

N° d'ordre : 3776

THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Fanny DESTREMAUT

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : chimie-physique

Microfluidique et diffusion de rayonnements : des outils pour l'étude cinétique de la polycondensation du silicate

Soutenue le 06 mars 2009

Après avis de :

Mme. Corine GÉRARDIN Rapporteur
M. Olivier SPALLA Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. François CANSELL
M. Thibaud CORADIN
Mme. Corine GÉRARDIN Rapporteur
M. Patrick MAESTRO
M. Jean-Baptiste SALMON
M. Olivier SPALLA Rapporteur

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Mathieu Joanicot, ancien directeur du LOF et Patrick Maestro, actuel directeur, pour les nombreuses discussions scientifiques et pour m'avoir accordé tous deux leur confiance sur ce projet de thèse.

Je remercie également Corine Gérardin et Olivier Spalla qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail ainsi que Thibaud Coradin et François Cansell d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Je remercie Andrei Fluerasu, Ray Barrett et Anne Martel pour leur collaboration à l'ESRF, Emmanuelle Allain et Elise Fournier du CRTA pour leurs réponses et leurs conseils, Virginie Ponsinet du CRPP pour sa disponibilité et son aide lors des expériences de SAXS et enfin Jean-Paul Chapel et Ling Qi pour la collaboration DLS-nanoparticules d'oxydes de cérium.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement Jean-Baptiste Salmon pour avoir encadré ce travail depuis plus de 3 ans. Merci JB, j'ai été très sensible à ta grande disponibilité, ta pédagogie, tes conseils et à toutes les nombreuses et fructueuses discussions. Je remercie également Galder Cristobal pour avoir encadré mon stage et le début de la thèse, pour ses idées et ses conseils ainsi que Flavie Sarrazin qui a pris la suite de cet encadrement. Merci Flavie, pour tous nos échanges. De façon générale, un grand merci à vous trois.

Bien sûr, je remercie toutes les personnes du LOF, qui rendent ce laboratoire agréable, convivial et très stimulant. Merci Céline pour la patience dont tu as fait preuve concernant toutes mes questions administratives mais surtout merci pour tes conseils et ton soutien en particulier au cours des derniers mois. Je remercie ensuite « les filles » : Cindy, en particulier pour ton aide à l'ESRF, Julie et Mali pour les moments agréables de pause café, Aurélie, partenaire de choc au badminton, Aurore pour la semaine agréable à Cracovie et les organisatrices et participantes des soirées filles Inès, Fatine, Carine et Oriane. Merci à Philippe, Pierre, Guillaume et Patrick pour les discussions sérieuses et les blagues. Je remercie également mes deux coachs sportifs Thomas et Simon. Merci Bertrand et Jacques pour les manip à l'ESRF et pour tous les échanges scientifiques. Merci Annie pour ton soutien et merci Roman, Bernard et Matthieu pour les différentes discussions du quotidien. Merci beaucoup Martine pour ta constante bonne humeur, ta disponibilité et ton « peps ». Je remercie également les stagiaires avec qui j'ai eu l'occasion de travailler Manuel Théodet, Shamir Jallal et Deka Moussa-Ragueh. Puis merci à tous les Lofeurs que je n'ai pas cités personnellement, mais qui contribuent ou qui ont contribué à cette ambiance de travail particulièrement agréable.

Enfin, merci Chloé pour tes blagues, tes conseils de tout ordre, tes biscuits et surtout bien-sûr pour ton amitié.

Je remercie Mathieu, Emilie et Antoine pour les repas agréables au caes, les restaurants et de façon générale tous mes amis : Maïder, Maud, Caroline, Stéphanie et la clique de CPB.

Merci Marie pour les soirées salsa et autres bons moments et de façon générale, merci Anne, Mokrane et Elise pour votre accueil et vos encouragements.

Enfin je remercie ma famille, mes grands-parents et mes parents pour leur soutien sans faille et leur présence tout simplement. Et merci Clément, avec toi la vie est belle.

Table des matières

1	La microfluidique pour étudier les premières étapes de la synthèse de la silice	13
1.1	Généralités sur la silice	13
1.1.1	Introduction	13
1.1.1.1	La silice	13
1.1.1.2	La silice colloïdale	14
1.1.2	Synthèse de silice colloïdale	16
1.1.2.1	Mécanismes de nucléation/croissance/agrégation	16
1.1.2.2	Les différentes voies de synthèse	18
1.1.2.3	Les conditions industrielles Rhodia étudiées	21
1.1.3	Applications	23
1.2	Cinétique de formation de silice	23
1.2.1	Les outils utilisés	23
1.2.2	Cinétiques de polycondensation	24
1.2.3	Particules primaires ou non?	26
1.3	La microfluidique comme un outil de mesures cinétiques	27
1.3.1	Microfluidique et cinétique de réaction	27
1.3.1.1	Techniques de fabrication – exemple de la technologie PDMS	28
1.3.1.2	Les écoulements monophasiques	30
1.3.1.3	Les écoulements de gouttes	32
1.3.1.4	Application au suivi cinétique	35
1.3.2	Suivi microfluidique de cinétique de nucléation/croissance	39
1.3.2.1	Quelques exemples	40
1.3.2.2	Outils d’analyse	42
1.4	Objectifs de la thèse	43
1.4.1	Acquisition de données sur la polycondensation du silicate aux temps longs	44
1.4.2	Développement d’outils miniaturisés pour l’accès aux temps courts	44
2	Silice : étude macroscopique de la synthèse industrielle aux temps longs	45
2.1	Un problème complexe : procédés et outils	45
2.2	Expériences macroscopiques haut-débit	47
2.2.1	Diagramme de gélification	47

2.2.1.1	Robot	48
2.2.1.2	Expériences	50
2.2.1.3	Le diagramme de gélification	51
2.2.2	Suivi automatisé de la gélification de la silice	54
2.2.2.1	Suivi temporel par prise de photos	54
2.2.2.2	Suivi temporel par turbidité	55
2.3	Diffusion de rayons X aux petits angles	62
2.3.1	Principe de la diffusion de rayonnement	62
2.3.2	Principe de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)	64
2.3.2.1	Section efficace de diffusion	64
2.3.2.2	Densité de longueur de diffusion	64
2.3.2.3	Facteur de forme	65
2.3.2.4	Facteur de structure	67
2.3.2.5	Approximation de Guinier et régime de Porod	68
2.3.3	Expériences de SAXS	69
2.3.3.1	ESRF et Nanostar	70
2.3.3.2	Expériences	71
2.3.4	Exploitation des résultats	74
2.3.4.1	Résultats qualitatifs	74
2.3.4.2	Résultats quantitatifs	75
2.3.4.3	Discussion	79
2.4	Spectroscopie Raman	80
2.4.1	Principe de la spectroscopie Raman	80
2.4.2	Expériences préliminaires et conclusions	80
2.5	Diffusion dynamique de la lumière	84
2.5.1	Principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS)	84
2.5.1.1	DLS homodyne	84
2.5.1.2	DLS hétérodyne	86
2.5.1.3	Mesure de tailles par DLS	86
2.5.1.4	Dispositif expérimental	88
2.5.2	Expériences	89
2.5.3	Exploitation des résultats	90
2.5.3.1	Résultats	90
2.5.3.2	Discussions	92
2.6	Conclusion de l'étude macroscopique de la polycondensation du silicate aux temps longs	94
3	Outil microfluidique dédié à la diffusion dynamique de la lumière	99
3.1	Diffusion dynamique de la lumière en microfluidique	99
3.1.1	DLS sous écoulement	99
3.1.1.1	DLS sous cisaillement simple	100
3.1.1.2	DLS dans un écoulement microfluidique	104
3.1.1.3	Contraintes géométriques	107

3.1.2	Dispositif expérimental	109
3.1.3	Validation de la technique dans un canal $500 \times 500 \mu\text{m}^2$	114
3.2	Outil microfluidique pour une mesure de tailles aux temps courts	116
3.2.1	Principe	116
3.2.1.1	Mélange rapide et fenêtre d'observation	117
3.2.1.2	Instabilités inertielles	118
3.2.2	Premier exemple d'étude : mesure de viscosité	118
3.2.3	Deuxième exemple d'étude : diagramme de phase	121
3.3	Conclusion	123
4	Outil millifluidique dédié à la diffusion de rayons X aux petits angles	125
4.1	Diffusion de rayons X aux petits angles en microfluidique	126
4.1.1	Intérêt du couplage avec la microfluidique	126
4.1.2	Outils microfluidiques pour la diffusion de rayons X aux petits angles	127
4.2	Dispositif expérimental millifluidique adapté à l'étude de la silice	129
4.2.1	Caractérisation du dispositif millifluidique	130
4.2.1.1	Régime de formation de gouttes	130
4.2.1.2	Contrôle de la taille et de la vitesse des gouttes	132
4.2.2	Validation du dispositif millifluidique pour les mesures SAXS <i>in situ</i>	134
4.2.2.1	Influence du temps d'exposition	134
4.2.2.2	Analyses structurale et quantitative	135
4.3	Conclusion et perspectives	140
5	Silice et microfluidique : accès aux temps courts	143
5.1	Difficultés intrinsèques au couplage silice-microfluidique	143
5.1.1	Contrôle du pH	144
5.1.1.1	Géométrie co-écoulements parallèles	146
5.1.1.2	Géométrie écoulement de gouttes	150
5.1.1.3	Erreur sur le pH	153
5.1.2	Problème de dépôt	155
5.1.3	Conclusion sur l'étude de la silice en géométrie co-écoulements . . .	159
5.2	Résultats préliminaires en SAXS	160
5.2.1	Expériences	160
5.2.2	Résultats	163
5.2.3	Perspectives	165
A	Protocole de fabrication d'un dispositif microfluidique par lithographie molle	171

Introduction

La silice est très présente autour de nous, aussi bien dans la nature que dans notre civilisation contemporaine. Minéral le plus abondant de la croûte terrestre, elle se trouve dans des roches sédimentaires (sable), volcaniques (quartz) et sous-mer comme par exemple, dans les exosquelettes d'éponges et d'algues [1]. Le spectre très large de ses applications concerne des disciplines aussi variées que le domaine des matériaux, la pharmacutique, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'informatique. . . , si bien qu'elle peut composer des objets du quotidien tels que des simples bouteilles en verre ou des matériaux composites sophistiqués utilisés dans le domaine aérospatial. La silice synthétique est généralement colloïdale et fait l'objet d'un grand savoir-faire industriel depuis les années 1940. De nombreux groupes comme DuPont, Degussa, Rhodia. . . savent aujourd'hui produire des silices mésoporeuses de morphologies contrôlées. Synthétisée en conditions douces par voie sol-gel, notamment selon le procédé Stöber [90], la silice colloïdale est souvent étudiée en tant que système modèle pour des applications de synthèse de particules *core-shell*, d'encapsulation ou de dépôt (*coating*). Bien que très étudiée, il reste encore quelques questions sans réponse concernant notamment les mécanismes de formation (nucléation/croissance/agrégation) et plus précisément aux premiers instants de la synthèse (<1 s) où l'existence d'une étape de nucléation est encore débattue [23].

La microfluidique fait référence aux technologies qui permettent de contrôler et de manipuler des écoulements de fluides dans des réseaux de canaux de dimension caractéristique inférieure au millimètre. Depuis la fin des années 1990, le développement de la microfluidique s'est accéléré grâce notamment, à l'apparition de nouvelles technologies de fabrication de dispositifs miniaturisés en polymère, directement inspirées des techniques de microélectronique. Ces réseaux de microcanaux permettent de réaliser des opérations complexes (synthèse, mélange, analyse. . .) à l'échelle du nanolitre et constituent ainsi de véritables « laboratoires sur puce ». L'automatisation et la miniaturisation permettent également d'étudier et de cribler des centaines de conditions expérimentales différentes rapidement, avec une faible consommation de produits (des centaines de microlitres typiquement). Les dispositifs microfluidiques offrent de plus la possibilité d'étudier avec une résolution d'acquisition temporelle de l'ordre de 10 ms les cinétiques de réactions chimiques très rapides [86], le repliement et l'élongation de macromolécules biologiques [71, 106] ou encore la synthèse des nanoparticules monodisperses [57, 41]. La microfluidique avec de tels avantages et les possibilités de couplage avec de nombreuses techniques d'analyse pourrait ouvrir de nouvelles opportunités de réponse à ces problématiques scientifiques.

Les premières secondes de la synthèse de silice par polycondensation du silicate peu facilement accessibles en conditions classiques macroscopiques intéressent particulièrement les équipes de recherche de Rhodia qui espèrent ainsi avoir une connaissance précise des cinétiques et mécanismes qui conditionnent la morphologie des silices synthétisées. L'objectif de la thèse est d'utiliser les atouts de la microfluidique pour acquérir des données cinétiques lors des premiers instants de la polycondensation du silicate selon les conditions industrielles Rhodia. La problématique scientifique liée à cet objectif est de développer des outils microfluidiques nouveaux dédiés à l'étude de la polycondensation du silicate et adaptés à la diffusion de rayonnements en ligne et *in situ*. Le manuscrit s'articule autour de cinq parties.

Le chapitre 1 consiste en une étude bibliographique présentant les mécanismes et cinétiques de formation de la silice, les écoulements microfluidiques et leurs applications au suivi cinétique de nucléation/croissance/agrégation. Cette introduction présente les motivations pour lesquelles la microfluidique est envisagée dans cette thèse pour le suivi cinétique de la polycondensation du silicate selon les conditions industrielles aux temps courts.

Le chapitre 2 est une étude macroscopique de la synthèse de la silice selon les conditions industrielles aux temps longs. Cette étude, primordiale pour la compréhension des temps courts comprend une première méthode robotique visant, au moyen de la préparation de milliers d'échantillons, à obtenir un diagramme de gélification. Une deuxième approche automatisée de suivi de turbidité complète cette étude robotique. Ce chapitre présente également les techniques d'analyse adaptées à l'étude des premiers instants de la polycondensation : spectroscopie Raman, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette première étape a permis de dégager des mécanismes et des tendances cinétiques mais aussi d'identifier les problèmes spécifiques à l'étude de la silice : cinétiques très rapides et variations très sensibles au pH. Le mélange et le contrôle du pH sont donc des points cruciaux pour l'étude microfluidique.

Le chapitre 3 présente une méthodologie permettant la mesure de coefficients de diffusion et donc de tailles par DLS *in situ* et sous écoulement dans des outils microfluidiques. En particulier des astuces expérimentales permettent de s'affranchir des problèmes soulevés par l'interaction écoulement/mesure de DLS. Nous proposons ensuite un dispositif microfluidique qui permet de mélanger deux réactifs en typiquement 200 ms et de mesurer une taille avec une résolution d'acquisition temporelle de 500 ms. Validé avec des colloïdes modèles, il a permis de sonder une partie du diagramme de phase d'un système de nanoparticules et copolymères (CeO₂-PAA/PTEA-PAM/NH₄Cl).

Le chapitre 4 décrit un outil millifluidique en polyimide également nouveau, dédié à l'étude de la polycondensation du silicate et adapté à des mesures en ligne et *in situ* de SAXS sous rayonnement synchrotron. Simple à réaliser, peu coûteux et robuste, il a été validé avec des systèmes colloïdaux modèles et a permis une étude quantitative et une caractérisation structurale des objets étudiés avec une résolution d'acquisition de 500 ms. Reposant sur un écoulement diphasique de gouttes d'eau dans une phase continue d'huile, la faisabilité de telles mesures malgré l'écoulement et la présence des interfaces eau/huile a ainsi été prouvée.

Le chapitre 5 présente l'étude de la polycondensation du silicate aux temps courts.

Après avoir déterminé la précision sur le contrôle du pH dans les deux outils miniaturisés développés, la pertinence de l'étude de la polycondensation du silicate avec l'outil millifluidique adapté aux mesures SAXS a été abordée. L'utilisation du dispositif microfluidique dédié à la DLS pour l'étude de la polycondensation du silicate soulève de nombreuses problématiques comme par exemple le dépôt irréversible de silice aux parois de la puce.

Chapitre 1

La microfluidique pour étudier les premières étapes de la synthèse de la silice

1.1 Généralités sur la silice

1.1.1 Introduction

1.1.1.1 La silice

La silice de formule chimique SiO_2 est le minéral le plus abondant de la croûte terrestre. Cet oxyde de silicium apparaît dans la nature sous forme cristalline, amorphe ou combiné avec d'autres oxydes. Soluble dans l'eau, la silice joue un rôle important dans certaines formes de vie [53]. Elle constitue en effet, le squelette d'organismes primitifs tels que les diatomées, premières algues à avoir réalisé la photosynthèse en exploitant la lumière solaire pour libérer de l'oxygène, ou les éponges qui l'utilisent pour obtenir des structures rigides les protégeant des prédateurs [2]. La silice est en revanche, beaucoup plus rare chez les organismes pluricellulaires. Néanmoins, chaque être humain en contient moins d'un gramme [21]. La silice a également joué un rôle dans le développement de notre civilisation puisqu'elle compose le silex (mot latin d'où elle tient son nom), matériau utilisé pour les outils et les armes à la préhistoire et le sable utilisé pour les poteries et le ciment dans l'Antiquité. Aujourd'hui, la silice et en particulier la silice synthétique amorphe est présente au quotidien dans nos dentifrices, pneumatiques, ordinateurs (circuits électroniques), fibres optiques ou encore dans les engins spatiaux [3]. Avec de nombreuses technologies dont la microélectronique ou la science sol-gel, de nouvelles opportunités pour la silice ne cessent de voir le jour.

La brique élémentaire de la plupart des silices et des silicates est le tétraèdre SiO_4^{4-} formé par quatre atomes d'oxygène avec un atome de silicium au centre. Les silices naturelles peuvent être cristallines, comme le quartz, la cristobalite, la trydimite, la coésite et la stishovite ou amorphes comme par exemple dans l'opale [21]. Seules les deux formes cris-

tallines stishovite et coésite ont une unité répétitive formée d'un octaèdre d'oxygène avec un atome de silicium au centre. Toutes les silices contiennent la liaison Si-O de longueur 0.162 nm. Le polymorphisme de la silice, c'est-à-dire sa capacité à exister sous plusieurs formes cristallines différentes, repose sur les arrangements des unités tétraédriques SiO_4^{4-} , le quartz ayant la structure la plus dense, la cristobalite et la trydinite ayant des structures plus ouvertes. Dans la silice amorphe, la structure est déterminée par un arrangement non périodique des unités SiO_4^{4-} . Hormis les cristaux de quartz, toutes les silices synthétiques sont amorphes. Leur forme commerciale est la silice colloïdale. La bibliographie de la silice date des années 1950 et est à ce jour, très riche. Depuis les deux ouvrages références de Iler de 1955 et 1979 [52, 53], la littérature sur la silice colloïdale n'a cessé d'augmenter considérablement (2500 nouvelles références ont été ajoutées par Iler dans le livre de 1979). D'autres livres références sur la polycondensation du silicate, les procédés de synthèse ou les applications ont également paru. Les informations sur la silice synthétisées dans ce manuscrit sont principalement extraites des ouvrages de Iler [53], de Brinker et Scherer [24], et de celui de Bergna et Roberts [21].

1.1.1.2 La silice colloïdale

Généralement, on appelle *colloïde* un objet de taille comprise entre 1 nm et 1 μm et on définit une suspension *colloïdale* par une assemblée de colloïdes en solution dans un solvant. Les colloïdes sont des macromolécules dont le comportement est souvent comparé à celui des atomes, bien que les échelles de taille soient différentes ([78], p 19). Les propriétés statiques des colloïdes peuvent par exemple être étudiées par analogie entre une suspension de colloïdes dans un solvant et un ensemble d'atomes dans le vide. En changeant la composition du ou des solvants, la température... , les forces entre colloïdes peuvent être modifiées leur conférant ainsi un caractère *réglable* ou *ajustable*.

Un colloïde peut également se définir selon des critères physiques. Il n'est pas nécessaire de connaître son arrangement microscopique interne pour comprendre son comportement, contrairement aux petites molécules (de tailles inférieures à 1 nm). De l'autre côté de l'échelle colloïdale, un colloïde se distingue d'un objet plus gros par le fait que sa dynamique à l'équilibre est due à l'agitation thermique uniquement, c'est-à-dire la *diffusion Brownienne*. Un colloïde est ainsi capable de se mouvoir par diffusion. Le deuxième critère physique de définition d'un colloïde est que les forces gravitationnelles sont négligeables. Ces deux critères sont décrits en détail par Frenkel dans la référence [78].

De façon générale, pour une dispersion colloïdale, les phases dispersée et dispersante peuvent être un solide, un liquide ou un gaz. Une phase dispersée solide dans une phase dispersante liquide formera un sol, un gaz dans un liquide formera une mousse. Les objets colloïdaux peuvent non seulement, n'avoir qu'une ou deux dimensions colloïdales comme dans le cas respectivement des films et des fibres, mais peuvent consister aussi en des systèmes non discrets de réseaux continus dont les briques élémentaires ont une taille dans la gamme colloïdale, ce qui est le cas des milieux poreux, des mousses et des gels. Plus précisément, un *gel* est un réseau tridimensionnel de particules reliées entre elles qui s'étend dans tout l'échantillon. Formé par un phénomène de percolation, il est constitué

d'un squelette solide continu entouré d'une phase liquide continue. La continuité d'un tel assemblage lui confère ainsi des propriétés de rigidité et d'élasticité. La figure 1.1 montre deux schémas de gel et de sol. Un gel peut se former soit par polymérisation de monomères de fonctionnalité supérieure à deux (c'est-à-dire capable de former plus de deux liaisons), soit par déstabilisation d'un sol de particules dont on modifie les interactions, les forçant ainsi à se « coller ». Dans un gel, les liaisons entre particules peuvent être de plusieurs natures. Elles peuvent être des liaisons covalentes dans le cas des gels polymériques, reposer sur l'enchevêtrement des chaînes de polymères dans le cas de gels gélatineux ou consister en des liaisons de Van der Waals dans les gels colloïdaux.



FIGURE 1.1 – Gauche : schéma d'un gel qui a percolé dans tout l'échantillon. Droite : schéma d'un sol.

Un gel séché dans des conditions classiques d'évaporation peut former un *xérogel* entraînant une diminution de taille d'un facteur 5 à 10 (à cause des contraintes exercées par les forces capillaires du liquide sur la structure). Si le séchage est réalisé dans des conditions supercritiques, il n'y a plus d'interface liquide-vapeur et donc plus de pression capillaire : un *aérogel* est obtenu sans rétrécissement de la structure. Les aérogels peuvent ainsi atteindre une fraction volumique en solide de 0.1%. Un *aérosol* est une suspension colloïdale dont la phase dispersante est du gaz. La silice fumée ou pyrogénique également appelée *aérosil* consiste en une poudre obtenue par condensation de précurseurs en phase vapeur à température élevée.

Le procédé de synthèse d'un sol de silice puis d'un gel par des réactions d'hydrolyse-condensation à température ambiante est un procédé dit *sol-gel*. Cette science consiste à synthétiser des polymères inorganiques à partir de monomères appelés plus généralement précurseurs par des réactions d'hydrolyse-condensation. Ces conditions sont dites *douces* par opposition aux conditions traditionnelles de fabrication de matériaux céramiques par fusion d'oxydes à haute température.

Les silices colloïdales commercialisées sont des dispersions homogènes de particules de silice dont les dimensions varient de 2 à 200 nm. Pour commercialiser un sol il est nécessaire que celui-ci soit stable, c'est-à-dire qu'il n'y ait ni sédimentation ni agrégation à des échelles de temps courtes. Un *agrégat* est un ensemble de particules regroupées entre elles. Les étapes de la synthèse sont développées en détail par la suite.

1.1.2 Synthèse de silice colloïdale

La synthèse de silice colloïdale peut être divisée en trois étapes : la nucléation ou polymérisation de monomères pour former des particules appelées nuclei, la croissance de ces nucléi jusqu'à atteindre des tailles colloïdales et l'agrégation ou non de ces particules en réseaux tridimensionnels ou agrégats denses.

1.1.2.1 Mécanismes de nucléation/croissance/agrégation

La solubilité de la silice est de 0.14 g/L à 25°C. La quantité maximale de silice pouvant être dissoute dans l'eau à 25°C à pression atmosphérique est donc 0.14 g/L (soit 2 mmol/L). La dissolution s'effectue par hydrolyse selon la réaction suivante :



La forme soluble de la silice $\text{Si}(\text{OH})_4$ s'appelle l'acide monosilicique ou orthosilicique. La structure de cet acide consiste en un atome de silicium coordonné avec quatre atomes d'oxygène comme dans le quartz ou le verre. Cet acide reste à l'état monomérique à 25°C tant que sa concentration est inférieure à 2 mmol/L. Au-delà, il polymérise rapidement, forme des acides polysiliciques de faible masse moléculaire puis des espèces polymériques colloïdales. Le terme de polymérisation est ici employé par analogie avec la chimie organique pour signifier un accroissement de chaîne par condensation d'unités de base SiOH . La réaction de polymérisation est la suivante :



Cette réaction de polymérisation, conduisant à la libération d'une « petite » molécule (d'eau en l'occurrence), est appelée polycondensation.

La figure 1.2 adaptée de la référence [53] schématise la synthèse de la silice. La polycondensation de la silice est généralement divisée en plusieurs étapes résumées ci-dessous à partir de la référence [53].

- L'acide monosilicique est soluble et stable dans l'eau à 25°C tant que la concentration en SiO_2 est inférieure à 0.14 g/L. Au-delà de cette limite, les monomères $\text{Si}(\text{OH})_4$ se condensent pour former des dimères et des espèces d'acide silicique de plus grand poids moléculaire.
- La polycondensation repose sur un mécanisme ionique. Au-delà de pH 2, la réaction est catalysée par les ions OH^- et en-deçà par les ions H^+ comme nous le verrons plus tard sur la figure 1.6.
- L'acide silicique polymérise de manière à former le maximum de ponts siloxanes Si-O-Si et à avoir le minimum de groupements silanols SiOH non condensés. La polycondensation forme ainsi, aux premiers instants, des structures cycliques (on parle de tétramères cycliques) qui continuent d'être alimentées en monomères, se condensent à l'intérieur de la molécule laissant les groupements SiOH en surface.

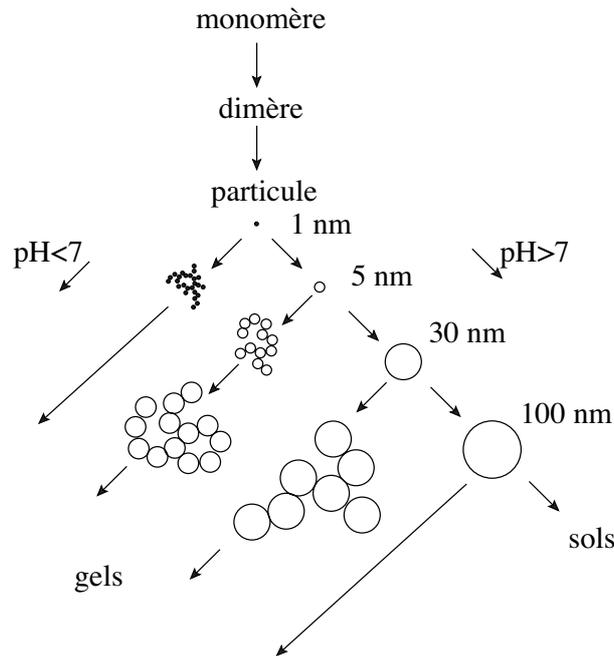


FIGURE 1.2 – Structures obtenues lors de la synthèse de la silice selon les conditions de pH. À pH basique, les objets sont denses et forment des sols alors qu'à pH acide (ou en présence de sels), les objets s'agrègent et conduisent à des structures fractales tridimensionnelles moins denses qui peuvent former des gels.

- Les structures qui en résultent sont des unités sphériques nanométriques appelées *nuclei* qui croissent en des particules plus grosses. La solubilité des particules dépendant de leur taille (et plus particulièrement de leur rayon de courbure), les petites particules plus solubles que les grosses vont se dissoudre. La silice ainsi libérée va se déposer sur les grosses particules selon le mûrissement d'Ostwald. Le nombre de particules va donc diminuer et leur taille augmenter.
- Au-dessus de pH 6 ou 7 et jusqu'à pH 10.5 où la silice se dissout en silicate SiO_4^{4-} , les particules de silice sont chargées négativement et se repoussent. Ainsi elles continuent de croître sans s'agréger. Toutefois, si l'on ajoute des sels (donc des charges) à des concentrations de l'ordre de 0.2 N, comme c'est le cas de la neutralisation du silicate de sodium par l'acide, les charges de surface sont écrantées, les répulsions sont diminuées et les particules s'agrègent. En revanche, à faible pH, les particules sont faiblement chargées en surface, ne se repoussent pas, s'agrègent et forment des gels. Si la concentration en silice est supérieure à 1%, l'agrégation commence dès la formation des particules. Si au contraire, la concentration en silice est faible et le pH a une valeur proche de 2, le monomère est quasiment entièrement converti en particules discrètes qui s'agrègent par la suite. À pH 5-6, le monomère est rapidement converti en particules qui s'agrègent simultanément et forment un gel. Les deux étapes ne peuvent pas être séparées. La cinétique d'agrégation augmente rapidement avec la

concentration de la silice si bien que pour des concentrations en silice supérieures à 1%, l'agrégation implique à la fois particules et oligomères. D'un point de vue cinétique, le pH 2 (point isoélectrique pour lequel la mobilité des charges est nulle) est le pH pour lequel la réaction de condensation est la plus lente.

Selon le pH et d'autres paramètres tels que la concentration en silice, la force ionique ou la température, les cinétiques sont plus ou moins rapides. Néanmoins, les étapes de formation de la silice sont toujours la polycondensation, la croissance et l'agrégation.

L'agrégation peut également consister en d'autres phénomènes que la gélification ([21], p 16). Il peut y avoir des processus tels que la coagulation, la floculation et la coacervation. Pendant la coagulation, les particules forment des « paquets » dans lesquels la concentration en silice est plus élevée que dans le reste de la solution. Cela conduit à une sédimentation de précipités denses. La floculation consiste en la formation de ponts entre les particules via un agent flocculant avec des chaînes suffisamment longues pour que la structure demeure ouverte et volumineuse. Lors du phénomène de coacervation, les particules de silice sont entourées d'une couche d'un matériau adsorbé rendant la particule moins hydrophile mais qui ne permet pas la formation de pont entre elles.

1.1.2.2 Les différentes voies de synthèse

Les informations présentées ici sont principalement extraites de la référence [21].

Historique

Les procédés de préparation de la silice élaborés avant les années 1940 par Pott, Freymy et Graham n'ont pas permis de synthétiser de sol de silice stable dans le temps, de concentration supérieure à 2.4% ou ayant des propriétés reproductibles. Il aura fallu attendre 1941 pour que le premier procédé de synthèse de silice colloïdale stable et de concentration élevée (27.5%) soit mis au point par Bird chez Nalco. Ayant permis l'utilisation de son procédé d'échange d'ions à l'entreprise DuPont, le procédé n'a cessé d'être amélioré pendant les années 40. Entre 1941 et 1951, l'entreprise Monsanto a également poursuivi le développement de fabrication de sols par peptisation de gels de silice (*i.e.* par stabilisation par ajouts de charges), préparant ainsi des produits avec une large distribution de tailles. L'année 1951 a également marqué un tournant dans la technologie de production de sol de silice autrement que par peptisation. Utilisant l'idée de Bird pour préparer des acides siliciques par échange d'ions, Bechthold et Snyder chercheurs chez DuPont dans l'équipe de Iler ont développé une méthode de croissance de particules de taille choisie jusqu'à atteindre des concentrations de 35% en silice. Ces recherches couplées avec le travail de Rule également chercheur chez DuPont ont permis de mettre en évidence les paramètres nécessaires à la stabilité des sols de haute concentration. En 1959, des sols de concentration 50% en silice ont été commercialisés.

En 1955 et 1979, Iler a fourni des résultats précis concernant la formation, la préparation et les réactions de la silice colloïdale. Depuis, de nombreux chercheurs ont contribué

à une meilleure compréhension du système, notamment sur les cinétiques de formation de particules et croissance, sur la caractérisation et les applications.

Synthèse de silice colloïdale à partir d'organosiloxanes

La silice colloïdale peut être synthétisée à partir de nombreux réactifs : silicium Si, tétrachlorure de silicium SiCl_4 , éthylsilicates, poudre de silice et silicate de sodium aqueux. L'utilisation de précurseurs alkoxydes tétrafonctionnels de silicium (de formule générique $\text{Si}(\text{OR})_4$ avec R un groupe alkyl organique) est très étudiée dans la littérature, en particulier la voie modèle de Stöber [90] qui consiste en l'hydrolyse de tétraéthylorthosilicate (TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) catalysée par l'ammoniaque. Ces voies de synthèse permettent d'obtenir des unités monomériques après hydrolyse, ce qui n'est pas possible avec des silicates aqueux souvent oligomériques.

De manière générale, ces précurseurs monomériques s'hydrolysent et se condensent en présence de catalyseur acide (HCl) ou basique (NH_3) non organiques. Trois réactions peuvent ainsi avoir lieu :



La réaction (1.3) est la réaction d'hydrolyse et les réactions (1.4) et (1.5) sont des réactions de condensation. L'hydrolyse et la condensation ont lieu en même temps. Toutefois, en jouant sur le rapport d'hydrolyse $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$, l'encombrement stérique des précurseurs, le solvant, le pH, le catalyseur ou la température il est possible de favoriser une réaction par rapport à l'autre et donc de jouer sur les structures [24].

En revanche, pour la synthèse de silice à partir de silicate aqueux non monomérique, la littérature est moins dense. Si les industriels savent parfaitement synthétiser des silices de morphologies et de tailles contrôlées, certains aspects de la synthèse relèvent aujourd'hui encore davantage du savoir-faire que de la compréhension exhaustive des mécanismes.

Procédés industriels

Nous avons vu que la silice colloïdale peut être synthétisée à partir de différents réactifs. Le silicate de sodium aqueux de formule $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ est le précurseur le moins coûteux et le plus largement utilisé pour les procédés industriels. Très souvent oligomérique, il est caractérisé par un rapport pondéral massique R_p . Cette grandeur correspond au rapport massique $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ et représente approximativement le nombre de groupements OH^- disponibles pour le nombre de liaisons SiO dans le silicate. Cela traduit la polydispersité du silicate. Plus R_p est petit, plus il y a d'ions OH^- dans le milieu par rapport aux liaisons SiO, plus les espèces polymériques se dissolvent (la dissolution est catalysée par les ions

OH^-) et donc plus le silicate est monomérique.

On compte trois étapes dans la fabrication de la silice colloïdale à partir de silicate de sodium aqueux [21] :

- la formation d'un acide silicique en enlevant les ions alcalins d'une solution aqueuse de silicate de sodium diluée,
- la formation d'un sol de silice dilué par nucléation à partir de l'acide silicique et croissance de particules discrètes de silice par polycondensation,
- la concentration du sol de silice.

Il existe plusieurs procédés industriels de fabrication de sols de silice. Ils peuvent être regroupés en trois catégories : ceux reposant sur un échange d'ions, ceux où le silicate est neutralisé par un acide (voie choisie par Rhodia) et les procédés à partir de précurseurs autres que le silicate.

Échange d'ions :

Le premier procédé de ce groupe est la dialyse. Après réaction du silicate de sodium aqueux et de l'acide (sulfurique ou chlorhydrique), les sels de sodium du milieu, responsables de l'agrégation, sont éliminés par dialyse. La solution à dialyser et la solution que l'on veut enrichir en sels sont séparées par une membrane semi-perméable poreuse avec des pores de diamètres identiques et déterminés. Par effet d'osmose entre les deux solutions de concentrations en sels différentes, les petites molécules de sels vont diffuser à travers la membrane tandis que les grosses molécules seront retenues. Cette méthode n'est pas appliquée industriellement bien qu'historiquement ce soit la première méthode ayant permis l'obtention d'un sol (méthode de Graham, 1861).

Le deuxième est l'électrodialyse. Cette méthode consiste en l'extraction sous l'action d'un champ électrique des sels de sodium contenus dans un silicate de sodium à travers des membranes échangeuses d'ions cationiques et anioniques. Cette méthode est également peu appliquée industriellement pour la synthèse de la silice [4].

Avec le troisième procédé d'échange d'ions, les sols de silice sont obtenus en passant des solutions de silicate de sodium diluées dans des résines échangeuses d'ions pour produire un sol acide pauvre en ions sodium, stabilisé ensuite et dont les particules peuvent croître jusqu'à la taille désirée. De nombreuses variantes de ce procédé ont été proposées [5, 6].

Neutralisation de silicate par un acide :

Le premier procédé de cette catégorie est la peptisation. Une solution d'acide est ajoutée à une solution diluée de silicate de sodium aqueux sous agitation et sous éventuel chauffage pour neutraliser le silicate et former un gel de silice. Le gel est ensuite lavé à l'eau pour éliminer les sels qu'il contient. Il est ensuite stabilisé par ajout d'eau et de soude jusqu'à atteindre un pH de 8.5-10. On obtient ce que l'on appelle le *slurry* (gadoue en anglais). Le slurry est ensuite chauffé à 120-150°C dans un autoclave pour former un sol à partir

du gel. Cette méthode permet d'obtenir des sols de silice contenant 30% en SiO_2 de pH 10 avec un rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 100. Les tailles des particules varient entre 10 et 20 nm [7].

Un deuxième procédé consiste de la même manière à neutraliser une solution diluée de silicate de sodium avec un acide jusqu'à pH 8-9 mais cette fois-ci à haute température. Si en effet, la neutralisation est effectuée à haute température de manière à ce que les particules croissent dès leur formation et si la concentration en sel reste inférieure à 0.3 N, alors on obtient un sol de silice et non un gel. Pour utiliser cette méthode, il est nécessaire d'effectuer un mélange suffisamment rapide pour que la solution ne passe pas par des pH proches de 5 ou 6, où l'acide silicique forme un gel quasi-instantanément [8].

Procédés à partir d'autres précurseurs que le silicate :

Le premier est la dissolution de silicium. Après attaque par de l'acide fluorhydrique pour dissoudre la couche d'oxyde qui le recouvre, on fait réagir le silicium avec de l'eau en milieu basique pour former la silice colloïdale et la stabiliser [9].

Un autre procédé est la formation de dispersion de silice pyrogénique. Elle consiste en la combustion de tetrachlorure de silicium SiCl_4 avec de l'air et du dihydrogène à 1700°C pour former de l'acide chlorhydrique HCl et de la silice sous forme vapeur qui se condense en poudre. En faisant varier les conditions de combustion, il est possible de jouer sur les tailles et sur les différents degrés de coalescence des particules de silice.

1.1.2.3 Les conditions industrielles Rhodia étudiées

Les conditions industrielles Rhodia étudiées dans cette thèse reposent sur la neutralisation de silicate de sodium par un acide, en l'occurrence l'acide sulfurique H_2SO_4 . Le silicate de sodium utilisé a une concentration de l'ordre de $C_{\text{SiO}_2} = 230$ g/L. La concentration pour le silicate signifie la concentration en équivalent silice. Le silicate de sodium utilisé dans cette thèse est directement fourni par le Centre de Recherches et Technologies d'Aubervilliers (CRTA). Il est oligomérique, son rapport pondéral massique R_p est proche de 3.5 ce qui correspond à une concentration de 10% en monomères. Ce taux en monomères est déterminé au CRTA par spectroscopie IR ou par colorimétrie selon le test avec l'acide molybdique qui forme avec les monomères $\text{Si}(\text{OH})_4$ un complexe jaune d'acide silicomolybdique [53]. Pour ce projet, deux pots de silicate à 235 g/L ont été fournis par le CRTA. Leur pH étant de 9, on suppose leur vieillissement négligeable. En effet, lors des études à une concentration en silice inférieure, les dilutions sont réalisées fraîchement avant les expériences afin de minimiser les effets de la dilution qui peut entraîner une légère polycondensation (même à pH basique).

Pour étudier la synthèse de silice à partir du silicate industriel et de l'acide sulfurique, les deux grandeurs généralement utilisées sont la concentration équivalente en silice et le taux de neutralisation tx défini comme le nombre de moles équivalents d'ions H^+ (n_{H^+}) amenés par l'acide et OH^- (n_{OH^-}) amenés par le silicate dans la solution. En effet, si l'on

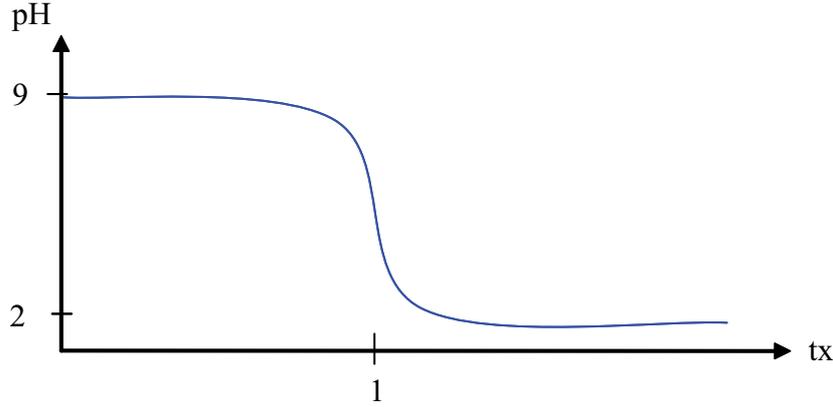
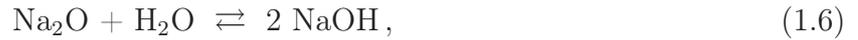


FIGURE 1.3 – Allure de la courbe de neutralisation donnant le pH du mélange acide/silicate en fonction du taux de neutralisation défini par l'équation (1.8).

écrit un silicate de sodium selon la formule $\text{SiO}_2(\text{Na}_2\text{O})_{r_m}$, cela signifie qu'il y a r_m moles d'équivalent soude dans le silicate. D'après l'équation :



il y a donc $2r_m$ moles d'ions OH^- pour une mole de SiO_2 . En introduisant le rapport pondéral massique R_p , $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, défini comme le rapport des masses m équivalentes, il vient :

$$R_p = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Na}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{SiO}_2}n_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}n_{\text{Na}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}r_m}, \quad (1.7)$$

avec n_{SiO_2} et $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ les nombres de moles de SiO_2 et de Na_2O et M_{SiO_2} et $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ leurs masses molaires. Comme 1 mole de H_2SO_4 libère 2 moles de H^+ (à $\text{pH} > 2$), alors finalement le taux de neutralisation tx s'écrit :

$$tx = \frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}M_{\text{Na}_2\text{O}}R_p}{C_{\text{SiO}_2}M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{SiO}_2}}, \quad (1.8)$$

avec $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et C_{SiO_2} les concentrations initiales de l'acide et du silicate (en g/L) et leurs volumes $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et V_{SiO_2} . Connaissant le taux de neutralisation tx , il est ensuite possible grâce à une courbe de neutralisation empirique d'en déduire le pH de la solution. La figure 1.3 montre l'allure de cette courbe. Pour des taux de neutralisation tx proches de 1, on observe un saut de pH relativement abrupt. Cette courbe sera commentée dans les chapitres suivants.

Le procédé Rhodia consiste à jouer sur les conditions de synthèse (pH, mélange, force ionique, température...), sur les additifs mais aussi sur les étapes qui suivent la synthèse comme le lavage, la filtration, le séchage par atomisation etc... pour jouer sur les caractéristiques des objets synthétisés. Rhodia sait ainsi produire des morphologies très différentes de silices précipitées en contrôlant leurs tailles et leurs surfaces spécifiques.

1.1.3 Applications

La silice a accompagné les évolutions techniques depuis la préhistoire avec le silex jusqu'aux applications actuelles dans les domaines de l'électronique ou de l'aérospatiale. L'utilisation de silice colloïdale dans différents domaines des sciences a été possible après 1941, date du premier procédé de synthèse de sol de silice concentré et stable.

Sa grande résistance chimique (sauf avec l'acide fluorhydrique HF), ses propriétés diélectriques, son caractère inerte et non toxique chez l'homme ou l'animal (lorsqu'elle est sous forme amorphe) sont à l'origine de son intérêt pour de nombreux domaines de la science.

Synthétisée sous de nombreuses formes, la silice se retrouve ainsi dans différents types de verres de plus ou moins grande pureté (vitres, bouteilles...), dans des gels de silice, dans la composition de matériaux tels que des céramiques ou le ciment Portland. La silice est également utilisée sous forme d'oxyde pour l'isolation de circuits microélectroniques. Son caractère inoffensif chez l'être humain lui permet d'être utilisée dans le domaine de l'alimentaire, de la pharmacutique et de la cosmétique en tant qu'additif ou en tant qu'abrasif dans les dentifrices. La silice est également utilisée comme renfort dans les matrices de caoutchouc de pneumatiques. De manière générale, la silice colloïdale sert souvent de renfort ou de support.

1.2 Cinétique de formation de silice

1.2.1 Les outils utilisés

Pour étudier la structure de la silice, plusieurs techniques analytiques sont généralement utilisées. Des techniques de spectroscopie comme l'infrarouge (FTIR ou Fourier Transform Infrared Spectroscopy), le Raman ou la résonance magnétique nucléaire du proton et du silicium (RMN ^1H ^{29}Si) permettent d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des atomes de silicium à l'échelle de quelques liaisons atomiques. La RMN ^{29}Si et l'IR permettent ainsi de différencier des sites monomériques $\text{Si}(\text{OH})_4$, notés Q^0 selon la notation d'Engelhardt *et al.* [38], de sites Q^x substitués par x groupements SiO comme représenté sur la figure 1.4.

De nombreuses tables résumant les déplacements chimiques ou fréquences de vibrations des différentes espèces sont présentes dans la littérature. La référence [38] et le chapitre 2 de la référence [24] détaillent les déplacements chimiques pour la RMN ^{29}Si , le chapitre 23 de la référence [21] donne les fréquences de vibration pour l'IR et la référence [35] indique les fréquences de vibration de diffusion Raman de silicates.

Des techniques de diffusion comme la diffusion des rayons X ou de la lumière sont également très utilisées en complément pour obtenir des informations *in situ* sur les tailles et les structures des objets colloïdaux formés lors de la synthèse de la silice. La littérature présentant de telles études est très riche : une recherche avec les mots clés *silica* et *SAXS* dans la ressource Isi Web of Knowledge fait apparaître plus de 580 références. Il est donc difficile de citer des groupes de recherche en particulier.

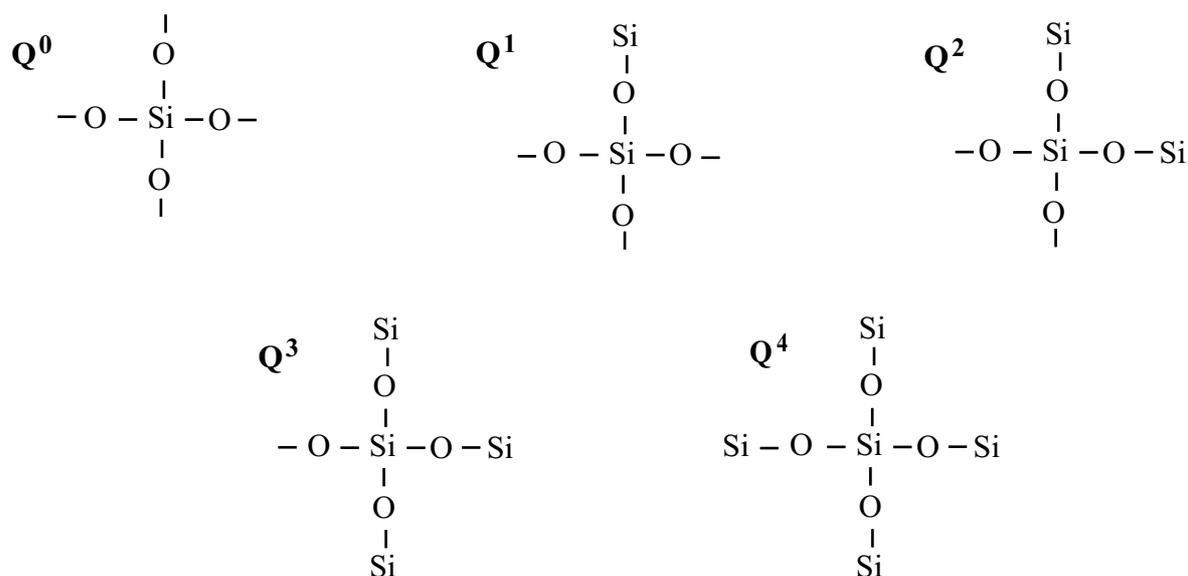


FIGURE 1.4 – Notations en Q^x généralement utilisées pour décrire l’environnement des atomes de silicium étudiés par spectroscopie (IR et RMN). La notation concerne l’atome de silicium au centre de chaque motif.

Il existe également des méthodes chimiques pour caractériser les silices une fois formées. Par exemple, la titration de l’acide silicomolybdique évoquée précédemment permet de déterminer le taux de monomères d’une solution de silice. Des méthodes comme la méthode Sears [83], le dosage de CTAB ou la méthode BET [26] d’adsorption de gaz sur produit sec sont également utilisées pour mesurer la surface spécifique de silice poreuse. La microscopie électronique est également très largement utilisée pour étudier la silice colloïdale. Cette dernière et les méthodes chimiques ne permettent toutefois pas d’étudier la polycondensation de la silice *in situ*.

1.2.2 Cinétiques de polycondensation

La figure 1.5 adaptée de la référence [102] montre les temps de gel obtenus lors de la polycondensation d’un silicate de sodium en fonction du pH et de la concentration massique en silice à 25°C. On retrouve les deux valeurs de pH particulières 2 et 7 qui délimitent plusieurs comportements. La figure 1.6 représente de façon schématique la cinétique de condensation en fonction du pH. Elle met en évidence les deux catalyses par les ions OH^- au-delà de pH 2 et par les ions H^+ en-deçà. Au-dessus de pH 7, la solubilité de la silice et son taux de dissolution sont grands et les particules sont chargées en surface, si bien qu’il n’y a pas d’agrégation (sauf en présence de sels), les temps de gélification sont grands. Autour de pH 2 se trouvent le point isoélectrique de la silice (mobilité électrique nulle) et le point de charge nulle (charge de surface nulle). Il n’y a donc pas d’agrégation. La courbe sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant. Trois cas se distinguent donc [53, 24].

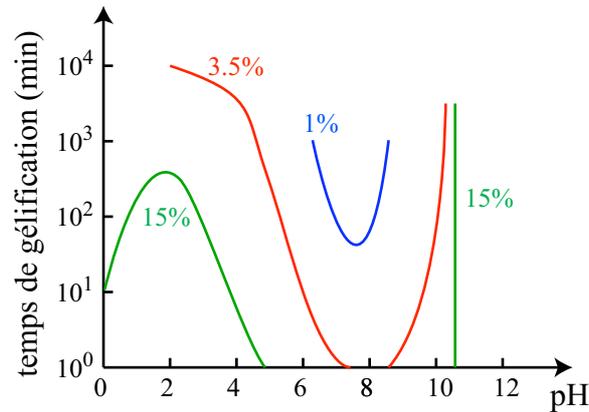


FIGURE 1.5 – Temps de gel en fonction du pH et de la concentration massique en silice (1, 3.5 et 15%) d'un mélange de silicate de sodium (rapport pondéral massique R_p $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.22$) et d'acide sulfurique H_2SO_4 à 25°C. Le temps de gel dépend du pH et de la concentration en silice. Le pH 7.5 correspond à un temps de gel minimal. Cette figure est adaptée de la référence [102].

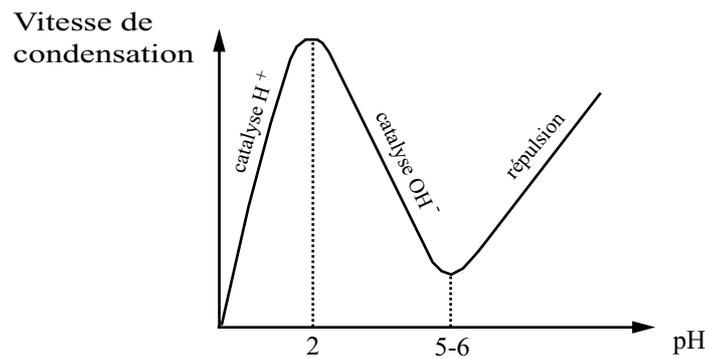


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la cinétique de condensation en fonction du pH. La vitesse est la plus lente à pH 2, il s'agit du point isoélectrique de la silice. À pH 5-6, la vitesse est plus rapide puis elle ralentit quand le pH augmente. Au-delà de pH 2, la catalyse de la réaction est basique, en-deçà, elle est acide. Cette figure est adaptée de la référence [53].

$$2 < \text{pH} < 7$$

La réaction de condensation est catalysée par les ions OH^- et le taux de condensation est proportionnel à la concentration en ions OH^- . Les groupements silanols SiOH les plus acides (donc les plus enclins à perdre leur H) sont ceux des silicates de plus grand poids moléculaire. La condensation concerne donc préférentiellement les espèces de grand poids moléculaire avec les monomères. La croissance est continue et est due à la condensation, au mûrissement d'Ostwald (dissolution des petites particules et déposition de la silice soluble

sur les grosses) et à l'agrégation.

pH > 7

Au-delà de pH 7, les espèces sont chargées, elle se repoussent donc il n'y a pas d'agrégation (sauf en présence de sels). Des particules de 1-2 nm sont formées en quelques minutes. Comme cette gamme de pH est une zone de grande solubilité pour la silice et où la solubilité augmente lorsque les particules diminuent en taille, la croissance s'arrête à une taille qui dépend de la température (des températures plus hautes produisent des particules plus grosses à cause d'une meilleure solubilité). La croissance étant due à la dissolution des petites particules et à la déposition de silice soluble sur les grosses, le taux de croissance dépend de la distribution des tailles.

pH < 2

En-dessous de pH 2, la réaction est catalysée par les ions H^+ et le taux de condensation est proportionnel à la concentration en ions H^+ . À ce pH, la solubilité de la silice est faible et elle n'est pas ionisée donc la croissance et l'agrégation ont lieu en même temps.

Dans la référence [67], Gregorkiewitz *et al.* ont suivi par RMN ^{29}Si la condensation de silicate aqueux avant et après la formation de gels. Ils ont conclu que pour des pH < 7, le taux de condensation suit une loi cinétique d'ordre 2 par rapport à la concentration en silice. En revanche, pour des pH supérieurs, l'ordre de la réaction augmente avec le pH, ce qu'ils n'ont pas réussi à expliquer autrement que par les répulsions électrostatiques qui empêchent d'extraire une loi linéaire. Ils ont également observé que la condensation continue après la formation du gel en condition acide mais non en condition basique.

Dans ces références, les cinétiques sont décrites comme rapides ou immédiates. Nous n'avons pas trouvé d'exemples dans la littérature présentant des données quantitatives sur les premières millisecondes ou secondes de réaction. On voit ainsi qu'il est nécessaire de bien connaître le pH et la concentration en silice pour déterminer les mécanismes susceptibles d'être en jeu et ainsi extraire des cinétiques.

1.2.3 Particules primaires ou non ?

La plupart des études de cinétiques de croissance de particules de silice que nous avons vues proposent comme mécanisme la nucléation de particules primaires de tailles 1–4 nm suivie d'une croissance et/ou d'une agrégation. Toutefois, cette première étape de nucléation faisant appel à des cinétiques très rapides inaccessibles sauf par des techniques de haute résolution temporelle permettant des études *in situ*, a fait pendant longtemps l'objet d'interrogation : peut-on parler de particules primaires dans le cas de la synthèse de la silice ? Harris *et al.* dans la référence [23] se sont penchés sur cette question en étudiant la synthèse de silice à partir de la voie Stöber par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Ils ont montré que dans leurs conditions, le mécanisme de formation de la silice

consiste en une première étape de nucléation (après un temps d'induction de l'ordre d'une heure) suivie de croissance et que les premières structures (10 nm) sont polymériques de nature fractale et que ces structures se densifient de façon continue jusqu'à devenir des particules sphériques de surface lisse (20 nm).

Pontoni *et al.* [76] ont également montré grâce à un dispositif dit « stopped-flow » couplé à des mesures de SAXS avec un rayonnement synchrotron l'existence de particules primaires de 10 nm environ 1 min après le début de la synthèse de la silice selon le procédé Stöber. La présence de particules primaires stables a aussi été observée *in situ* lors de synthèses Stöber par Geddes *et al.* [44] et Brennan *et al.* [97] par la technique d'anisotropie de fluorescence résolue en temps (TRFA).

Ces études semblent donc confirmer la présence de particules primaires comme première étape dans la formation de silice colloïdale, mais l'analogie formelle avec la nucléation au sens de condensation d'une phase comme pour une cristallisation en solution est à notre connaissance toujours débattue.

1.3 La microfluidique comme un outil de mesures cinétiques

1.3.1 Microfluidique et cinétique de réaction

La microfluidique fait référence aux technologies qui permettent de contrôler et de manipuler des écoulements de fluides dans des réseaux de canaux de dimension caractéristique micrométrique, c'est-à-dire comprise entre 1 et 1000 μm . À cette échelle, les volumes manipulés sont petits variant du femtolitre (10^{-15} L) au microlitre (10^{-6} L) et les phénomènes de transport sont parfaitement contrôlés. Il n'y a par exemple pas de turbulence, le mélange entre les espèces chimiques se produit par diffusion moléculaire, et les transferts de chaleur sont très efficaces grâce aux rapports surface/volume élevés. L'une des premières applications de la microfluidique a été développée par Manz *et al.* [65] dans le domaine de l'analyse où la miniaturisation permet d'améliorer la séparation de molécules, de diminuer le temps d'analyse et de consommer peu de produit. Depuis la fin des années 1990, le développement de la microfluidique s'est accéléré grâce notamment à l'apparition de nouvelles technologies de microfabrication issues des techniques classiques de microélectronique. La microfabrication permet en effet de réaliser des motifs de canaux, dont la résolution typique est de quelques μm , dans différents matériaux tels que le verre, le silicium, ou certains élastomères. Les procédés de microfabrication reposant sur l'utilisation de polydiméthylsiloxane (PDMS) [37] sont d'ailleurs peu coûteux et rapides.

Ces réseaux de canaux permettent de réaliser des opérations complexes : mélange, analyse, séparation... à l'échelle du nanolitre, et constituent ainsi de véritables « laboratoires sur puce ». Au-delà de l'intérêt certain de ces technologies, notamment dans le domaine de l'analyse bio-chimique, la miniaturisation permet d'aborder différents phénomènes sous de nouvelles conditions expérimentales. De plus, ces techniques permettent l'intégration d'éléments de mesures locales (grâce à des capteurs), et permettent ainsi des analyses précises.

Enfin, l'automatisation à l'échelle du nanolitre permet d'étudier et de cribler des centaines de conditions expérimentales différentes.

Ainsi, les outils microfluidiques se sont développés dans de nombreux laboratoires de recherche depuis plus d'une dizaine d'années afin d'aborder sous un œil nouveau différentes problématiques scientifiques. Le champ d'étude est désormais large : rhéologie des fluides complexes, écoulements diphasiques, synthèse chimique, matière molle... et il est désormais établi que la microfluidique offre de nombreux avantages dans ces différents domaines pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

1.3.1.1 Techniques de fabrication – exemple de la technologie PDMS

Les dispositifs en PDMS sont fabriqués par lithographie douce. Cette technique est fondée sur la fabrication par photolithographie d'un moule en résine représentant un motif particulier de canaux dans un premier temps puis sur l'utilisation du moule pour transposer le motif des canaux dans une matrice en PDMS. Les techniques de photolithographie ont été développées essentiellement pour la fabrication des semi-conducteurs dans le domaine de la microélectronique.

La fabrication du moule en résine nécessite plusieurs étapes schématisées sur la figure 1.7 (a). Dans un premier temps, une fine couche de résine photosensible est déposée

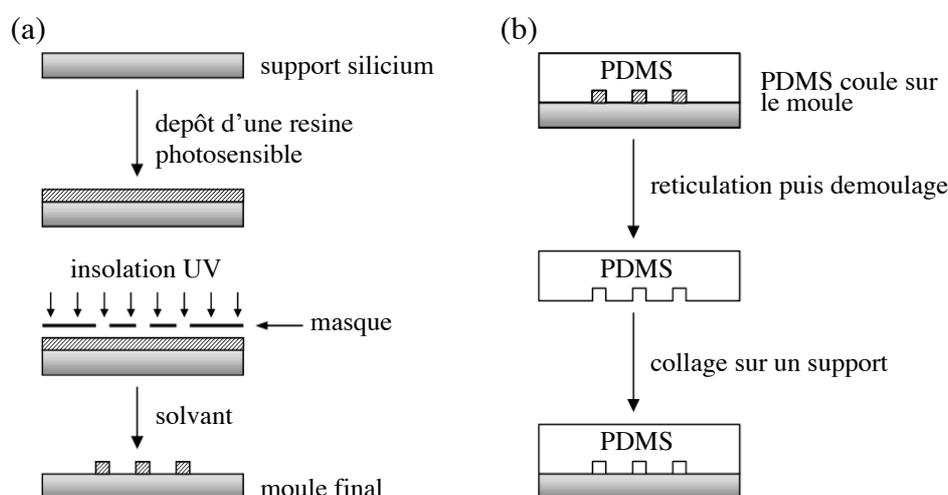


FIGURE 1.7 – Méthode de fabrication d'un dispositif microfluidique par lithographie douce. (a) Fabrication du moule par photolithographie. (b) Fabrication du dispositif microfluidique en PDMS à partir du moule.

sur un substrat (silicium, verre...) par la technique de « spin-coating ». L'épaisseur de la couche de résine ainsi déposée est contrôlée par la vitesse de rotation du support et la viscosité de la résine. Le solvant initialement présent dans la résine est ensuite évaporé par

une étape dite de « pre-exposure bake » qui consiste à chauffer le substrat et la résine pendant un temps donné. Après cette étape, la couche est exposée à une radiation lumineuse (UV) à travers un masque comportant des endroits opaques et transparents pour insoler uniquement certaines parties de la résine. Cela permet de définir le motif du moule que l'on souhaite obtenir. Si la résine est négative (la résine SU-8 par exemple), l'insolation a pour effet de la faire réticuler. Ainsi, après une nouvelle étape de chauffage pour finaliser la réticulation, les endroits non éclairés peuvent être dissous à l'aide d'un solvant spécifique. Un moule d'épaisseur contrôlée et correspondant au motif désiré est alors obtenu. À partir de cette technique, il est possible de produire des microcanaux de hauteur comprise typiquement entre 1 et 200 μm . Pour obtenir des hauteurs plus grandes, il est nécessaire de déposer plusieurs couches de résines par plusieurs « spin-coating » successifs.

Les étapes de fabrication de la puce en PDMS à partir du moule en résine sont schématisées sur la figure 1.7 (b). Un mélange de PDMS liquide et d'agent réticulant à une concentration de 1 g/10 g de PDMS, est coulé sur le moule. Après cuisson (environ une heure à 65°C), le PDMS réticule et se transforme en un élastomère. La couche de PDMS peut alors être retirée du moule. On obtient ainsi le motif du moule imprimé dans la matrice de PDMS avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres [66]. Finalement, après perçage des trous à travers le PDMS nécessaires à l'injection des fluides, la matrice est scellée sur un support plat comme une galette de silicium (appelé « wafer ») ou une lame de verre. Une description plus précise des étapes de fabrication des puces utilisées dans cette thèse est présentée dans l'annexe A, notamment pour la réalisation de canaux d'épaisseur élevée (500 μm).

Bien que les dispositifs microfluidiques en PDMS soient peu coûteux et rapides à réaliser, ils ne sont pas toujours adaptés à toutes les situations. L'inconvénient majeur du PDMS est qu'en présence de certains solvants, il a tendance à se dégrader et à gonfler, ce qui a pour effet de déformer les microcanaux et d'engendrer des fuites. De plus, le PDMS est un matériau poreux à travers lequel certains liquides peuvent s'évaporer. Si cette caractéristique est utilisée dans certaines applications pour concentrer des solutions [61], elle s'avère être un véritable obstacle pour effectuer des expériences à hautes températures puisque dans ces conditions, le phénomène d'évaporation est fortement accéléré [100]. Pour éviter ces problèmes, il est souvent nécessaire d'utiliser des puces en verre ou en silicium dont la physico-chimie des surfaces peut être facilement modifiée par silanisation par exemple. La silanisation est un greffage chimique de molécules appelées silane, effectué pour modifier les propriétés de mouillage d'une surface. Il est également possible d'utiliser d'autres technologies comme celle développée par Cygan *et al.* [34] qui ont mis au point une technique pour fabriquer des dispositifs à partir d'une colle commerciale (NOA 81) résistante aux solvants organiques. D'autres technologies permettent de fabriquer des dispositifs en Kapton [16] ou en un polymère fluoré [104], à la fois résistant aux solvants organiques et avec des propriétés spécifiques.

Il existe deux types d'écoulements en géométrie microfluidique : les écoulements laminaires monophasiques et les diphasiques (parmi lesquels on trouve les écoulements de gouttes).

1.3.1.2 Les écoulements monophasiques

En géométrie microfluidique, à l'échelle micrométrique, il n'y a aucune turbulence dans les canaux. L'inertie ne joue aucun rôle et les écoulements sont pilotés uniquement par les contraintes de pression et les contraintes visqueuses. Dans le cas général d'un fluide Newtonien, le champ de vitesse \mathbf{v} d'un écoulement obéit à l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{f}, \quad (1.9)$$

où p est le champ de pression, \mathbf{f} est une force extérieure exercée par unité de volume, ρ la densité du fluide, et η sa viscosité dynamique. Le champ de vitesse obéit à l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (1.10)$$

qui, lorsque le fluide est incompressible devient :

$$\text{div}(\mathbf{v}) = 0. \quad (1.11)$$

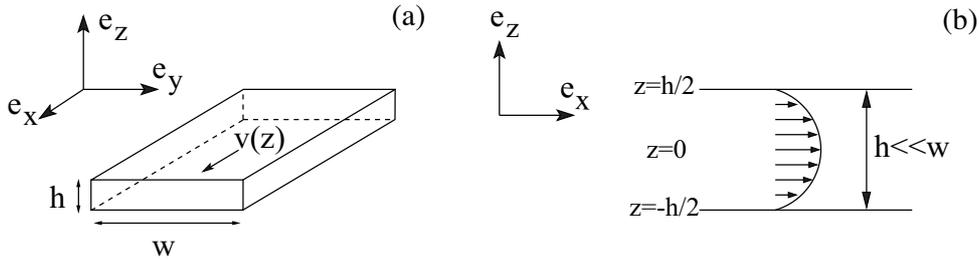


FIGURE 1.8 – (a) Schéma d'un canal de largeur w grande devant sa hauteur h . Ce canal peut être considéré comme une cellule de Hele-Shaw. (b) Profil d'écoulement de Poiseuille dans le canal. $\mathbf{v}(z)$ est le vecteur vitesse du fluide à la position z . Cette figure est adaptée de la référence [60].

Si l'on calcule les nombres de Reynolds Re typiques dans de telles géométries :

$$Re = \frac{f_{\text{inertielles}}}{f_{\text{visqueuses}}} = \frac{\rho v L}{\eta}, \quad (1.12)$$

avec v et L respectivement la vitesse et la longueur caractéristique de l'écoulement, ρ la densité du fluide, et η sa viscosité dynamique, on obtient généralement des valeurs inférieures à 1, c'est-à-dire que les forces inertielles sont négligeables devant les forces visqueuses. Ainsi les écoulements des fluides sont laminaires. Par exemple, pour de l'eau qui s'écoule à une vitesse de 1 mm/s dans un microcanal circulaire de rayon 100 μm , le nombre de Reynolds est égal à $Re = 0.1$.

Lorsque le nombre de Reynolds est petit devant 1, le terme des forces inertielles $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ est négligeable devant le terme des forces visqueuses $\eta\Delta\mathbf{v}$. En régime stationnaire, le terme $\partial\rho/\partial t$ est nul. Le champ de vitesse stationnaire obéit alors à l'équation de Stokes :

$$-\nabla p + \eta\Delta\mathbf{v} + \mathbf{f} = 0. \quad (1.13)$$

Pour estimer le profil de l'écoulement induit par une surpression dans un canal microfluidique, considérons un canal de largeur w suffisamment grande devant sa hauteur h . Dans cette géométrie, on peut se placer dans l'approximation de la cellule de Hele-Shaw (cf. figure 1.8 (a)) et faire l'hypothèse que l'écoulement est invariant selon y . En supposant le fluide incompressible et en appliquant l'équation 1.13, on trouve que le fluide ne s'écoule que selon la direction x et que la vitesse dépend uniquement de z , suivant un profil de type écoulement de Poiseuille comme illustré sur la figure 1.8 (b). Le profil de vitesse du fluide est ainsi parabolique avec des vitesses parallèles aux parois, maximales au centre du canal et nulles aux parois. La distribution des vitesses $v(z)$ selon la position z dans le canal est :

$$v(z) = v_{max} \left(1 - \left(\frac{z}{h/2} \right)^2 \right), \quad (1.14)$$

avec v_{max} la vitesse maximale au centre du canal. La vitesse v_{max} est proportionnelle au gradient de pression P constant selon l'axe x et a pour expression :

$$v_{max} = \frac{h^2}{8\eta} \frac{dP}{dx} \quad (1.15)$$

Le gradient de pression est relié au débit Q du fluide par l'expression :

$$Q = w \int_{-h/2}^{h/2} v(z) dz = \frac{h^3 w}{12\eta} \frac{dP}{dx}. \quad (1.16)$$

La perte de charge le long d'un canal droit de longueur L , c'est-à-dire la différence de pression entre l'entrée et la sortie, est donnée par :

$$\Delta P = \frac{12L\eta}{h^3 w} Q. \quad (1.17)$$

Par analogie avec la résistance électrique, le rapport $\Delta P/Q$ représente la résistance hydrodynamique du canal. Elle varie proportionnellement avec la viscosité du fluide et augmente très vite quand la hauteur h diminue. Les pressions atteintes pour imposer des débits peuvent donc rapidement devenir importantes si les canaux sont de petite dimension ou si les fluides sont visqueux. Par exemple, pour imposer un débit d'eau de $100 \mu\text{L/h}$ dans un canal de longueur 2 cm, de largeur $500 \mu\text{m}$ et de hauteur $50 \mu\text{m}$, il faut appliquer une surpression de ≈ 1 mbar à l'entrée du canal. La vitesse maximale est alors $v_{max} \approx 1.8$ mm/s. Si la hauteur du canal est de $10 \mu\text{m}$, la pression à appliquer à l'entrée est de 0.14 bar et la vitesse maximale vaut environ 8 mm/s. D'un point de vue pratique, si la pression à appliquer dépasse quelques bars, il faut utiliser des connectiques permettant l'injection des fluides appropriés.

1.3.1.3 Les écoulements de gouttes

Un deuxième type de géométrie microfluidique est l'écoulement diphasique liquide/liquide qui consiste en un écoulement de gouttes.

En injectant de manière continue deux liquides immiscibles dans un canal microfluidique, à l'intersection des deux, un écoulement continu de gouttes monodisperses peut être obtenu comme représenté sur la figure 1.9. De nombreuses géométries de canaux permettent

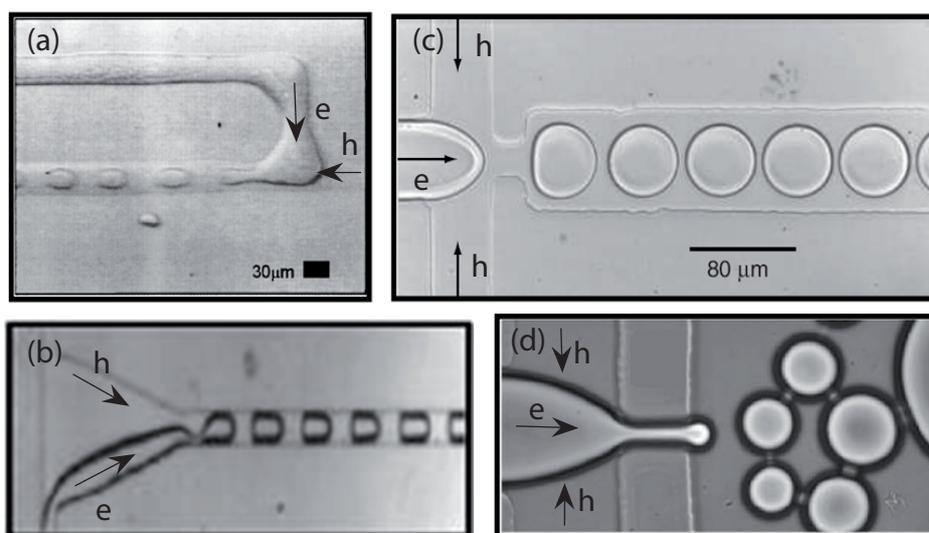


FIGURE 1.9 – Exemples de géométries de canaux microfluidiques permettant de former des gouttes. (a) Intersection en T [95]. (b) Régime de goutte d'un écoulement parallèle de deux liquides immiscibles [47]. (c) et (d) Géométries de « flow focusing » [14, 55]. Les flèches ajoutées sur les images indiquent les écoulements d'huile (h) et d'eau (e).

de produire des gouttes. Typiquement, les ordres de grandeur sont les suivants : pour des canaux de 10 à 500 μm et des débits de 1 $\mu\text{L}/\text{h}$ à 1 mL/h , les volumes des gouttes peuvent varier de 10 pL à 100 nL, les fréquences de formation de 1 à 1000 Hz et les vitesses des gouttes peuvent atteindre 1 mm/s à 10 cm/s .

Le premier dispositif a été introduit par Thorsen *et al.* [95]. Ils ont montré qu'il était possible de former des gouttes dans une géométrie en T représentée sur la figure 1.9 (a). Dans cette configuration, le fluide à disperser est introduit perpendiculairement à un canal dans lequel s'écoule la phase continue. D'autres possibilités consistent à injecter les fluides dans une géométrie de co-écoulements parallèles [47] (cf. figure 1.9 (b)), dans des microcanaux coaxiaux [99], ou encore dans une géométrie en croix [14]. Une variante de cette dernière géométrie, appelé « flow focusing » (cf. figure 1.9 (c)-(d)), consiste à faire couler les deux liquides dans une constriction de quelques dizaines de micromètres.

Le mécanisme de formation des gouttes est lié au confinement des liquides dans les canaux, aux propriétés chimiques des surfaces et à la compétition entre les forces visqueuses qui tendent à rendre les écoulements parallèles le long du canal et les forces capillaires qui tendent à former des gouttes pour minimiser l'énergie de surface. Le mode de formation des gouttes en géométrie confinée a été étudié par Guillot *et al.* [46] et Garstecki *et al.* [43]. Ces travaux montrent que la formation des gouttes est issue d'un mécanisme de blocage-pincement. Ainsi, en même temps que le doigt de la phase dispersée avance dans la jonction des canaux, son extrémité grossit pour réduire l'énergie de surface. Lorsque la largeur du doigt atteint la taille du canal de sortie, il agit comme un bouchon bloquant le passage de l'huile. Pour continuer à avancer, cette dernière est alors forcée de pincer le doigt, provoquant la formation d'une goutte. La figure 1.10, qui représente une série d'images prises au moment de la formation d'une goutte, illustre le phénomène de pincement du doigt par la phase continue. Ce mécanisme de blocage-pincement permet de déterminer

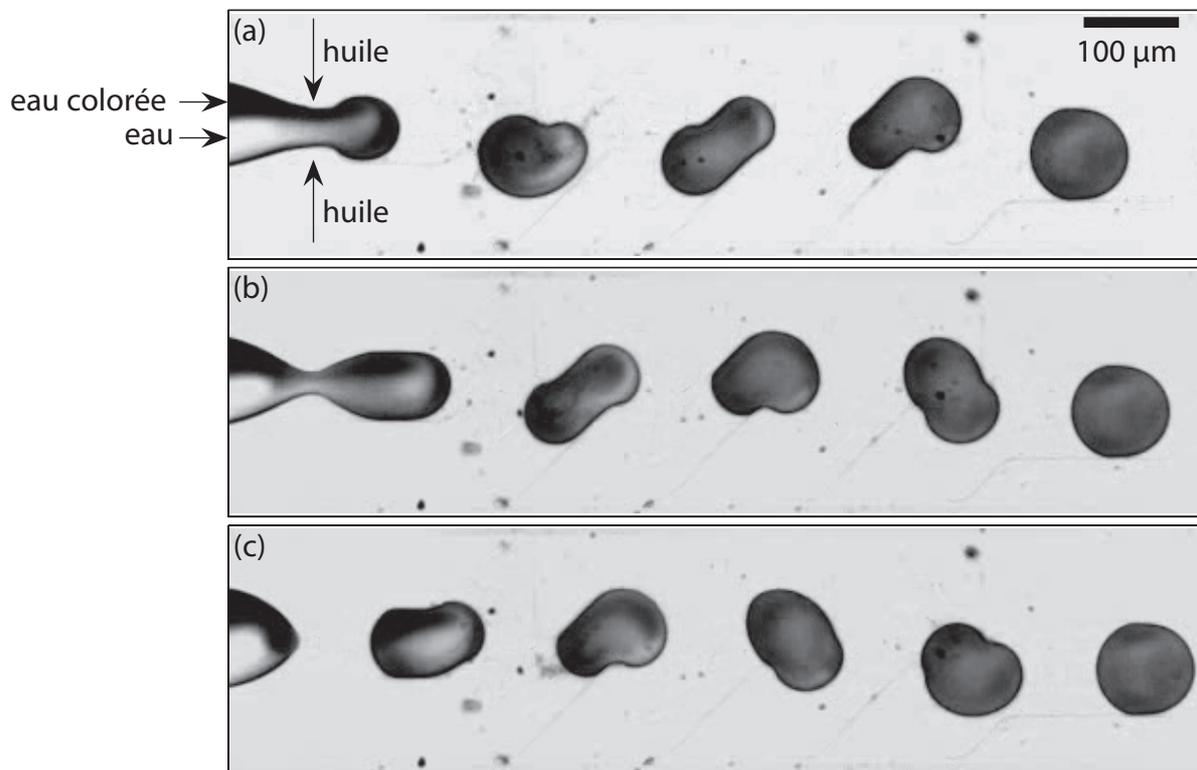


FIGURE 1.10 – Séries d'images illustrant la formation de gouttes. Les liquides sont injectés à débit constant. Les images successives prises par intervalles de temps de quelques millisecondes, montrent que l'huile vient pincer le doigt de la phase aqueuse. Les recirculations à l'intérieur des gouttes rendent le mélange entre l'eau et le colorant très rapide. Ces images sont issues de la référence [81].

dans quelles conditions de débit et de nombre capillaire des gouttes se forment à une jonction. Le nombre capillaire correspond au rapport entre les forces visqueuses et les forces capillaires.

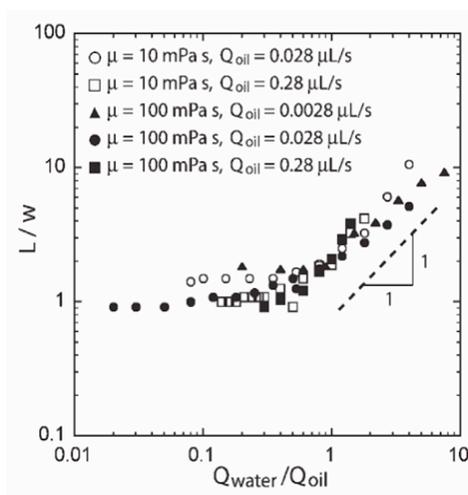


FIGURE 1.11 – Mesures obtenues par Garstecki *et al.* [43]. Elles montrent que de la taille L des gouttes dépend du rapport des débits. μ est la viscosité de l’huile et w la largeur du canal.

En revanche, pour le moment il n’existe pas encore de théorie permettant de prévoir le volume et la fréquence de formation des gouttes. Les expériences montrent cependant que ces caractéristiques dépendent des débits d’injection des liquides, du nombre capillaire, de la géométrie des canaux [43, 96]... Par exemple, les résultats de Garstecki *et al.* [43] représentés sur la figure 1.11 montrent que la taille des gouttes dépend du rapport de débits eau/huile et non du débit total des liquides. De manière générale, la vitesse des gouttes est proportionnelle au débit total (phase aqueuse et huile), la taille des gouttes est proportionnelle comme nous l’avons vu au rapport des débits phase aqueuse/huile et le débit de phase aqueuse est égal au produit du volume d’une goutte par sa fréquence de formation. Nous reviendrons sur ces points dans le chapitre 4.

Les propriétés chimiques des surfaces des canaux jouent un rôle déterminant sur le sens de l’émulsion générée. La phase continue est le fluide ayant le plus d’affinité avec les parois, c’est-à-dire le plus mouillant. La phase dispersée est constituée du fluide le moins mouillant. Ainsi, si de l’eau et de l’huile silicone sont injectées dans des microcanaux hydrophobes comme les canaux en PDMS, des gouttes d’eau se forment dans l’huile. Pour produire des gouttes du liquide le plus mouillant, un traitement des parois du canal peut être effectué par exemple par des techniques de plasma ou de greffage de molécules spécifiques [15, 20, 94]. Cependant, ces traitements sont souvent difficiles à réaliser et parfois fragiles, c’est pourquoi il est préférable d’utiliser un matériau présentant les bonnes propriétés de mouillage.

1.3.1.4 Application au suivi cinétique

Co-écoulements parallèles

L'approche co-écoulements parallèles (ou « coflow ») pour étudier une cinétique de réaction chimique consiste à injecter de façon continue dans un microcanal deux réactifs, comme décrit sur la figure 1.12. Les deux réactifs A et B sont introduits dans une géométrie de type Y et comme l'écoulement est laminaire : les deux réactifs s'écoulent en parallèle et le mélange des deux espèces est dû à la diffusion moléculaire uniquement. La réaction $A + B \rightarrow C$ a lieu dans un cône de diffusion de largeur croissante le long du canal. Si cette réaction est une réaction de précipitation, le précipité apparaît dans la zone de diffusion. La cinétique est alors suivie le long du canal grâce à l'équivalence temps/position donnée par la relation $x = vt$. La connaissance de la vitesse permet ainsi pour une position x dans le canal de connaître le temps de la réaction t correspondant. Le premier point de rencontre des deux réactifs correspond au temps initial de la réaction. Par exemple, pour une vitesse v comprise entre 1 mm/s à 10 cm/s, en une position d'observation x de 1 mm, le temps accessible est compris entre 10 ms et 1 s.

Pour effectuer une étude cinétique de réaction chimique, il faut toutefois connaître le temps de mélange des réactifs, c'est-à-dire le temps de mélange par diffusion moléculaire.

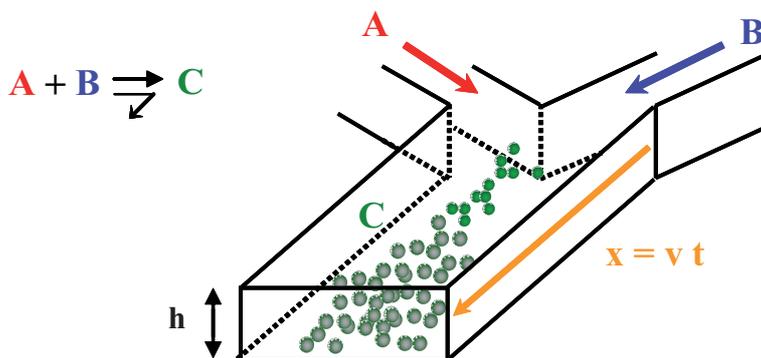


FIGURE 1.12 – Approche co-écoulements parallèles pour le suivi cinétique d'une réaction chimique de type $A + B \rightarrow C$. Les deux réactifs A et B sont injectés en continu dans le canal. Le mélange des deux espèces est dû à la diffusion moléculaire uniquement. Le produit C de la réaction apparaît dans la zone de diffusion (ici C est un précipité). La cinétique est suivie le long du canal grâce à l'équivalence temps/position donnée par la relation $x = vt$.

La figure 1.13 (b) représente l'évolution de la largeur de diffusion w_d le long du canal pour un exemple de co-écoulements parallèles (a). Le coefficient de diffusion de B, D est ici supposé plus grand que celui de A et on considère que A ne diffuse pas. Cette largeur augmente progressivement le long du canal et pour le cas d'une cellule de type Hele-Shaw et d'une solution idéale (viscosité, densité, coefficient de diffusion constants), $w_d \approx 2\sqrt{Dx/v}$ [92]. Ce modèle est un modèle bi-dimensionnel et est valable pour l'hypothèse

$h \ll w$ en supposant que la concentration est homogène selon z . Dans ces conditions, il est possible d'estimer si le mélange entre les deux réactifs peut être réalisé dans le canal en calculant le rapport entre le temps caractéristique de diffusion et le temps caractéristique de convection sur la distance w . Ce rapport correspond au nombre de Péclet Pe :

$$Pe = \frac{t_{\text{diffusion}}}{t_{\text{convection}}} = \frac{w^2/D}{w/v} = \frac{vw}{D}, \quad (1.18)$$

avec w la largeur du canal. Si $Pe \gg 1$, cela signifie que la diffusion est lente par rapport au déplacement du fluide dans le canal. Dans ce cas, il faut que les fluides s'écoulent sur une distance très grande pour que le mélange entre les deux composés devienne homogène (dans le cas de la figure 1.13, cette distance est de l'ordre de $Pe w/16$). Cette distance varie linéairement avec le nombre de Péclet. Par exemple, pour une vitesse $v = 1$ mm/s, un canal de largeur $w = 200$ μm et un coefficient de diffusion de 10^{-12} m^2/s (pour des colloïdes de 200 nm dans l'eau), alors $Pe = 2 \cdot 10^5$ et la longueur caractéristique de mélange $w_d = Pe w/16 = 2.5$ m. Le temps de mélange est donc de l'ordre de 40 min.

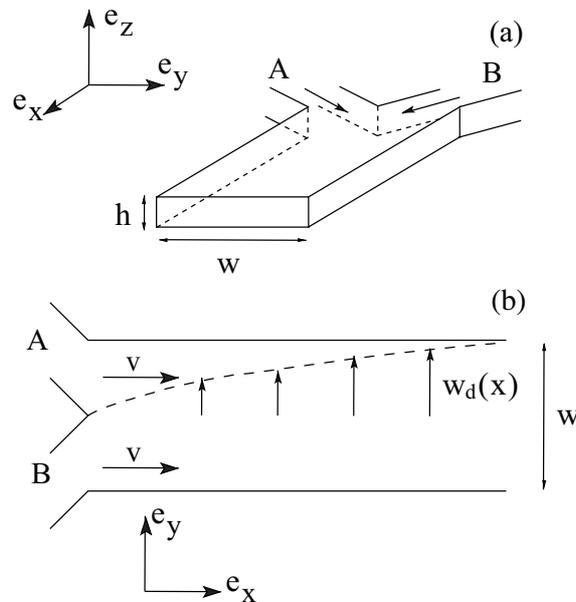


FIGURE 1.13 – (a) Schéma d'un canal en forme de Y dans lequel sont injectés deux réactifs A et B. (b) Lorsque les deux produits pénètrent dans le canal principal à une vitesse moyenne v , le mélange se fait uniquement par diffusion. Le profil en pointillé délimite le domaine caractéristique de diffusion de B dans A. Cette figure est adaptée de la référence [60].

Le mécanisme de mélange peut donc prendre un temps excessivement long pour certaines applications. Pour maîtriser une réaction chimique de précipitation comme illustrée sur la figure 1.12, il faut être capable de mettre en contact et de mélanger les réactifs en un temps plus court que le temps caractéristique de la réaction. Le mélange par diffusion peut donc être une réelle difficulté pour réaliser ce type d'opération. Réduire ainsi le

temps de mélange semble donc une condition importante pour envisager la géométrie de co-écoulements parallèles pour le suivi cinétique de réaction chimique.

Une deuxième difficulté s'ajoute lorsque l'on souhaite étudier une cinétique de réaction chimique en géométrie co-écoulements parallèles. En effet, l'écoulement de type Poiseuille dans un canal microfluidique est responsable de la dispersion de Taylor-Aris [93]. Considérons un canal droit dans lequel s'écoule un fluide A et supposons qu'à un instant t_0 , une fine bande de fluide B miscible avec A, est injectée à une position donnée dans le canal. La bande du fluide B est représentée en noir sur la figure 1.14. L'écoulement de

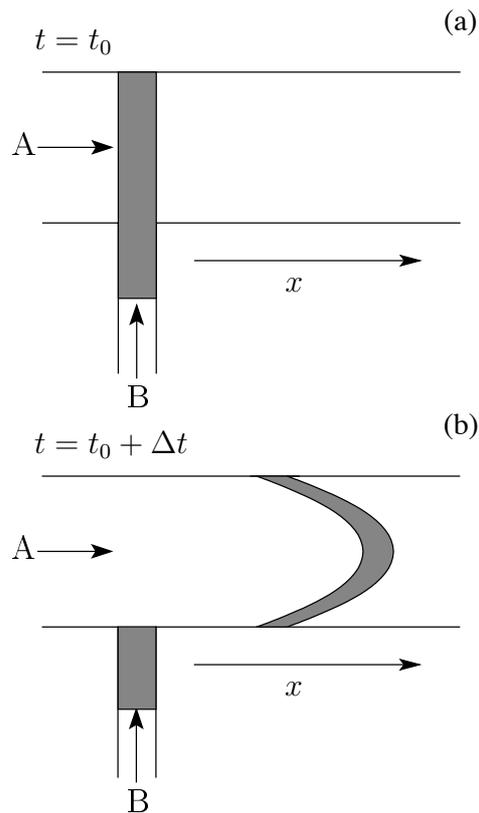


FIGURE 1.14 – (a) Illustration de la dispersion de Taylor-Aris. À l'instant t_0 le composé B (en noir) est injecté dans le canal où circule le produit A. (b) Après un temps Δt l'écoulement de Poiseuille conduit à l'étiement du bouchon du composé B le long du canal.

Poiseuille a pour effet d'étirer la bande puisque le fluide situé au centre du canal s'écoule plus rapidement que le fluide proche des parois. Bien que ce phénomène soit parfois utilisé pour mélanger plusieurs composés [32], il s'avère souvent être un handicap pour réaliser des réactions chimiques de temps contrôlé, car il engendre une distribution des temps de résidence des réactifs à une distance donnée dans le canal. Les réactifs proches des parois ont donc un temps de séjour plus long dans le canal que ceux situés au centre. La référence [49] décrit très bien ce phénomène lors d'une expérience de synthèse de silice en écoulement monophasique et compare cette approche avec un écoulement diphasique.

Ainsi avec une géométrie de co-écoulements parallèles, non seulement les temps de mélange par diffusion peuvent être longs (cf. calcul précédent) mais à cause du profil de type Poiseuille de l'écoulement, on observe une dispersion des temps de séjour dans la puce. Pour étudier une cinétique de réaction chimique, cela pose donc problème. Stroock *et al.* [91] ont proposé de pallier ces difficultés en ajoutant des structures en chevrons au fond du canal pour déformer les lignes de courant de l'écoulement et étirer les fluides dans la largeur du canal. Ainsi l'épaisseur de diffusion des liquides nécessaire au mélange est réduite et la longueur du canal nécessaire au mélange croît de manière logarithmique avec le nombre de Péclet (par opposition à une croissance linéaire en configuration classique). La dispersion hydrodynamique des fluides et donc des temps de séjour n'augmente donc pas le long du canal. Nous reviendrons longuement sur cette stratégie dans le chapitre 3.

Écoulement de gouttes

Une deuxième approche pour étudier une cinétique de réaction chimique en microfluidique consiste à réaliser un écoulement diphasique, par exemple un écoulement liquide/liquide de gouttes de phase aqueuse dans de l'huile. Ces écoulements permettent de pallier les problèmes rencontrés avec l'approche monophasique des co-écoulements parallèles tels que la dispersion des temps de séjour ou des temps de mélange par diffusion longs. En effet, lorsque l'écoulement est stable, les gouttes circulent avec une vitesse moyenne v constante et comme le liquide est confiné dans la goutte, à une position x le long du canal va correspondre un unique temps de résidence t donné par la relation d'équivalence temps/position $x = vt$, comme schématisé sur la figure 1.15. Par exemple, pour une vitesse $v = 10$ cm/s et une position d'observation $x = 2$ mm, le temps correspondant est 20 ms.

Un autre avantage majeur des gouttes est qu'elles induisent un mélange rapide des produits dispersés à l'intérieur. Song *et al.* [87] ont montré que lorsqu'une goutte s'écoule, il apparaît à l'intérieur des recirculations de liquides qui conduisent à une homogénéisation rapide. Ces recirculations sont dues au fait que les gouttes sont contraintes d'avancer en « roulant » dans les canaux pour respecter la condition limite de vitesses nulles aux parois, un peu comme le mouvement des chenilles d'un char. Le mélange est bien visible sur la figure 1.10 où l'on voit que les gouttes deviennent rapidement homogènes une fois formées. Les virages le long du canal permettent d'accélérer la vitesse de mélange en brisant les symétries des recirculations [87]. Grâce à de tels dispositifs il est possible d'atteindre des temps de mélange très courts, pouvant atteindre quelques millisecondes (avec des canaux de tailles de l'ordre de la dizaine de microns). Une dernière caractéristique importante des gouttes est qu'elles présentent un rapport surface sur volume très grand rendant plus rapides les échanges thermiques.

Ainsi un écoulement de gouttes permet de générer des petits volumes réactionnels contrôlés typiquement entre 10 pL et 1 μ L, mélangés par diffusion et convection en des temps rapides (à partir de 10 ms). Les gouttes se révèlent ainsi comme de véritables micro-réacteurs « batch » et permettent notamment de suivre une cinétique de réaction chimique grâce à l'équivalence temps/position le long du canal variant typiquement de 10 ms à 10 s.

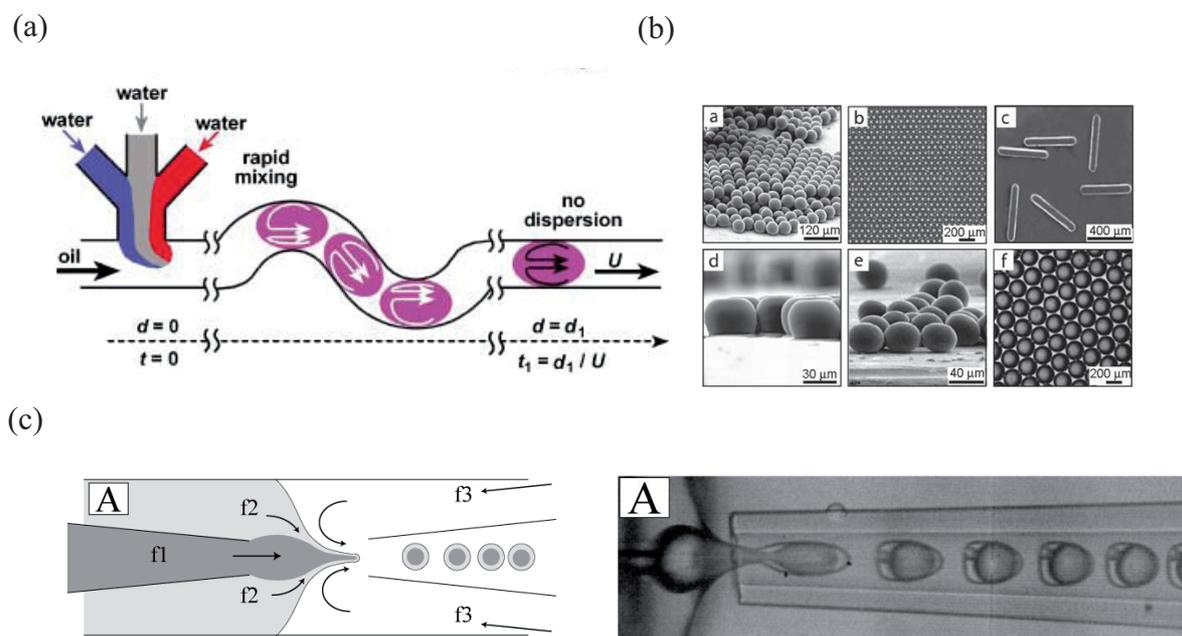


FIGURE 1.15 – Exemples d’applications des gouttes en microfluidique. (a) Amélioration du transport et du mélange de différents liquides. Les gouttes jouent le rôle de microréacteurs [87]. (b) Particules monodisperses dont la taille et la forme sont contrôlées par les caractéristiques des gouttes générées [105]. (c) Doubles émulsions fabriquées dans un système de capillaires emboîtés [99].

C’est pourquoi, les gouttes font l’objet de nombreuses utilisations pour diverses applications en biologie, chimie pour l’acquisition de données ou l’obtention de nouveaux matériaux. À partir de systèmes microfluidiques, Nieves *et al.* [68] ont pu produire des gouttes monodisperses de cristaux liquides, Weitz *et al.* [99] ont généré des émulsions doubles et triples grâce à des montages astucieux de micropipettes présentés sur la figure 1.15 (c), ou encore Doyle *et al.* [98] ont fabriqué des particules de formes variées (disques, cylindres) en solidifiant des gouttes contenant des polymères photoréticulables (cf. figure 1.15 (b)).

1.3.2 Suivi microfluidique de cinétique de nucléation/croissance

Les possibilités offertes par les dispositifs microfluidiques de manipuler des petites quantités de produits (nL), de mélanger rapidement des réactifs (10–100 ms), de contrôler les temps de réactions, les transferts thermiques ainsi que les géométries, font qu’ils sont aujourd’hui largement utilisés pour étudier la synthèse de nanoparticules. Ces différentes propriétés permettent par exemple de cribler un grand nombre de conditions expérimentales à partir de faibles quantités de produits ($\sim 100 \mu\text{L}$), de former des gouttes monodisperses de température contrôlée et de produire des particules extrêmement monodisperses et de taille contrôlée.

1.3.2.1 Quelques exemples

De nombreux exemples dans la littérature montrent des études de synthèse de nanoparticules (CdSe, CdS, SiO₂, BaSO₄ [57, 28, 62, 59, 51]...) en géométrie microfluidique.

Par exemple, dans la référence [57], Jensen *et al.* démontrent qu'un dispositif microfluidique fondé sur un écoulement diphasique liquide/gaz, permet d'améliorer considérablement les performances des microréacteurs. Un schéma du dispositif microfluidique utilisé est présenté sur la figure 1.16 (a). Ils ont ainsi synthétisé de la silice selon le procédé Stöber en puce. Leur condition de pH étant basique, les particules synthétisées sont chargées et s'adsorbent peu sur les parois de la puce. Les réactifs sont injectés dans les deux premières entrées en amont du canal et un flux de gaz est introduit dans la troisième entrée. Grâce à des techniques de vélocimétrie par imagerie de particules et de microscopie de fluorescence, Jensen *et al.* ont montré que la présence des bulles d'air induit des recirculations du liquide produisant un mélange efficace des réactifs et qu'elle réduit fortement la distribution des temps de résidence. L'efficacité du dispositif a été illustrée en comparant des

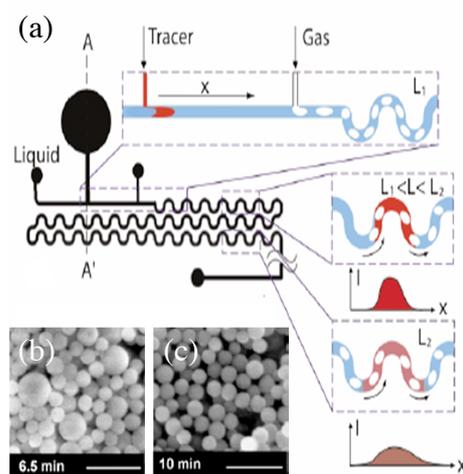


FIGURE 1.16 – (a) Schéma du dispositif microfluidique utilisé par Jensen *et al.* [57]. L'injection d'un traceur permet de déterminer l'évolution de la distribution du temps de résidence le long du canal. (b) Image de particules typiques produites dans le cas d'un écoulement sans bulle, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). (c) Image MEB de particules de silice produites en présence de bulles.

particules de silice synthétisées dans le microréacteur sans bulle (dispersion importante) avec des particules de silice synthétisées dans le microréacteur avec bulles. Des échantillons des particules obtenues dans les deux cas sont présentés sur les figures 1.16 (b) et 1.16 (c). Elles montrent clairement une polydispersité beaucoup plus importante dans le cas de l'écoulement monophasique à cause de la plus grande dispersion des temps de résidence.

Un autre exemple de synthèse de particules en microréacteur diphasique est rapporté par Mathies *et al.* dans la référence [28]. Ils présentent un dispositif microfluidique (cf.

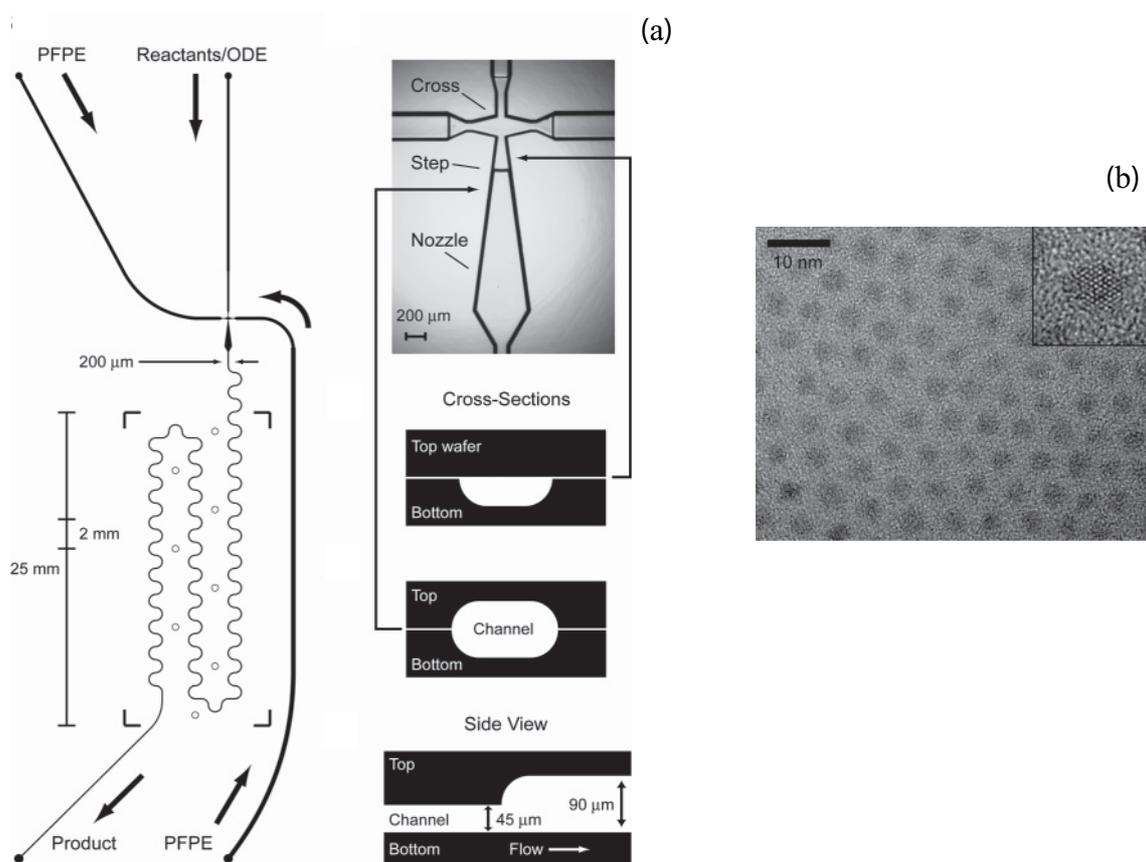


FIGURE 1.17 – (a) Géométrie des microcanaux utilisés dans la référence [28]. Les précurseurs de cadmium et de sélénium dissous dans l’octadécène (ODE) et l’huile fluorée (PFPE) sont introduits dans la puce représentée ici. Les différents types de sections des canaux sont décrits. (b) Image MET d’un exemple de nanocristaux de CdSe synthétisés à 290°C avec le dispositif de (a).

figure 1.17 (a)) permettant de synthétiser à haute température des nanocristaux de CdSe. Pour cela, des gouttes contenant les réactifs dissous dans un solvant organique (octadécène) sont produites dans une huile fluorée. Une fois formées les gouttes s’écoulent à travers un canal chauffé entre 240 et 300°C. Comme précédemment, les nanocristaux de CdSe obtenus à l’issue de cette synthèse présentent une grande monodispersité. La figure 1.17 (b) montre une image réalisée par MET des nanocristaux obtenus à 290°C.

Plus récemment, Luo *et al.* [62] ont synthétisé des nanoparticules de BaSO₄ par précipitation en microréacteurs diphasiques, en générant un écoulement de gouttes de BaCl₂ dans différents mélanges d’alcool et de H₂SO₄, la réaction ayant lieu à l’interface des gouttes. Ils ont ainsi étudié l’influence des débits d’injection et des concentrations des réactifs sur la monodispersité et les tailles des nanoparticules formées. De la même manière que pour les exemples précédents, un bon contrôle des tailles a été atteint avec une telle géométrie.

Un écoulement de gouttes a également été utilisé par Frenz *et al.* [41] pour synthétiser

des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer à partir de solutions de sels de chlorures de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et d'une base (NH_4OH). Leur approche repose sur l'électrocoalescence de paires de gouttes de sels de fer et de gouttes de base en présence de surfactant dans une phase continue d'huile fluorée. Grâce à des canaux de petite dimension ($25\ \mu\text{m}$) et au système de coalescence des gouttes plus favorable au mélange que le système d'injection « classique » co-écoulement des réactifs et pincement par l'huile, ils ont atteint une résolution temporelle de 2 ms et ont observé la formation d'oxyde à ce temps de réaction. Les oxydes de fer synthétisés sont des monocristaux avec une structure de spinelle. Une étude similaire de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer a également été effectuée par Abou Hassan *et al.* [50] en géométrie co-écoulements parallèles coaxiaux dans une puce microfluidique (*i.e.* de dimension caractéristique millimétrique). Des nanoparticules sphériques magnétiques stables de 7 nm ont été synthétisées.

Ces quelques exemples montrent que l'approche diphasique est particulièrement adaptée pour la synthèse microfluidique de nanoparticules. Grâce au contrôle des conditions expérimentales et au mélange efficace que propose cette approche, ces exemples montrent qu'il est possible de contrôler les tailles des objets formés. De plus, les solides formés étant confinés dans les gouttes, les risques de bouchage des dispositifs par dépôt sur les parois, fréquents dans les écoulements monophasiques (cf. la référence [57]) sont ici évités.

1.3.2.2 Outils d'analyse

Les techniques d'analyse lors de synthèses microfluidiques sont diverses. Naturellement la microscopie optique est très souvent utilisée car la plupart des dispositifs microfluidiques sont transparents (PDMS, PMMA, verre...). Un microscope équipé d'une caméra rapide constitue l'outil de base pour l'observation. De la même manière si une des espèces étudiées est fluorescente, la microscopie de fluorescence est utilisée. La microscopie électronique (à balayage [57], ou à transmission [28]) est également très fréquemment choisie après synthèse pour caractériser hors ligne les objets synthétisés dans la puce. De nombreuses techniques de spectroscopie sont également développées pour l'acquisition de données en ligne lors de synthèses microfluidiques : Raman [71, 33] ou UV-visible [88]. Des techniques telles que l'absorption de rayons X [28, 89] ou la diffusion de rayons X aux petits angles [16, 70] sont également utilisées. Il est bien sûr très difficile de dresser une liste exhaustive des outils utilisés. De plus en plus de techniques de microscopie, spectroscopie ou diffusion sont adaptées aux mesures en ligne en géométrie microfluidique.

Le choix des outils d'analyse adaptés à des mesures en puce microfluidique est une problématique scientifique à part entière. Les interactions écoulement/mesure dans ce type de dispositif compliquent l'utilisation des techniques d'analyse classiquement utilisées à l'échelle macroscopique. Par exemple, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) qui repose sur la mesure de coefficient de diffusion brownienne est sérieusement compromise par l'introduction d'un écoulement et de gradients de cisaillement, inhérents à un écoulement microfluidique (cf. chapitre 3). Le choix des matériaux compatibles avec les différentes techniques d'analyse est également à prendre en compte. Les techniques utilisant un rayonnement infrarouge telle que la thermographie IR ne peuvent pas être réalisées dans des puces

en verre car elles ne sont pas transparentes dans l'IR, alors que le PDMS l'est. Pour les techniques d'analyse reposant sur un rayonnement synchrotron intense de rayons X, le PDMS n'est en revanche pas suffisamment transparent ni résistant. Il faut développer des dispositifs adaptés en quartz très fin ou en polyimide.

1.4 Objectifs de la thèse

L'objectif de la thèse est d'acquérir des données cinétiques lors des premiers instants de la synthèse de la silice à partir des réactifs industriels : acide sulfurique et silicate de sodium Rhodia grâce à des dispositifs microfluidiques. Une problématique scientifique de la thèse est de développer des outils microfluidiques dédiés à l'étude de la polycondensation du silicate et adaptés à la diffusion de rayonnements en ligne et *in situ*.

Bien que la synthèse de la silice soit l'objet d'un grand savoir-faire de la part de Rhodia qui commercialise des silices précipitées de tailles et de morphologies contrôlées pour l'industrie pneumatique notamment, il existe encore de nombreuses questions concernant les cinétiques et les mécanismes mis en jeu lors des premiers instants de la synthèse. Les premières secondes de la polycondensation peu facilement accessibles en conditions classiques (*i.e.* en bécher) intéressent particulièrement les équipes de recherche de Rhodia qui espèrent ainsi avoir une connaissance précise des cinétiques et mécanismes qui conditionnent la morphologie des silices synthétisées. Une approche microfluidique de la synthèse de la silice permettrait ainsi d'avoir accès avec une grande résolution temporelle à ces premières centaines de millisecondes et de cribler de nombreuses conditions opératoires *in situ* dans des microréacteurs mono- ou diphasiques.

De plus, bien que l'on trouve des études sur l'agrégation et la gélification aux temps longs de silice synthétisée à partir de silicate aqueux [19, 67] ainsi que des ouvrages de référence [53, 21, 24], la littérature sur la synthèse de la silice à partir de silicate aqueux souvent oligomérique est de manière générale, moins importante que celle sur la synthèse selon la voie Stöber où le réactif de départ est un alkoxyde monomérique. Pourtant, l'étude de la polycondensation de silicate aqueux qui a un intérêt industriel certain, présente également un intérêt « académique ». En effet, pour toutes les problématiques d'applications en biologie ou médecine, l'utilisation de silicate aqueux pour la synthèse de matériaux biomimétiques ou biocompatibles offre des avantages par rapport aux précurseurs organiques. La voie organique avec le relargage d'alcool notamment n'est pas favorable aux organismes vivants [39]. Il est également à noter que l'impact sur l'environnement de la chimie du silicate aqueux est moindre que celui de la chimie selon la voie organique. Une meilleure compréhension des premiers instants de la polycondensation du silicate aqueux s'inscrit donc pleinement dans cette problématique.

1.4.1 Acquisition de données sur la polycondensation du silicate aux temps longs

La première étape dans cette thèse est d'acquérir des données sur la synthèse de la silice selon les conditions industrielles à partir du silicate de sodium Rhodia aux temps longs ($t > 1$ min), à l'échelle du laboratoire (quelques millilitres). En effet, pour étudier les premiers instants, il est primordial de commencer par comprendre les mécanismes aux temps plus longs et d'en déterminer les cinétiques. Cette compréhension des mécanismes nécessite des techniques d'analyse adaptées. Une étude robotique pour cribler un grand nombre de conditions expérimentales (concentrations des réactifs) a ainsi mis en évidence les zones de cinétiques très rapides, qu'il est pertinent d'étudier en microfluidique et les techniques d'analyse qui permettent l'étude de la polycondensation du silicate parmi la spectroscopie Raman, la mesure de turbidité, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

1.4.2 Développement d'outils miniaturisés pour l'accès aux temps courts

Le deuxième objectif sous-jacent de cette thèse est le développement d'outils nouveaux adaptés à des mesures en ligne *in situ* dans des dispositifs microfluidiques dédiés à l'étude de la silice. L'équivalence temps/position $x = vt$ et l'accès aux temps inférieurs à la seconde qu'offrent ces outils doivent permettre une étude cinétique des premiers instants de la polycondensation du silicate. De nombreuses techniques de microscopie de fluorescence et de spectroscopie sont choisies pour étudier des cinétiques de réaction chimique en microfluidique mais la plupart des caractérisations (en terme de structure) des objets colloïdaux synthétisés sont réalisées hors-ligne (microscopie électronique, absorption RX). Pour déterminer les structures et tailles des objets formés, il apparaît donc intéressant d'adapter des techniques de diffusion de rayonnements classiquement employées à l'échelle macroscopique à des dispositifs microfluidiques. Pourtant, les exemples de diffusion de rayonnements couplée à la microfluidique sont peu nombreux. La principale raison est que l'écoulement des fluides peut par exemple compliquer voire rendre impossible les mesures, comme c'est le cas pour la détermination de tailles par diffusion dynamique de la lumière.

L'idée de cette thèse est donc de développer des dispositifs miniaturisés adaptés à des mesures de diffusion de rayonnements en ligne et *in situ* pour étudier la polycondensation du silicate de sodium aqueux. Au cours de ce projet, deux outils microfluidiques en particulier ont été conçus pour mesurer les tailles et étudier la structure de colloïdes par diffusion des rayons X aux petits angles et diffusion dynamique de la lumière. Validés avec des systèmes modèles puis appliqués à la polycondensation du silicate, ces études ont soulevé des problématiques intéressantes.

Chapitre 2

Silice : étude macroscopique de la synthèse industrielle aux temps longs

Ce chapitre présente l'étude de la synthèse de la silice dans les conditions industrielles partant de silicate de sodium Rhodia et d'acide sulfurique. Le but de cette étude est d'acquérir une meilleure connaissance des structures des objets formés, des mécanismes en compétition (nucléation-croissance-agrégation) et des cinétiques mises en jeu lors de la synthèse. En effet, une meilleure compréhension de la polycondensation du silicate aux « temps longs » (*i.e.* pour des échelles de temps allant de quelques minutes à plusieurs heures) semble primordiale pour comprendre ce qui se passe aux temps courts ($t < 1-10$ s). Le deuxième objectif de cette étude aux temps longs est d'identifier les méthodes d'analyse les mieux adaptées à la caractérisation de la silice synthétisée. Nous avons ainsi envisagé les techniques de suivi de turbidité, spectroscopie Raman, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et diffusion dynamique de la lumière (DLS).

2.1 Un problème complexe : procédés et outils

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le silicate de sodium et l'acide sulfurique forment par polycondensation un polymère inorganique de silice. Les mécanismes de base sont la nucléation de particules primaires, leur croissance et leur agrégation. Ces mécanismes dépendent du pH de la solution et de sa salinité, comme cela est illustré sur la figure 1.2 extraite de la référence [53]. Dans certains cas, il peut se former un gel tridimensionnel macroscopique, c'est-à-dire que le polymère a percolé dans tout l'échantillon.

La figure 2.1 montre que selon les conditions de pH ou de concentration en silice, les cinétiques de formation de gel peuvent être quasi-instantanées ou de l'ordre de plusieurs jours. Ainsi pour une concentration en silice de 15%, le temps de gel est inférieur à 1 min pour un pH compris entre 5 et 10.5, alors que pour une concentration à 1%, le temps de gel minimal atteint pour un pH de 7.5 est de 50 min. Les cinétiques varient donc sur plusieurs ordres de grandeur. Il est à noter que cette figure ne renseigne pas sur les cinétiques plus

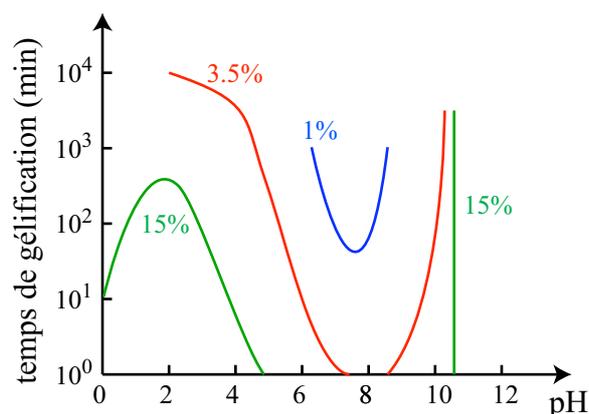


FIGURE 2.1 – Temps de gel en fonction du pH et de la concentration massique en silice (1, 3.5 et 15%) d’un mélange de silicate de sodium (rapport pondéral massique R_p $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.22$) et d’acide sulfurique H_2SO_4 à 25°C . Le temps de gel dépend du pH et de la concentration en silice. Le pH 7.5 correspond à un temps de gel minimal. Cette figure est adaptée de la référence [102].

rapides que la minute qui nous intéresse ici. Cette figure montre également que pour une concentration en silice de 15%, vers les pH proches de 10.5, la cinétique de gélification varie de moins de 1 min à des centaines d’heures. La cinétique est donc extrêmement sensible au pH. Son contrôle précis est donc crucial.

Dans un premier temps, des tests macroscopiques préliminaires ont permis d’appréhender un autre point crucial pour l’étude de la synthèse de la silice : le mélange des réactifs. En effet, lors d’une simple mise en contact de deux gouttes de silicate de sodium et d’acide concentrés (à 230 g/L et 80 g/L respectivement), un gel se forme quasi-instantanément à l’interface. Localement, le pH correspond (pour cette concentration en silice élevée) à un pH de cinétique très rapide autour de 7. Dans un flacon, si l’on verse du silicate et de l’acide à ces concentrations, peu importent leurs proportions, c’est-à-dire peu importe le pH global du flacon, localement l’interface a un pH de 7 et donc un gel se forme quasi-instantanément (cf. figure 2.2). Ensuite, si le pH est suffisamment basique, ces gels se redissolvent lors du mélange. Pour éviter ces hétérogénéités dans le milieu, il faut donc mélanger en totalité les réactifs en un temps plus rapide que le temps de formation du gel. Cette importance du « procédé » sera présente dans toutes nos synthèses.

L’objectif de l’étude de la silice aux temps longs est de déterminer les domaines de concentrations et de pH qu’il faut étudier pour, non seulement éviter d’obtenir des temps de gel trop rapides voire instantanés qui risquent de boucher de façon irréversible nos dispositifs microfluidiques, mais aussi pour ne pas avoir des temps de réaction trop longs ne justifiant pas l’utilisation de tels outils miniaturisés. Le nombre de conditions de synthèse à tester étant plutôt vaste, nous avons exploité la compétence du laboratoire en robotique afin de cribler les larges gammes de concentrations en réactifs par automatisation de la préparation des échantillons et de l’acquisition de données.

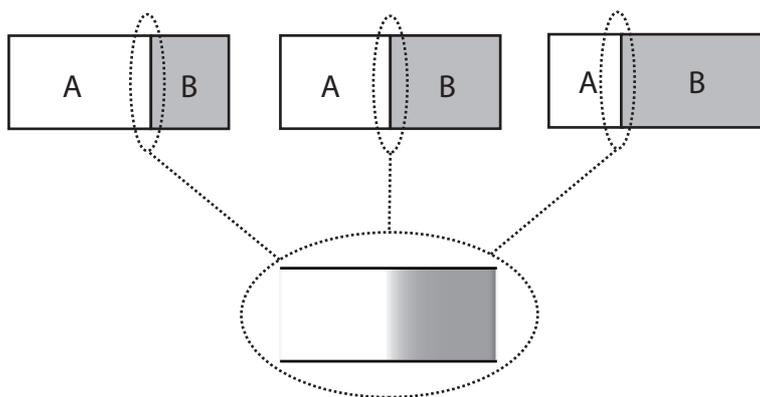


FIGURE 2.2 – Mise en contact de deux réactifs A et B. À l’interface, les trois cas sont identiques. Si le pH à cette interface est tel que la cinétique de réaction entre A et B est rapide, alors localement, la réaction sera rapide malgré un pH global correspondant à une cinétique plus lente dans le reste de l’échantillon.

2.2 Expériences macroscopiques haut-débit

Les réactifs utilisés sont de l’acide sulfurique H_2SO_4 de concentration 80 g/L et du silicate de sodium de concentration 235 g/L en SiO_2 et de rapport pondéral massique $R_p=3.5$. Cette grandeur correspond au rapport massique $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ et représente approximativement le nombre de groupements OH^- disponibles pour le nombre de liaisons SiO dans le silicate. Cela traduit la polydispersité du silicate. Plus R_p est petit, plus il y a d’ions OH^- dans le milieu par rapport aux liaisons SiO , et donc plus les espèces polymériques se dissolvent (la dissolution est catalysée par les ions OH^-). Un silicate de faible R_p est donc monomérique. Le silicate que nous utilisons est 10% monomérique, le reste de la solution étant composé d’oligomères.

Nous avons vu que le temps de gel varie en fonction du pH de la solution et de la concentration en silice (cf. figure 2.1). C’est pourquoi nous avons cherché dans un premier temps à définir une zone de travail, c’est-à-dire une zone de pH et de concentration en silice, où la cinétique de gélification est d’une part suffisamment rapide pour justifier une étude microfluidique et d’autre part suffisamment lente pour ne pas boucher nos dispositifs. Un diagramme que nous appellerons *diagramme de gélification*, représentant le temps de gel en fonction du pH et de la concentration en silice a ainsi été réalisé au moyen d’un outil robotique. Pour compléter ce diagramme, un suivi temporel automatisé de la turbidité des échantillons a ensuite été développé.

2.2.1 Diagramme de gélification

Ce diagramme est effectué par automatisation des opérations suivantes : préparation des échantillons par injection des réactifs dilués, agitation magnétique des échantillons et prise de photos à intervalles de temps choisis. Les photos sont ensuite analysées de façon

non automatisée pour déterminer si un gel est formé ou non.

2.2.1.1 Robot

Le robot utilisé est appelé le robot Tecan. Il fait partie de la plateforme robotique du laboratoire qui comprend trois robots et est spécialement dédié à la formulation et la distribution de liquides. La figure 2.3 représente ce robot et les différents outils qui l'équipent : des pipettes d'injection, une balance pour vérifier la distribution des solutions, une station de lavage, des supports de béchers et flacons (appelés *vials*), un bras articulé muni d'une griffe pour déplacer les flacons et un agitateur magnétique. Le pilotage est effectué par ordinateur grâce au logiciel Gemini qui permet de contrôler les actions du robot en effectuant un script de commandes saisies au préalable par l'utilisateur.

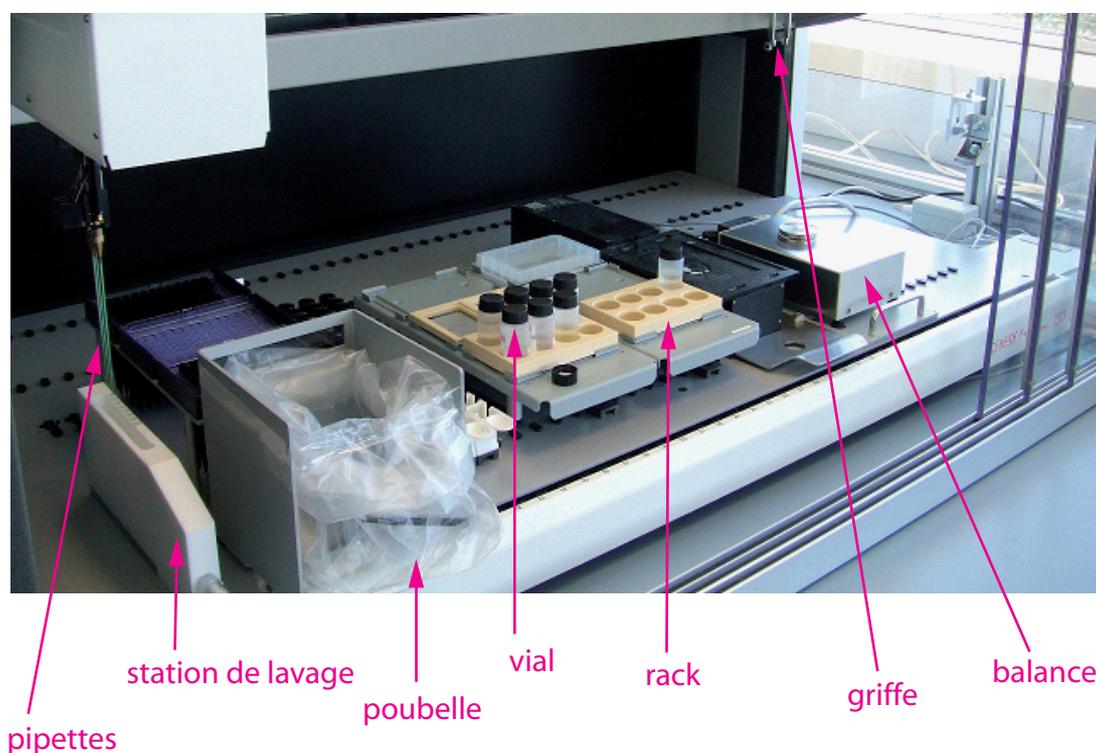


FIGURE 2.3 – Photographie du robot Tecan. On reconnaît les différents éléments nécessaires à la préparation des échantillons.

Les premières actions du robot sont l'injection du silicate, de l'eau puis de l'acide dans les flacons. Toutefois, avant d'effectuer ces expériences, est-il nécessaire de vérifier plusieurs points. Le premier consiste à s'assurer que les solutions de réactifs ne sont pas volatiles. En effet, si elles le sont, il faut fermer les récipients dans lesquels les pipettes d'injection viennent puiser les volumes de réactifs et de telles dispositions alourdissent le procédé. Le deuxième point est l'étalonnage en volume du système de distribution des solutions et le

troisième est l'évaluation des erreurs sur la concentration dues au système de distribution du robot.

Comme l'eau et l'acide ont déjà été utilisés lors de différentes études au robot, leurs volatilités sont connues pour la durée de nos expériences : elles sont négligeables. En revanche, il reste à déterminer la volatilité du silicate de sodium. Pour cela, un suivi au cours du temps d'une masse précise de silicate est réalisé. Connaissant la densité du silicate aux différentes concentrations, on peut ainsi calculer le volume de l'échantillon, le suivre en fonction du temps et en déduire sa volatilité. Ces mesures permettent d'estimer l'évaporation à $0.1 \mu\text{L}/\text{min}$ pour un vial contenant une quantité initiale de 7 mL de silicate. Comme le temps d'injection maximal, c'est-à-dire le temps compris entre le début de l'injection et le moment où le dernier flacon est rempli, est de 10 min pour nos expériences, la diminution maximale de volume du silicate est donc de $1 \mu\text{L}$ dans le vial soit 0.02%. Il faut comparer cette valeur avec l'erreur de distribution du robot calculée par la suite.

La deuxième étape est l'étalonnage du système de distribution pour que le volume effectivement distribué par la pipette soit celui réellement demandé. En effet, selon les viscosités des solutions et les paramètres de pipetage et de distribution, il peut y avoir une erreur sur le volume. Aussi avant d'injecter les réactifs dans les vials faut-il maîtriser leur aspiration et leur distribution. Les liquides sont regroupés en classes dans le logiciel Gemini, chaque classe correspondant à une gamme de viscosité. À chacune d'elle est associée une vitesse d'aspiration si bien que les liquides très visqueux sont aspirés à une vitesse plus faible que des liquides non visqueux. Le silicate étant trois fois plus visqueux que l'eau à une concentration de 235 g/L en silice, sa vitesse d'aspiration est plus lente. De plus, il faut étalonner les étapes d'aspiration-distribution de chaque liquide. Pour cela, grâce à la balance intégrée au robot les quantités distribuées par les pipettes sont pesées et les volumes correspondants sont calculés connaissant la densité des liquides. La précision de la balance est de 0.6 mg. L'ordre de grandeur des masses pesées étant 400 mg, elles sont considérées comme exactes. Les volumes réellement distribués sont ensuite tracés en fonction des volumes demandés et après ajustement, une droite d'étalonnage est obtenue. Elle permet de connaître la relation entre le volume souhaité et le volume à programmer. Il suffit ensuite d'adapter la programmation des actions d'aspiration-distribution. Les étalonnages ont été réalisés pour les solutions d'eau, d'acide sulfurique à 80 g/L et de silicate de sodium à 235 g/L.

Toutefois, malgré un bon étalonnage, des erreurs de répétabilité persistent. Pour les quantifier, une série de cinquante expériences d'aspiration-distribution avec suivi par pesée est réalisée. Une mesure des écarts ΔV entre les volumes réels demandés V puis le calcul de l'erreur relative $\epsilon = \Delta V/V$ sont effectués. Les erreurs relatives moyennes sur le volume sont de $\epsilon_{eau}=0.4\%$ pour l'eau, $\epsilon_{ac}=0.6\%$ pour l'acide et $\epsilon_{sil}=1.7\%$ pour le silicate de sodium. Nous avons vu que la volatilité du silicate est de 0.02% pour 10 min dans un vial de 7 mL. Elle est donc négligeable devant l'erreur du robot. Il est important de connaître l'erreur relative moyenne sur le volume pour chaque réactif afin d'estimer les erreurs de concentration. En effet, si l'on souhaite obtenir un volume V de silicate de concentration C à partir d'une concentration initiale C_{sil} , en notant V_{sil} le volume de solution mère de

silicate à prélever il vient :

$$C = C_{sil} \frac{V_{sil}}{V} = C_{sil} \frac{V_{sil}}{V_{eau} + V_{sil}}, \quad (2.1)$$

avec V_{eau} le volume d'eau à ajouter au volume de silicate de solution mère. Pour obtenir l'erreur sur la concentration C , on calcule la différentielle de cette formule par rapport à chaque variable :

$$\Delta C = C_{sil} \frac{(\Delta V_{sil} V_{eau} + \Delta V_{eau} V_{sil})}{(V_{sil} + V_{eau})^2}, \quad (2.2)$$

soit en fonction des erreurs sur les volumes ϵ_{sil} et ϵ_{eau} :

$$\frac{\Delta C}{C} = (\epsilon_{sil} + \epsilon_{eau}) \left(1 - \frac{C}{C_{sil}}\right). \quad (2.3)$$

Pour déterminer l'erreur absolue maximale sur le silicate, on trace ΔC en fonction de C , selon l'équation (2.3). La valeur maximale absolue obtenue est $\Delta C = 1.2$ g/L. Le gradient de concentration en silicate est donc choisi avec un pas supérieur à l'erreur maximale absolue, c'est pourquoi un pas minimal de 2 g/L est fixé. Pour l'acide sulfurique, cette erreur sur la concentration étant de 0.2 g/L, un pas de 1 g/L est choisi.

Ayant une connaissance précise de ces erreurs de distribution et des droites d'étalonnage, la faisabilité des expériences est vérifiée.

2.2.1.2 Expériences

Les expériences consistent à introduire de l'acide sulfurique et du silicate de sodium selon des gradients de concentration dans des vials, à les mélanger par agitation magnétique pendant un temps t donné et à observer si, au bout de ce temps choisi, un gel a été formé. La figure 2.4 permet de voir comment la présence d'un gel est déterminée. Lorsque l'échantillon est sous forme de gel, le barreau aimanté est emprisonné, et le gel est légèrement cassé par ce barreau. Lorsque le milieu est liquide, le barreau aimanté est à l'horizontale au fond du vial.

Les expériences se déroulent en plusieurs étapes :

- Le robot réalise des dilutions d'acide sulfurique en programmant des étapes d'aspiration-distribution d'eau distillée puis d'acide à 80 g/L dans des vials.
- Puis, dans les flacons d'étude, la dilution du silicate de sodium est exécutée en ajoutant de l'eau distillée dans le volume calculé de silicate à 235 g/L pour atteindre un volume de 500 μ L à la concentration en silicate voulue.
- 500 μ L d'acide à la concentration choisie sont ajoutés dans chacun des vials. Le robot réalise ainsi un gradient de concentration en ajoutant de manière isovolumique un acide de concentration fixée à différents vials de silicates de concentrations différentes.
- Les vials sont agités pendant 3 min par agitation magnétique.
- Les flacons sont déplacés un par un par le robot avec son bras articulé devant un appareil photo lorsque les 3 min sont écoulées. Celui-ci est réglé au préalable et est

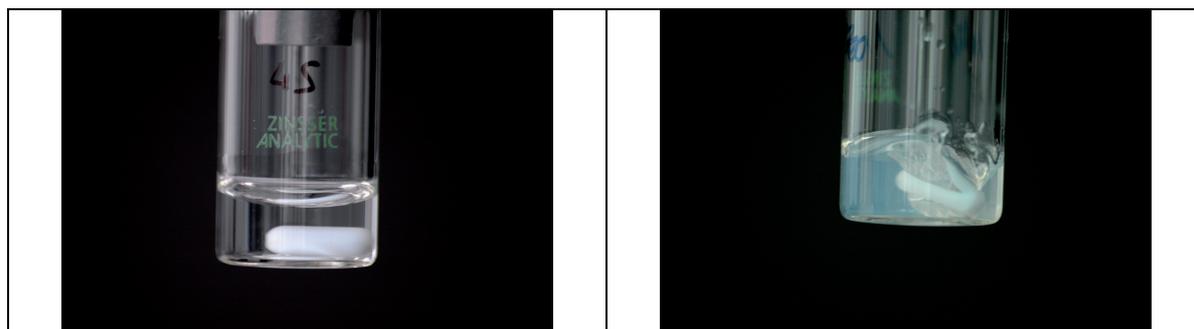


FIGURE 2.4 – Détermination visuelle de la présence d'un gel dans le flacon. Celui de gauche contient un liquide et celui de droite contient un gel.

piloté par ordinateur. Il faut veiller à disposer les vials de manière à permettre au bras de les saisir avec ses pinces. Le pH est ensuite mesuré manuellement pour chaque vial avec du papier pH. Malgré une éventuelle formation de gel, la mesure du pH est possible car il reste toujours du liquide entourant le réseau tridimensionnel de gel.

- Les photos sont analysées visuellement et les limites de gélification sont déterminées. Une délimitation grossière est tout d'abord obtenue puis un affinage autour de ces limites est réalisé en effectuant d'autres expériences avec un pas de concentration plus fin.

Les étapes automatisées sont la préparation des échantillons, l'agitation et la prise de photographies. Les paramètres fixés sont les suivants : des volumes de silicate et d'acide égaux ($500 \mu\text{L}$), une vitesse d'agitation constante et une limite maximale de temps de gel de 3 min correspondant à une cinétique « rapide » susceptible d'être étudiée en microfluidique. Le diagramme de gélification représente l'état du mélange en fonction des concentrations initiales d'acide (abscisse) et de silicate (ordonnée).

L'utilisation du robot permet d'effectuer un grand nombre d'expériences avec précision. Leur programmation conduit notamment à un gain de temps au niveau des calculs pour les dilutions et des prélèvements. L'utilisateur est sollicité au début de la manipulation pour mettre en place le dispositif et entrer les paramètres de l'expérience dans le logiciel Gemini. Le robot effectue les actions, l'utilisateur analyse ensuite les données grâce au logiciel Matlab.

2.2.1.3 Le diagramme de gélification

L'approche robotique permet de jouer sur des paramètres tels que l'agitation ou l'ordre d'introduction des réactifs et facilite considérablement l'étude de l'influence du procédé sur les cinétiques et les objets formés. Nous avons dans notre cas, testé deux modes d'introduction des réactifs : silicate dans acide et acide dans silicate.

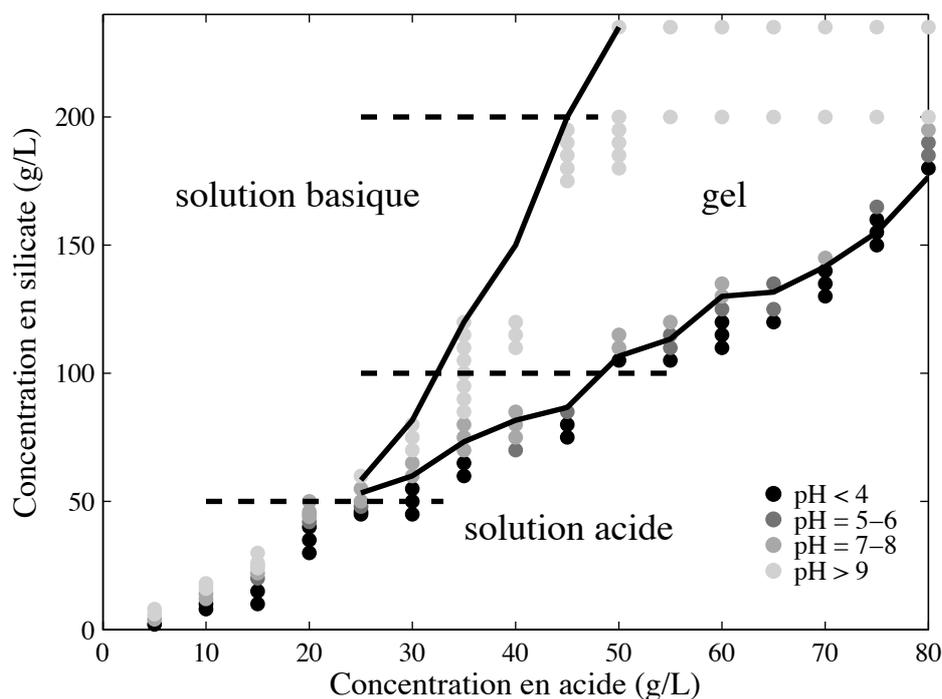


FIGURE 2.5 – Diagramme de gélification obtenu après les expériences automatisées au robot Tecan. Les droites en pointillés représentent les zones étudiées par suivi temporel automatisé de turbidité présenté dans le suite. La zone de gel correspond aux conditions initiales de concentrations en silicate de sodium et en acide sulfurique pour lesquelles un gel est observé au bout de 3 min.

Les deux modes d'introduction conduisent au même diagramme représenté sur la figure 2.5. La zone de gel est délimitée par les courbes noires, au centre. À droite de cette zone de gel, pour des concentrations de silicate initiales supérieures à 50 g/L, dans la zone acide, les vials présentent des hétérogénéités comme illustré sur la figure 2.6. Elles se manifestent sous forme d'« aiguilles » de gel dans l'échantillon. Elles sont présentes lorsque localement, le milieu est passé par des cinétiques de gélification plus rapides que le temps de mélange. Le pH étant globalement acide dans le reste du vial, ailleurs, la cinétique de formation de gel est lente : le reste de l'échantillon ne forme pas de gel. À gauche de la zone de gel, pour des concentrations en silicate initiales supérieures à 50 g/L, les échantillons ne présentent pas ce genre d'hétérogénéités. En bas à gauche de la figure, pour des concentrations initiales inférieures à 50 g/L en silicate et 25 g/L en acide, il ne se forme pas de gel en 3 min dans le vial et les cinétiques ne sont pas hétérogènes quel que soit le pH. Cette zone apparaît donc comme une zone intéressante pour l'étude microfluidique de la synthèse de la silice car il y a moins de chances de bloquer les écoulements à cause de la formation d'un gel dû à une cinétique locale très rapide.

Ce diagramme montre que plus la concentration en silice est grande, plus la zone de gélification est large. Par exemple, pour un silicate de concentration initiale en silice 100 g/L,

un gel est observé en 3 min pour des concentrations initiales en acide comprises entre 35 et 48 g/L, alors que pour un silicate à 150 g/L, la gamme d'acide est plus large et varie de 42 à 70 g/L. Cela est en accord qualitatif avec la figure 2.1, où pour des concentrations en silice de 15% (ce qui correspond à la « ligne » à 300 g/L sur notre diagramme), la zone de cinétique de gélification plus rapide que la minute couvre presque quatre unités de pH, alors qu'à 3.5% (ce qui correspond à la « ligne » à 70 g/L), elle en couvre une. Le diagramme de gélification obtenu présente la même tendance.

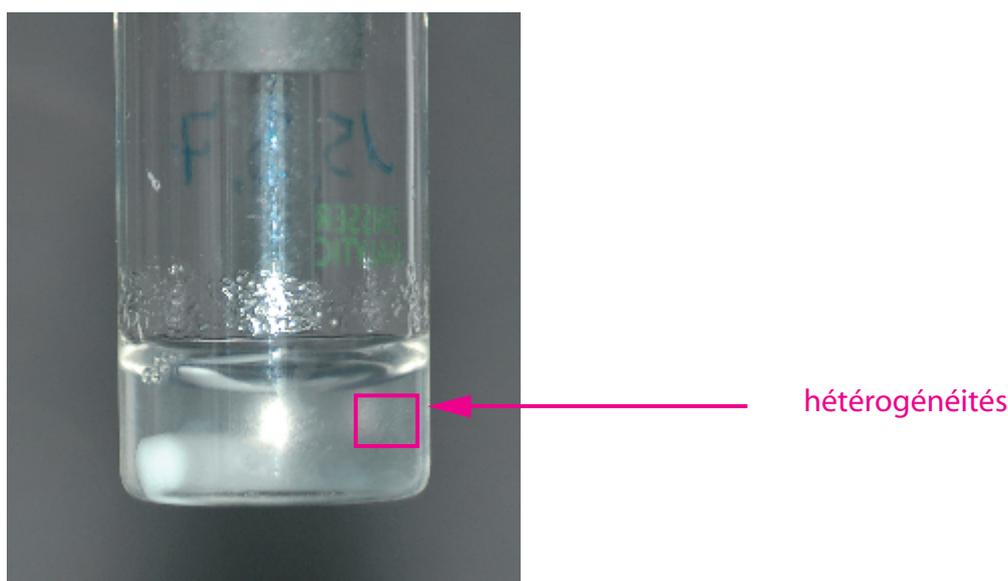


FIGURE 2.6 – Photographie d'un vial pour lequel on observe des hétérogénéités dans le milieu. La solution n'est pas homogène, des « aiguilles » de gel sont visibles.

Le temps nécessaire pour obtenir ce diagramme de gélification est de deux jours avec le robot alors qu'il faudrait deux semaines pour le réaliser manuellement. Il a nécessité la préparation de 100 vials pour les délimitations grossières de la zone de gel, 200 pour l'affinage de cette zone soit 300 dilutions au total. Grâce à un tel gain de temps, deux modes d'introduction ont pu être testés ainsi que des expériences de reproductibilité. Au final, les dilutions réalisées par le robot Tecan s'élèvent à plusieurs milliers.

Le diagramme de gélification est une « photographie » à un instant donné (le temps de gel fixé pour les expériences). Il serait intéressant d'introduire une dimension temporelle supplémentaire à ce diagramme pour suivre de manière automatisée la gélification d'un point particulier. Cette acquisition de données permettrait ainsi de sonder plus précisément la zone de gel du côté basique. Nous rappelons que la zone acide présente des hétérogénéités de cinétique qui nous empêchent de l'étudier.

2.2.2 Suivi automatisé de la gélification de la silice

Deux systèmes de suivis temporels automatisés de gélification ont été étudiés. Le premier repose sur une prise de photographies successives et le deuxième sur des mesures de turbidité.

2.2.2.1 Suivi temporel par prise de photos

Le système de prise de photos est adapté au robot Tecan et ne nécessite pas de matériel supplémentaire à celui utilisé pour la réalisation du diagramme 2.5. Les mêmes expériences que précédemment sont répétées en maintenant, cette fois-ci, l'agitation pendant toute la durée de la manipulation et en prenant des photos de chaque vial à tour de rôle toutes les 100 s pendant 1 h puis toutes les 10 min pendant 2 h. L'agitation permet non seulement de garantir le mélange des réactifs, mais aussi d'identifier le temps de gel. En effet, la figure 2.7

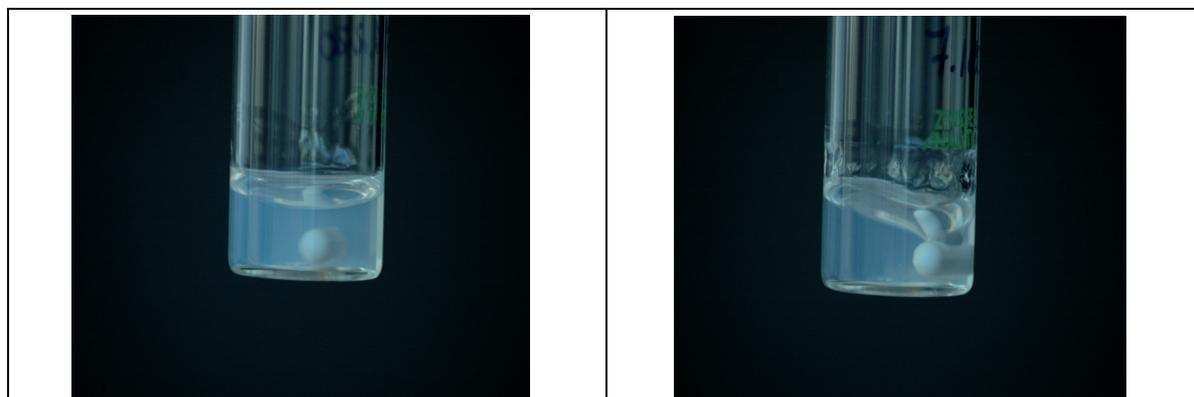


FIGURE 2.7 – Détermination du temps de gel par observation de deux photographies successives. À gauche on observe un liquide, à droite c'est un gel. L'analyse peut être parfois délicate car il faut discriminer un liquide diffusant et un gel.

montre que la formation du gel est déterminée lorsque celui-ci est cassé ou lorsque le barreau aimanté est incliné dans le vial, c'est-à-dire lorsqu'il est figé dans le gel.

La figure 2.8 représente le diagramme temporel de suivi de temps de gel obtenu après analyse des nombreuses photographies. La zone de gélification rapide (< 3 min) déterminée lors des expériences précédentes est représentée sur la figure (a) pour $t = 3$ min et par la zone sombre sur la figure (b). Autour de cette zone de gélification rapide, les pentes sont très abruptes. Ainsi pour des faibles variations de concentration, des grandes variations de temps de gel t_{gel} sont possibles. Par exemple, pour une concentration initiale en silicate de 140 g/L et pour un acide à 30 g/L un temps de gel autour de 3-4 min est obtenu alors qu'avec un acide à 35 g/L, le temps de gel est de 120 min environ.

Un tel diagramme nécessite plusieurs jours de manipulation et d'analyse. La monopolisation du robot Tecan pendant les mesures est de plus assez longue, surtout si l'on étudie

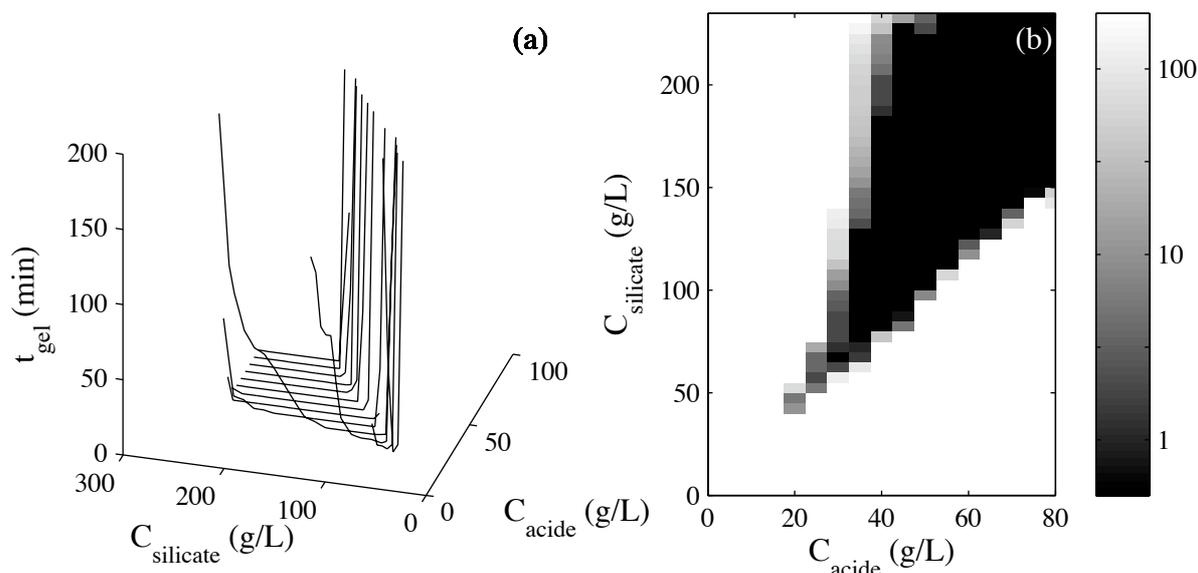


FIGURE 2.8 – Diagramme de gélification temporel obtenu avec le robot en déterminant les temps de gel par prise de photographies successives. On retrouve sur la figure (a) le diagramme de gélification de la figure 2.5 pour $t = 3$ min. La figure (b) est une représentation en deux dimensions de ce même diagramme. La zone de temps de gel rapide est représentée ici par la zone sombre. Pour de faibles variations de concentrations de l'ordre de quelques g/L, on passe de la zone des cinétiques rapides à la zone lente : ce passage est très abrupt. L'échelle de gris correspond au temps de gel exprimé en minutes et est logarithmique.

une cinétique sur plusieurs dizaines d'heures. C'est pourquoi il vaut mieux envisager un autre moyen pour suivre la gélification de manière automatisée, tout en conservant l'étape de préparation des échantillons déjà développée sur le robot Tecan. Comme pendant la synthèse de la silice, l'échantillon apparaît de plus en plus turbide car de plus en plus d'objets de tailles colloïdales sont formés et diffusent ainsi de plus en plus la lumière visible, l'idée est de suivre la turbidité de l'échantillon dans le temps. Un suivi automatisé de cette turbidité sur un autre robot moins sollicité que le Tecan est réalisé.

2.2.2.2 Suivi temporel par turbidité

Le système automatisé de mesure de turbidité est piloté par ordinateur grâce au logiciel de développement d'applications d'instrumentation LabVIEW. Ce logiciel permet la communication entre l'ordinateur et les divers instruments physiques au moyen de cartes spécifiques et permet de construire une interface utilisateur conviviale.

Les outils nécessaires pour la mise en place du système sont un laser, un carrousel (véritable manège qui permet de déplacer de manière automatisée et cyclique les échantillons et de les amener devant la source lumineuse) ainsi qu'une photodiode qui indique l'intensité

ayant traversé l'échantillon. Le carrousel et la photodiode sont reliés à l'ordinateur grâce à une carte d'acquisition analogique-numérique et sont pilotés par celui-ci. De la même manière, les mesures de turbidité sont récupérées par le programme LabVIEW via la carte d'acquisition. Le laser n'est en revanche pas piloté par ordinateur, il émet continuellement pendant l'expérience.

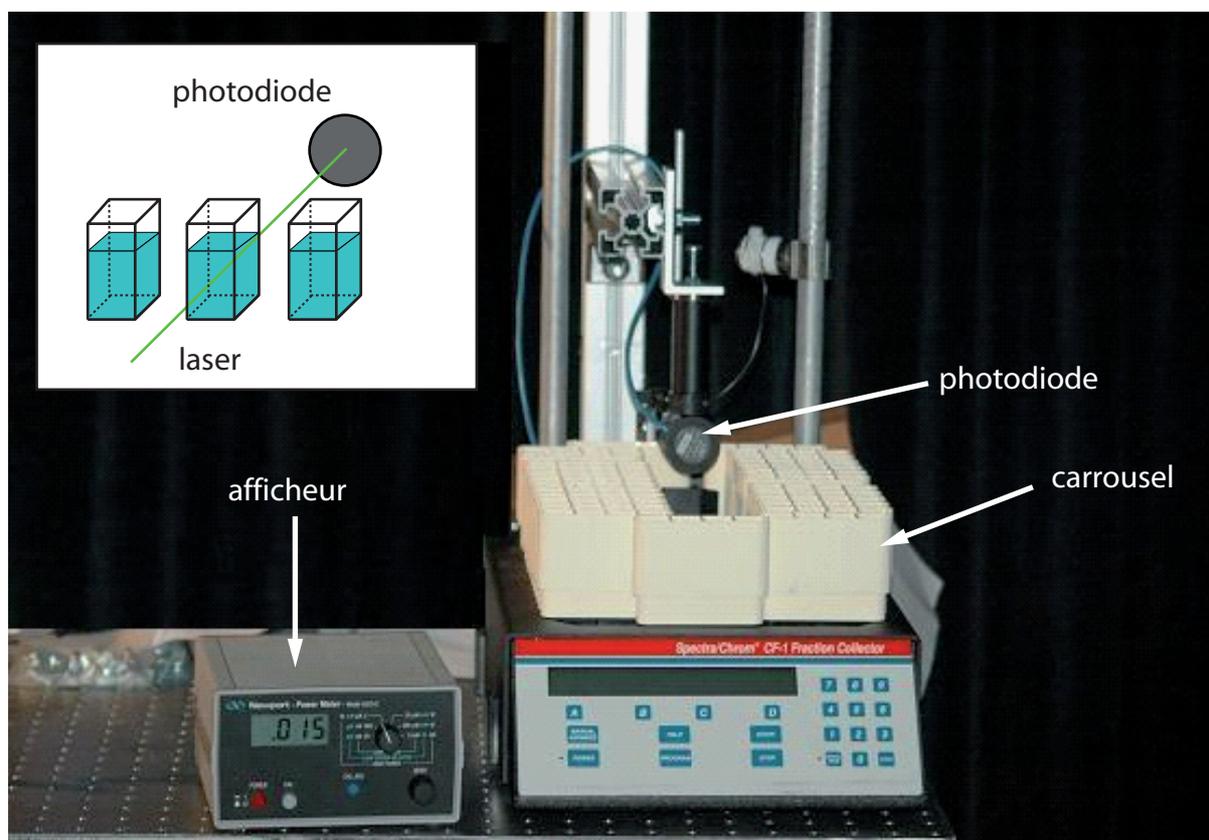


FIGURE 2.9 – Éléments nécessaires pour le suivi temporel de turbidité. Lors de l'expérience, l'échantillon est amené par le carrousel devant le laser. La photodiode est placée après l'échantillon dans la direction incidente du laser.

L'expérience consiste à positionner l'échantillon devant le laser grâce au carrousel et à mesurer dans l'axe du faisceau incident avec la photodiode l'intensité qui a traversé l'échantillon. Le logiciel LabVIEW permet de classer les données par échantillon et elles sont analysées avec le logiciel Matlab. Les échantillons sont préparés par le robot Tecan dans 24 cuvettes parallélépipédiques adaptées à des mesures optiques et au carrousel. Comme nous avons vu que de grandes variations de temps de gel peuvent être observées pour des faibles variations de concentration, un pas de dilution d'acide faible de 1 g/L a été choisi. Les cuvettes ainsi remplies par le robot Tecan sont placées dans le carrousel par l'utilisateur et le programme est lancé. La durée totale de remplissage des cuvettes par le robot Tecan et leur installation sur le carrousel est de 12 min. La première mesure de turbidité a ainsi lieu

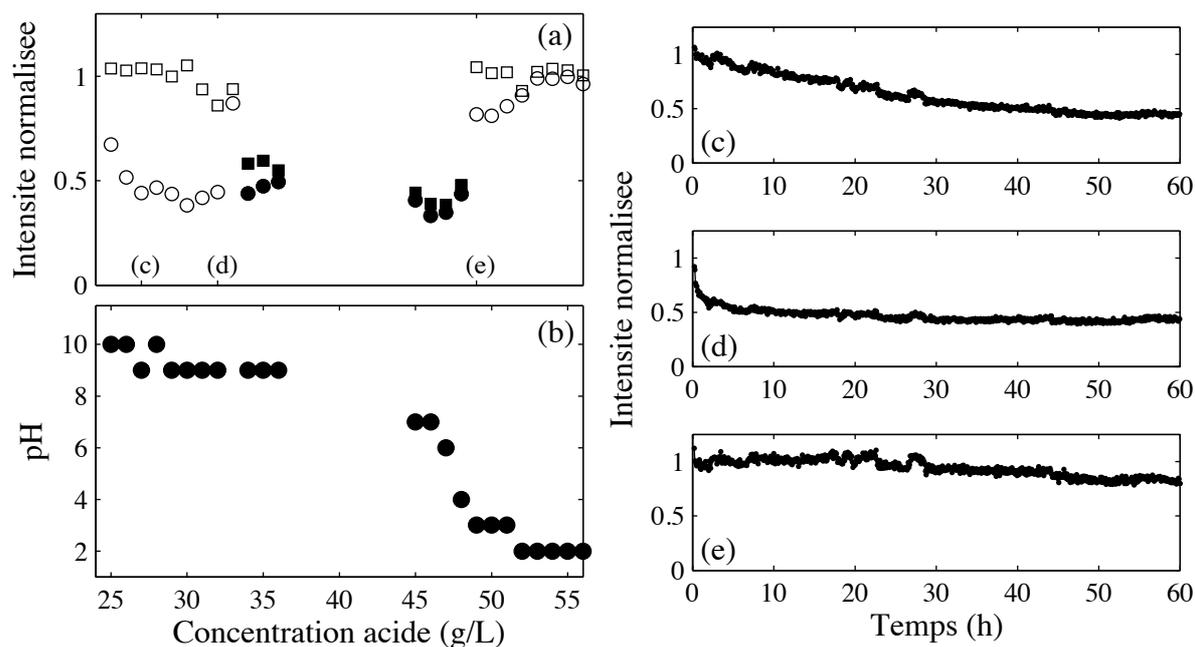


FIGURE 2.10 – Étude de la « ligne » de concentration en silicate à 100 g/L. Les courbes sur la figure (a) représentent les intensités transmises initiales c'est-à-dire à $t = 12$ min (\square) et finales à $t = 60$ h (\circ). Les symboles pleins (\blacksquare et \bullet) correspondent à des gels déjà formés avant la première mesure de turbidité. La zone au centre de la courbe (sans symbole) est une zone de cinétiques hétérogènes où les mesures sont impossibles. Une dissymétrie de la courbe autour de la zone de gel est à remarquer : la remontée vers des cinétiques plus lentes est plus abrupte à pH acide. La courbe (b) représente le pH en fonction de la quantité d'acide ajouté. Les cinétiques rapides correspondent à des pH entre 6 et 8. Les courbes (c), (d) et (e) montrent les suivis dans le temps des points correspondant aux concentrations initiales en acide de 27, 32 et 49 g/L. Pour le point (c), la turbidité augmente lentement. Pour le (d), la première valeur mesurée est inférieure à 1 signifiant que des objets sont déjà formés au bout de 12 min et continuent de se former avec une cinétique plus lente ensuite. Pour le point (e), la turbidité évolue plus lentement que pour les points précédents et reste proche de 1, les échantillons sont quasiment transparents.

12 min après l'introduction des réactifs. Des cuves de référence sont pré-installées sur le carrousel : une vide, une remplie de silicate, une remplie d'acide et une contenant un gel très turbide. Ces références permettent ainsi lors de l'analyse, de normaliser l'intensité par le silicate entre les valeurs 1 (correspondant au silicate) et 0 (correspondant au gel turbide). Le programme enregistre une mesure de turbidité toutes les 10 s. Comme il y a 28 cuves (24 cuves + 4 cuves références), pour un échantillon donné, une mesure de turbidité est enregistrée toutes les 280 s soit 4 min 40 s. Le nombre de cuves et le pas de dilution sont choisis librement par l'utilisateur.

La figure 2.5 représente les conditions de concentration testées lors des expériences : les « lignes » de concentrations initiales en silicate de 50, 100 et 200 g/L. Le protocole de

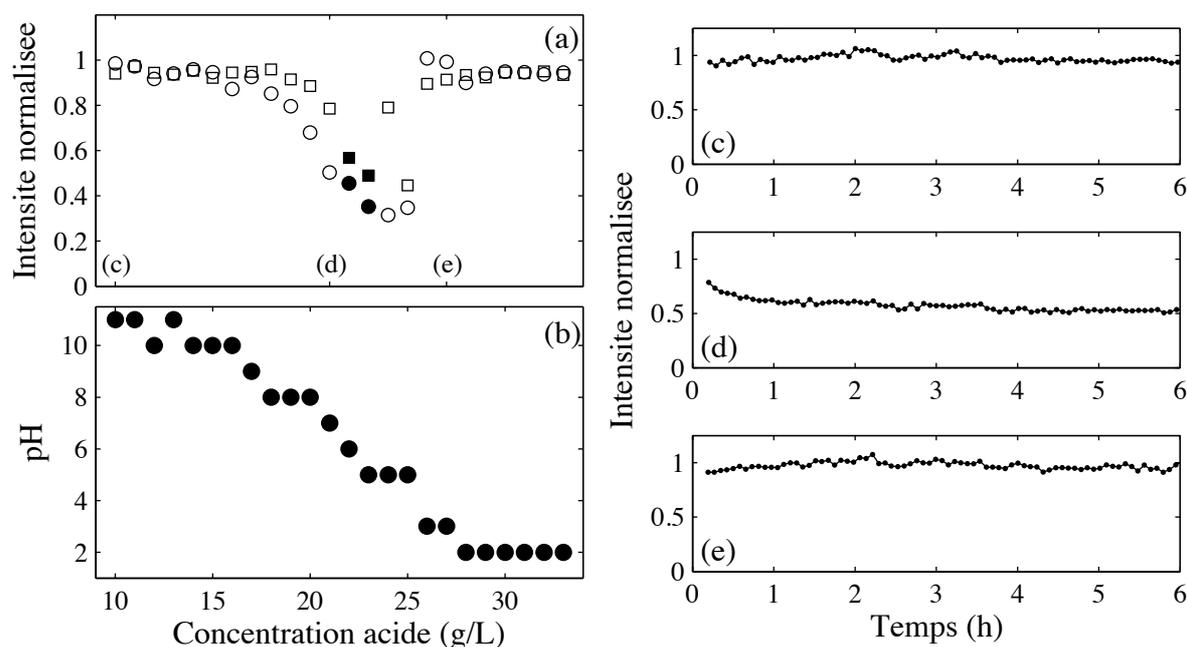


FIGURE 2.11 – Étude de la « ligne » de concentration en silicate à 50 g/L. Les courbes sur la figure (a) représentent les intensités initiales c'est-à-dire à $t = 12$ min (\square) et finales à $t = 6$ h (\circ). Les symboles pleins (\blacksquare et \bullet) correspondent à des gels déjà formés avant la première mesure de turbidité. Une dissymétrie de la courbe autour de la zone de gel est à remarquer : la remontée vers des cinétiques plus lentes est plus abrupte à pH acide. La courbe (b) représente la courbe du pH en fonction de la quantité d'acide ajouté. Les cinétiques rapides correspondent à des pH entre 6 et 8. Les courbes (c), (d) et (e) montrent les suivis dans le temps des points correspondant aux concentrations initiales en acide de 10, 21 et 27 g/L. Pour le point (c), la turbidité ne varie quasiment pas : les cinétiques de formation d'objet sont lentes. Pour le (d), la première valeur mesurée est inférieure à 1 signifiant que des objets sont déjà formés au bout de 12 min et continuent de se former avec une cinétique plus lente ensuite. Pour le point (e), la turbidité n'évolue pas pendant l'expérience et reste proche de 1, les échantillons sont quasiment transparents.

préparation des échantillons par le robot Tecan est le même que dans la section précédente, les mélanges sont isovolumiques. La turbidité est alors suivie dans le temps par le dispositif automatisé de mesure de turbidité. Les données finales sont l'évolution temporelle de l'intensité transmise par l'échantillon normalisée à l'aide des références. Ce suivi temporel peut durer aussi longtemps qu'on le souhaite. Nous avons par exemple étudié des cinétiques pendant plus de 50 h.

Les figures 2.10 et 2.11 représentent respectivement les études des « lignes » à 100 g/L et 50 g/L pendant 60 et 6 h. Sur les deux figures, une première courbe montre l'évolution de la turbidité des échantillons (normalisée entre 0 et 1 grâce aux cuves de référence) entre le début et la fin de l'expérience. Elle représente précisément les intensités initiales ($t = 12$ min) et finales ($t = 60$ h et $t = 6$ h) mesurées en fonction de la concentration d'acide

initiale. Cette première courbe met en évidence les points pour lesquels les cinétiques sont inférieures à 12 min. Ces figures 2.10 et 2.11 montrent ensuite, trois exemples de suivi temporel de l'intensité normalisée pour trois conditions de concentrations initiales d'acide différentes 27, 32 et 49 g/L pour la « ligne » à 100 g/L et 10, 21 et 27 g/L pour celle à 50 g/L. Enfin, une dernière courbe représente le pH correspondant à chaque échantillon en fonction de la concentration initiale d'acide utilisée pour sa préparation par le robot Tecan. Il manque en revanche des valeurs sur cette courbe pour la figure 2.10 car lorsque les cinétiques sont hétérogènes dans l'échantillon, aucune mesure de pH n'est possible.

Ces deux figures mettent en évidence plusieurs résultats. Les courbes montrent que les cinétiques de formation d'objets ne sont pas linéaires dans le temps et dépendent de la concentration en acide, donc du pH. Elles sont d'autant plus rapides que le pH est proche de 7 comme le montre la présence d'échantillons déjà sous forme de gel à la première mesure pour $t = 12$ min. Les cinétiques peuvent également varier de quelques minutes à quelques heures et cette transition est plus abrupte autour de la zone de gel du côté acide. Ces résultats sont en accord avec la figure 2.1 qui montre également que le pH pour lequel le temps de gel est minimal est 7.5 et que les pentes augmentent drastiquement pour des pH proches de 2. Sur la courbe de pH mesurée pour une concentration initiale en silicate de 50 g/L il a été possible de mesurer le pH pour toutes les concentrations. En effet, nous avons vu qu'il n'y a pas d'hétérogénéité dans l'échantillon ce qui est bien en accord avec la zone sous la « pointe » de la zone de gel du diagramme 2.5 sans hétérogénéité.

De plus, trois comportements différents sont observés.

- La courbe (c) sur la figure 2.10 montre que l'intensité normalisée décroît avec le temps à partir de la valeur initiale 1. Cela signifie qu'à $t = 12$ min, les échantillons sont transparents puis qu'ils deviennent de plus en plus turbides avec le temps, il s'agit d'un mécanisme de croissance lent et le pH étudié est ici basique.
- Les courbes (d) sur les figures 2.10 et 2.11 ont la même allure. Dès le premier point de mesure l'intensité est inférieure à 1, ainsi pendant les 12 min nécessaires pour effectuer la première mesure des objets se sont déjà formés. Puis, ils croissent au cours du temps. Il y a probablement une « nucléation » d'objets de tailles finies suivie de leur croissance lente. Le pH est également basique pour ces conditions.
- Le dernier comportement est illustré par les courbes (e) de la figure 2.10, (c) et (e) de la figure 2.11 qui montrent que les solutions ont une intensité proche de 1 pendant toute la durée de l'expérience ce qui signifie qu'elles restent quasiment transparentes au cours du temps. Les cinétiques de formation d'objets diffusant la lumière sont donc plus lentes que 60 h pour ces conditions (à pH < 4 et pH 10).

Les figures 2.10 et 2.11 montrent de façon systématique que les échantillons sont transparents à pH < 4. Or pour ces conditions, il est malgré tout possible d'observer des gels aux temps longs légèrement plus fragiles que ceux formés à pH basique. On voit ici les limitations de la mesure seule de turbidité qui ne permet pas de détecter ces gels à pH acide. La figure 2.12 met en évidence que selon le pH, deux types de gels peuvent se former. À pH basique, les gels diffusent plus qu'à pH acide où ils sont quasiment transparents. Comme l'intensité diffusée varie comme le volume des objets à la puissance 2 (soit comme le rayon à la puissance 6 dans le cas d'objets denses), les objets agrégés ont une plus grande taille à

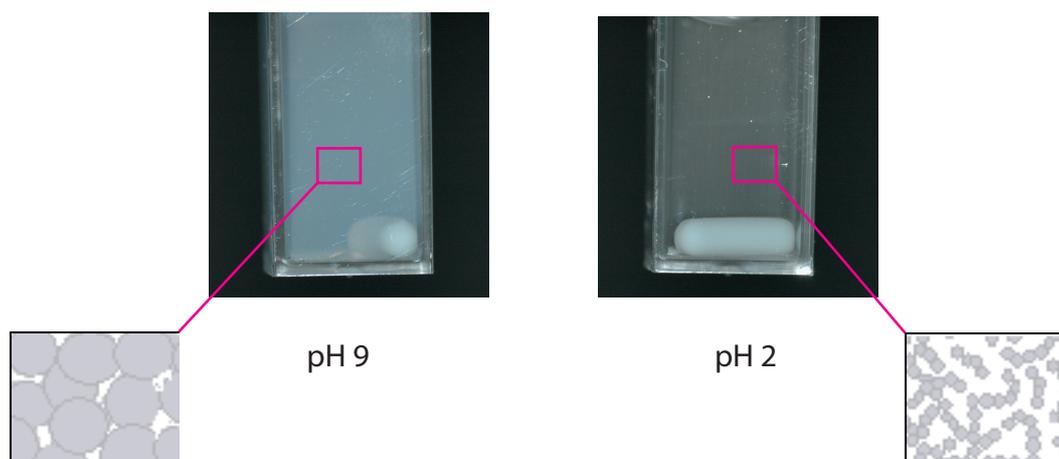


FIGURE 2.12 – Ces deux photographies montrent que pour un pH basique, le gel obtenu diffuse davantage qu’un gel obtenu à pH acide. En conditions basiques, des objets colloïdaux sont formés et s’agrègent : le gel diffuse la lumière. À pH acide, les objets formés sont plus petits lorsqu’ils s’agrègent. Le gel formé est plus ouvert, moins dense et diffuse moins la lumière. Ces observations sont en accord avec la figure 1.2.

pH basique qu’à pH acide. Le gel formé en conditions acides a sûrement une structure plus ouverte et est constitué d’objets plus petits, ce qui est en accord avec la figure 1.2 extraite de la référence [53].

La figure 2.13 représente le suivi temporel de la turbidité pendant 40 h pour différentes concentrations d’acide utilisées pour un mélange isovolumique avec du silicate de concentration initiale en silice de 200 g/L. Ce diagramme permet de visualiser les temps pour lesquels les échantillons sont opaques (zones noires) et les zones où ils restent transparents (zone claires). Les trois courbes à droite de cette figure représentent trois cinétiques. La première montre que pendant 9 h, l’intensité reste proche de 1. Ainsi l’échantillon reste transparent pendant 9 h puis des objets colloïdaux se forment ensuite. La deuxième courbe montre que cette croissance débute dès la première mesure à $t = 12$ min et la troisième met en évidence que la cinétique de formation d’objets est plus rapide que $t = 12$ min. Cette figure montre encore une fois, de façon claire, que trois mécanismes sont probablement en compétition : la nucléation d’objets diffusants, leur croissance mais aussi leur agrégation et densification. Les différentes cinétiques mises en jeu peuvent conduire aux comportements non linéaires de la turbidité présentés précédemment.

La technique de mesure de turbidité développée ici n’est pas une mesure du temps de gel car non seulement, il est possible de former des gels transparents (en conditions acides) mais il est également possible d’observer des liquides opaques (en conditions basiques). Toutefois, ce suivi temporel automatisé permet de sonder la zone de gel du côté basique avec des pas de gradients de concentration plus petits que lors de l’étude ayant conduit au diagramme de gélification 2.5 à $t = 3$ min et d’avoir malgré tout, des ordres de grandeur de cinétiques de formation d’objets colloïdaux comme illustré sur la figure 2.13. Les améliorations possibles

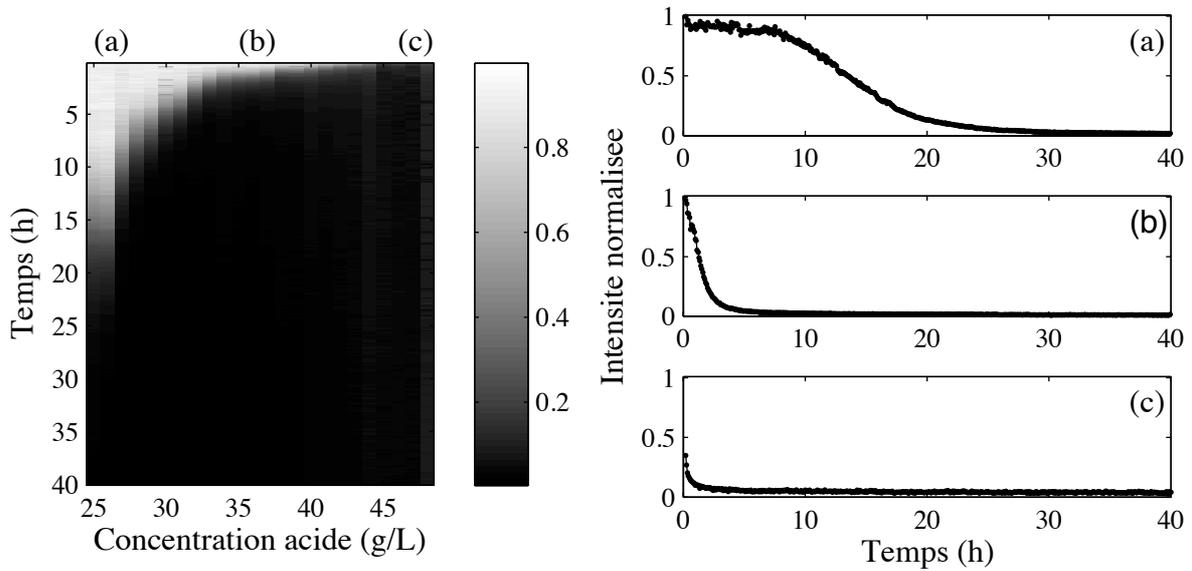


FIGURE 2.13 – Intensité lumineuse normalisée transmise au cours du temps (40 h) en fonction de la concentration d’acide introduit en proportion isovolumique dans du silicate de concentration initiale 200 g/L en silice. Plus la valeur de l’intensité transmise est faible (zone noire), plus l’échantillon diffuse la lumière. Les zones sombres sur le diagramme de gauche et les intensités proches de 0 correspondent ici à des zones où un gel a été formé. Pour des variations de concentration de l’ordre de 2 g/L, la cinétique de formation de gel peut passer de quelques heures à quelques minutes. Les courbes (a), (b) et (c) correspondent à des concentrations en acide de 25, 35 et 46 g/L et mettent en évidence la non-linéarité dans le temps des cinétiques de formation d’objets et de gélification. La courbe (a) montre que les objets croissent significativement à partir de 10 h et forment un gel au bout de 40 h, la (b) montre que la formation des objets commence lors de la dizaine de minutes nécessaires pour effectuer la première mesure. Sur la courbe (c), la croissance d’objets a déjà commencé, un gel se forme rapidement.

du système sont de coupler cette mesure de turbidité avec des mesures de taille ou une détermination du temps de gel plus précise (par observation du ménisque en inclinant les échantillons, par exemple).

Pour conclure, le diagramme de gélification a permis de mettre en évidence la zone de gélification rapide qu’il faut étudier en microfluidique. Pour des concentrations finales en SiO_2 à 25 g/L (ce qui correspond à la « ligne » de concentration initiale en silicate de 50 g/L sur le diagramme), la cinétique de formation de gel est suffisamment lente devant le temps de mélange pour éviter toute cinétique hétérogène.

De plus, nous avons vu que le temps de gélification est extrêmement sensible au pH puisqu’une faible variation de pH permet de passer d’une cinétique très rapide (quelques secondes) à une cinétique très lente (plusieurs heures). Les cinétiques de formation d’objets ne sont d’ailleurs pas linéaires avec le temps puisque pour des pH entre 6 et 8, il semble y avoir une première étape qui ressemble à la « nucléation » d’objets de tailles finies suivie

de leur croissance (voir les courbes (d) sur les figures 2.10 et 2.11).

Enfin, ce travail a permis d'appréhender qualitativement la structure des objets formés selon le pH. À pH basique les objets semblent plus gros et plus denses qu'à pH acide. Pour étudier réellement la structure des objets formés dans ces conditions de synthèse, nous avons réalisé des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles, de spectroscopie Raman et de diffusion dynamique de la lumière.

2.3 Diffusion de rayons X aux petits angles

2.3.1 Principe de la diffusion de rayonnement

La diffusion de rayonnement est une technique classique pour sonder la matière de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. L'expérience typique de diffusion consiste à éclairer un échantillon avec une radiation monochromatique de rayons X (RX), de lumière visible ou de neutrons, de vecteur d'onde \mathbf{k}_i comme représenté sur la figure 2.14. Une partie de la radiation de longueur d'onde λ traverse l'échantillon sans être modifiée, une partie est absorbée et une autre partie de la radiation de vecteur d'onde \mathbf{k}_d interagit avec la matière et est diffusée de manière élastique ($\|\mathbf{k}_d\| = \|\mathbf{k}_i\|$). On appelle θ l'angle de diffusion et \mathbf{q} le vecteur de diffusion défini par $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$. La norme de ce vecteur est $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ avec n l'indice de réfraction du solvant. Son unité est le m^{-1} . Un détecteur est placé à l'angle θ et mesure l'intensité $I(\mathbf{q}, t)$ diffusée dans l'espace et dans le temps. La diffusion de la radiation a pour origine les hétérogénéités de l'échantillon. Pour la diffusion de la lumière, ce sont les variations de propriétés diélectriques (d'indice de réfraction) du milieu, pour les rayons X ce sont les variations de densité électronique et pour les neutrons, il s'agit des hétérogénéités de longueur de diffusion des noyaux atomiques.

Il existe trois sortes d'expériences de diffusion. La première est la diffusion statique qui mesure la dépendance de l'intensité moyenne diffusée en \mathbf{q} . La figure 2.14 représente le principe d'une telle expérience. Ce type d'expérience renseigne sur la structure de l'échantillon. L'étude de systèmes dilués permet d'avoir des informations sur la forme individuelle des objets (facteur de forme) et l'étude de systèmes concentrés permet d'accéder à leur arrangement spatial dans l'échantillon (facteur de structure). La deuxième sorte d'expérience est la diffusion dynamique. Elle repose sur l'analyse de la dépendance temporelle des fluctuations de l'intensité diffusée $I(\mathbf{q}, t)$ et traduit la dynamique du système telle que le mouvement brownien ou comment la forme ou la structure des objets évolue dans le temps. Le troisième type d'expérience consiste à effectuer une mesure de l'intensité diffusée absolue, ce qui permet notamment de connaître la masse molaire des objets diffusants.

La résolution spatiale des expériences de diffusion, c'est-à-dire la longueur sondable minimale dans l'échantillon est inversement proportionnelle à q et donc proportionnelle à la longueur d'onde λ . Ainsi, si l'on veut sonder la structure d'objets de taille allant de 1 à 100 nm, les rayons X ou les neutrons seront choisis préférentiellement et si l'on souhaite caractériser des objets de taille plus grande de 100 nm à 10 μm , il faut plutôt choisir le domaine du visible, comme le montre la figure 2.15. En plaçant ensuite le détecteur dans

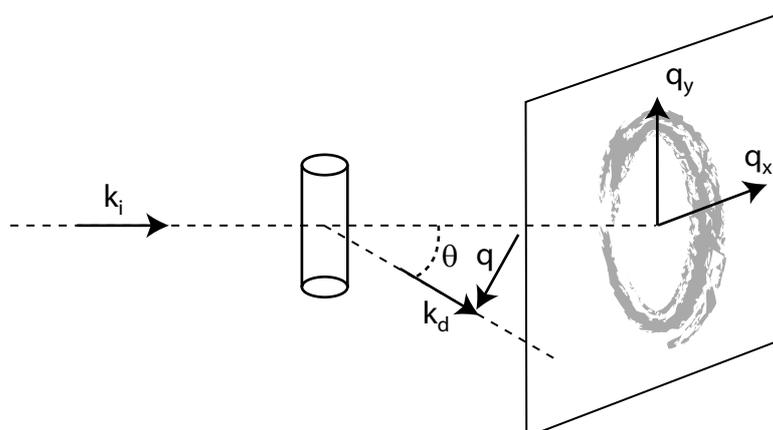


FIGURE 2.14 – Principe général d’une expérience de diffusion de rayonnement élastique. La radiation incidente de longueur d’onde λ a un vecteur d’onde \mathbf{k}_i de norme $2\pi n/\lambda$ (dans le cas des rayons X $n = 1$) et la radiation diffusée à l’angle θ a un vecteur d’onde \mathbf{k}_d de même norme. On définit le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$. L’intensité diffusée dans les directions x et y est mesurée par un détecteur. L’intensité $I(\theta)$ est ensuite obtenue par regroupement angulaire.

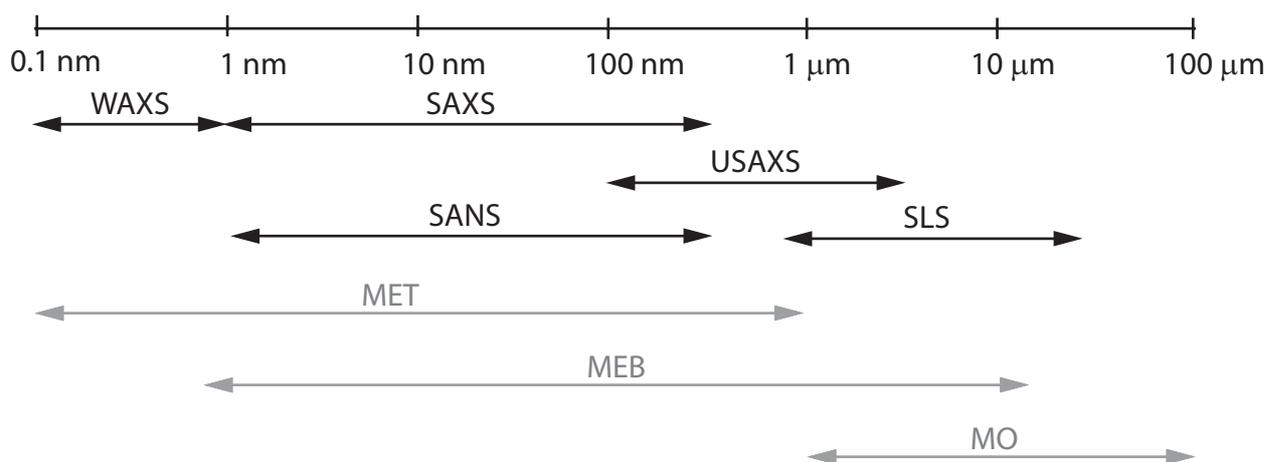


FIGURE 2.15 – Échelles de tailles accessibles par des techniques de diffusion et comparaison avec la microscopie. Les acronymes pour la diffusion sont les suivants : WAXS pour la diffusion des rayons X aux grands angles (Wide Angle X-ray Scattering), SAXS pour la diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering), USAXS pour la diffusion des rayons X aux très petits angles (Ultra Small Angle X-ray Scattering), SANS pour la diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering), SLS pour la diffusion statique de la lumière (Static Light Scattering). Pour la microscopie, MET correspond à la Microscopie Électronique à Transmission, MEB à la Microscopie Électronique à Balayage et MO à la Microscopie Optique.

des conditions dites de petits ou de grands angles, pour une longueur d’onde donnée, il est possible de sonder respectivement des petits ou des grands vecteurs de diffusion q et donc

des plus grandes ou des plus petites échelles dans l'échantillon.

Les gammes de tailles ainsi accessibles par diffusion et la comparaison avec la microscopie sont représentées sur la figure 2.15. Si les techniques de microscopie permettent de visualiser directement les objets colloïdaux contenus dans l'échantillon, les techniques de diffusion permettent, en revanche, de caractériser leur structure, leur dynamique ou leurs masses molaires dans l'espace de Fourier, appelé indirect. Nous détaillons cela dans la section suivante.

2.3.2 Principe de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Comme son nom l'indique, pour la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), la radiation utilisée est un faisceau monochromatique de rayons X et le détecteur est positionné à des petits angles par rapport au faisceau incident (θ faible). On peut donc faire l'approximation que le vecteur de diffusion est de la forme $q = 2\pi\theta/\lambda$ et en introduisant la condition de Bragg : $2d\sin(\theta/2) = \lambda$, il vient que la longueur sondée dans l'échantillon est de l'ordre de $d = 2\pi/q$. Pour une gamme de vecteurs de diffusion allant de 0.006 nm^{-1} à 6 nm^{-1} , cela correspond à des tailles de $1 \text{ }\mu\text{m}$ à 1 nm .

Pour bien comprendre le principe des expériences de SAXS et l'analyse des résultats, il est nécessaire de présenter quelques notions théoriques extraites principalement des chapitres 1 et 3 de Pusey et Spalla dans la référence [63].

2.3.2.1 Section efficace de diffusion

Quand un faisceau cohérent de photons de flux N_0 (coups/s) illumine un échantillon de volume V , d'épaisseur e , une partie du flux ΔN est diffusée élastiquement dans un angle solide $\Delta\Omega$:

$$\Delta N = \frac{N_0 T e}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega, \quad (2.4)$$

avec T la transmission de l'échantillon et $d\sigma/d\Omega$ la section efficace différentielle de diffusion caractéristique des interactions élastiques matière-rayonnement de l'échantillon. L'intensité I diffusée par unité de volume peut donc s'écrire :

$$I = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\Delta N}{N_0} \frac{1}{T e \Delta\Omega}. \quad (2.5)$$

Cette intensité appelée intensité absolue se mesure en m^{-1} et est directement mesurable par l'expérience si l'on connaît la transmission de l'échantillon, son épaisseur, les flux de photons incidents et diffusés dans l'angle solide $\Delta\Omega$. Cette grandeur contient des informations quantitatives sur l'échantillon, telles que la masse molaire ou la fraction volumique des objets diffusants.

2.3.2.2 Densité de longueur de diffusion

L'interaction matière-rayonnement dépend de la nature du rayonnement et du type de diffuseur i . Quelle que soit la nature de la radiation, elle peut être caractérisée par une

longueur de diffusion b_i , associée à une densité de longueur de diffusion $\sum_i \rho_i(\mathbf{r})b_i$ où i désigne le type de diffuseur et $\rho_i(\mathbf{r})$ la densité en diffuseur de type i . Pour un diffuseur ponctuel, la longueur de diffusion b est définie par $d\sigma/d\Omega(\mathbf{q}) = b^2$. Pour les rayons X, les photons interagissent avec chaque électron de l'échantillon (diffusion Thomson). La longueur de diffusion est donc le rayon de l'électron et la grandeur pertinente pour la diffusion des rayons X est la densité électronique locale. Dans le cas des neutrons, l'interaction est nucléaire c'est pourquoi la longueur de diffusion dépend du noyau des atomes diffusants. Concernant la lumière, la longueur de diffusion dépend de la polarisabilité du matériau.

Dans la plupart des cas, l'approximation de Born est faite. Elle consiste à dire que l'interaction avec un diffuseur à une position \mathbf{r} ne dépend pas de la diffusion des autres diffuseurs. Pour obtenir l'expression de l'amplitude diffusée par un volume V dans une direction \mathbf{q} , on peut donc simplement additionner les amplitudes diffusées $A(\mathbf{q})$ par tous les diffuseurs pour un volume élémentaire $d\mathbf{r}$:

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

L'intensité diffusée par unité de volume est donc :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})}{V}. \quad (2.7)$$

Soit en utilisant l'équation (2.6) :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \iint_V \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.8)$$

En posant la fonction de corrélation spatiale de la densité de longueur de diffusion $\gamma(\mathbf{r})$:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}+\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (2.9)$$

il vient :

$$I(\mathbf{q}) = \int_V \gamma(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

L'intensité diffusée est donc la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de la densité de diffusion, c'est-à-dire la densité électronique. Les figures de diffusion sont donc dans l'espace indirect de Fourier.

2.3.2.3 Facteur de forme

Quand une suspension est diluée, les particules sont éloignées et leurs positions ne sont généralement pas corrélées. Ainsi, peut-on additionner leurs intensités. Si l'on considère une

particule de forme quelconque, de volume V_P et de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, l'amplitude normalisée diffusée par cette particule est donnée par :

$$a(\mathbf{q}) = \int_{V_P} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

ce qui donne l'intensité diffusée par la particule :

$$I_P(\mathbf{q}) = a(\mathbf{q})a^*(\mathbf{q}) = V_P^2 P(\mathbf{q}), \quad (2.12)$$

en posant $P(\mathbf{q})$ le facteur de forme de la particule :

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_P^2} \iint_{V_P} \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{v}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{u}-\mathbf{v})} d\mathbf{u}d\mathbf{v}. \quad (2.13)$$

L'intensité par unité de volume d'une suspension contenant N particules identiques dans un volume V est donc de la forme :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} V_P^2 P(\mathbf{q}) = \phi V_P P(\mathbf{q}), \quad (2.14)$$

avec ϕ la fraction volumique en particules définie par $\phi = NV_P/V$. On voit ici que l'intensité diffusée varie comme le rayon des objets à la puissance 6 dans le cas de sphères.

Le facteur de forme d'une particule contient les informations de taille, de structure et dépend de l'orientation de la particule. En général, il s'étudie dans des systèmes dilués où les N particules sont orientées aléatoirement. D'un point de vue expérimental, cela correspond donc à une moyenne sur toutes les orientations de la particule et l'intensité diffusée est isotrope. Pour ajuster les spectres d'une assemblée de particules anisotropes, il est nécessaire de calculer l'intensité diffusée à l'aide des équations pour une orientation donnée et de faire la moyenne sur les différentes orientations de la particule. Le facteur de forme peut également s'exprimer à l'aide de la fonction de corrélation spatiale de la densité $\gamma_P(\mathbf{r})$:

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_P} \int_{V_P} \gamma_P(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Si l'on pose D la distance maximale entre deux points dans la particule, on peut écrire :

$$P(q) = \frac{1}{V_P} \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_P(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (2.16)$$

Il est donc possible de connaître le facteur de forme d'un objet en calculant sa fonction de corrélation spatiale puis sa transformée de Fourier.

2.3.2.4 Facteur de structure

Considérons maintenant l'intensité diffusée par une assemblée de particules identiques corrélées dans l'espace. Quand les particules sont browniennes, l'intensité change pour chaque configuration et l'intensité mesurée est une moyenne dans le temps. Pour un système ergodique, cette moyenne temporelle est, par définition, équivalente à la moyenne de toutes les configurations spatiales. L'intensité est donc de la forme :

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})}{V} \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \left[\int \rho(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] \left[\int \rho(\mathbf{r}')e^{+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right] \right\rangle, \quad (2.17)$$

où la moyenne statistique est calculée sur toutes les positions et orientations disponibles pour les particules. Quand le système est statique (non brownien), la moyenne est effectuée sur un volume V assez grand pour inclure toutes les configurations possibles. En introduisant le vecteur position \mathbf{r}_i du centre de la particule i , on obtient $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i + \mathbf{u}$, l'intensité s'écrit après calculs :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} \left\langle \left[\iint_{V_P} \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{v})e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{u}-\mathbf{v})} d\mathbf{u}d\mathbf{v} \right] \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \right] \right\rangle. \quad (2.18)$$

Si les particules sont identiques et sphériques [63], la moyenne de ce produit est égale au produit des moyennes. En l'écrivant ainsi, deux termes apparaissent. Le premier correspond au facteur de forme et le deuxième au facteur de structure $S(\mathbf{q})$ de formule :

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \right\rangle. \quad (2.19)$$

L'intensité peut ensuite s'écrire sous la forme plus simple :

$$I(\mathbf{q}) = \phi V_P P(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}). \quad (2.20)$$

Le facteur de structure $S(\mathbf{q})$ contient l'information des corrélations entre les centres de masse des particules. Il va donc correspondre aux interactions. Comme elles se font sentir sur des distances plus grandes que les interactions intra-particules, la contribution du facteur de structure sur l'intensité à des vecteurs de diffusion \mathbf{q} plus petits sera plus importante. En régime dilué, les interactions entre particules sont faibles et le facteur de structure tend vers 1.

En résumé :

La diffusion des rayons X aux petits angles est la mesure de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des variations de densité électronique dans l'échantillon. L'intensité (en unité absolue) est proportionnelle à la fraction volumique, au volume des particules et au produit du facteur de forme (information sur la structure et la taille des objets) et

du facteur de structure (informations sur les interactions entre particules). D'un point de vue expérimental, le facteur de forme s'étudie en régime dilué (où le facteur de structure tend vers 1) et le facteur de structure s'obtient en régime plus concentré. L'ajustement des spectres (dans l'espace indirect) permet de déterminer ces deux facteurs. Par transformée de Fourier inverse, on peut obtenir la fonction de corrélation de paires qui permet d'avoir une information sur l'arrangement des objets dans l'échantillon dans l'espace direct. Toutefois, il ne faut pas oublier qu'une fonction de corrélation de paires permet d'avoir une information moyennée dans l'espace. Ainsi pour des particules non symétriques ou inhomogènes, elle est insuffisante pour déterminer la structure des objets. Le problème inverse est largement discuté par Glatter dans les chapitres 4 et 5 de la référence [63].

De façon générale, l'idéal est d'ajuster les spectres obtenus par un modèle. Mais trouver le modèle adéquat pour ajuster $I(q)$ n'est pas toujours une étape aisée. En effet, dès que l'échantillon présente de la polydispersité, la contribution des objets étant proportionnelle à leur taille à la puissance 6 ($I \propto R^6$), quelques objets de grande taille peuvent masquer des petits pourtant plus nombreux. Cette influence de la polydispersité est telle que, par exemple, le spectre obtenu pour une assemblée de sphères polydisperses est identique au spectre d'une assemblée d'ellipsoïdes monodisperses. Pour cette raison, les modèles pour l'ajustement sont difficiles à trouver dès que l'on s'éloigne d'un système simple, malgré l'existence de nombreux modèles dans la littérature (cf. chapitre 16 de Pedersen dans [63]). Toutefois, il existe des moyens d'obtenir des informations moyennées sur l'ensemble de l'échantillon même si celui-ci n'est pas « modèle ». Ce sont les études asymptotiques quand le vecteur de diffusion q est grand (régime de Porod) ou tend vers 0 (approximation de Guinier).

2.3.2.5 Approximation de Guinier et régime de Porod

Intéressons-nous au comportement asymptotique aux faibles q dans un premier temps. Cette limite est valable pour les systèmes dilués uniquement car elle repose sur le facteur de forme. Si le système est concentré, à cette région de faibles q , on voit surtout les interactions car elles se ressentent à grandes distances. Nous avons vu avec l'équation (2.15) que le facteur de forme peut s'écrire en fonction de la fonction de corrélation de la densité de la particule $\gamma_P(\mathbf{r})$.

Si l'on se place dans le régime dilué, le développement limité de l'équation (2.16) quand q tend vers 0 est :

$$P(q) = \frac{1}{V_P} \int_0^D 4\pi\gamma_P(r) \frac{r}{q} \left[qr - \frac{(qr)^3}{3!} + \dots \right] dr. \quad (2.21)$$

En faisant apparaître le rayon de gyration R_G de la particule défini par :

$$R_G^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^2 \gamma(r) d\mathbf{r}}{\int_V \gamma(r) d\mathbf{r}}, \quad (2.22)$$

il vient :

$$P(q) = \frac{1}{V_P} \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_P(r) dr \left[1 - \frac{(qR_G)^2}{3} + \dots \right]. \quad (2.23)$$

En utilisant les équations (2.14) et les deux équations précédentes, la moyenne sur toutes les orientations possibles de l'intensité est :

$$I(q) \approx \phi V_P \left[1 - \frac{(qR_G)^2}{3} + \dots \right] \approx \phi V_P \exp \frac{-(qR_G)^2}{3}. \quad (2.24)$$

Cette expression est l'approximation de Guinier. Elle permet d'estimer le rayon de giration des objets en regardant le comportement de l'intensité aux faibles valeurs de q . Il n'y a pas besoin de faire de modèle, les seules précautions à prendre sont que la concentration soit suffisamment faible pour que le facteur de structure tende vers 1 et de bien s'assurer que l'on se trouve dans le régime de Guinier c'est-à-dire que $qR_G \ll 1$. Ainsi en traçant $\ln(I)$ en fonction de q^2 , et en ajustant la courbe par une droite pour de faibles valeurs de q , la pente de valeur $R_G^2/3$ permet d'accéder au rayon de giration et donc d'en déduire le rayon (par exemple pour une sphère homogène, $R_G^2 = 3/5R^2$). Il faut ensuite vérifier que l'approximation de Guinier est valide.

Un deuxième comportement asymptotique permet d'extraire des informations sur les interfaces du système aux grandes valeurs de q : le régime de Porod. Les mesures effectuées à grands q correspondent dans le milieu à de petites échelles. Comme la diffusion est due aux variations de densité électronique, aux petites échelles, seules les interfaces dans le cas d'objets denses vont contribuer à la diffusion car ce sont les seuls endroits dans le milieu présentant des variations de densité électronique. Si l'on divise l'interface en petits éléments diffusants de volume $1/q^3$, le nombre de ces éléments est proportionnel à la surface de la particule S divisée par l'aire des éléments diffusant $1/q^2$. Le nombre de diffuseurs à l'intérieur de ces éléments est proportionnel à leur volume soit $1/q^3$. Or l'intensité est proportionnelle au produit du nombre d'éléments diffusants et au carré du nombre de diffuseurs dans chaque élément. La puissance 2 vient du fait que l'on ajoute les amplitudes dans le cas d'interférences cohérentes et que l'intensité correspond au carré de l'amplitude. Si l'on exprime ainsi l'intensité « avec les mains », il vient que $I \propto S/q^4$. Ainsi tout comportement de l'intensité en q^{-4} est caractéristique d'une surface plane à l'échelle $1/q$ [17, 18].

La théorie de la diffusion des rayons X aux petits angles ayant ainsi été introduite, intéressons-nous aux expériences de SAXS sur la silice aux temps longs.

2.3.3 Expériences de SAXS

Grâce au diagramme de gélification 2.5, des zones où les cinétiques de gélification sont de l'ordre de la dizaine de minutes à l'heure ont été mises en évidence. Ces conditions sont idéales pour des études macroscopiques par SAXS de la synthèse de la silice. En effet,

si les cinétiques de gélification ne sont pas trop rapides, les mécanismes de nucléation, croissance et agrégation peuvent être suivis. Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) et au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) sur le montage Nanostar de SAXS.

2.3.3.1 ESRF et Nanostar

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement émis par un électron (ou une particule chargée) lorsqu'il est accéléré à une vitesse proche de la vitesse de la lumière dans une trajectoire curviligne. Ce rayonnement a plusieurs propriétés. Il est anisotrope car confiné dans un cône de petite ouverture ($< \text{mrad}$) dans la direction tangente à la trajectoire de l'électron. Il est polychromatique et peut couvrir un spectre d'énergies très large allant des micro-ondes (longueur d'onde millimétrique) aux rayons gamma (longueur d'onde 10^{-15} m) [10]. Ce rayonnement est également très brillant, la brillance représentant l'intensité et la focalisation. Dans le cas d'un synchrotron, elle atteint 10^{21} photons/s/mm²/mrad².

L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) est spécialisé dans la production de rayons X d'énergie variant de 10 à 100 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de l'ordre du nanomètre. Le principe du synchrotron illustré sur la figure 2.16 consiste à accélérer progressivement les électrons dans un accélérateur linéaire (linac) puis dans un accélérateur circulaire (booster synchrotron) jusqu'à une énergie de 6 GeV. Ils sont transférés dans l'anneau de stockage (de 850 mètres de périmètre environ) où grâce à des éléments électromagnétiques (aimant de courbure, onduleur, *wiggler*) ils circulent pendant des heures à énergie maintenue constante. Les pertes d'énergie étant inversement proportionnelles au rayon de l'accélérateur, les faisceaux de lumière synchrotron produits sont très intenses et alimentent les lignes de lumière disposées tangentiellement à leur trajectoire dans l'anneau. Les expériences sont réalisées dans les cabanes expérimentales disposées au bout des lignes de lumière. Elles sont équipées de différents éléments optiques (monochromateur, miroirs, fentes, atténuateurs...) pour exploiter le faisceau. Les rayons X sont focalisés sur l'échantillon. Un détecteur permet ensuite d'avoir accès à la gamme de vecteurs de diffusion q voulus.

Les lignes sur lesquelles nous avons réalisé nos expériences pendant ce projet à l'ESRF sont les lignes ID02, ID10A et ID18F. Les gammes de vecteurs de diffusion ont été fixées respectivement à des valeurs allant de 0.03 à 1.4 nm⁻¹ (4.5 à 210 nm), 0.03 à 0.1 nm⁻¹ (10 à 210 nm) et 0.15 à 10 nm⁻¹ (0.6 à 41 nm).

Le principe du montage SAXS Nanostar (Bruker AXS) est le même que pour les lignes de lumière de l'ESRF. Ce qui change est la source de rayons X, un tube avec anode de cuivre et la brillance qui n'est pas une donnée intrinsèque de la source mais qui dépend de l'âge du tube. L'utilisation de miroirs de Göbel permet d'obtenir des flux relativement importants. Le temps d'exposition typique d'une expérience de SAXS sur ce dispositif est de 30 min (1 s à l'ESRF). L'environnement de l'échantillon est également différent, il est placé dans le vide. La gamme de q accessibles avec le montage Nanostar va de 0.1 à 2 nm⁻¹ (3 à 60 nm).

Le synchrotron permet de faire un suivi de cinétique à partir de 2 min, temps néces-

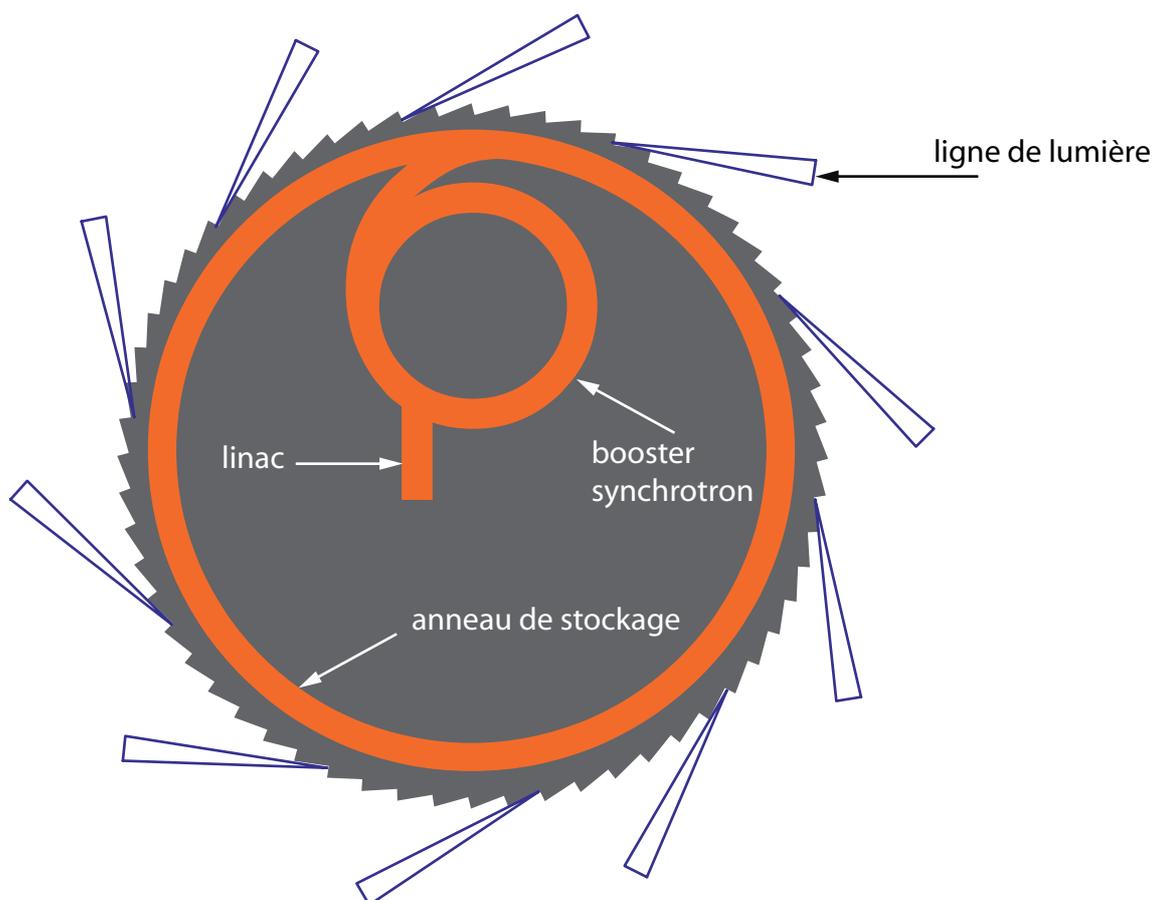


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du synchrotron adapté de la référence [10]. Le périmètre de l'anneau de stockage est de 850 mètres environ.

saire à la préparation de l'échantillon (remplissage puis scellement du capillaire) et à son installation sur le montage expérimental. Le temps minimal accessible avec notre système de silice sur le Nanostar est 35 min comprenant 5 min de préparation et 30 min d'acquisition. Avec des systèmes de meilleur contraste c'est-à-dire dont l'écart entre les densités électroniques du solvant et des particules est plus grand, le temps d'acquisition peut être diminué. Le Nanostar est donc plutôt indiqué pour les études cinétiques aux temps longs.

Pour une étude microfluidique, grâce à l'équivalence temps-position, le montage du Nanostar peut être suffisant mais nous sommes limités par l'environnement de l'échantillon qui doit être placé sous vide, ce qui complique considérablement l'utilisation des systèmes microfluidiques (puce, systèmes d'injection...).

2.3.3.2 Expériences

Étude du silicate

Les expériences d'étude de la silice aux temps longs ont été réalisées sur la ligne ID02 de l'ESRF et sur le montage Nanostar du CRPP. Avant de commencer à étudier des cinétiques de synthèse de la silice, nous avons réalisé des spectres de silicate de sodium de rapport pondéral massique $R_p = 3.45$ dans des capillaires en quartz (de parois d'épaisseur $20 \mu\text{m}$).

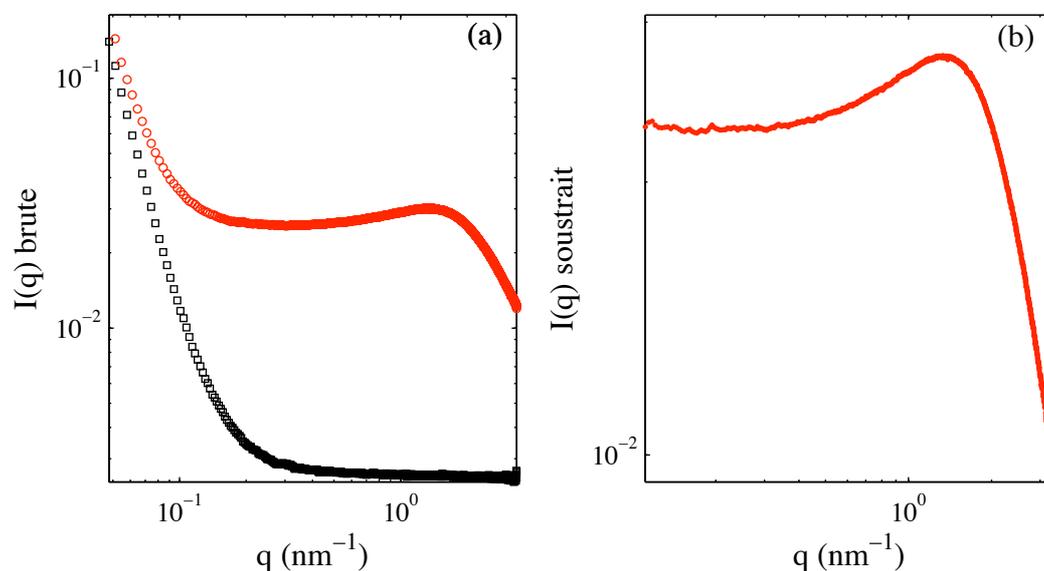


FIGURE 2.17 – (a) Spectres bruts de silicate de sodium de concentration en SiO_2 50 g/L (o) et d'eau (□). Le spectre (b) est le spectre du même silicate obtenu après soustraction de la référence d'eau. Le silicate diffuse sur la gamme de vecteurs de diffusion q variant de 0.1 à 1 nm^{-1} , ce qui signifie qu'il contient des objets de tailles comprises entre 6 et 60 nm. Le pic pour $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ témoigne soit de la présence d'oligomères de taille 4–5 nm, soit d'une structure.

La figure 2.17 représente des spectres bruts de silicate de sodium de concentration en silice à 50 g/L et d'eau obtenus à l'ESRF sur la ligne ID02 et le spectre de silicate après soustraction de la référence d'eau. Ces spectres montrent que le silicate diffuse les rayons X pour des vecteurs de diffusion q variant entre 0.1 à 1 nm^{-1} : il contient des objets de tailles variant entre 6 et 60 nm. Il y a de plus un pic vers $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ soit 4.5 nm. Cela correspond soit aux oligomères soit à un pic de structure.

Étude des « lignes »

La figure 2.18 représente les cinétiques étudiées par SAXS autour des pH 9, 6, 5 et 4 et pour des concentrations en silice finales de 50 et 25 g/L. Les échantillons ont été préparés en mélangeant de manière isovolumique le silicate et l'acide, puis en remplissant des capillaires en quartz. Des suivis cinétiques ont ensuite été réalisés. Le premier temps accessible correspondant à la préparation de l'échantillon, à son installation, au lancement de la mesure puis à la durée d'acquisition est de 2 min dans le cas des mesures effectuées sur ID02 et 35 min sur le montage Nanostar du CRPP. Les expériences que nous allons détailler

correspondent sur le diagramme 2.18 aux « lignes » de concentrations initiales en silicate de 100 g/L (concentration finale en silice de 50 g/L et pH 9) et 50 g/L (concentration finale en silice de 25 g/L et pH 4, 5 et 6). Pour chaque spectre présenté par la suite, le signal de référence utilisé pour la soustraction est le spectre de l'intensité diffusée par un capillaire en quartz rempli d'eau déionisée.

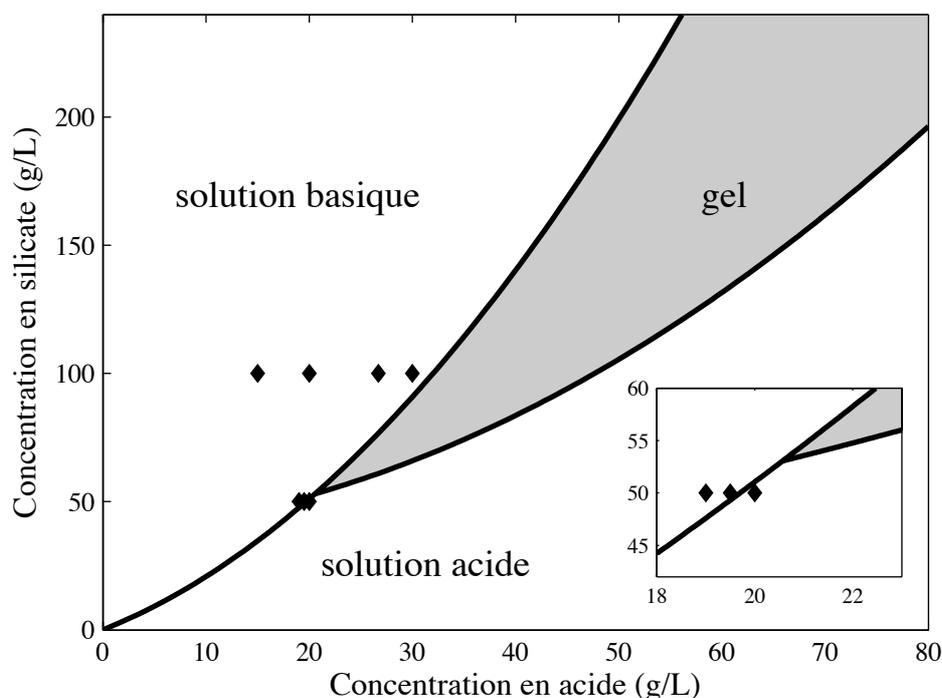


FIGURE 2.18 – Suivis cinétiques par SAXS de synthèses de silice selon les conditions de concentrations initiales en réactifs représentées par les symboles \blacklozenge . La « ligne » de concentration initiale en silicate 100 g/L correspond à des pH autour de 9. Celle à 50 g/L correspond (de gauche à droite) à des pH de 6, 5 et 4. L'insert est un zoom des points de la « ligne » à 50 g/L.

La figure 2.19 représente deux exemples de suivis cinétiques obtenus sur le montage du Nanostar et sur la ligne ID02 de l'ESRF pour des concentrations initiales en silicate de 100 g/L et d'acide à 15 g/L et 20 g/L. Le premier mélange a un pH de 9 et la cinétique est étudiée pendant 15 h sur le Nanostar, c'est pourquoi le premier spectre correspond à $t + 35$ min. Tous les spectres ont la même allure. Ils présentent un plateau puis un changement de pente vers les grands q . Au changement de pente peut être associée une taille caractéristique et à la pente est associée une dimension fractale. Ce suivi montre la croissance d'une taille caractéristique avec le temps vers les plus grandes tailles car le changement de pente se déplace vers les plus petits q . De plus, la pente aux grands q est de plus en plus négative. Comme cette pente correspond à la dimension fractale des objets diffusants à cette échelle, cela signifie une densification aux petites distances. Nous reviendrons plus loin sur l'analyse de ces spectres à l'aide d'un modèle. Le deuxième

mélange a un pH proche de 9 également et la cinétique est étudiée pendant 1 h sur la ligne ID02. Le premier spectre correspond au temps $t = 2$ min de la réaction. Le même comportement de croissance et densification des objets diffusants que pour le mélange précédent est observé mais l'échelle de temps est plus courte. Ces deux exemples montrent que pour un même pH, les cinétiques peuvent fortement varier, ce qui est en accord avec la figure 2.18 où l'on peut obtenir des gels rapides à pH 9.

La figure 2.20 représente deux suivis cinétiques réalisés sur la ligne ID02 pour des concentrations initiales de 50 g/L en silicate et 19.5 et 20 g/L en acide. Les pH obtenus sont respectivement 5 et 4. De la même manière que pour les cinétiques précédentes, pour la concentration en acide à 19.5 g/L, une croissance et une densification des objets diffusants en quelques minutes est observée. La cinétique est beaucoup plus rapide que dans les deux exemples précédents. Pour l'échantillon de concentration initiale en acide à 20 g/L, pour une expérience de même durée, les spectres n'évoluent pas. De plus, l'intensité diffusée est plus faible et la taille caractéristique est plus petite (on observe le changement de pente pour des plus grands q).

2.3.4 Exploitation des résultats

2.3.4.1 Résultats qualitatifs

D'un point de vue qualitatif, plusieurs résultats peuvent être mis en évidence. Les premiers spectres acquis ($t = 2$ min au minimum) sont différents du spectre du silicate. Ils présentent à la différence du spectre du silicate, une taille caractéristique et une dimension fractale. Le silicate est donc neutralisé par l'acide en des temps inférieurs à 2 min et de la silice a été synthétisée à ces temps courts.

Les spectres montrent une taille caractéristique qui augmente avec le temps car on observe un déplacement du changement de pente des spectres vers les petits q donc les grandes échelles avec le temps.

La pente des spectres aux grands q est de plus en plus négative, il y a donc une densification des objets diffusants au cours du temps. Cette observation est d'autant plus visible que la cinétique est lente et que le pH est basique. En effet, à pH basique il y a de nombreux monomères dans le milieu qui vont se déposer sur la structure de silice et ainsi la densifier.

Pour la « ligne » de concentration initiale en silicate de 100 g/L, bien que le pH soit pour toutes les conditions testées très proche de 9, on observe des cinétiques plus ou moins rapides en faisant faiblement varier la concentration d'acide. La concentration en silice étant constante sur cette ligne, cela confirme à nouveau que les cinétiques sont extrêmement sensibles au pH. De la même manière, la figure 2.20 montre que l'on bascule vers des cinétiques lentes dès pH 4, ce qui est en accord avec la zone du diagramme 2.18 où l'on a un tel pH.

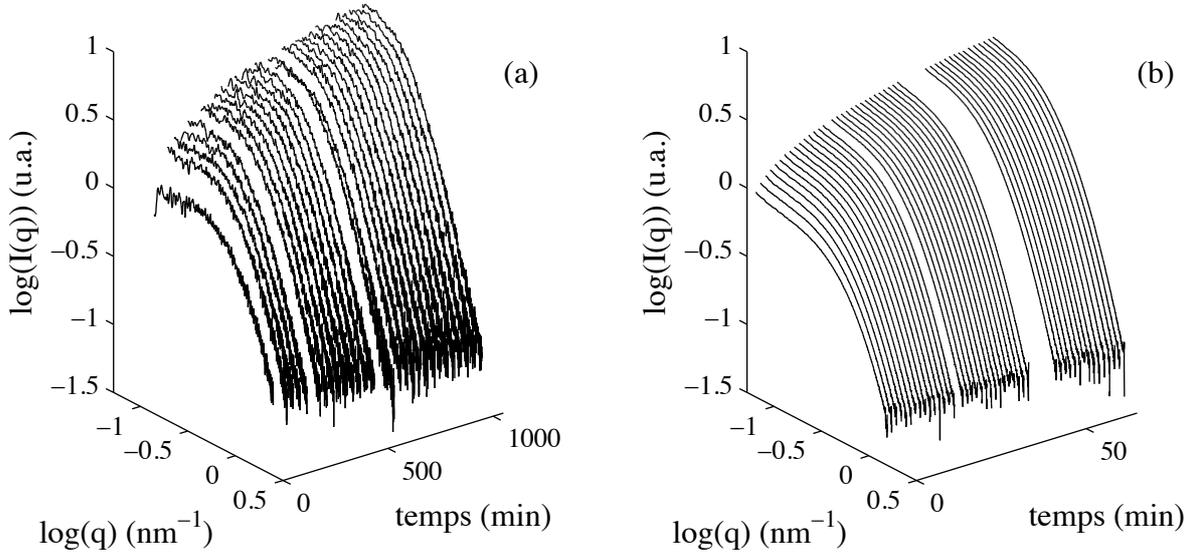


FIGURE 2.19 – Suivis cinétiques de synthèses de silice par SAXS en capillaire. La figure (a) représente la cinétique pour des concentrations initiales de 100 g/L en silicate et 15 g/L en acide. Le mélange est isovolumique et la solution a un pH de 9. L'expérience a été réalisée sur le dispositif Nanostar, c'est pourquoi le premier spectre correspond à $t = 35$ min. On voit sur ce suivi la croissance d'une taille caractéristique avec le temps vers les plus grandes tailles (le changement de pente se déplace vers les plus petits q) et une densification aux petites distances (la pente aux grands q est de plus en plus négative). La figure (b) correspond à des concentrations initiales de 100 g/L en silicate et 20 g/L en acide. De la même manière le mélange est isovolumique et la solution a un pH autour de 9. L'expérience est en revanche réalisée sur la ligne ID02 à l'ESRF. Le temps d'installation de l'échantillon sur le dispositif et le temps d'acquisition sont plus courts et permettent d'accéder au temps $t = 2$ min de la réaction. On observe le même comportement de croissance et densification que pour la figure (a) mais pour des échelles de temps plus courtes.

2.3.4.2 Résultats quantitatifs

Pour extraire de ces cinétiques des données quantitatives telles que la taille caractéristique ou la dimension fractale des objets formés, il est nécessaire d'ajuster les spectres. L'approximation de Guinier valable en milieu suffisamment dilué ($S(q) \approx 1$) et lorsque $qR_G \ll 1$ permet d'accéder à une taille caractéristique dans le système. Toutefois, lorsque l'on sort de ce régime, c'est-à-dire lorsque q augmente, il faut trouver un modèle. Celui que nous proposons est celui de Fisher-Burford [56] qui modélise l'intensité diffusée par des objets de dimension fractale d_f et de taille caractéristique ξ par la formule :

$$\frac{I(q)}{I(0)} = \left[1 + \frac{q\xi^2}{3d_f/2} \right]^{-d_f/2}. \quad (2.25)$$

La figure 2.21 permet de visualiser ce modèle pour une taille $\xi = 2$ nm et de dimension

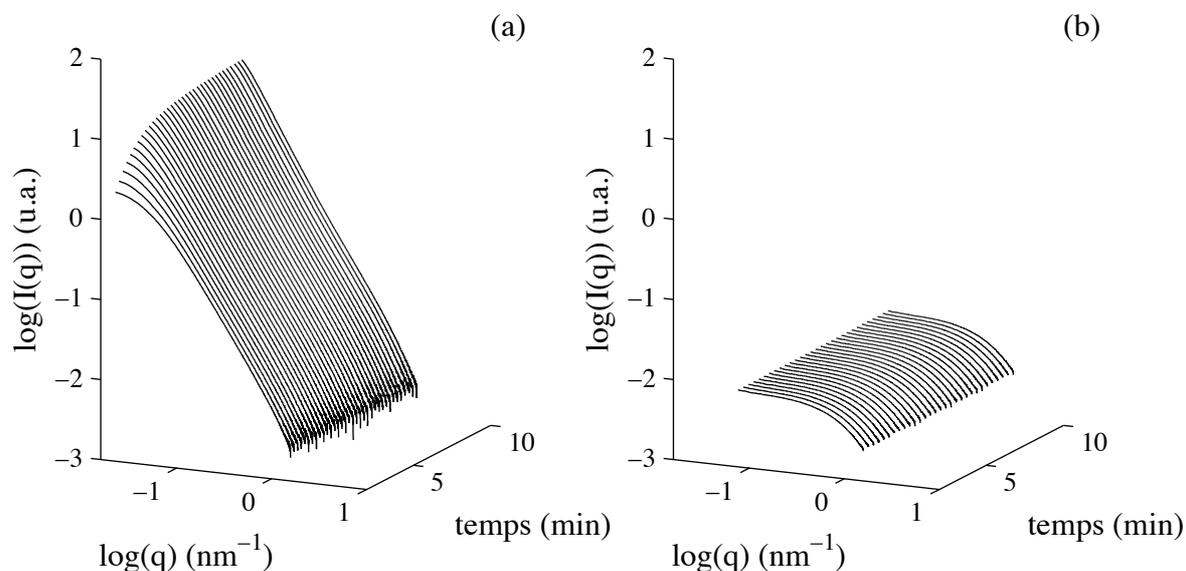


FIGURE 2.20 – Suivis cinétiques de synthèses de silice par SAXS en capillaire. La figure (a) représente la cinétique pour des concentrations initiales de 50 g/L en silicate et 19.5 g/L en acide. Le mélange est isovolumique et la solution a un pH de 5. Comme pour les cinétiques de la figure 2.19, on observe une croissance et une densification des objets formés. La figure (b) correspond à des concentrations initiales de 50 g/L en silicate et 20 g/L en acide. De la même manière le mélange est isovolumique et la solution a un pH de 4. La cinétique ici est plus lente puisque les spectres ne varient pas avec le temps. De plus, l'intensité est plus faible. En effet, à ce pH, les cinétiques sont ralenties. Ces deux figures montrent que la cinétique de formation de silice est très sensible au pH. Les deux expériences ont été réalisées sur la ligne ID02 à l'ESRF. Le temps d'installation de l'échantillon sur le dispositif et le temps d'acquisition sont rapides et permettent d'accéder au temps $t = 2$ min de la réaction.

fractale 2 ainsi que ses comportements asymptotiques. Pour de faibles valeurs de q , le modèle tend vers l'approximation de Guinier mais pour des tailles inférieures à ξ (c'est-à-dire pour des vecteurs q supérieurs à $1/\xi$) l'approximation de Guinier n'est plus valide. Pour de grands q , le modèle tend vers une droite de pente $-d_f$, correspondant à une dimension fractale d_f . En effet, d'après l'équation (2.25) pour des valeurs du produit $q\xi \gg 1$, l'intensité est proportionnelle à q^{-d_f} . Il faut ainsi travailler à des vecteurs de diffusion q d'au moins une décade plus grands que $1/\xi$ pour extraire une dimension fractale du modèle.

La figure 2.22 représente trois exemples de spectres correspondant aux temps 2, 4 et 10 min lors de la cinétique de la synthèse de silice pour des concentrations initiales en silicate de 50 g/L et 19.5 g/L en acide. Les ajustements de Fisher-Burford associés sont également représentés. Les figures de droite montrent les évolutions au cours du temps de la taille caractéristique ξ et de la dimension fractale d_f extraites de l'ajustement ainsi que du terme des moindres carrés χ^2 permettant de voir l'accord entre le modèle et les mesures

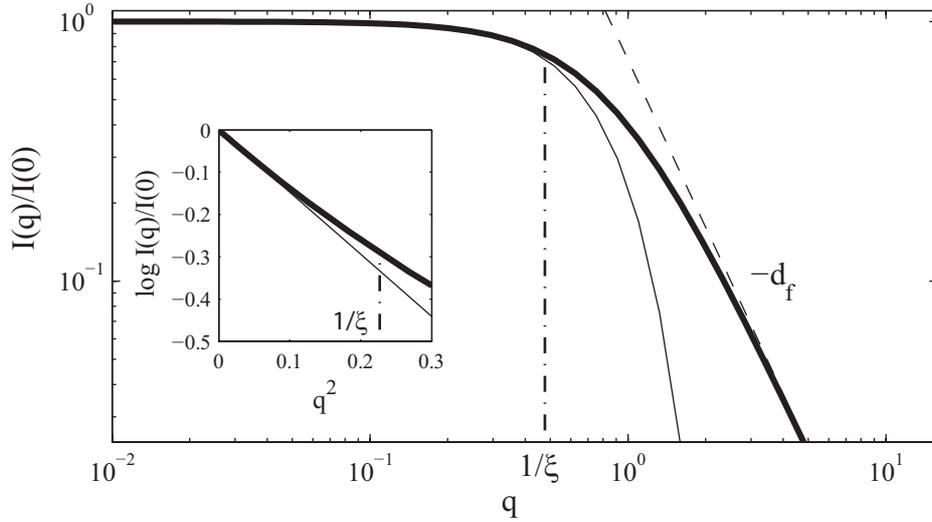


FIGURE 2.21 – Comportements asymptotiques du modèle de Fisher-Burford. La courbe en trait plein épais représente la fonction de Fisher-Burford normalisée par $I(0)$ pour des objets de taille $\xi = 2$ nm et de dimension fractale 2. La droite en tirets correspond à une dimension fractale d_f , la droite alternant tirets et pointillés permet de visualiser le vecteur de diffusion $q = 1/\xi$. La courbe en trait plein fin représente l'approximation de Guinier selon l'équation $\exp((q\xi)^2/3)$. Pour des tailles inférieures à ξ (c'est-à-dire pour des vecteurs q supérieurs à $1/\xi$) l'approximation de Guinier n'est plus valide. D'après l'équation (2.25) pour des valeurs du produit $q\xi \gg 1$, l'intensité est proportionnelle à q^{-d_f} . Il faut ainsi travailler à des vecteurs de diffusion q d'au moins une décade plus grands que $1/\xi$ pour extraire la dimension fractale des objets. L'insert est un zoom de la représentation de $\log I$ en fonction de q^2 . Il permet de voir que le modèle de Fisher-Burford s'éloigne assez rapidement de l'approximation de Guinier.

de formule :

$$\chi^2 = \sum (|I_{mes} - I_{mod}|/\overline{I_{mes}})^2, \quad (2.26)$$

avec I_{mes} l'intensité mesurée, I_{mod} l'intensité calculée par le modèle et $\overline{I_{mes}}$ la moyenne de l'intensité mesurée. Sur la figure 2.22, l'ajustement permet de montrer que la taille des objets ainsi que leur dimension fractale augmentent avec le temps. La dimension fractale aux temps courts a de façon systématique une valeur proche de 2, correspondant à des objets peu denses (un solide dense a une dimension fractale de 3) et de façon plus précise à un polymère gaussien. On peut imaginer l'objet diffusant comme une pelote statistique de silice de taille $1/\xi$. Pour les temps plus longs, la taille des objets croît et la dimension fractale d_f augmente signifiant une densification des pelotes de silice. On voit alors de façon précise, la compétition entre les deux mécanismes de croissance et densification. De plus, si l'on regarde l'évolution du χ^2 , l'ajustement des données mesurées avec le modèle de Fisher-Burford est de moins en moins bon avec le temps, ce qui s'observe également sur le spectre (c), notamment pour les grands q . Ainsi faut-il exploiter ces résultats avec prudence si l'on veut extraire des données quantitatives du modèle.

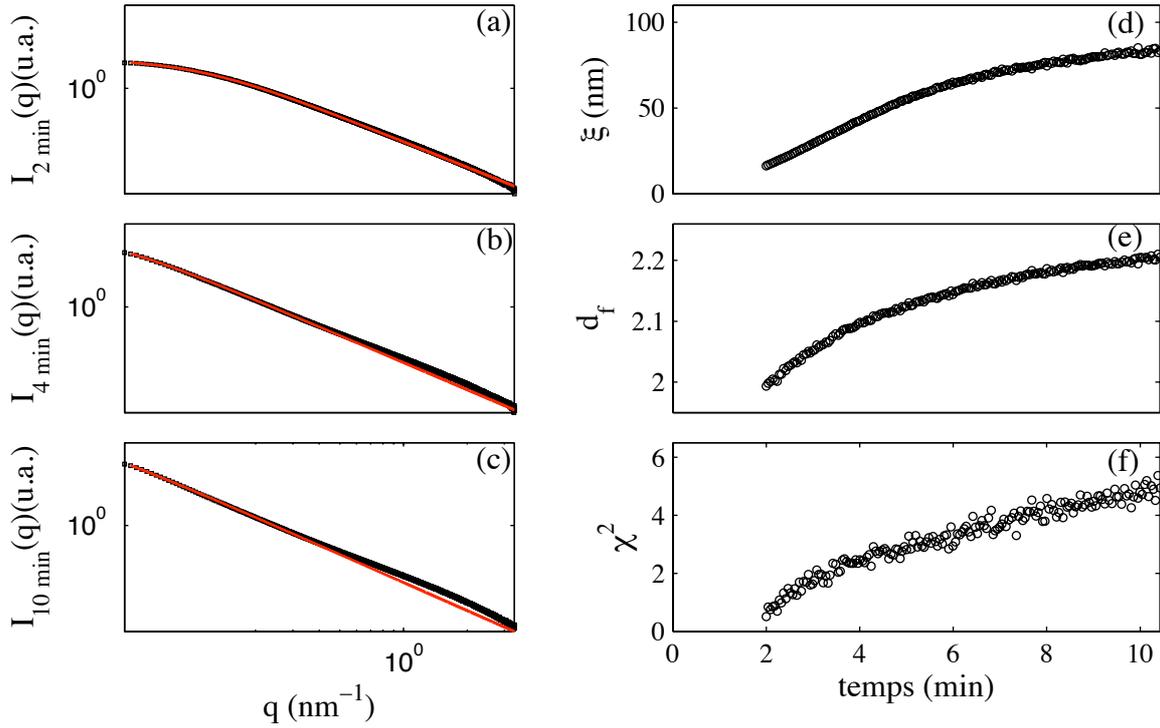


FIGURE 2.22 – Exemples de spectres mesurés 2, 4 et 10 min (respectivement (a), (b) et (c)) après le début de la réaction entre du silicate de sodium à 50 g/L et de l'acide sulfurique à 19.5 g/L et de leur ajustement selon le modèle de Fisher-Burford (rouge). La figure (d) représente l'évolution de la taille caractéristique ξ extraite avec ce modèle en fonction du temps. Sur le graphe (e), la dimension fractale des objets déterminée par l'ajustement est représentée en fonction du temps. La courbe (f) représente le χ^2 défini par l'équation (2.26). Cette valeur correspond à l'écart entre l'ajustement et les valeurs expérimentales, c'est-à-dire la qualité de l'ajustement. Cette valeur augmente avec le temps, signifiant que les données sont de moins en moins bien ajustées. Il faut donc exploiter les résultats en termes de taille caractéristique et de dimension fractale avec prudence.

Toutefois, malgré ces limites, nous pouvons extraire une taille caractéristique pour les premiers spectres mesurés à $t + 2$ min car au début des synthèses, les ajustements avec le modèle de Fisher-Burford sont bons. La figure 2.23 représente la taille extraite du modèle en fonction du taux de neutralisation tx . Ce taux est le rapport des nombres de moles équivalentes d'ions H^+ (n_{H^+}) amenés par l'acide et OH^- (n_{OH^-}) amenés par le silicate dans la solution, et a pour expression (cf. chapitre 1) :

$$tx = \frac{n_{H^+}}{n_{OH^-}} = \frac{C_{H_2SO_4} M_{Na_2O} R_p V_{H_2SO_4}}{C_{SiO_2} M_{H_2SO_4} V_{SiO_2}}. \quad (2.27)$$

avec R_p le rapport pondéral massique du silicate, les concentrations initiales des réactifs C (g/L), les masses molaires M et les volumes V . La figure 2.23 représente la première taille accessible (à $t = 2$ min) selon le modèle de Fisher-Burford en fonction du taux de

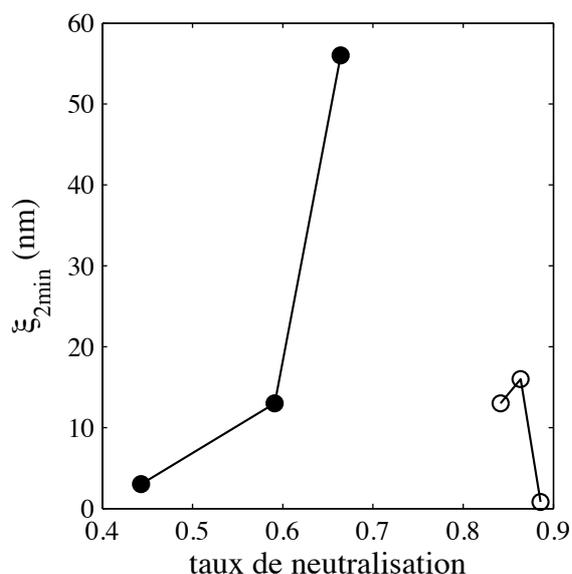


FIGURE 2.23 – Tailles extraites grâce au modèle de Fisher-Burford des spectres mesurés au temps $t + 2$ min de la réaction en fonction du taux de neutralisation (rapport molaire des quantités H^+/OH^- calculé avec l'équation (2.27)). Les symboles pleins correspondent à la ligne à 100 g/L et les symboles vides à celle à 50 g/L.

neutralisation pour les concentrations initiales en silicate de 50 et 100 g/L. La zone de cinétique rapide correspond à un taux de neutralisation de 0.66. En moins de 2 min, des objets de 60 nm sont déjà formés. L'idée pour la suite des expériences est de reproduire et de compléter cette figure 2.23 préliminaire pour de nombreux taux de neutralisation et surtout pour des temps inférieurs à 2 min auxquels nous n'avons pas accès avec des conditions classiques mais que l'on peut sonder avec des dispositifs microfluidiques.

2.3.4.3 Discussion

Toutes les expériences de SAXS réalisées ne sont pas présentées ici. Les expériences effectuées sur le Nanostar du CRPP mettent en évidence les mêmes résultats : une croissance de taille et une densification au cours du temps. Les données acquises correspondent à des cinétiques plus lentes de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures.

Le modèle de Fisher-Burford ne permet pas toujours d'ajuster correctement toutes nos données expérimentales. Il est en accord avec les premiers instants de la synthèse mais montre rapidement ses limites. Il est cependant difficile de trouver un autre modèle plus représentatif de notre échantillon notamment à cause de la polydispersité du silicate de sodium Rhodia que nous utilisons. L'utilisation de ce modèle pour ajuster les données expérimentales permet toutefois de dégager des tendances intéressantes comme la présence d'un mécanisme de croissance et de densification d'objets au cours du temps lors des synthèses.

Les suivis cinétiques permettent de retrouver les mécanismes présentés par la figure 1.2 que sont la croissance des objets diffusants et leur densification à pH basique. En termes de cinétique, la figure 2.19 est en accord avec la figure 2.1 représentant le temps de gélification en fonction du pH, puisque pour un pH proche de 9 et pour une même concentration en silice, les cinétiques peuvent passer de la minute à la dizaine d'heures.

D'un point de vue quantitatif, il est difficile d'extraire une loi cinétique de ces suivis temporels. On peut, en revanche, comparer les tailles obtenues au temps $t = 2$ min pour différents taux de neutralisation. Cela permet d'avoir malgré tout un ordre de grandeur raisonnable des tailles présentes dans le milieu à cet instant. Par exemple, pour un taux de neutralisation de 0.6 on mesure une taille de 13 nm à 2 min et pour un taux de 0.66, on mesure 60 nm.

2.4 Spectroscopie Raman

2.4.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique d'un photon par un milieu qu'un rayon lumineux traverse. La modification de fréquence du photon émis correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux incident et le milieu. Cet échange peut être dû aux vibrations d'un cristal ou d'une molécule en solution par exemple. Il y a deux décalages en fréquence possibles : vers les plus petites fréquences (décalage Stokes) ou vers les plus grandes fréquences (décalage anti-Stokes). Les états vibrationnels de plus faible énergie étant statistiquement plus peuplés que les états vibrationnels de plus haute énergie selon la distribution de Boltzmann, comme l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de molécules présentes aux différents états vibrationnels, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes sur le spectre. Cette modification de fréquence est la signature du milieu et ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. Cette technique permet ainsi de connaître certaines informations sur l'échantillon comme sa composition chimique ou sa structure cristalline. En utilisant des références, des études quantitatives peuvent être effectuées avec cette technique de spectroscopie.

La spectroscopie Raman est une technique expérimentale également envisagée pour étudier les premiers instants de la polycondensation du silicate. En effet, cette technique est sensible aux vibrations des liaisons chimiques des composés et selon la structure du silicate (monomère, dimère, chaînes, feuilles ou réseau tridimensionnel), les modes de vibration des groupements SiO^- libres diffèrent, ce qui se traduit plus précisément par un déplacement vers les plus grands nombres d'onde d'environ 900 cm^{-1} vers $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ selon la référence [35].

2.4.2 Expériences préliminaires et conclusions

Pour observer le déplacement vers les grands nombres d'ondes lors des premières étapes de la polycondensation, les spectres de différents silicates de sodium de rapports pondéraux

massiques R_p $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ différents ont été réalisés. En effet, on s'attend à des proportions d'espèces monomériques, dimériques et oligomériques différentes selon les R_p . Plus le rapport pondéral massique R_p $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ est faible, plus les chaînes de silicate sont courtes. L'étude des silicates de différents R_p a donc pour but de voir l'influence de la longueur des chaînes sur les fréquences de vibration.

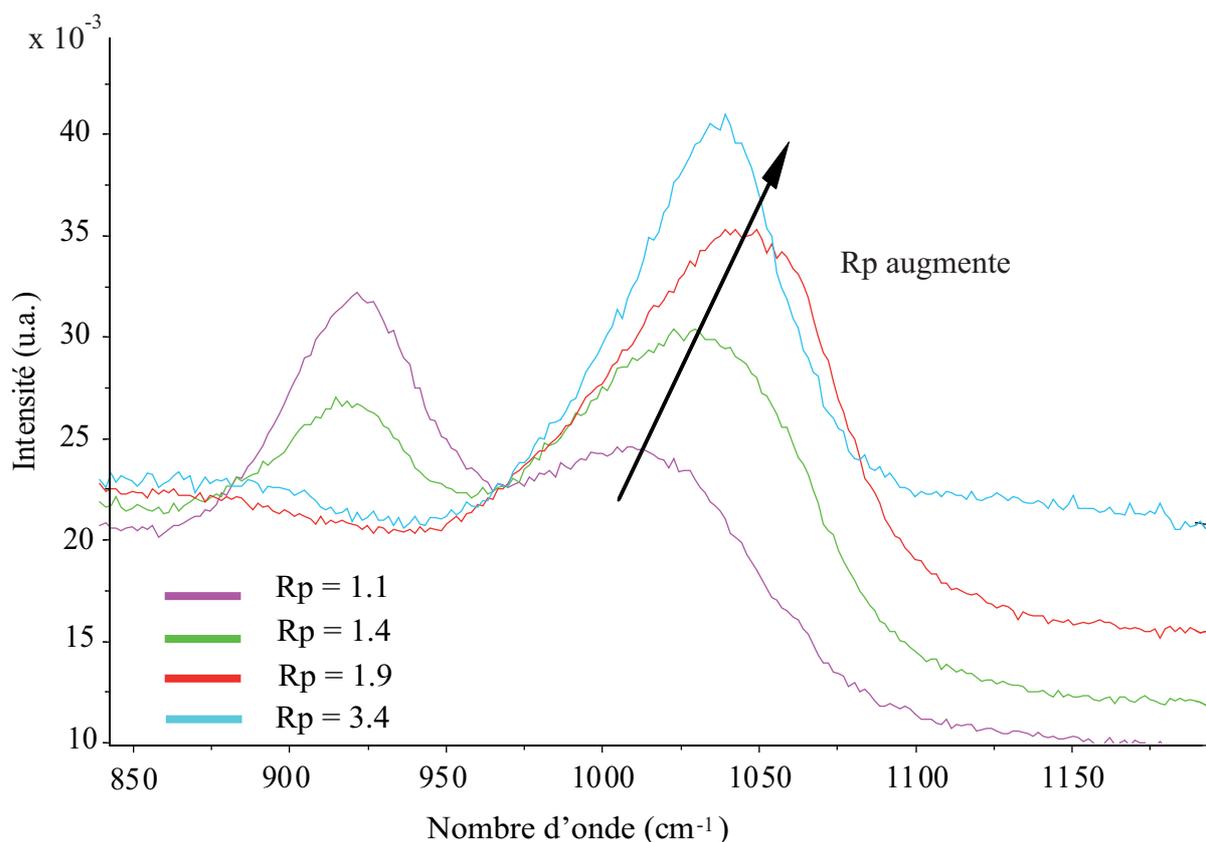


FIGURE 2.24 – Spectres Raman de silicates de sodium de différents rapports pondéraux massiques R_p . Plus le R_p est petit, plus les chaînes sont courtes. Lorsque le R_p augmente, le pic du silicate centré vers 1005 cm^{-1} se déplace vers 1040 cm^{-1} .

La figure 2.24 montre l'évolution des pics caractéristiques du silicate de sodium en fonction de la longueur des chaînes. Pour chacun des spectres, le temps d'acquisition varie entre 10 et 30 min car les signaux caractéristiques du silicate sont très peu intenses. D'après la référence [35], lorsque le silicate passe d'une structure monomérique à des chaînes, un des pics caractéristiques du silicate se déplace de 870 vers 1100 cm^{-1} . Nous n'observons pas les pics à ces fréquences précises et l'assignation des différentes bandes observées n'est pas simple. En effet, un pic est présent à 900 cm^{-1} pour les petits R_p et disparaît lorsque le R_p augmente. De la même façon il semble que la bosse située aux alentours de 1000 cm^{-1}

se déplace vers les grands nombres d'onde lorsque le R_p augmente.

Nous avons vérifié que ce déplacement est observable entre le silicate initial et la silice formée pour différentes conditions de pH. Pour cela nous avons réalisé le même type d'expériences que pour l'étude SAXS en réalisant des mélanges isovolumiques suivant la « ligne » à 100 g/L de concentration initiale en silicate. La figure 2.25 représente les concentrations initiales d'acide utilisées. Pour tous les points, nous avons cherché le déplacement des pics du silicate lors de la formation du polymère de silice.

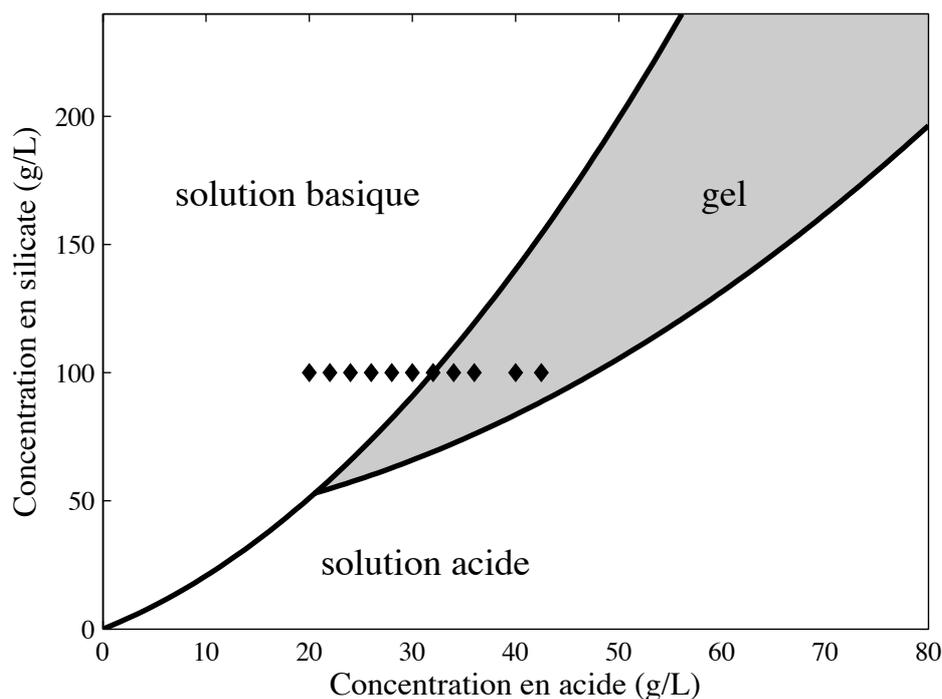


FIGURE 2.25 – Expériences de spectroscopie Raman réalisées (◆) en vial pour tester la pertinence du suivi de la polycondensation par cette technique. Pour tous ces points, on cherche un déplacement du pic du silicate lors de la formation d'un gel.

La figure 2.26 montre quelques spectres obtenus pour différentes concentrations initiales d'acide comprises entre 0 et 40 g/L à des temps longs de synthèse. Pour chacune de ces synthèses, le suivi cinétique (mesure des spectres Raman pour différents temps) ne montre aucune variation au cours du temps entre le premier spectre acquis et le dernier. De plus, sur aucun de ces spectres ne se retrouve le pic caractéristique de la silice vers 1100 cm^{-1} , prédit par la référence [35]. La seule chose observée est la disparition du pic du silicate à 1040 cm^{-1} et l'augmentation du pic sulfate de la deuxième acidité (SO_4^{2-} à 980 cm^{-1}) de l'acide sulfurique lorsque sa concentration augmente. Afin de mieux voir l'évolution de ces pics, la figure de droite représente l'aire de ces derniers en fonction de la concentration d'acide initiale. L'aire sous le pic caractéristique du silicate à 1040 cm^{-1} diminue linéairement lorsque la concentration en acide augmente : il est consommé par

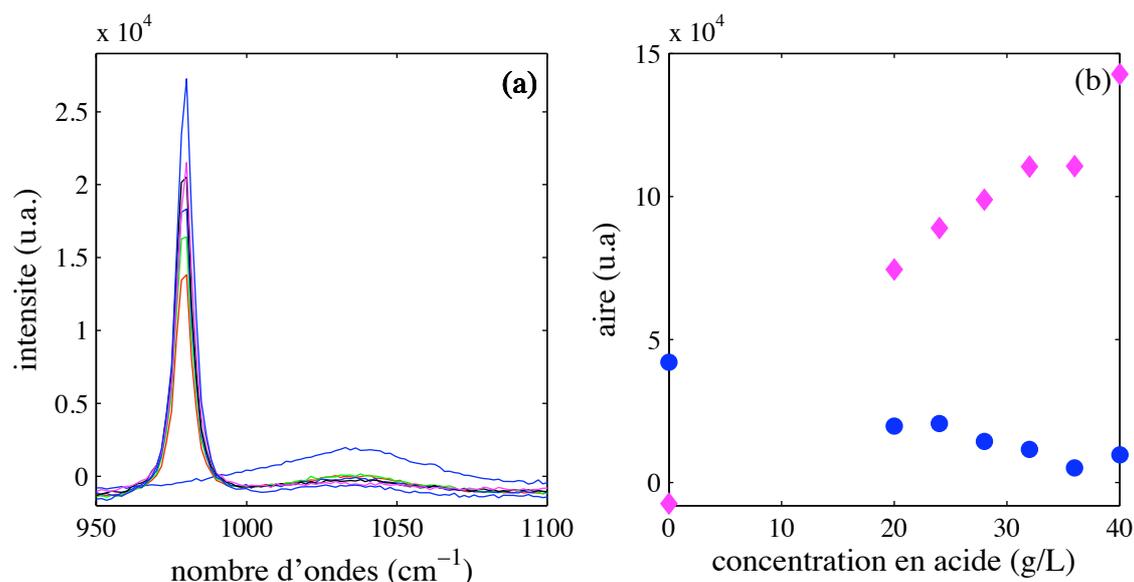


FIGURE 2.26 – Spectres obtenus par spectroscopie Raman pour une concentration initiale en silicate de 100 g/L et pour des concentrations d'acide comprises entre 0 et 40 g/L (a). Le pic caractéristique à 980 cm^{-1} correspond au groupement sulfate de l'acide sulfurique et le pic du silicate se situe à 1035 cm^{-1} . Plus la concentration initiale en acide augmente, plus le pic caractéristique des groupements SO_4^{2-} augmente et plus le pic du silicate diminue. Les aires de ces pics évoluent linéairement en fonction de la concentration initiale d'acide (b). Ce résultat est prévisible pour le pic de sulfate car la spectroscopie Raman est une méthode quantitative donc plus l'acide est concentré, plus les ions sulfate sont présents. La diminution de la quantité de silicate en fonction de l'augmentation de la concentration d'acide traduit la neutralisation des ions OH^- du silicate par les ions H^+ de l'acide.

l'acide. Tout naturellement, l'aire du pic d'acide augmente linéairement lorsque sa concentration augmente. Ce qui est observé est donc la neutralisation des ions OH^- du silicate par les ions H^+ de l'acide. Cette réaction entre les ions OH^- et les ions H^+ a une cinétique extrêmement rapide (ns), bien plus rapide que les premiers temps accessibles par des outils microfluidiques (10 ms). Il est cependant étonnant de ne pas observer le pic attendu pour un réseau tridimensionnel selon la référence [35].

Une des explications à cette absence de déplacement des fréquences de vibration est que d'après la référence [35] on ne peut pas discriminer les chaînes linéaires de différentes longueurs par spectroscopie Raman pour le silicate, sauf pour quelques unités simples telles le monomère, dimère, feuillet... En effet, la spectroscopie Raman est une technique locale qui permet de sonder les vibrations moléculaires, sensibles donc à des changements du réseau moléculaire de faible portée (au plus quelques liaisons moléculaires). De plus, notre étude précédente de SAXS a mis en évidence que la silice synthétisée consiste plutôt en des chaînes polymériques qu'en des objets denses même à pH basique. Comme nous n'observons pas de changement de la signature vibrationnelle lors des suivis par spectroscopie Raman,

il n'y a probablement pas de densification extrême lors de nos synthèses.

2.5 Diffusion dynamique de la lumière

2.5.1 Principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering ou DLS) est un outil classique pour analyser les fluctuations dynamiques d'un système. Reposant sur l'analyse de la dépendance temporelle des fluctuations de l'intensité diffusée $I(\mathbf{q}, t)$, elle mesure les corrélations spatio-temporelles des fluctuations de permittivité diélectrique d'un matériau à l'échelle de la longueur d'onde λ . Ces fluctuations peuvent par exemple avoir pour origine le mouvement brownien de particules diffusantes [22]. La technique de DLS permet alors une mesure du coefficient de diffusion de ces dernières, et donc une estimation de leur taille grâce à la relation de Stokes-Einstein qui sera présentée plus loin dans cette section.

Le principe de la diffusion dynamique de la lumière est représenté sur la figure 2.27. Il consiste à éclairer l'échantillon par un faisceau de lumière cohérente polarisée de vecteur d'onde \mathbf{k}_i . La lumière diffusée élastiquement à l'angle θ de vecteur d'onde \mathbf{k}_d est ensuite collectée par un diaphragme de champ D_c et une lentille L puis par un tube photomultiplicateur TPM qui compte les photons diffusés. La fonction de corrélation $C(\tau) = \langle i(t) i(t+\tau) \rangle$ de l'intensité diffusée $i(t)$ est obtenue grâce à un corrélateur électronique. Le diaphragme d'ouverture D_a permet de réduire l'intervalle d'angles θ collectés et ainsi de contrôler la taille de l'aire de photodétection. Le volume V est le volume diffusant défini par l'intersection entre le faisceau incident et l'image de D_c à travers L.

2.5.1.1 DLS homodyne

Lorsque le tenseur de permittivité diélectrique $\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, t)$ du matériau est faiblement perturbé, c'est-à-dire lorsque $\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, t) = \epsilon \mathcal{I} + \delta\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, t)$ et $\delta\bar{\epsilon} \ll \bar{\epsilon}$ (\mathcal{I} est le tenseur unité), l'amplitude complexe du champ diffusé à l'angle θ est donnée par [22] :

$$E_d(t) \propto \tilde{\delta\epsilon}_{id}(\mathbf{q}, t), \quad (2.28)$$

où $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$ est le vecteur de diffusion dont nous rappelons la norme :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.29)$$

et $\tilde{\delta\epsilon}_{id}(\mathbf{q}, t)$ est la composante id du tenseur de la transformée de Fourier de la permittivité diélectrique restreinte au volume V :

$$\tilde{\delta\epsilon}_{id}(\mathbf{q}, t) = \int_V d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}_i \bar{\delta\epsilon}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_d. \quad (2.30)$$

Par la suite, nous ne nous intéresserons uniquement qu'à la composante zz du tenseur $\bar{\delta\epsilon}(\mathbf{r}, t)$ et nous écrirons : $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \hat{=} \delta\epsilon_{zz}(\mathbf{r}, t)$.

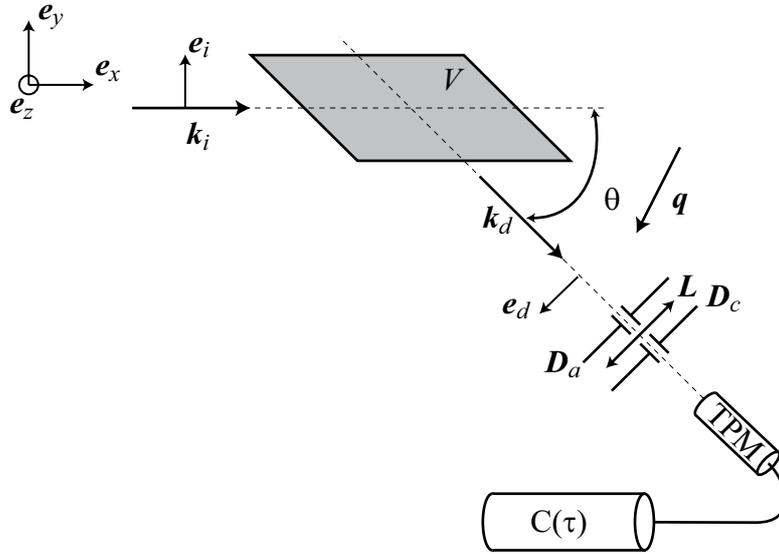


FIGURE 2.27 – Géométrie d'un montage de diffusion dynamique homodyne. TPM est le tube photomultiplicateur. Le montage optique collectant la lumière diffusée est constitué d'un diaphragme de champ (D_c) et d'une lentille L . Le volume diffusant V est l'intersection entre le faisceau incident et l'image de D_c à travers L . Un diaphragme d'ouverture D_a permet de réduire l'intervalle d'angles θ collectés. D_a permet ainsi de contrôler la taille de l'aire de photodétection. \mathbf{e}_i est la direction de polarisation du rayon incident et \mathbf{e}_d est la direction de l'analyseur entre le volume diffusant et le TPM.

La mesure de l'intensité diffusée à l'angle θ permet de déterminer les fluctuations spatiales de permittivité diélectrique à l'échelle q^{-1} . Rappelons aussi que l'intensité $i(t)$ mesurée par le tube photomultiplicateur est donnée par : $i(t) \propto E_d(t) E_d^*(t)$. En diffusion dynamique, les fluctuations temporelles sont déterminées par la fonction de corrélation :

$$C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T du i(u) i(u + \tau) \hat{=} \langle i(t) i(t + \tau) \rangle . \quad (2.31)$$

Si $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ est une variable aléatoire gaussienne, on montre que [79] :

$$C(\tau) = A + B \|g^{(1)}(\tau)\|^2, \quad (2.32)$$

où A et B sont deux constantes qui dépendent principalement de la taille du volume diffusant et de l'aire de photodétection [79], avec :

$$g^{(1)}(\tau) = \langle \tilde{\delta}\epsilon(\mathbf{q}, t) \tilde{\delta}\epsilon^*(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle, \quad (2.33)$$

la fonction d'auto-corrélation de la transformée de Fourier des fluctuations de $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ à l'échelle q^{-1} et au temps τ .

2.5.1.2 DLS hétérodyne

Lorsque les fluctuations temporelles de $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ sont non gaussiennes ou lorsque $g^{(1)}(\tau)$ contient un terme de phase, la DLS homodyne n'est pas suffisante. Pour accéder à la partie réelle de $g^{(1)}(\tau)$, il faut utiliser la DLS *hétérodyne*. Cette méthode consiste à mesurer le signal résultant des interférences entre le champ électrique diffusé \mathbf{E}_s et un oscillateur local \mathbf{E}_{lo} issu du faisceau incident, dont l'amplitude est bien plus grande que l'amplitude du champ électrique diffusé. Dans ce cas, on montre que la fonction d'autocorrélation de $\mathbf{E}_s + \mathbf{E}_{lo}$ satisfait la relation [22] :

$$C(\tau) = A + B \operatorname{Re} (g^{(1)}(\tau)) , \quad (2.34)$$

où A et B sont deux constantes dépendant du rapport signal/bruit.

2.5.1.3 Mesure de tailles par DLS

Une des applications majeures de la DLS est la mesure de tailles de particules. Cela s'effectue en mesurant le coefficient de diffusion D des particules et en déduisant leur rayon hydrodynamique R grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (2.35)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du solvant.

Prenons un ensemble de N diffuseurs ponctuels browniens identiques. Le tenseur des fluctuations de permittivité est de la forme :

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)), \quad (2.36)$$

où $\mathbf{r}_j(t)$ est la position de la particule j à l'instant t . Si l'on prend la transformée de Fourier du tenseur on obtient :

$$\tilde{\delta\epsilon}(\mathbf{q}, t) = \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)}, \quad (2.37)$$

ainsi d'après l'équation (2.33) :

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_{j,k} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_k(0))} \rangle. \quad (2.38)$$

Comme les particules sont indépendantes, le terme de corrélation s'annule pour tous les couples (j, k) sauf pour $j = k$. De plus, pour des diffuseurs identiques, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme :

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_j \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_j(0))} \rangle = N \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(0))} \rangle. \quad (2.39)$$

Considérons l'équation de Schmolukowski qui régit l'évolution de la probabilité $p(\mathbf{r}, t)$ qu'une particule se trouve à l'instant t à la position $\mathbf{r}(t)$ en étant en $r = 0$ à $t = 0$:

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}, \quad (2.40)$$

avec $\mathbf{J} = -D\nabla p(\mathbf{r}, t)$ le flux de diffusion, et $p(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$:

$$\frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -D\Delta p(\mathbf{r}, t). \quad (2.41)$$

Si on prend la transformée de Fourier de cette expression, alors :

$$\frac{\partial \tilde{p}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -Dq^2 \tilde{p}(\mathbf{q}, t), \quad (2.42)$$

avec $\tilde{p}(\mathbf{q}, 0) = 1$. La solution est ainsi :

$$\tilde{p}(\mathbf{q}, \tau) = e^{-Dq^2\tau}. \quad (2.43)$$

En supposant que le nombre de particules dans le volume diffusant V est grand, tous les éléments $d\mathbf{r}$ contiennent une particule, alors la limite continue de l'équation (2.39) est :

$$g^{(1)}(\tau) = \int_V \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}_0)} \rangle d\mathbf{r}_0 \quad (2.44)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \int_V d\mathbf{r}_0 \int_V e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}_0)} p(\mathbf{r}(\tau), \mathbf{r}_0, \tau) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

avec $p(\mathbf{r}(\tau), \mathbf{r}_0, \tau)$ la probabilité que la particule soit en \mathbf{r} au temps τ alors qu'elle était en \mathbf{r}_0 au temps $t = 0$. Ainsi il vient :

$$g^{(1)}(\tau) = \int_V d\mathbf{r}_0 \tilde{p}(\mathbf{q}, \tau, \mathbf{r}_0), \quad (2.46)$$

De plus, si les déplacements des particules par diffusion au temps $t = \tau$ sont les mêmes quelle que soit la position \mathbf{r}_0 de la particule dans le volume au temps $t = 0$ (invariance du volume diffusant par translation),

$$g^{(1)}(\tau) = V \tilde{p}(\mathbf{q}, \tau) = V \exp(-Dq^2\tau). \quad (2.47)$$

En géométrie homodyne, la fonction de corrélation $C(\tau)$ est proportionnelle au carré de la fonction $g^{(1)}(\tau)$ et peut s'écrire sous la forme :

$$C(\tau) = 1 + C \exp(-2Dq^2\tau), \quad (2.48)$$

avec C le contraste qui dépend principalement de la taille du volume diffusant et de l'aire de photodétection [79].

L'ajustement d'une fonction mesurée par une exponentielle permet d'estimer le coefficient de diffusion D des particules diffusantes. Connaissant le vecteur de diffusion q , il est ensuite possible de calculer le rayon hydrodynamique R des particules selon la relation de Stokes-Einstein (2.35). La diffusion dynamique de lumière homodyne est donc une méthode pour mesurer des tailles de particules browniennes.

Remarque :

Lorsque le volume étudié est en écoulement avec un profil de vitesse type Poiseuille, les particules ne sont pas toutes animées des mêmes vitesses dans le volume et ainsi l'expression de la probabilité $p(\mathbf{r}(\tau), \mathbf{r}_0, \tau)$ de trouver une particule en \mathbf{r} au temps τ dépend clairement de sa position initiale \mathbf{r}_0 . Nous étudierons ce cas dans le chapitre dédié aux mesures de diffusion dynamique de la lumière en puce microfluidique.

2.5.1.4 Dispositif expérimental

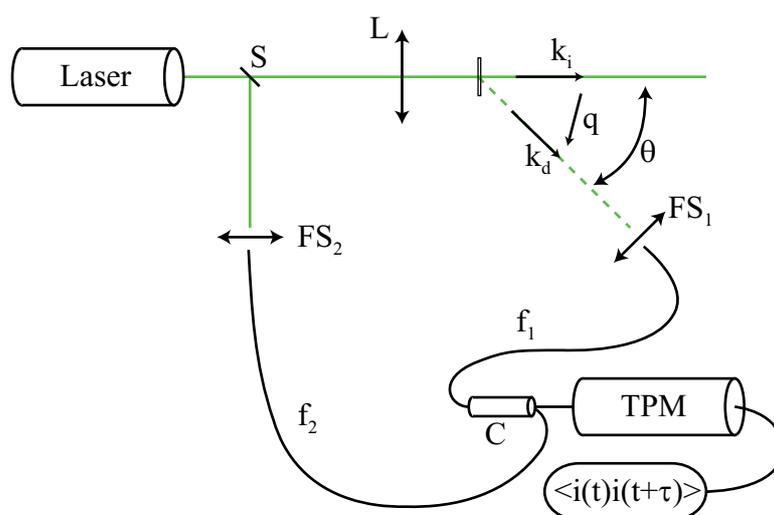


FIGURE 2.28 – Géométrie de notre montage de diffusion dynamique homodyne. TPM est le tube photomultiplicateur. Une lame séparatrice S sépare le faisceau émis par le laser vers une fibre optique monomode f_2 d'une part et vers une lentille L puis l'échantillon d'autre part. La lumière est collectée dans la direction θ par une fibre monomode f_1 puis envoyée au tube photomultiplicateur. Le corrélateur calcule ensuite la fonction de corrélation. Les fibres sont couplées par un coupleur C afin de pouvoir « injecter » la lumière de f_2 dans f_1 pour pouvoir visualiser le volume diffusant dans l'échantillon.

Le montage que nous utilisons au laboratoire est un montage de DLS homodyne que nous avons réalisé. Il est représenté sur la figure 2.28. Le faisceau laser est séparé par une

lame séparatrice S dans deux directions : vers une lentille L puis l'échantillon (placé à la distance focale de la lentille L) puis vers un filtre spatial FS_2 constitué d'une lentille (objectif de microscope) et d'une fibre optique monomode. Le faisceau éclaire l'échantillon puis une fibre optique monomode également couplée à une lentille (filtre spatial FS_1) collecte la lumière à un angle θ donné, l'envoie vers un tube photomultiplicateur (TPM) puis vers le corrélateur électronique qui calcule la fonction de corrélation $C(\tau)$. Nous utilisons ici une fibre monomode f_1 pour collecter la lumière à un seul angle de diffusion donné. L'utilisation de lentille permet de focaliser le faisceau diffusé dans la fibre. Cette fibre optique monomode permet de plus, de ne collecter que la lumière spatialement cohérente [25], ce qui fait tendre le contraste des fonctions de corrélation vers 1.

Ce dispositif n'est pas un dispositif classique de DLS, c'est un montage ouvert adapté à des mesures de DLS en ligne dans la puce microfluidique. Le couplage des fibres optiques monomodes permet de visualiser directement le volume diffusant. Cette astuce qui consiste à injecter l'intensité collectée par la fibre f_2 dans la fibre f_1 grâce au coupleur de fibre est nécessaire pour régler le montage lors des mesures en vial mais aussi en puce microfluidique. Le traitement des données est ensuite effectué par un programme Matlab qui permet d'ajuster les fonctions de corrélation, d'en extraire leurs temps caractéristiques, les coefficients de diffusion correspondants et ainsi les tailles des objets diffusants.

2.5.2 Expériences

Les expériences réalisées sont représentées sur le diagramme 2.29. Les deux « lignes » à 100 et 50 g/L précédemment sondées par SAXS sont étudiées. La « ligne » à 100 g/L correspond à des pH autour de 9 et celle à 50 g/L à des pH de 6, 5 et 4 (de gauche à droite). De la même manière que pour les expériences de SAXS, du silicate à 100 ou 50 g/L et de l'acide sont mélangés de manière isovolumique dans un vial et on effectue la mesure de DLS. Le plus petit temps de réaction accessible est 2 min et correspond au temps nécessaire à la préparation de l'échantillon et à son installation sur le dispositif expérimental.

La figure 2.30 présente différentes fonctions de corrélation brutes mesurées lors du suivi cinétique de la synthèse d'un mélange isovolumique de silicate de sodium de concentration initiale 100 g/L et d'acide à 26.7 g/L (pH 9). Les fonctions représentées sur cette figure correspondent aux temps 4, 21 et 36 min après le mélange des réactifs. Au début de la réaction les fonctions sont quasiment monoexponentielles (trait continu) et au fur et à mesure les fonctions s'éloignent de ce modèle (pointillés) et se rapprochent d'une exponentielle étirée de formule $\exp(-(t/\tau)^\alpha)$. Cela signifie que l'échantillon est plus polydisperse. À partir des temps caractéristiques extraits des ajustements l'évolution temporelle d'un rayon est suivie comme présenté sur la figure 2.30 (e). Les tailles correspondant aux temps de diffusion sont calculées grâce à la relation de Stokes-Einstein (2.35), en faisant l'hypothèse que la viscosité du milieu reste constante au cours de la réaction, ce qui est évidemment discutable. Cette courbe montre une augmentation de cette taille caractéristique avec le temps de quelques 5 nm pour la première fonction mesurée à plusieurs centaines de nanomètres. Le moment où un gel est formé dans le vial peut être identifié par un « décrochage » des ajustements,

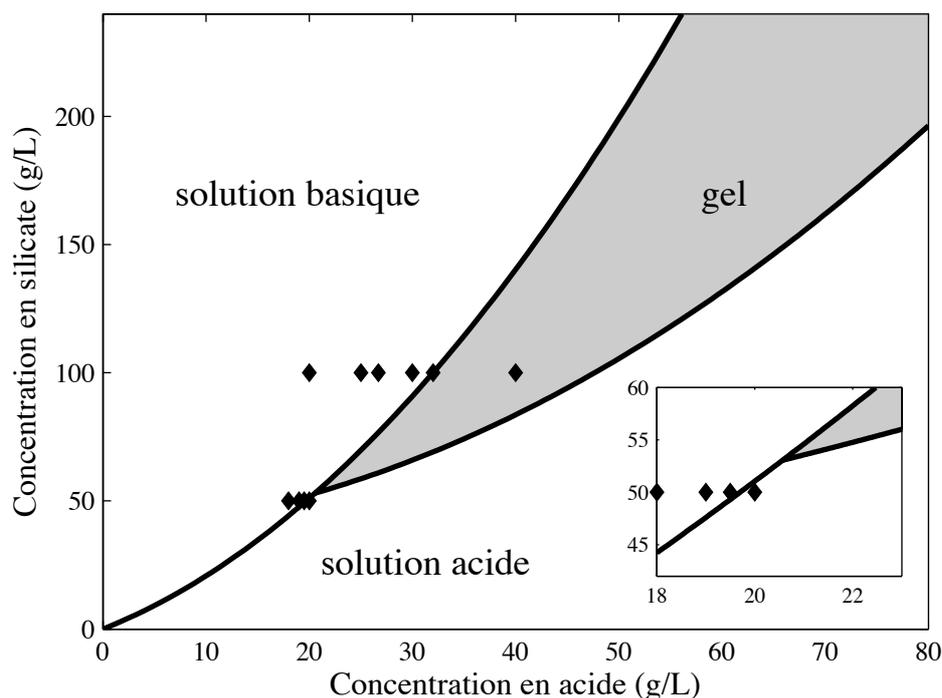


FIGURE 2.29 – Suivis cinétiques par DLS de synthèses de silice selon les conditions de concentrations initiales en réactifs représentées par les symboles \blacklozenge . La « ligne » de concentration initiale en silicate 100 g/L correspond à des pH basiques. Celle à 50 g/L correspond (de gauche à droite) à des pH de 6, 5 et 4. L'insert est un zoom des points de la « ligne » à 50 g/L.

comme ici par exemple pour $t = 40$ min.

2.5.3 Exploitation des résultats

2.5.3.1 Résultats

Les suivis cinétiques représentés sur les figures 2.31 et 2.32 montrent la formation d'objets dont la taille augmente plus ou moins vite selon le taux de neutralisation tx (donc le pH) et selon la concentration en silice. Ces cinétiques ne sont pas linéaires avec le temps mais en ajustant les données aux premiers instants par une droite, il est possible de déterminer un taux dR/dt . Cette pente traduit de façon semi-quantitative, l'évolution du milieu selon le taux de neutralisation et la concentration en silice. L'évolution de cette donnée permet de mettre en évidence les zones de cinétiques rapides (au-delà de $tx = 0.65$ pour la « ligne » à 100 g/L et entre 0.7 et 0.85 pour celle à 50 g/L).

Lors des premières mesures à $t = 2$ min, comme le montre la figure 2.30 (e), des objets sont déjà formés dès ces premiers instants laissant supposer un mécanisme de type nucléation. Cette observation est en accord avec les résultats des expériences de SAXS présentées précédemment et est valable pour les cinétiques rapides (de l'ordre de quelques

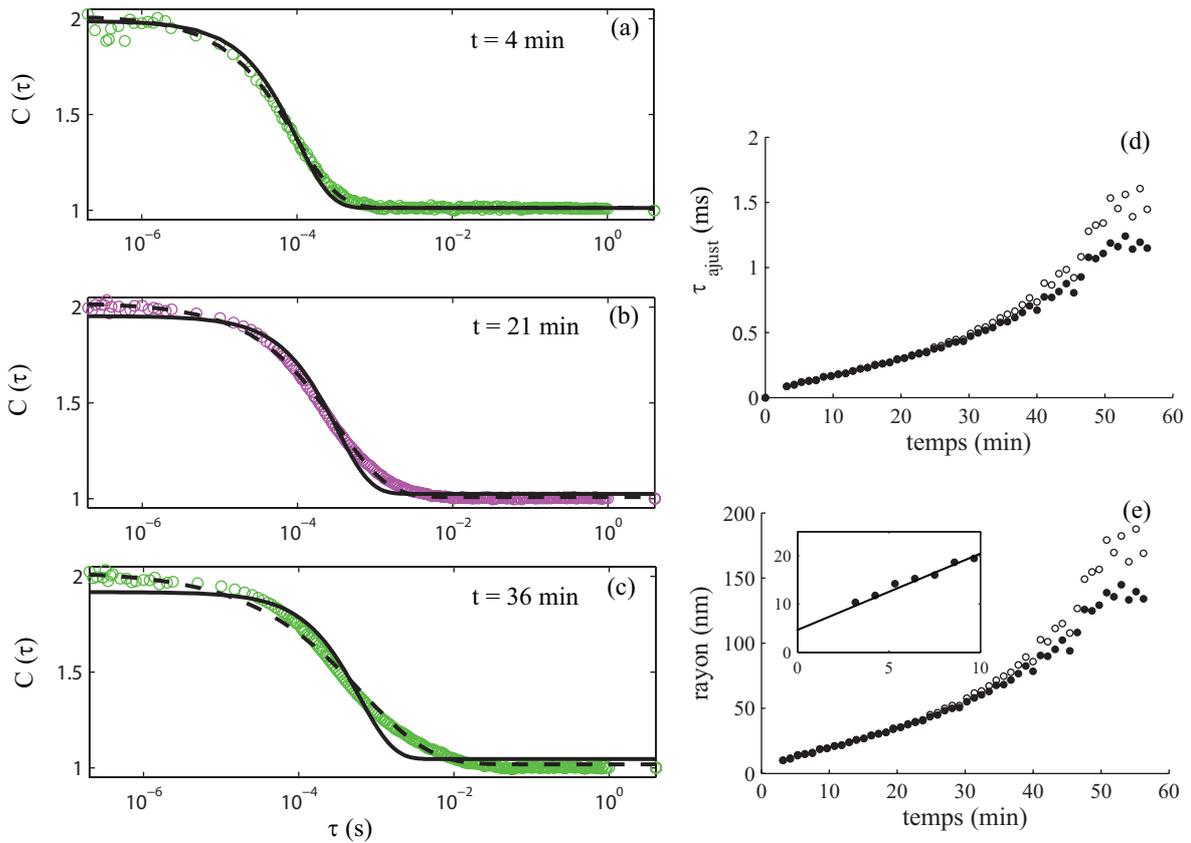


FIGURE 2.30 – Exemples de fonctions de corrélation brutes mesurées aux temps 4 (a), 21 (b) et 36 min (c) après le mélange isovolumique de silicate de sodium à 100 g/L et d'acide à 26.7 g/L. Ce point correspond à un pH de 9. Les fonctions de corrélation sont ajustées par une monoexponentielle (traits pleins) et une exponentielle étirée (pointillés) de formule $\exp(-t/\tau)^\alpha$. Au début de la cinétique, les fonctions sont quasi-monoexponentielles et « s'étirent » avec le temps. Cela signifie que les objets sont de moins en moins monodisperses. Les temps caractéristiques extraits des ajustements par une exponentielle (●) et par une exponentielle étirée (○) sont ensuite tracés en fonction du temps (d). De ces temps sont déduits des tailles (e) selon la relation de Stokes-Einstein, en supposant la viscosité constante au cours du temps. Le temps de gel est identifié par un « décrochage » des ajustements. L'insert de la figure (e) semble indiquer la présence d'une taille initiale vers 5 nm.

minutes) comme présenté sur les figures 2.31 et 2.32 pour certains taux de neutralisation.

De même, l'étude de la « ligne » à 50 g/L de silicate présentée sur la figure 2.32 montre qu'il est possible de faire un suivi cinétique pour toute la gamme de pH car il n'y a pas d'hétérogénéité dans l'échantillon à cette faible concentration en silice (voir 2.2, page 47). Le temps de mélange est plus court que le temps de formation de gel, il est possible de voir alors que la cinétique passe par un maximum à un taux de neutralisation tx compris entre 0.7 et 0.85.

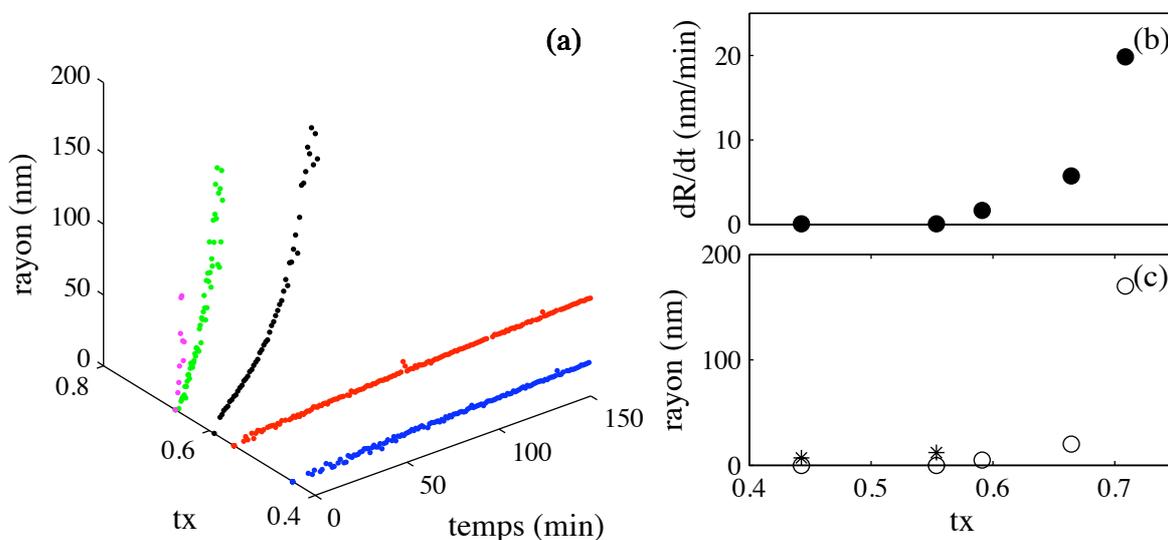


FIGURE 2.31 – Suivis cinétiques par DLS de différentes synthèses de silice sur la « ligne » de concentration initiale en silicate de 100 g/L. La figure (a) représente les tailles calculées à partir des temps caractéristiques extraits des fonctions de corrélation mesurées en fonction du temps de réaction et du taux de neutralisation tx du mélange. Le passage de cinétiques lentes de l'ordre de l'heure (rouge et bleu) à des cinétiques rapides (noir, vert et magenta) est très abrupt. On ne peut pas étudier des taux de neutralisation supérieurs à 0.75 car l'échantillon présente des hétérogénéités pour de tels taux de neutralisation à une telle concentration en silice. La figure (b) représente des pentes extraites d'ajustement des courbes $R(t)$ aux premiers instants par une droite. En effet, bien que les cinétiques ne soient pas linéaires avec le temps, aux premiers instants, elles le sont et peuvent être ajustées par une droite dont la pente est représentée ici (●). La figure (c) représente la taille mesurée au bout de 2 min de réaction, premier temps accessible, (○) et après 140 min de réaction (*). Pour les taux de neutralisation supérieurs à 0.6, les cinétiques sont plus rapides et un gel est déjà formé avant 140 min.

La figure 2.33 représente trois suivis cinétiques correspondant à la même expérience pour un taux de neutralisation de 0.86 sur la « ligne » à 50 g/L. Les cinétiques ne sont pas comparables et peuvent varier de la dizaine de minutes à l'heure. Ces différences proviennent d'erreurs lors de la préparation des échantillons. Ce taux de neutralisation étant proche de la zone de cinétique rapide, et le passage de cinétique lente à cinétique rapide étant abrupt, une erreur de la valeur d'une goutte (30 μL , soit une précision de 0.7%) lors du pipetage des réactifs peut faire basculer ou non le taux de neutralisation dans une zone de cinétique rapide.

2.5.3.2 Discussions

De nombreux suivis cinétiques ont été réalisés, seuls les plus pertinents ont été présentés ici. Des cinétiques plus lentes (ordre de grandeur de 10 h) et des cinétiques correspondant

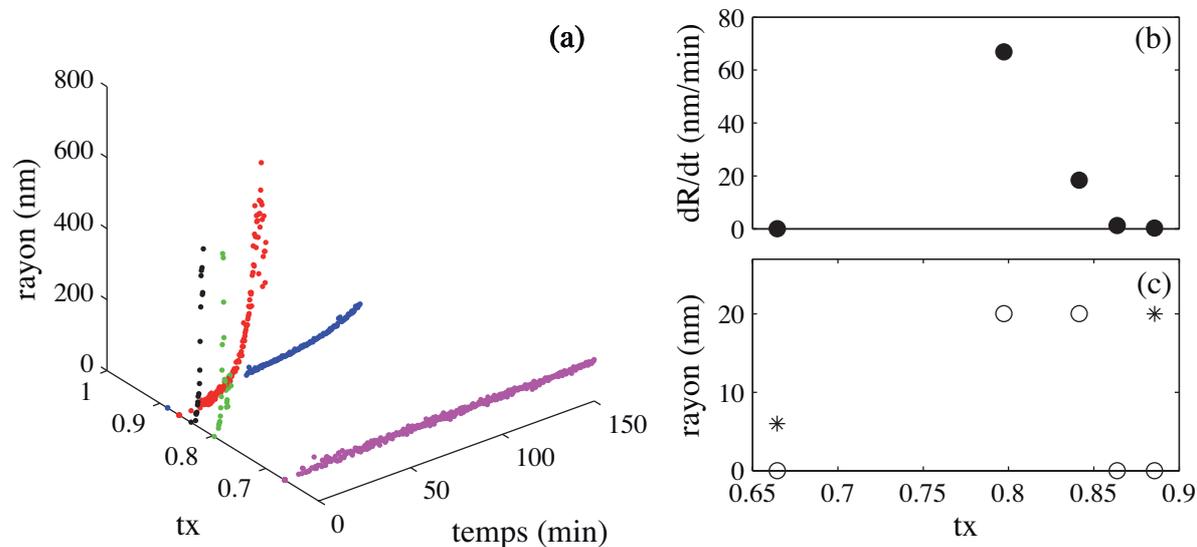


FIGURE 2.32 – Suivis cinétiques par DLS de différentes synthèses de silice sur la « ligne » de concentration initiale en silicate de 50 g/L. La figure (a) représente les tailles calculées à partir des temps caractéristiques extraits des fonctions de corrélation mesurées en fonction du temps de réaction et du taux de neutralisation tx du mélange. Le milieu passe de cinétiques lentes (magenta) à des cinétiques rapides (vert, noir et rouge) puis revient à des cinétiques lentes (bleu) en augmentant le taux de neutralisation du mélange. Ceci est possible car à 50 g/L il n’y a pas de problèmes d’hétérogénéités dans l’échantillon, présents à 100 g/L. La figure (b) représente des pentes extraites d’ajustement des courbes $R(t)$ aux premiers instants par une droite. En effet, bien que les cinétiques ne soient pas linéaires avec le temps, aux premiers instants, elles le sont et peuvent être ajustées par une droite dont la pente est représentée ici (\bullet). La figure (c) représente la taille mesurée au bout de 2 min de réaction, premier temps accessible, (\circ) et après 50 min de réaction ($*$). Pour les taux de neutralisation compris entre 0.7 et 0.85, les cinétiques sont plus rapides et un gel est déjà formé avant 50 min. La zone de cinétique rapide à 50 g/L en silice est la zone des taux de neutralisation compris entre 0.7 et 0.85.

à différents modes d’introduction des réactifs ont également été étudiées mais conduisent aux mêmes résultats.

Nous avons vu que les cinétiques sont extrêmement sensibles au pH puisque pour de faibles variations de taux de neutralisation, elles peuvent varier de la minute à l’heure. Le contrôle précis des concentrations (donc du pH) apparaît à nouveau comme un paramètre crucial.

Les tailles et les cinétiques dR/dt ne sont pas à prendre *stricto sensu* comme des cinétiques de croissance. Ce sont dans notre cas, des indicateurs semi-quantitatifs pour identifier les zones de cinétiques rapides difficiles à sonder avec les outils classiques et sur lesquelles vont porter l’étude microfluidique. En effet, les rayons représentés sont calculés à partir de coefficients de diffusion en faisant l’hypothèse que la viscosité et que l’indice

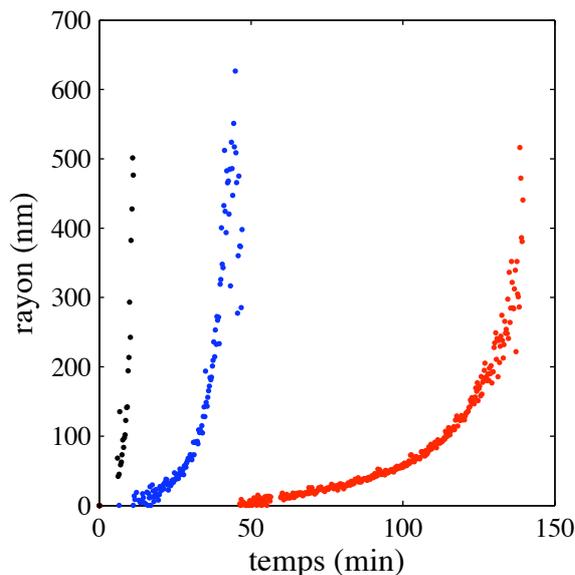


FIGURE 2.33 – Cette figure montre trois suivis cinétiques correspondant à la même expérience pour un taux de neutralisation de 0.86 sur la « ligne » à 50 g/L. Les cinétiques ne sont pas comparables et peuvent varier de la dizaine de minutes à l’heure. Cela provient d’erreurs sur la concentration lors de la préparation des échantillons. Ce taux de neutralisation étant proche de la zone de cinétique rapide, et le passage de cinétique lente à cinétique rapide étant abrupt, une erreur d’une goutte (soit 0.7% en volume) lors du pipetage des réactifs peut faire basculer ou non dans cette zone. Le contrôle précis des concentrations et donc du pH est d’autant plus crucial dans la zone de cinétique rapide.

de réfraction du milieu sont constants, ce qui n’est pas forcément le cas. De plus, les coefficients de diffusion sont extraits d’ajustements des fonctions de corrélation par des monoexponentielles et des exponentielles étirées. Les modèles classiques prenant en compte la polydispersité des objets du type $g^{(1)}(\tau) = \exp(-Dq^2(\tau + \alpha\tau^2))$ [22] n’ajustent pas mieux nos fonctions de corrélation que les exponentielles étirées. Le modèle d’exponentielle étirée permet d’ajuster les données expérimentales correctement et nous pouvons malgré tout en extraire une taille caractéristique.

2.6 Conclusion de l’étude macroscopique de la polycondensation du silicate aux temps longs

Cette étude de la synthèse selon les conditions industrielles aux temps longs met en avant plusieurs points importants. Elle a permis dans un premier temps d’identifier les techniques pertinentes pour étudier notre système comme la diffusion des rayons X aux petits angles et la diffusion dynamique de la lumière. Finalement, la spectroscopie Raman ne permet pas d’étudier les premières étapes de la polycondensation du silicate, contrai-

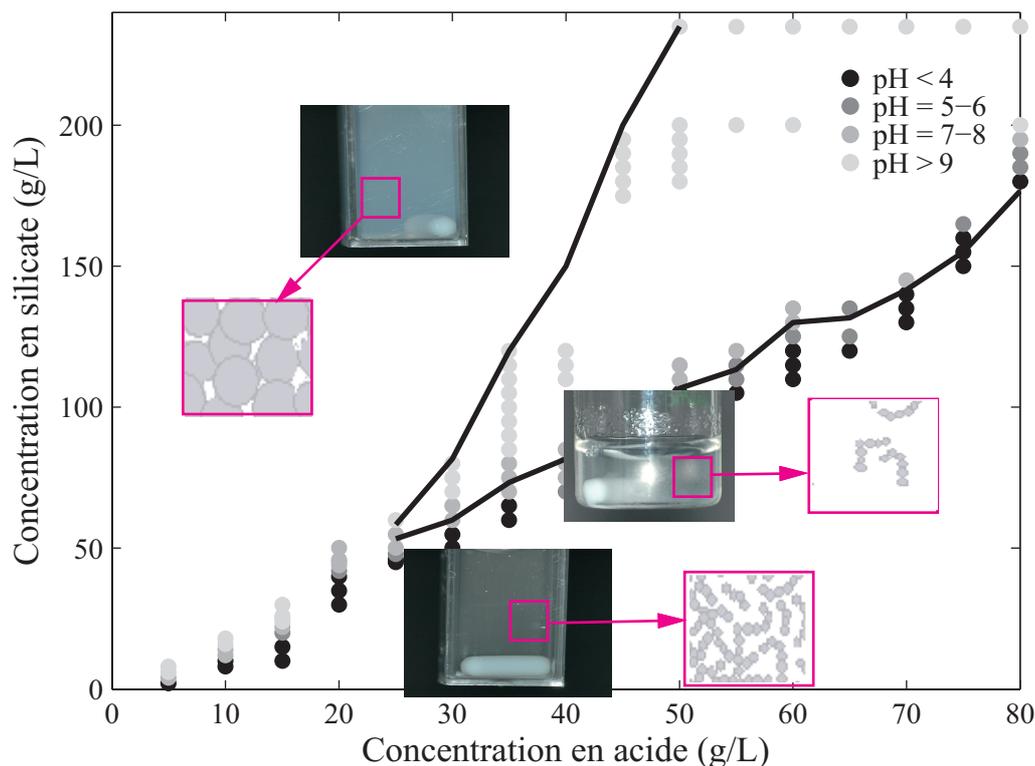


FIGURE 2.34 – Résumé des différents types de structures obtenues pour différents pH. Pour des pH basiques, les objets formés sont de plus grande taille et plus denses que les objets formés à pH acide. La zone où l'on observe des hétérogénéités est également représentée. Dans ce cas, des sortes d'« aiguilles » de gel se forment localement. En revanche, le gel ne percole pas dans tout l'échantillon.

rement à ce que nous pensions au début de cette thèse. Il faudrait un silicate bien plus monomérique que le silicate Rhodia étudié pour observer un déplacement des vibrations du silicate vers les grands nombres d'onde lors de la polycondensation des monomères.

Concernant le côté expérimental de l'étude de la synthèse selon les conditions industrielles, le travail de robotique a permis de mettre en évidence une zone de travail dans laquelle les temps de mélange peuvent être suffisamment rapides pour éviter les problèmes d'hétérogénéités de cinétiques. Cette zone correspond à des concentrations finales en silice inférieures à 25 g/L, c'est-à-dire pour des concentrations en silicate en dessous de la

« ligne » à 50 g/L sur le diagramme de gélification. Cette dimension « procédé » est particulièrement importante pour l'étude microfluidique. Du point de vue de l'analyse des

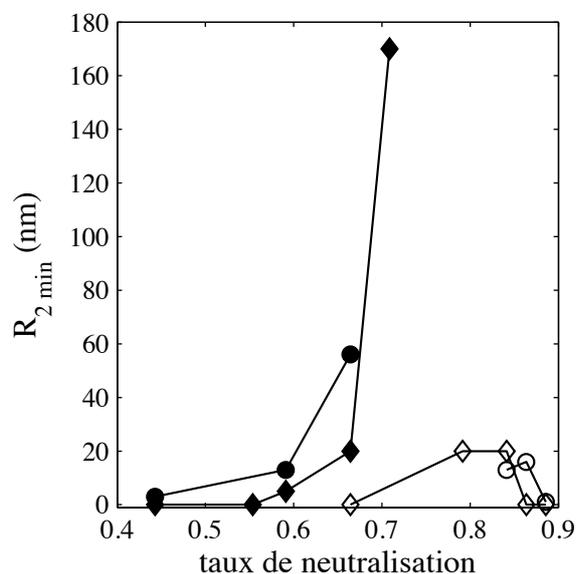


FIGURE 2.35 – Tailles extraites des données expérimentales de SAXS (\circ et \bullet) et DLS (\diamond et \blacklozenge) pour les « lignes » du diagramme de concentrations initiales de silicate 100 g/L (symboles pleins) et 50 g/L (symboles vides) au temps de réaction $t = 2$ min. Pour la « ligne » à 100 g/L, on observe des cinétiques rapides à partir d'un taux de neutralisation de 0.66. Pour des taux supérieurs à 0.7, les cinétiques sont hétérogènes. Pour la « ligne » à 50 g/L, les cinétiques rapides sont obtenues pour un taux de neutralisation autour de 0.8.

données, l'étude SAXS a permis d'appréhender la complexité liée au travail avec le silicate industriel. Il est non seulement difficile de trouver un modèle permettant d'ajuster les spectres expérimentaux du réactif à cause de sa polydispersité mais l'ajustement des spectres de silice synthétisée à partir de ce silicate s'avère également être une étape de l'analyse délicate.

En termes de mécanismes, les études de SAXS et de DLS ont mis en évidence des mécanismes de croissance et densification d'objets pendant la réaction. Les études DLS ont également montré qu'en extrapolant au temps $t = 0$ les courbes donnant une taille en fonction du temps, on trouve un rayon initial de 5 nm (cf. figure 2.30). Cela laisse supposer un mécanisme du type nucléation.

La figure 2.34 résume les types de structures obtenues lors des différentes synthèses. Les gels formés à pH acide ont une structure ouverte de dimension fractale proche de 2 : ce sont de véritables pelotes statistiques de structures polymériques de silice qui percolent dans l'échantillon. Les objets formés à pH basique diffusent davantage la lumière, ce qui laisse penser à la présence d'objets de plus grosse taille : ce sont donc des pelotes denses qui ensuite s'agrègent pour former un gel. Cela est en accord avec le schéma 1.2 extrait de

la référence [53]. Cette figure permet également de visualiser la zone où les mélanges sont hétérogènes.

Une grande diversité de cinétiques pouvant varier de la seconde à la dizaine d'heures est observée. Cette variation est très sensible au pH et dépend de la concentration en silice, comme nous l'avons vu sur la figure 2.1. Le contrôle du pH est donc vraiment un point essentiel pour l'étude microfluidique de la silice.

La figure 2.35 permet de visualiser les tailles extraites par SAXS et DLS pour les « lignes » à 100 et 50 g/L en concentrations initiales en silicate, correspondant après mélange isovolumique avec l'acide à des concentrations finales de 50 et 25 g/L en silice. Cette figure montre qu'il n'y a pas correspondance quantitative parfaite entre les tailles déterminées par ajustement des données de SAXS et de DLS. En effet, le SAXS donne accès au rayon de giration alors que la DLS donne une information sur le rayon hydrodynamique. Le calcul du rapport entre ces deux rayons, qui pourrait être une signature des objets formés ne fournit pas de valeur unique, et ne permet donc pas de conclure sur une forme particulière. Toutefois, les allures des évolutions de ces rayons sont les mêmes. Pour la « ligne » à 100 g/L, on observe des cinétiques rapides à partir d'un taux de neutralisation de 0.66 (nous rappelons que pour des taux supérieurs à 0.7, les cinétiques sont hétérogènes). Pour la « ligne » à 50 g/L, les cinétiques rapides sont obtenues pour un taux de neutralisation autour de 0.8.

Cette étude a permis de mettre au point une approche automatisée de la réalisation d'un diagramme de gélification et d'un suivi de turbidité. Toutefois, les études de DLS et de SAXS sont fastidieuses, c'est pourquoi nous avons restreint notre domaine d'étude à quelques « lignes » sur le diagramme. En développant l'automatisation de ces mesures, il serait possible d'avoir une approche statistique et d'étudier de manière presque exhaustive l'ensemble des conditions de synthèse. Cette étude a cependant permis d'identifier les conditions de concentrations pertinentes pour l'étude microfluidique de la synthèse de la silice à des échelles de temps inférieures à la minute.

Chapitre 3

Outil microfluidique dédié à la diffusion dynamique de la lumière

La technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été présentée dans le chapitre précédent. Elle permet de mesurer des coefficients de diffusion de particules browniennes et ainsi grâce à la relation de Stokes-Einstein, d'accéder à leurs rayons hydrodynamiques. Le couplage de cette technique avec la microfluidique peut s'avérer très prometteur pour étudier *in situ* et en ligne les étapes de nucléation-croissance-agrégation lors de la synthèse de la silice, à des échelles de temps nouvelles ($t < 1$ s) inaccessibles avec des expériences classiques de DLS. Chastek *et al.* [30, 31] ont réalisé des mesures de DLS (simple ou multiangle) en puce microfluidique en introduisant des lentilles et des fibres optiques monomodes pendant les étapes de microfabrication directement dans la puce, au contact de l'échantillon. Pour leurs mesures, l'écoulement est arrêté. La réalisation de ces puces étant assez délicate et les cinétiques que nous voulons sonder étant bien plus rapides, nous cherchons une autre approche de type continue, c'est-à-dire sans stopper l'écoulement.

3.1 Diffusion dynamique de la lumière en microfluidique

L'idée des expériences de DLS en puce microfluidique est illustrée sur la figure 3.1. Les deux réactifs silicate de sodium et acide sulfurique sont injectés à débits contrôlés dans un microcanal et se mélangent par diffusion. De la silice se forme alors par polycondensation le long de la zone de mélange. Pour avoir un ordre d'idée des échelles de temps accessibles avec une telle stratégie, en considérant un écoulement de vitesse caractéristique 5 mm/s, et un volume d'analyse d'une taille de l'ordre de 50 μm , il est alors possible de sonder les objets synthétisés à des échelles de temps de l'ordre de 10 ms.

3.1.1 DLS sous écoulement

Nous avons présenté dans le chapitre précédent la diffusion dynamique de la lumière comme technique de mesure de tailles dans un échantillon sans écoulement. Toutefois,

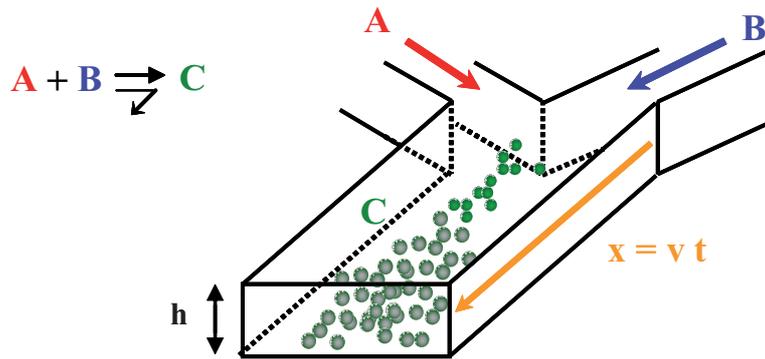


FIGURE 3.1 – Schéma de principe d’une expérience pour mesurer la cinétique de nucléation-croissance initiée par la réaction chimique entre A et B dans un microcanal de type Y de hauteur h . La réaction entre A et B donne un produit C (un précipité ici) qui apparaît dans la zone de mélange par diffusion. L’idée est d’effectuer des mesures de tailles par DLS à différentes positions x soit différents temps $t = x/v$, où v est la vitesse moyenne dans le canal.

lorsque les particules sont animées d’une vitesse, ce qui est le cas dans un canal microfluidique, effectuer des mesures de tailles par DLS est un défi majeur comme l’illustrent les travaux de Ackerson et Clark [13]. En effet, ils ont montré qu’il était impossible d’accéder aux fluctuations browniennes de particules dans un écoulement de Couette car le cisaillement induit des décorrélations liées à la géométrie du volume diffusant. Ces décorrélations ont pour origine les interférences entre les différents effets Doppler engendrés par les différentes vitesses des diffuseurs browniens dans le volume diffusant. Elles ont lieu à des temps caractéristiques beaucoup plus petits que le temps de diffusion des particules browniennes. Ainsi dans le cas d’un écoulement de cisaillement simple de Couette, la diffusion dynamique homodyne permet de mesurer le cisaillement local [13, 42] et non le coefficient de diffusion des particules browniennes.

Mesurer des tailles par diffusion dynamique de la lumière en géométrie microfluidique semble donc difficile car les cisaillements de l’ordre de $\dot{\gamma} = v/h$ peuvent être importants. Dans la suite, nous montrons cependant une gamme de paramètres géométriques et expérimentaux (dimensions, débits...) pour lesquels les mesures de DLS sont possibles en puce microfluidique. Afin de comprendre d’où proviennent les difficultés ajoutées par la présence d’un écoulement de cisaillement par rapport au cas sans écoulement, il est nécessaire de regarder plus précisément les fonctions de corrélation attendues dans un écoulement microfluidique.

3.1.1.1 DLS sous cisaillement simple

Particules browniennes dans un écoulement de cisaillement

Intéressons-nous au cas où le volume diffusant V est soumis à un écoulement de cisaillement de type Couette comme représenté sur la figure 3.2. Cette situation a été étudiée par

différents groupes de manière théorique [13, 42, 64, 101] et expérimentale pour la diffusion dynamique de la lumière [13, 42] et plus récemment des rayons X (XPCS) [40]. Leurs travaux ainsi que leur extension au cas de la microfluidique sont résumés ci-dessous.

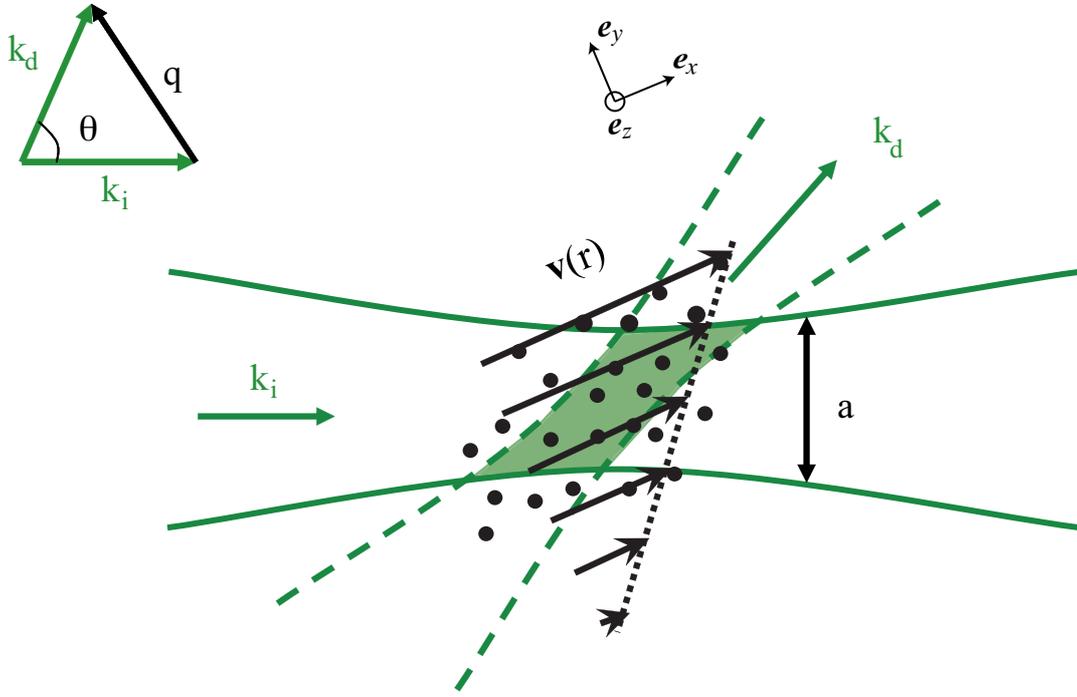


FIGURE 3.2 – Géométrie du volume diffusant de taille caractéristique a où les particules browniennes sont soumises à un écoulement de cisaillement simple de type Couette. Les particules sont animées d'une vitesse $\mathbf{v}(r) = v_0 \mathbf{e}_x + \dot{\gamma}y \mathbf{e}_x$.

Pour une assemblée de diffuseurs ponctuels, identiques et browniens, nous avons vu dans le chapitre précédent que la fonction $g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)$ s'écrit selon l'équation (2.39) :

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \sum_j \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_j(0))} \rangle. \quad (3.1)$$

On suppose bien sûr dans l'équation précédente que la particule n'est pas sortie du volume diffusant de taille a au temps τ considéré. La suite du calcul est donc valable pour des temps inférieurs à $\tau_t = a/v_0$, le temps de transit dans le volume diffusant calculé avec v_0 la vitesse moyenne.

La figure 3.2 montre le volume diffusant dans lequel les diffuseurs browniens s'écoulent avec un profil de vitesse de type Couette. Dans ce cas, le champ de vitesse s'écrit :

$$\mathbf{v}(r) = v_0 \mathbf{e}_x + \dot{\gamma}y \mathbf{e}_x. \quad (3.2)$$

Ici, le volume diffusant n'est pas invariant par translation, la cohérence spatiale du champ est donc modifiée contrairement au cas sans écoulement [13, 42, 64, 101].

Soit $p(\mathbf{r}, t)$ la probabilité qu'une particule soit à l'instant t à la position $\mathbf{r}(t)$ alors qu'elle était en $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ à $t = 0$. Cette probabilité est solution de l'équation de Schmoluchowski, comme nous l'avons vu dans l'équation (2.40) au chapitre précédent :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}, \quad (3.3)$$

avec la condition initiale $p(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ et en exprimant le flux $\mathbf{J} = -D\nabla p(r, t) + p\mathbf{v}(r)$ comme la somme d'un terme de diffusion et d'un terme de convection. Ce dernier terme est ajouté à cause de la présence de l'écoulement. On obtient ainsi :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D\Delta p - v_o \nabla p - \dot{\gamma} y \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (3.4)$$

En prenant la transformée de Fourier de cette équation :

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = -Dq^2 \tilde{p} - iqv_o \tilde{p} - i\dot{\gamma} q_x y \tilde{p} = -Dq^2 \tilde{p} - iqv_o \tilde{p} + \dot{\gamma} q_x \frac{\partial \tilde{p}}{\partial q_y}, \quad (3.5)$$

où $\tilde{p}(q, \tau)$ est la transformée de Fourier de $p(r, t)$ et en considérant la condition initiale $\tilde{p}(q, 0) = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)$.

Remarque :

Si le cisaillement est nul, le troisième terme s'annule et la solution de cette équation différentielle (3.5) est :

$$\tilde{p}(q, \tau) = e^{-Dq^2 \tau} e^{-iqv_o \tau}. \quad (3.6)$$

On reconnaît le premier terme lié à la diffusion brownienne et le deuxième lié à la contribution de l'effet Doppler.

Pour résoudre cette équation différentielle (3.5), on utilise la méthode des caractéristiques et après calculs, il vient [13, 42, 64, 101] :

$$\tilde{p}(q, \mathbf{r}_0, \tau) = \exp \left(-Dq^2 \tau - iq.v(\mathbf{r}_0)\tau - D \frac{(\dot{\gamma} q_x)^2}{3} \tau^3 - D\dot{\gamma} q_x q_y \tau^2 \right). \quad (3.7)$$

Fonction de corrélation dans un écoulement de cisaillement simple

Pour calculer la fonction de corrélation dans un écoulement de cisaillement simple, on utilise l'expression de $g^{(1)}(q, \tau)$ (équation (2.46)) introduite dans le chapitre précédent :

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_V d\mathbf{r}_0 \tilde{p}(q, \mathbf{r}_0, \tau). \quad (3.8)$$

En utilisant l'expression de \tilde{p} de l'équation (3.7), ainsi :

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_V d\mathbf{r}_0 \exp \left(-Dq^2\tau - iq \cdot v(\mathbf{r}_0)\tau - D\frac{(\dot{\gamma}q_x)^2}{3}\tau^3 - D\dot{\gamma}q_xq_y\tau^2 \right), \quad (3.9)$$

soit,

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp \left(-Dq^2\tau - iq \cdot v_0\tau - D\frac{(\dot{\gamma}q_x)^2}{3}\tau^3 - D\dot{\gamma}q_xq_y\tau^2 \right) \tilde{B}(\dot{\gamma}q_x\tau) \quad (3.10)$$

où \tilde{B} est la transformée de Fourier de la forme du volume diffusant de formule :

$$\tilde{B}(\dot{\gamma}q_x\tau) = \int_V \exp(-iq_x\dot{\gamma}y\tau) d\mathbf{r}. \quad (3.11)$$

Cette intégrale représente les interférences entre les différents effets Doppler $\exp(-iq \cdot (v(\mathbf{r}_0) - v_0)\tau)$ dues au fait que le volume diffusant n'est pas invariant par translation à cause de la présence des différentes vitesses des particules.

Applications numériques

Un faisceau laser a un profil d'intensité gaussien. C'est pourquoi, on choisit un volume diffusant B de forme gaussienne le long de la direction y avec une largeur a . Sa transformée de Fourier \tilde{B} est aussi une gaussienne de largeur $1/a$, et les différents temps impliqués dans les mesures de DLS homodyne sont $\tau_d = 1/Dq^2$, $\tau_{\dot{\gamma}} = 1/(a\dot{\gamma}q_x)$, $\tau_{d1} = (1/(D\dot{\gamma}q_xq_y))^{1/2}$, et $\tau_{d2} = (3/(D(\dot{\gamma}q_x)^2))^{1/3}$.

Si l'on veut mesurer des tailles sous écoulement, c'est-à-dire éliminer les termes liés au cisaillement, et pouvoir accéder aux mesures de fluctuations browniennes des objets diffusants, il faut se placer dans des conditions telles que $\tau_d \ll \tau_{\dot{\gamma}}$. Il est donc nécessaire d'être dans une géométrie où \mathbf{q} et \mathbf{v} soient orthogonaux. En posant l'angle $\pi/2 - \phi$ formé par ces vecteurs \mathbf{q} et \mathbf{v} , alors :

$$\begin{aligned} q_x &= q \sin(\phi) \\ q_y &= q \cos(\phi) \sin(\theta/2) \\ q_z &= q \cos(\phi) \cos(\theta/2). \end{aligned}$$

Les temps caractéristiques deviennent dans ce cas avec ϕ petit :

$$\begin{aligned} \tau_d &= 1/Dq^2 \\ \tau_{\dot{\gamma}} &= 1/(a\dot{\gamma}q\phi) \\ \tau_{d1} &= (1/(D\dot{\gamma}q^2 \sin(\theta/2)\phi))^{1/2} \\ \tau_{d2} &= (3/(D\dot{\gamma}^2q^2\phi^2))^{1/3}. \end{aligned}$$

La figure 3.3 montre les valeurs de ces temps caractéristiques τ_d (noir), $\tau_{\dot{\gamma}}$ (magenta), τ_{d1} (rouge) et τ_{d2} (bleu) en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$ pour deux angles ϕ de 1° (a) et 10°

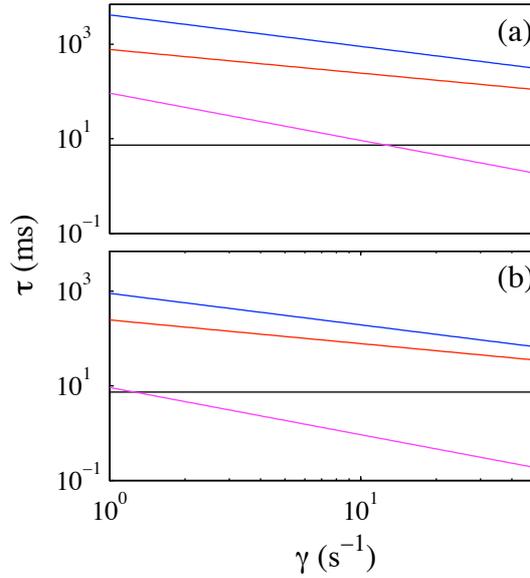


FIGURE 3.3 – Applications numériques des différents temps caractéristiques τ_d (noir), τ_γ (magenta), τ_{d1} (rouge) et τ_{d2} (bleu) en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$ pour deux angles ϕ de 1° (a) et 10° (b). Les colloïdes ont un rayon $R = 250$ nm et sont dispersés dans de l'eau. Le volume diffusant a une taille caractéristique $a \simeq 50$ μm et on choisit un angle de diffusion $\theta = 45^\circ$.

(b). Pour le calcul, les conditions sont les suivantes : colloïdes de rayon $R=250$ nm dans de l'eau, volume diffusant de taille caractéristique $a \simeq 50$ μm et angle de diffusion $\theta = 45^\circ$. Dans les deux cas, les temps τ_{d1} et τ_{d2} sont supérieurs au temps de diffusion. Pour un angle $\phi = 10^\circ$, dès des cisaillements de 1 s^{-1} , le temps τ_γ est inférieur au temps de diffusion τ_d : la mesure de taille est donc impossible. Pour $\phi = 1^\circ$, la mesure de taille est réalisable pour des cisaillements inférieurs à 10 s^{-1} seulement. Il faut donc veiller à avoir un angle ϕ le plus petit possible. Ces applications numériques montrent combien la mesure de DLS sous écoulement s'avère délicate.

3.1.1.2 DLS dans un écoulement microfluidique

Dans le cas des canaux microfluidiques, le calcul précédent ne peut pas s'appliquer directement car l'écoulement est de type Poiseuille (parabolique) et non Couette (linéaire). De plus, pour effectuer des mesures de DLS, il faut se placer dans une configuration où \mathbf{q} et \mathbf{v} sont orthogonaux, ce qui est assez délicat à réaliser d'un point de vue expérimental. C'est pourquoi nous adoptons la stratégie représentée sur la figure 3.4 pour réaliser des mesures de DLS en microfluidique. L'écoulement selon la direction \mathbf{e}_x (cf. figure 3.5) est quasiment orthogonal au vecteur de diffusion dans le plan $(\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$.

Dans le cas d'un rapport d'aspect w/h du canal relativement grand, et pour un faisceau focalisé ($w_i < w$), l'écoulement local dans le volume diffusant s'écrit :

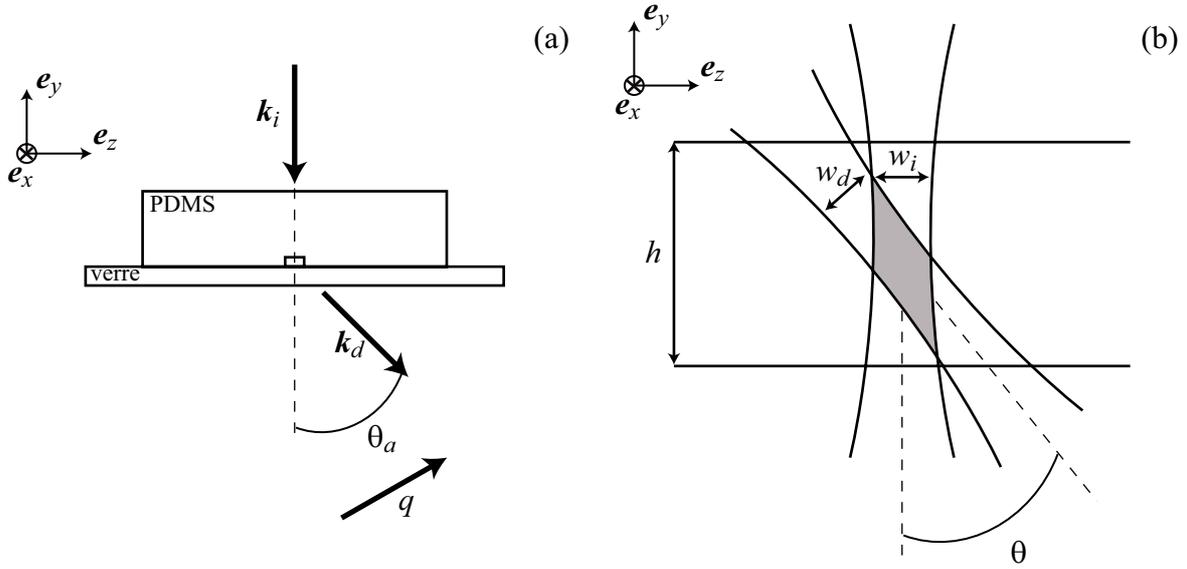


FIGURE 3.4 – (a) et (b) Coupes transverses d’une puce microfluidique et géométries de diffusion. q est majoritairement dans le plan $(\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$. θ_a est l’angle de diffusion apparent (en prenant en compte les effets de réfraction), θ le véritable angle de diffusion « interne ». w_i et w_d sont les largeurs des faisceaux incident et diffusé. h est la hauteur du microcanal et on suppose que w sa largeur est grande devant la largeur du faisceau incident w_i .

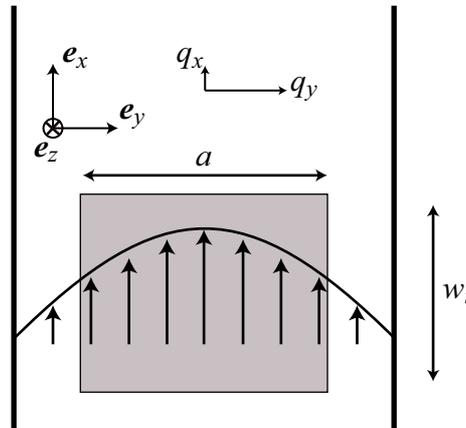


FIGURE 3.5 – Vue locale de la géométrie de la figure 3.4. La zone grisée représente le volume diffusant de taille caractéristique a . L’écoulement est selon la direction \mathbf{e}_x , le vecteur de diffusion est dans le plan $(\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$. On suppose néanmoins que q présente une légère composante selon \mathbf{e}_x .

$$\mathbf{v} = (v_0 - \alpha y^2)\mathbf{e}_x, \quad (3.12)$$

avec $\alpha = 4v_0/h^2$. Le cisaillement résultant n’est significatif que dans la profondeur du microcanal, selon la direction y .

Le calcul complet de $g^{(1)}(\tau)$ est complexe car il faut résoudre l'équation de Schmoluchowski dans un écoulement parabolique, ce qui n'a pas été fait à notre connaissance. Cependant, les écoulements microfluidiques sont généralement à grands nombres de Péclet Pe ($Pe = hv/D$ avec h la longueur caractéristique, v la vitesse et D le coefficient de diffusion). Le temps de transit dans le volume diffusant est $\tau_t \simeq w_i/v_0$. Si l'on calcule les déplacements dus à la diffusion brownienne, ils sont de l'ordre de $(D\tau_t)^{1/2}$, ce qui est très petit devant la taille du volume diffusant a . Dans le cas de colloïdes ayant un grand coefficient de diffusion, par exemple des colloïdes de 10 nm, avec une vitesse v_0 de l'ordre de 1 mm/s, et un faisceau incident de largeur $w_i = 50 \mu\text{m}$, alors $(D\tau_t)^{1/2} \simeq 1 \mu\text{m}$. Les colloïdes diffusent sur une longueur de l'ordre du micron, et ne peuvent donc pas explorer tout l'écoulement de Poiseuille lorsqu'ils traversent le volume diffusant : ils explorent une partie de la parabole uniquement. À partir de cette hypothèse, on peut donc ré-utiliser le calcul de $g^{(1)}(\tau)$ dans un écoulement de cisaillement simple (Couette) et intégrer l'écoulement parabolique de Poiseuille en ajoutant un terme de cisaillement local. Il vient alors :

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_V d\mathbf{r}_0 \exp \left(-Dq^2\tau - iq.v(r_0)\tau - D\frac{(\dot{\gamma}(r_0)q_x)^2}{3}\tau^3 - D\dot{\gamma}(r_0)q_xq_y\tau^2 \right).$$

Pour des cisaillements faibles, les termes de couplage entre le cisaillement et la diffusion peuvent être négligés :

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-Dq^2\tau - iq.v_0\tau) \int_V dy \exp(-i\alpha q_x y^2\tau). \quad (3.13)$$

Les termes liés au cisaillement font donc intervenir une décorrélation au temps $\tau_\gamma \sim (4q_x v_0 (a/h)^2)^{-1}$, car $\alpha = 4v_0/h^2$. Ainsi, si l'on veut réaliser des mesures de tailles par DLS en microfluidique, il est nécessaire que ce temps soit plus grand que les dynamiques de diffusion brownienne mesurées. Cela signifie qu'il faut donc $q_x \simeq 0$, un volume diffusant centré dans le microcanal, et de taille a petite devant la hauteur du canal h .

L'intégrale de l'équation (3.13) peut se résoudre numériquement en prenant un volume diffusant de forme gaussienne $B(y) \sim \exp(-2y^2/a^2)$. En choisissant une longueur d'onde $\lambda = 514 \text{ nm}$, un angle de diffusion $\theta = 45^\circ$, l'eau comme solvant d'indice de réfraction $n = 1.33$, $q_x = q\phi$, avec $\phi = 1^\circ$, un volume diffusant de taille caractéristique $a = 75 \mu\text{m}$, une hauteur de canal $h = 200 \mu\text{m}$, et des colloïdes de coefficient de diffusion $D = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (taille $\simeq 200 \text{ nm}$), on obtient les résolutions numériques de ces équations pour différentes vitesses v_0 sur la figure 3.6.

Pour $v_0 < 1 \text{ mm/s}$ (soit $\dot{\gamma}$ de l'ordre de 10 s^{-1}), les fonctions de corrélations sont dominées par le mouvement brownien, elles sont identiques pour chaque vitesse, et le temps caractéristique mesuré τ_c permet d'estimer le coefficient de diffusion D . À partir de $v_0 > 1 \text{ mm/s}$, les fonctions de corrélation changent pour chaque vitesse et sont dominées par les effets de cisaillement. Le temps caractéristique des fonctions de corrélation varie en fonction de la vitesse (et donc du cisaillement) : il ne permet plus d'estimer la taille des colloïdes. Dans ce régime on observe $\tau_c \sim v_0^{-1}$ comme prévu par la théorie.

Ces applications numériques permettent d'estimer dans quelle gamme de débits, et pour quel type de géométrie de diffusion, il est possible de s'affranchir de l'effet du cisaillement

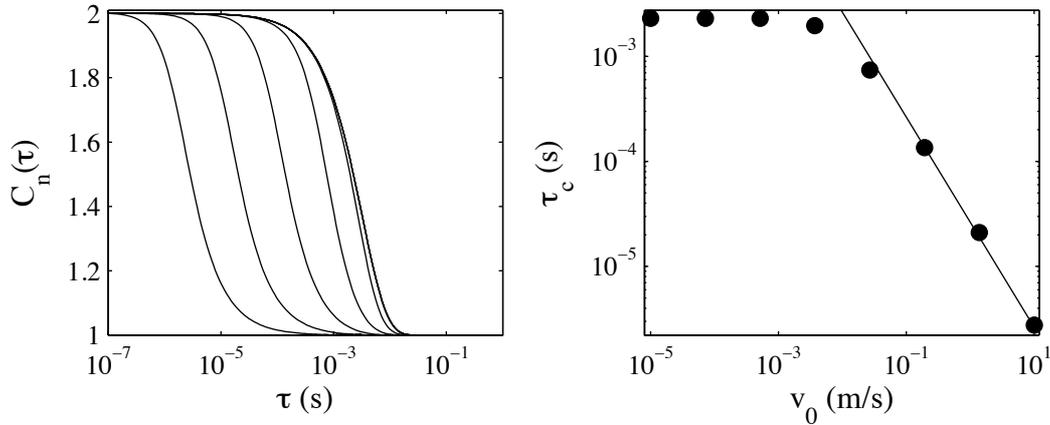


FIGURE 3.6 – Gauche : fonctions de corrélation homodynes pour différentes vitesses v_0 pour un contraste égal à l’unité. Droite : estimations des temps caractéristiques τ_c (ici $C_n(\tau_c) = 1.5$), en fonction des vitesses v_0 . La droite présente une pente -1 .

pendant une mesure de diffusion dynamique de la lumière sous écoulement. Ces estimations dépendent de façon cruciale du réglage du montage expérimental. En effet, pour se placer dans des conditions idéales de mesures de taille, il est nécessaire que \mathbf{q} et \mathbf{v} soient orthogonaux, ce qui est difficile à réaliser exactement. En général, il est néanmoins possible de régler l’angle ϕ à des valeurs proches de 1° .

3.1.1.3 Contraintes géométriques

La figure 3.7 représente les contraintes géométriques qui apparaissent pour effectuer une mesure de DLS dans un microcanal de puce PDMS-verre. Par simplification, les faisceaux incident et diffusé sont considérés non gaussiens. Dans un premier temps, à cause de la réfraction induite par les parois rectangulaires du canal (loi de Snell-Descartes), au-delà d’un angle de diffusion $\theta_l = \arcsin(1/1.33) = 49^\circ$, il y a réflexion totale à l’intérieur du canal. De plus pour un angle « interne » θ de diffusion, l’angle apparent de mesure θ_a est donné par $\sin(\theta_a) = 1.33 \sin(\theta)$. Cela signifie que l’angle maximal θ_a auquel la fibre optique peut être placée pour réaliser des mesures de DLS sans réflexion totale est 80° environ. Au-delà, l’angle de diffusion « interne » est supérieur à 49° : il y a réflexion.

Cette figure met également en évidence une condition géométrique sur le volume diffusant : il faut que la longueur caractéristique du volume diffusant L soit inférieure à la hauteur du canal h pour ne pas avoir d’interaction avec les parois. Cela serait en effet très dommageable car si des impuretés (poussières ou défauts de surface) sont présentes sur les parois du canal, une intensité diffusée supplémentaire non contrôlable s’ajoute à l’intensité diffusée par les diffuseurs browniens et conduit ainsi à un hétérodynage du signal. Cet effet est d’autant plus gênant quand les diffuseurs ont un faible signal. Pour éviter ce phénomène qui fausse les mesures, il faut être dans la condition $L < h$ qui s’exprime alors en fonction

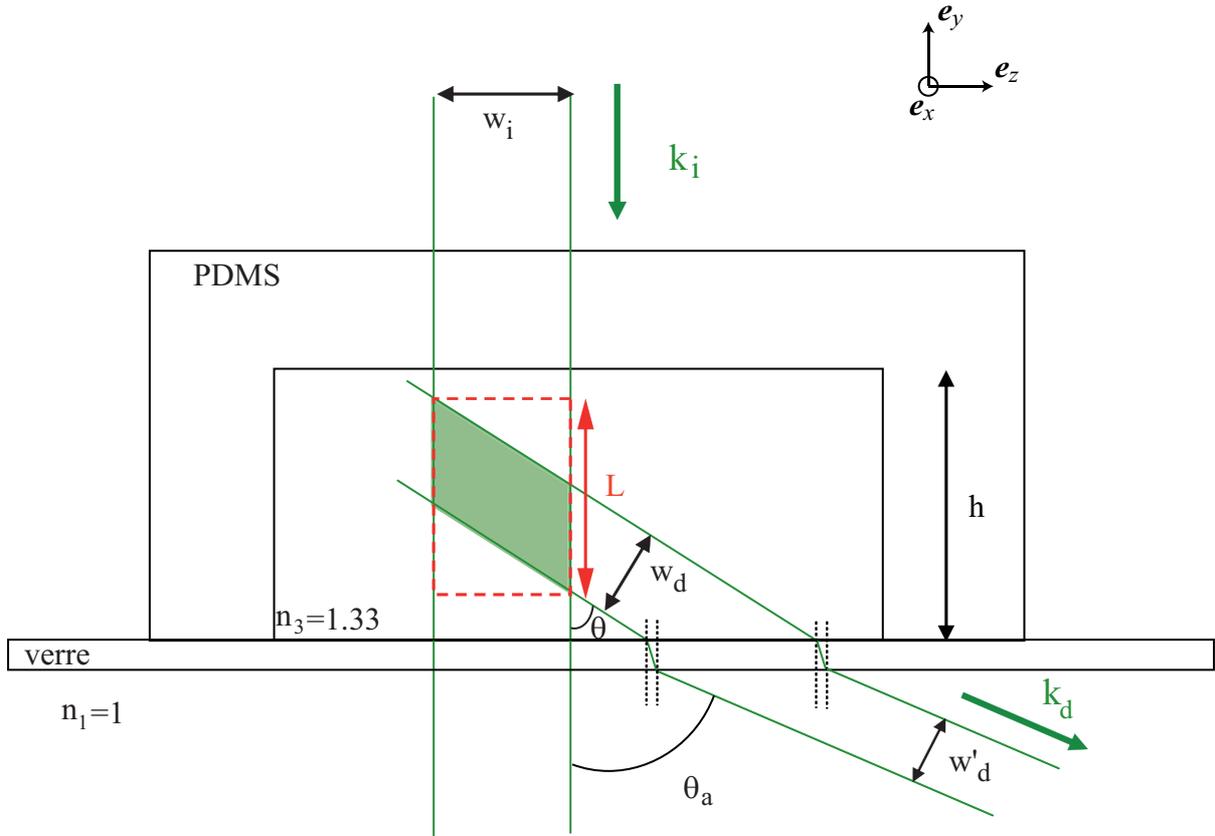


FIGURE 3.7 – Contraintes géométriques pour effectuer une mesure de DLS dans un microcanal en puce PDMS-verre. Au-delà d'un angle de diffusion $\theta_l = \arcsin(1/1.33) = 49^\circ$, il y a réflexion totale à l'intérieur du canal selon la loi de Snell-Descartes. De plus, pour un angle « interne » θ de diffusion, l'angle apparent de mesure θ_a est donné par $\sin(\theta_a) = 1.33 \sin(\theta)$. Pour effectuer une mesure de DLS il faut également que la longueur L soit inférieure à la hauteur du canal h pour ne pas avoir d'interaction entre le volume diffusant et les parois.

de paramètres réglables :

$$\frac{w'_d}{\cos \theta_a} + w_i < h \tan \left(\arcsin \frac{\sin \theta_a}{n_3} \right). \quad (3.14)$$

La figure 3.8 représente la longueur maximale L du volume diffusant en fonction du réglage de l'angle de diffusion apparent θ_a calculé à partir de la relation (3.14) pour des largeurs de faisceaux incident et diffusé $w_i = w'_d = 50 \mu\text{m}$. Une longueur minimale de $175 \mu\text{m}$ est obtenue pour un angle θ_a proche de 60° . Si l'on souhaite effectuer des mesures de DLS à l'angle $\theta_a = 60^\circ$, il faut donc choisir une hauteur de canal h supérieure à $175 \mu\text{m}$. Cette figure donne également la correspondance entre l'angle réel de diffusion θ à l'intérieur du canal et l'angle apparent θ_a .

Tous ce raisonnement en puce microfluidique PDMS-verre est valable pour un capillaire

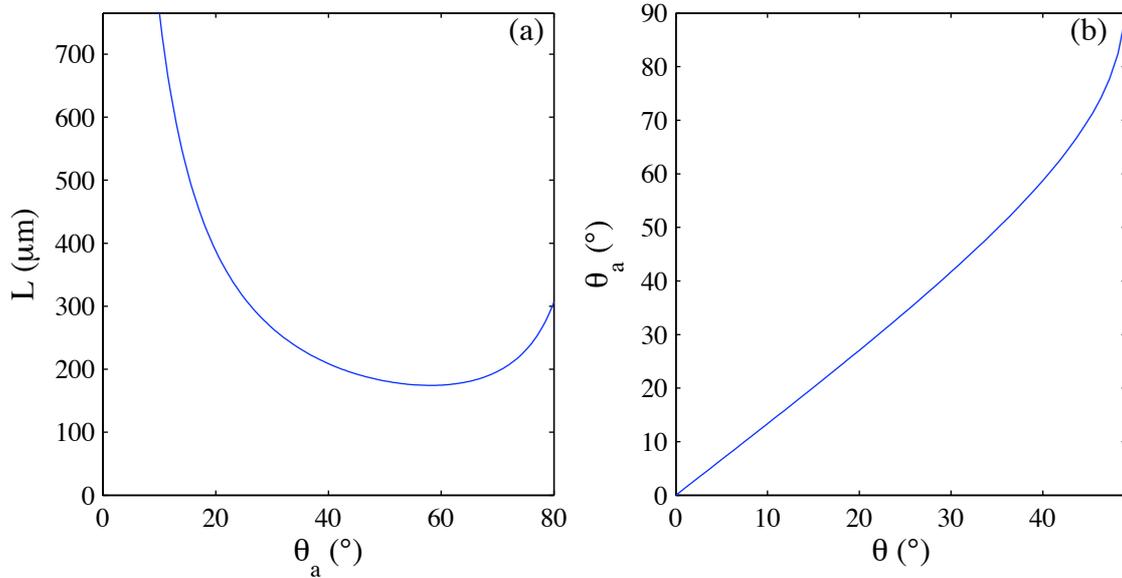


FIGURE 3.8 – (a) Longueur maximale L du volume diffusant (représentée sur la figure 3.7) en fonction du réglage de l'angle θ_a , pour des largeurs de faisceaux incident et diffusé $w_i = w'_d = 50 \mu\text{m}$. (b) Correspondance entre l'angle réel de diffusion θ et l'angle apparent θ_a calculé par la loi de Snell-Descartes $\sin(\theta_a) = 1.33 \sin(\theta)$.

en verre disposé selon la figure 3.4. Ces contraintes géométriques sont donc à prendre en compte si l'on veut s'affranchir des problèmes de réflexion et de réfraction incompatibles avec des mesures optiques correctes.

3.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est le même que celui présenté au chapitre précédent dont nous rappelons le principe sur la figure 3.9. Cette fois-ci, le capillaire ou la puce microfluidique sont disposés à la place du vial. L'utilisation des fibres optiques monomodes permet ici de régler le volume diffusant au centre du canal. En effet, nous rappelons que la visualisation du volume diffusant s'effectue en injectant l'intensité collectée par la fibre f_2 dans la fibre f_1 placée à l'angle θ_a grâce au coupleur de fibres.

Les conditions expérimentales nécessaires à une mesure de fluctuations browniennes par DLS dans un écoulement de type Poiseuille sont :

- un angle ϕ petit, c'est-à-dire les vecteurs vitesse \mathbf{v} et de diffusion \mathbf{q} quasiment orthogonaux,
- un cisaillement $\dot{\gamma}$ faible,
- une taille caractéristique de volume diffusant a faible.

Le réglage de ϕ s'effectue lors de l'installation de la puce ou du capillaire sur le montage expérimental. La valeur du cisaillement se contrôle au moyen des débits d'introduction des

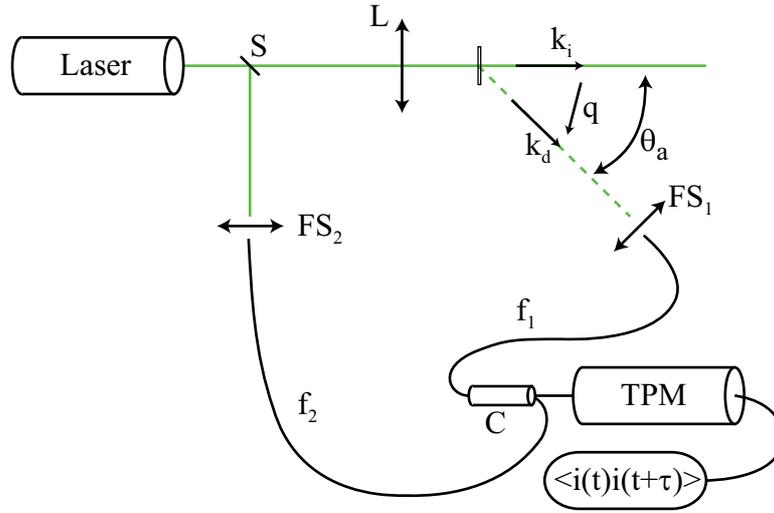


FIGURE 3.9 – Géométrie du montage de diffusion dynamique de la lumière homodyne. TPM est le tube photomultiplicateur. Une lame séparatrice S sépare le faisceau émis par laser vers une fibre optique monomode f_2 d'une part et vers une lentille L puis l'échantillon d'autre part. La lumière est collectée dans la direction θ par une fibre monomode f_1 puis envoyée au tube photomultiplicateur. Le corrélateur calcule ensuite la fonction de corrélation. Les fibres sont couplées par un coupleur C afin de pouvoir « injecter » la lumière de f_2 dans f_1 pour pouvoir visualiser le volume diffusant dans l'échantillon.

réactifs et des dimensions du canal microfluidique. Pour régler la taille du volume diffusant, on règle les tailles des faisceaux incident et diffusé (cf. chapitre 4 de la référence [84]). D'un point de vue expérimental on fait varier la distance focale de la lentille L placée avant l'échantillon ainsi que la distance entre l'échantillon et l'objectif de microscope couplé à la fibre f_1 qui collecte la lumière. Pour mesurer les tailles des faisceaux, la méthode des « couteaux » est utilisée.

Méthode des « couteaux » : mesure de taille de faisceau

Si l'on considère que le faisceau dont on souhaite mesurer la taille est gaussien, son intensité peut s'écrire de la forme :

$$I(\mathbf{r}) = I(0) \exp\left(-\frac{2\mathbf{r}^2}{w^2}\right) \quad (3.15)$$

avec w la demi-largeur pour $I = I(0)/e^2$. C'est cette largeur w que l'on va chercher à mesurer.

La méthode des « couteaux » est présentée sur la figure 3.10. Une lame est déplacée (selon l'axe vertical dans notre cas) devant le laser et l'intensité transmise est mesurée par une photodiode. Lorsque la lame n'intercepte pas le laser, l'intensité est maximale. Au fur et à mesure que la lame descend, une partie du faisceau est arrêtée, l'autre est transmise.

Le profil de l'intensité $C(x)$ mesurée est ensuite tracé en fonction du déplacement x de la lame. La dérivée de ce signal permet d'accéder à l'intensité du faisceau. En effet, comme

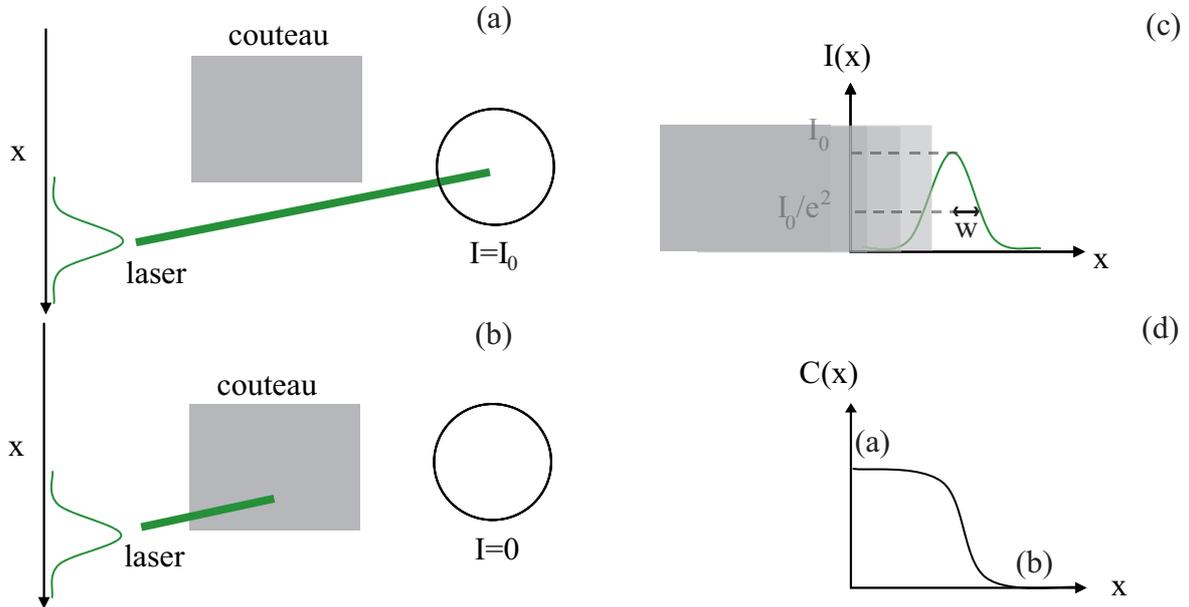


FIGURE 3.10 – Technique de mesure de la largeur du faisceau lumineux ($2w$) définie selon l'équation (3.15). On déplace une lame que l'on appelle « couteau » selon l'axe vertical dans notre cas et l'intensité transmise est mesurée par une photodiode. Lorsque la lame n'interrompt pas le laser (a), l'intensité est maximale. Au fur et à mesure que l'on descend la lame, une partie du faisceau est arrêtée, l'autre est transmise. Lorsque l'intensité transmise est nulle, on arrête la mesure (b). On trace ensuite le profil $C(x)$ en fonction du déplacement x de la lame (d). La dérivée de ce signal permet d'accéder à l'intensité du faisceau (c).

le faisceau est gaussien selon l'axe x :

$$I(x) = I(0)^* \exp\left(-\frac{2x^2}{w^2}\right), \quad (3.16)$$

alors la transmission $C(x)$ est donnée par :

$$C(x) = \int_{-\infty}^x I(t) dt = I(0)^* w^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{2x}{w}\right)\right), \quad (3.17)$$

où erf est la fonction erreur. Le profil $C(x)$ mesuré est ajusté par cette fonction et la largeur w est déterminée.

La figure 3.12 montre deux exemples de profils mesurés par cette méthode, leurs ajustements et les profils gaussiens $I(x)/I_0$ obtenus. Le premier profil mesuré est celui du faisceau incident. Le couteau est placé à la distance focale de la lentille L, c'est-à-dire à 5 cm, comme illustré sur la partie (a) de la figure 3.11. Il s'agit de la place de l'échantillon. Une largeur

de faisceau $w_i = 75 \mu\text{m}$ est mesurée. Le deuxième profil mesuré est le faisceau diffusé comme illustré sur la partie (b). Le couteau est placé à la distance d de l'objectif de microscope L_o couplé à la fibre optique monomode f_1 . Nous choisissons une valeur $d = 5 \text{ cm}$. En changeant la distance X entre la fibre et l'objectif, on minimise la largeur w'_d . La largeur du faisceau diffusé mesurée est $w'_d = 60 \mu\text{m}$.

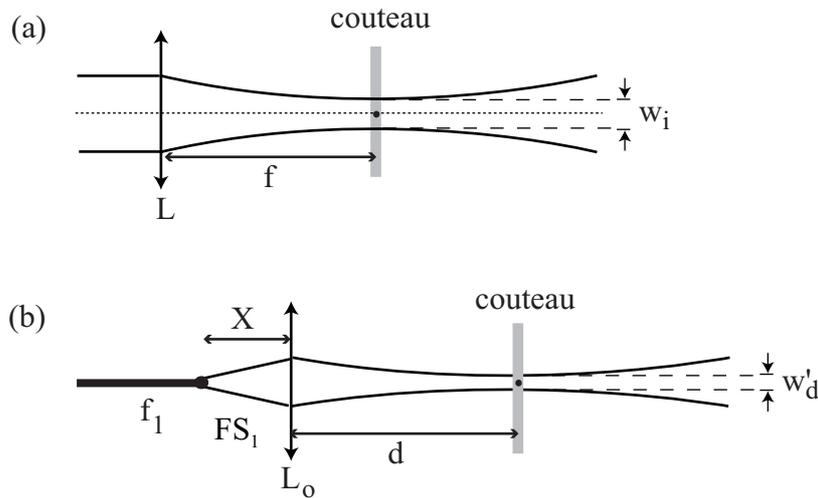


FIGURE 3.11 – (a) Mesure de la largeur du faisceau incident. Le couteau est placé à la distance focale f de la lentille L. (b) Mesure de la largeur du faisceau diffusé. Le couteau est placé à une distance d de l'objectif de microscope L_o couplé à la fibre optique f_1 .

La figure 3.13 montre les largeurs du faisceau diffusé pour des positions autour du point $d = 5 \text{ cm}$ (cas (b) sur la figure 3.11), la longueur X étant la longueur pour laquelle le faisceau w'_d est minimal à $d = 5 \text{ cm}$. Nous avons pour cela déplacé le couteau autour de la position $d = 5 \text{ cm}$ correspondant sur le graphe à l'abscisse 0 et mesuré la taille du faisceau. Cette figure permet de voir que le faisceau gaussien a bien une largeur minimale à cette distance et que le faisceau est plat à l'échelle du millimètre autour de cette position.

Nous avons testé plusieurs positions d de la fibre 2, 5, 7 et 10 cm. La distance fibre-échantillon a de l'influence, plus la fibre est éloignée de l'échantillon, plus la largeur du faisceau gaussien est grande. Pour des raisons pratiques, nous choisissons une distance entre l'échantillon et la fibre $d = 5 \text{ cm}$, ce qui correspond à une largeur de faisceau diffusé de $w'_d = 60 \mu\text{m}$. Dans de telles conditions, il est ainsi possible de calculer la hauteur minimale du canal microfluidique nécessaire pour s'affranchir de la réfraction du volume diffusant par les parois. Ainsi avec des largeurs de faisceau $w_i = 75 \mu\text{m}$ et $w'_d = 60 \mu\text{m}$, un angle $\theta_a = 60^\circ$ et pour de l'eau (indice de réfraction de 1.33), la longueur maximale du volume diffusant L est de $200 \mu\text{m}$. Il faut donc choisir une hauteur de microcanal bien supérieure.

Au final, le dispositif optimal tenant compte des contraintes géométriques et permettant de se mettre dans les conditions les plus favorables pour mesurer des tailles par DLS sous

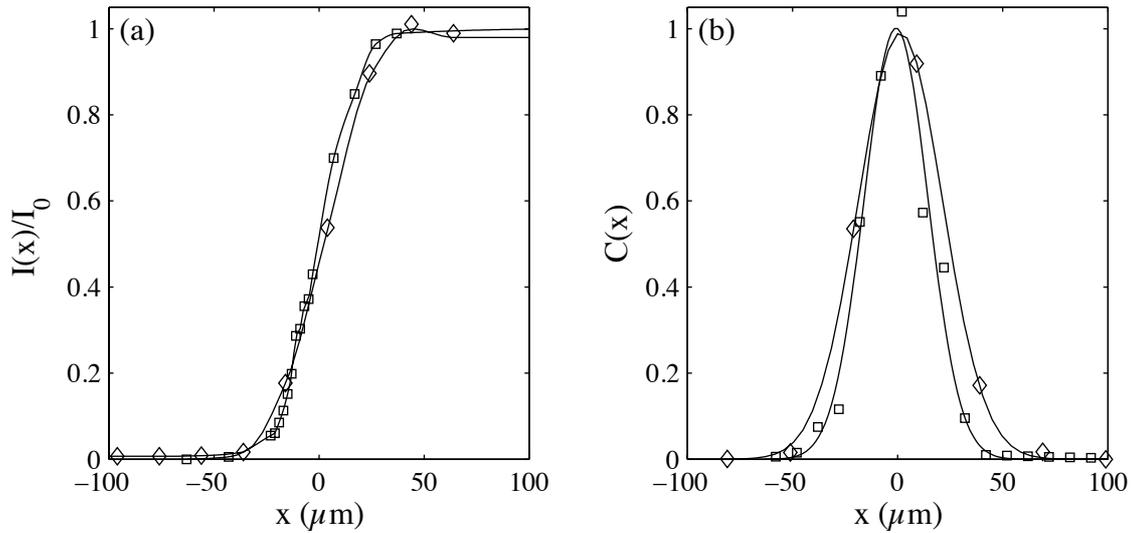


FIGURE 3.12 – Exemples de largeurs de faisceaux mesurées avec la méthode des « couteaux ». La figure (a) représente les intensités $C(x)$ mesurées par la photodiode en fonction du déplacement de la lame pour le faisceau incident (symboles \diamond) et diffusé (symboles \square). La figure (b) représente les profils gaussiens de l'intensité $I(x)$ déduits des ajustements des profils $C(x)$ par une fonction erreur. Les largeurs obtenues sont $w_i = 75 \mu\text{m}$ pour le faisceau incident et $w'_d = 60 \mu\text{m}$ pour le faisceau diffusé.

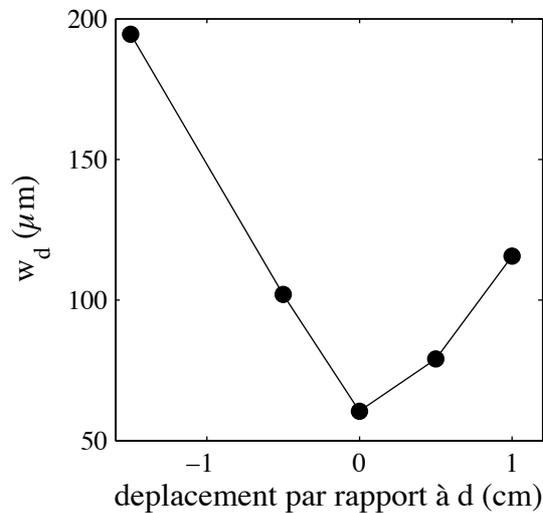


FIGURE 3.13 – Mesure de la largeur du faisceau diffusé selon la distance d entre l'objectif L_o et le couteau pour un réglage de l'écart X entre L_o et la fibre f_1 tel que la largeur du faisceau à $d = 0$ soit minimale. Le faisceau est plat à l'échelle du millimètre. Si l'on s'écarte de cette position (0 cm), le faisceau s'élargit.

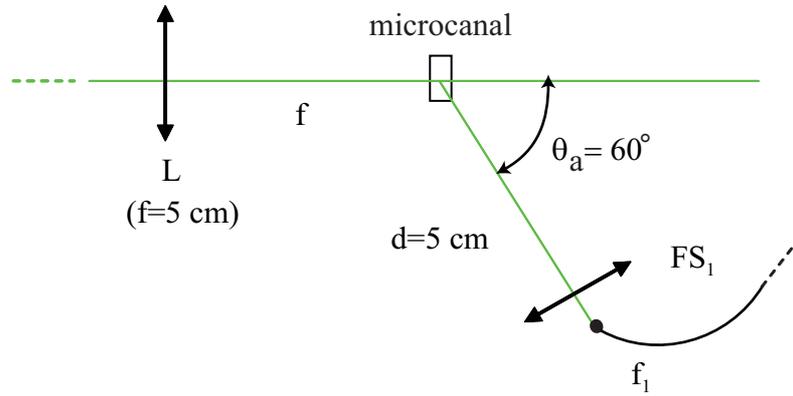


FIGURE 3.14 – Dispositif optimal pour éviter les problèmes de réflexion et être dans les meilleures conditions expérimentales pour mesurer des tailles par DLS sous écoulement dans un canal microfluidique.

écoulement est représenté sur la figure 3.14. Le microcanal est placé à la focale f de la lentille L (5 cm) et la distance entre l'objectif L_o et la fibre f_1 est telle que la largeur w'_d est minimale. On règle l'angle apparent de diffusion à $\theta_a = 60^\circ$, et le volume diffusant est donné par l'intersection de deux cylindres de tailles $w_i = 75 \mu\text{m}$ et $w'_d = 60 \mu\text{m}$.

3.1.3 Validation de la technique dans un canal $500 \times 500 \mu\text{m}^2$

Le dispositif ayant ainsi été optimisé pour la mesure de tailles sous écoulement en géométrie microfluidique, vérifions la faisabilité de telles mesures.

Pour cela, nous avons réalisé des mesures de DLS dans un canal microfluidique suffisamment haut pour s'affranchir des problèmes de réfraction de section rectangulaire de dimensions $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, à un angle de diffusion $\theta_a = 60^\circ$. Une solution de colloïdes modèles monodisperses (nanoparticules de latex polystyrène) a été injectée dans le microcanal en faisant varier le débit Q , afin de jouer sur les vitesses et donc les cisaillements. La figure 3.15 représente les résultats obtenus *in situ* pour différents débits et pour trois tailles différentes de colloïdes : 60, 200 et 500 nm. On retrouve la théorie présentée précédemment. Pour de faibles débits, les fonctions de corrélation se superposent et correspondent aux fluctuations browniennes. Pour de grands débits le temps de décorrélation τ_c est dominé par les effets de cisaillement et l'on observe $\tau_c \sim Q^{-1}$. La transition entre les deux régimes s'effectue à un débit critique qui dépend de la taille des diffuseurs et correspond à des cisaillements ($\dot{\gamma} = v_0/h$) de l'ordre de 4 s^{-1} pour les colloïdes de 200 nm et 9 s^{-1} pour ceux de 60 nm.

La figure 3.16 présente les fonctions de corrélation expérimentales des différents colloïdes pour des débits inférieurs aux débits critiques de transition de régime. Ces mesures indiquent un comportement brownien classique : le temps de corrélation de l'exponentielle est proportionnel au rayon des colloïdes. Pour effectuer une mesure de taille en puce, un

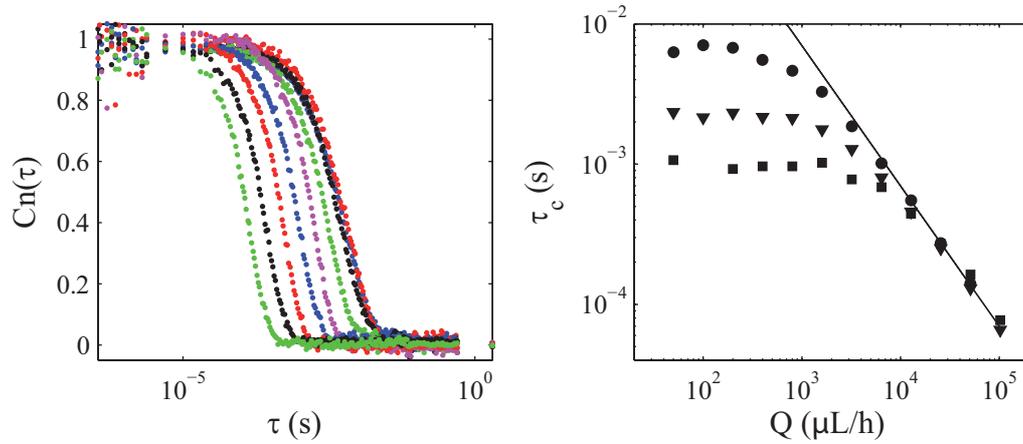


FIGURE 3.15 – Gauche : fonctions de corrélation homodynes expérimentales normalisées pour différents débits d'introduction Q . Ces fonctions ont été normalisées entre 0 et 1. Droite : estimations des temps caractéristiques τ_c (ici par ajustement avec une exponentielle comprimée), en fonction des débits Q . La droite présente une pente -1 .

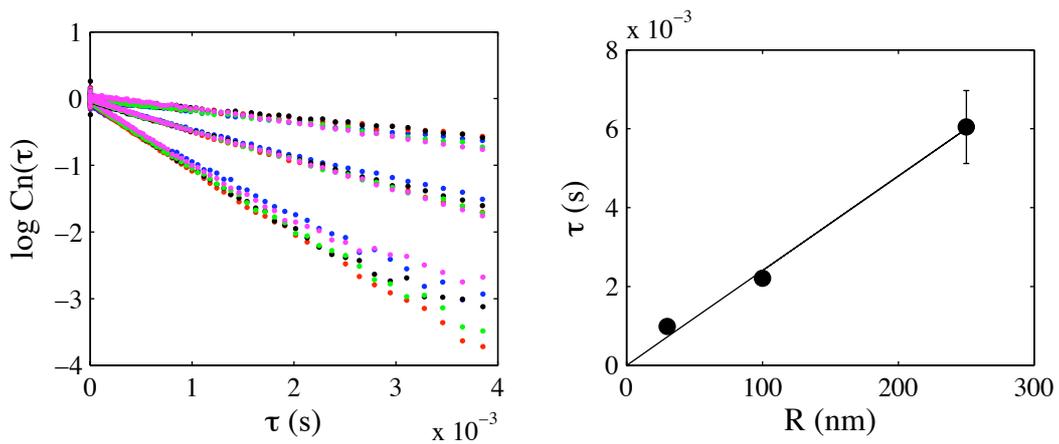


FIGURE 3.16 – Gauche : fonctions de corrélation homodynes expérimentales normalisées pour des débits inférieurs aux débits critiques. Ces fonctions ont été normalisées entre 0 et 1. Droite : estimations des temps caractéristiques τ par ajustement avec une exponentielle simple en fonction des rayons des colloïdes R .

étalonnage avec une seule solution de diffuseurs modèles bien calibrés permet donc de connaître exactement l'angle de diffusion. Cette calibration permet aussi de prédire le débit critique Q_c pour une taille donnée et donc ainsi d'avoir accès à la gamme de tailles mesurables par DLS sous écoulement.

Ainsi, est-il possible dans un canal microfluidique PDMS-verre de hauteur $500 \mu\text{m}$, d'accéder aux dynamiques de traceurs browniens dans la gamme $10\text{--}500 \text{ nm}$ dès que le

débit n'excède pas $1000 \mu\text{L}/\text{h}$, les vitesses correspondantes sont alors de l'ordre de $1 \text{ mm}/\text{s}$, et ce pour un réglage classique ($\phi < 1^\circ$). Après étalonnage de la puce avec des colloïdes calibrés, les mesures de tailles *in situ* sont possibles en ligne. Toutefois un inconvénient lié à la mesure sous écoulement est à prendre en compte : le volume diffusant est continuellement alimenté en poussières alors que pour des mesures statiques, le nombre de poussières dans le volume diffusant est constant dans le temps. En filtrant les solutions avant de les injecter, ce problème peut être diminué.

Pour montrer les possibles applications d'une telle technique de mesure, nous présentons dans la section suivante une puce microfluidique qui permet de mélanger rapidement ($100\text{--}1000 \text{ ms}$) deux réactifs, et de mesurer par DLS avec une précision temporelle depuis la mise en contact des réactifs de l'ordre de 500 ms , les tailles de nanoparticules formées par précipitation des deux réactifs.

3.2 Outil microfluidique pour une mesure de tailles aux temps courts

Nous avons vu dans la section précédente les gammes de paramètres expérimentaux et géométriques où les mesures de diffusion dynamique de la lumière sont possibles dans un dispositif microfluidique. Pour s'affranchir des signaux parasites liés aux parois, ainsi que des décorrélations liées au cisaillement, il est crucial de travailler dans des canaux suffisamment hauts.

Les outils microfluidiques sont pertinents pour accéder aux cinétiques rapides de nucléation et croissance de nanoparticules lors de réactions chimiques. Toutefois, dans le cas de co-écoulements parallèles entre deux réactifs comme présenté sur la figure 3.1, le mélange des deux liquides par diffusion peut être long, surtout si le canal présente une grande section, condition nécessaire pour les mesures de DLS en puce. Par exemple, pour un canal de largeur $w = 500 \mu\text{m}$ et pour un coefficient de diffusion d'un espèce moléculaire $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, le temps de mélange par diffusion est de $t = w^2/D = 4 \text{ min}$ environ. De plus, la dispersion des temps de résidence au sein de l'écoulement de Poiseuille peut mener à une grande dispersion des tailles des particules formées [57]. Pour pallier ces problèmes il apparaît donc nécessaire de développer un puce microfluidique permettant à la fois, de mélanger rapidement et sans dispersion hydrodynamique deux réactifs, mais aussi de mesurer des tailles par DLS aux temps courts.

3.2.1 Principe

Le dispositif microfluidique répondant à ces critères présente différents *niveaux* et repose sur un mélange des réactifs par advection chaotique issu des travaux de Stroock *et al.* [91].

3.2.1.1 Mélange rapide et fenêtre d'observation

Le moule microfabriqué par photolithographie de résine SU-8 est présenté sur la figure 3.17.

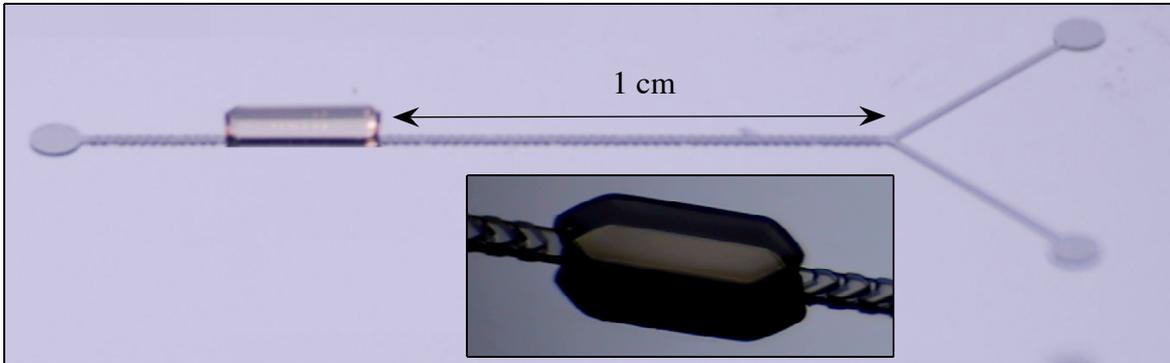


FIGURE 3.17 – Moule en SU-8 sur silicium à trois niveaux. La distance entre la jonction Y et la zone de détection est de 1 cm, les canaux font $200\ \mu\text{m}$ de large, et il y a 8 blocs inversés de 6 chevrons chacun pour mélanger les deux réactifs avant la zone de détection. Cette dernière fait 3 mm de long et $500\ \mu\text{m}$ de large. En insert on distingue les chevrons permettant d'accélérer le mélange. Les hauteurs des trois niveaux sont 40, 60 et $700\ \mu\text{m}$ respectivement pour le canal principal, la hauteur totale avec chevrons et la hauteur de la zone de détection.

Le premier niveau de hauteur $40\ \mu\text{m}$ correspond à une jonction Y de 1 cm de long jusqu'à une zone de détection large de $500\ \mu\text{m}$ (le canal principal a une largeur de $w = 200\ \mu\text{m}$). Des chevrons dissymétriques de hauteur $20\ \mu\text{m}$ comme proposé dans la référence [91] sont réalisés sur ce canal principal. Jusqu'à la zone de détection, on compte 8 blocs de chevrons alternativement inversés, chaque bloc contenant 6 chevrons dissymétriques. Il y a donc 4 cycles de mélange pour reprendre la terminologie de la référence [91]. Les paramètres géométriques sont tels que la longueur de mélange X_m varie linéairement avec $\log(\text{Pe})$, défini par $\text{Pe} = vw/D$ avec v la vitesse moyenne, w la longueur caractéristique de la section du canal et D le coefficient de diffusion. Dans notre configuration (4 cycles, 1 cm) l'écoulement chaotique permet de mélanger efficacement jusqu'à des nombres de Péclet de l'ordre de $\text{Pe} \simeq 5 \cdot 10^4$ [91]. Un troisième niveau de $700\ \mu\text{m}$ de hauteur est réalisé uniquement sur la zone de détection. Cette « fenêtre » permet non seulement d'effectuer les mesures de DLS sans être gêné par les interactions aux parois mais permet aussi d'avoir de faibles cisaillements favorables aux mesures de DLS sous écoulement.

Prenons une condition expérimentale classique où le débit total est $Q = 2000\ \mu\text{L/h}$. Un tel débit implique une vitesse moyenne v de 5 cm/s dans le canal d'entrée, un temps de mélange τ_m avant dans la zone de détection de l'ordre de $\tau_m \simeq 200\ \text{ms}$ et un nombre de Péclet $\text{Pe} = vw/D$ de l'ordre de 10^4 pour une espèce moléculaire ($D = 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}$). La vitesse dans la fenêtre de détection est quant à elle beaucoup plus faible, $v_d \simeq 1.6\ \text{mm/s}$. À nombre de Reynolds Re nul, la longueur d'établissement du profil de vitesse dans la

zone de détection est de l'ordre de sa hauteur ($h_d = 700 \mu\text{m}$), et ne dépend pas du débit ($Re = 0$). Si les mesures de DLS sont effectuées à une distance X_d depuis l'entrée de la zone de détection, à l'aide d'un volume diffusant centré dans le canal et de petite taille, il est possible d'estimer de façon précise le temps écoulé depuis la mise en contact des réactifs et donc de réaliser une étude cinétique. En effet, ce temps de détection est donné par $\tau_d \simeq \tau_m + X_d/v_d$, où τ_m est le temps de mélange des réactifs dans la zone avec chevrons (ces derniers permettant de diminuer considérablement toute dispersion), et X_d/v_d est le temps de traversée jusqu'au volume diffusant dans la zone de détection. Dans l'exemple mentionné ci-dessus, des mesures de DLS peuvent être effectuées 500 ms après mélange rapide (200 ms) de deux réactifs. À ce jour, nous ne connaissons pas d'exemple de mesure de DLS sous écoulement *in situ* avec une telle résolution temporelle.

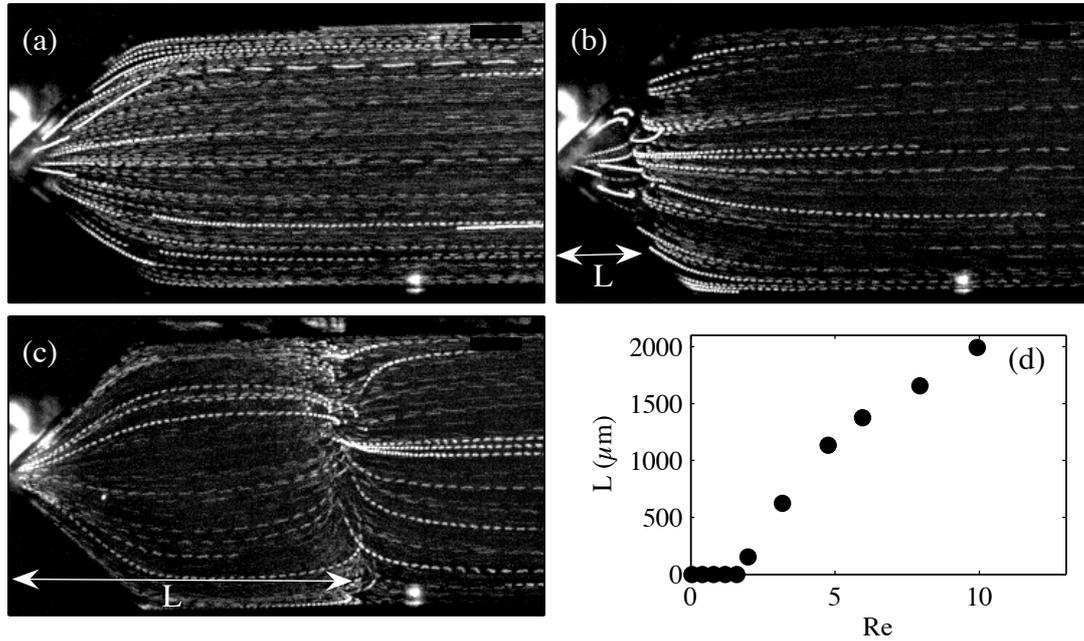
3.2.1.2 Instabilités inertielles

Afin de diminuer le temps de détection τ_d , il est alors tentant d'augmenter le débit total en veillant à rester en-deçà du débit critique à partir duquel les mesures de diffusion brownienne sous écoulement ne sont plus possibles. Toutefois une deuxième contrainte sur le débit entre en jeu : à plus grands débits, des effets inertiels dans la fenêtre de mesure peuvent se produire.

La figure 3.18 présente les traces de particules fluorescentes à l'entrée de la fenêtre de détection obtenues à l'aide du mode *trace* d'une caméra CCD. Ce mode permet de visualiser simplement les lignes de courant dans un écoulement donné. À petit débit (cliché (a) sur la figure 3.18), les lignes de courant sont celles attendues dans le cas d'un canal qui s'évase brutalement et le profil de vitesse atteint sa forme asymptotique dans la zone de détection au-delà de $500 \mu\text{m}$. Pour $Q > 5000 \mu\text{L/h}$ (clichés (b) et (c)), deux tourbillons stables apparaissent au voisinage de l'entrée et occupent une taille L . La taille de ces recirculations augmente avec le débit comme représenté sur la courbe (d) de la figure 3.18. Cette transition s'opère à un nombre de Reynolds proche de 1 ($Re = \rho v v_d / \eta$) et correspond à l'apparition d'effets inertiels, il est cependant important de remarquer que l'écoulement garde son caractère laminaire. Ces recirculations produisent un cisaillement très important et empêchent les mesures de tailles. Il est donc crucial de se placer à des nombres de Reynolds petits devant 1 pour effectuer des mesures de DLS.

3.2.2 Premier exemple d'étude : mesure de viscosité

Une première étude réalisée dans la puce microfluidique décrite précédemment est présentée. Cette étude simple a pour but de valider la technique de mesure par DLS de coefficients de diffusion *in situ* en ligne dans notre puce. Le système étudié est un mélange classique d'eau et de glycérol dont les variations de viscosité et d'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique (ou massique) en glycérol sont parfaitement connues dans la littérature. Le mélange eau-glycérol a étéensemencé de traceurs browniens (nanoparticules de latex polystyrène de taille 60 nm) avec une fraction volumique $\phi_{part} = 10^{-4}$ et l'expérience a consisté à mesurer les coefficients de diffusion de ces traceurs en fonction de



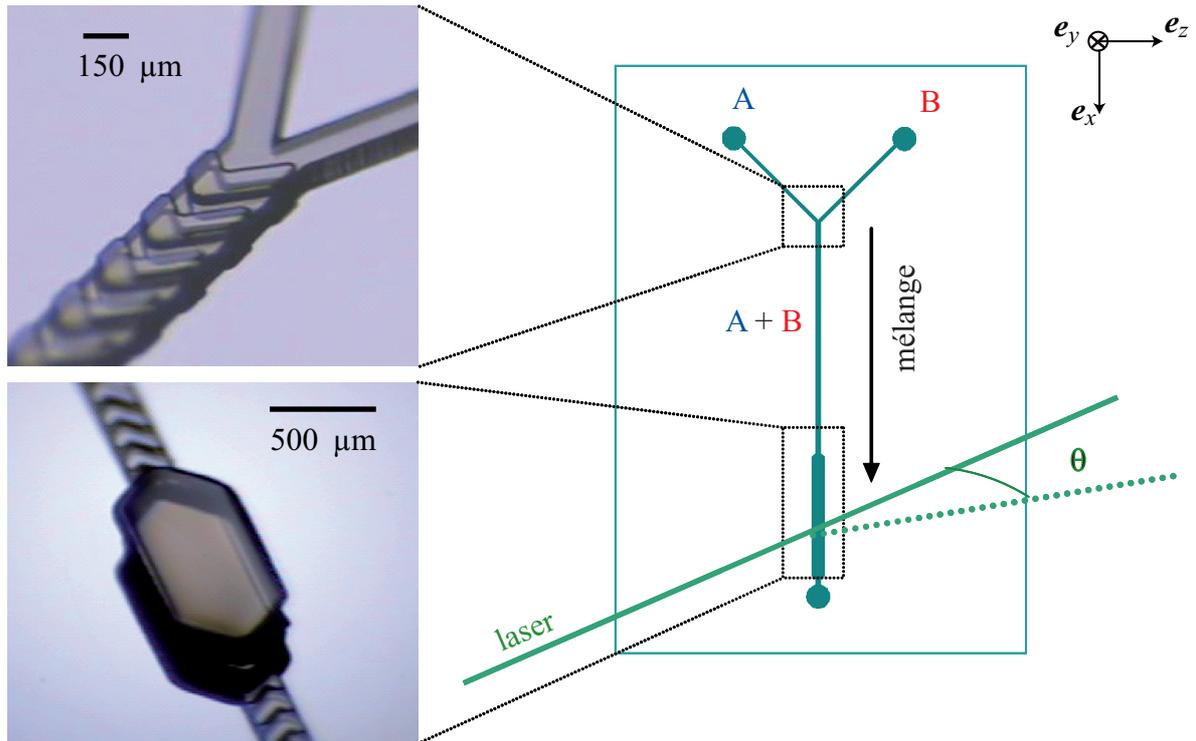


FIGURE 3.19 – Principe de la mesure de coefficient de diffusion *in situ* et sous écoulement en puce microfluidique. La géométrie du canal comprend la partie mélangeur rapide à chevrons et la fenêtre d'observation dans laquelle est effectuée la mesure de DLS.

figure montre les temps caractéristiques τ des traceurs browniens extraits des fonctions de corrélation expérimentales (ajustement par une fonction de la forme $\exp(-2Dq^2\tau)$) en fonction de la fraction massique en glycérol. Les coefficients de diffusion théoriques sont calculés à partir des valeurs de viscosités η données dans la littérature pour les mélanges eau/glycérol de différentes fractions volumiques en glycérol, selon la formule de Stokes-Einstein $D = k_B T / (6\pi\eta R)$. Les vecteurs de diffusion q théoriques et les valeurs de θ sont également calculés en fonction des indices de réfraction n du mélange eau/glycérol donnés par la littérature pour différentes fractions volumiques en glycérol, grâce aux relations $\sin\theta_a = n \sin\theta$ et $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$. La courbe continue représente les temps caractéristiques théoriques calculés par la formule $1/(2Dq^2)$. Cette figure témoigne d'un très bon accord entre l'expérience et la théorie.

Cette expérience simple valide la faisabilité de mesures de DLS *in situ* et en ligne dans une puce microfluidique. Bien qu'il n'y ait pas de réaction ici entre les deux solutions, les mesures ont été réalisées à des temps inférieurs à la seconde, échelles de temps inaccessibles avec des mesures classiques de DLS. De plus, cette étude n'ayant nécessité qu'une faible quantité de produits ($300 \mu\text{L}$ au total), l'étude de dynamique de systèmes rares à des échelles de temps inférieures à la seconde est donc tout à fait envisageable avec cette puce

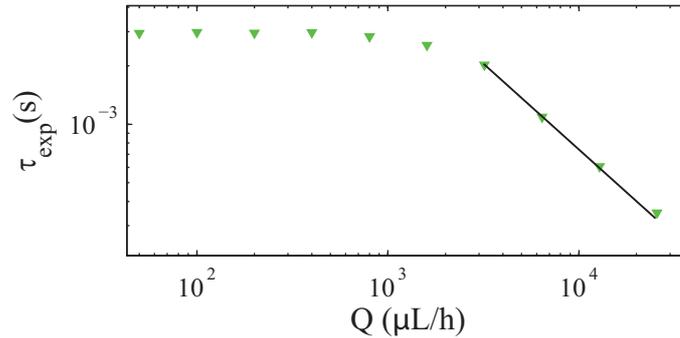


FIGURE 3.20 – Temps caractéristiques extraits des fonctions de corrélation homodynes mesurées sous écoulement lors de l’expérience décrite sur la figure 3.19. La droite tracée correspond à une pente de -1 donc dans cette gamme de débits $\tau_{exp} \sim Q^{-1}$. Le plateau de mesure de coefficients de diffusion sous écoulement dans cette puce correspond ainsi à des débits inférieurs à 1 mL/h.

microfluidique.

3.2.3 Deuxième exemple d’étude : diagramme de phase

Un deuxième exemple d’étude a également permis de valider notre outil de mesure de tailles par DLS aux temps courts. Ces expériences effectuées en collaboration avec Ling Qi et Jean-Paul Chapel du CFL CNRS-Rhodia à Bristol ont consisté à étudier la complexation de nanoparticules minérales d’oxyde de cérium et de polyélectrolytes de charges opposées. Les tailles initiales des nanoparticules d’oxyde de cérium et des pelotes de polyélectrolytes utilisées sont de l’ordre de 10 nm et ces systèmes ne présentent pas d’interaction particulière avec le PDMS ni le verre. La taille du complexe final (coacervat) est de l’ordre de 100 nm et la cinétique de complexation entre ces deux systèmes est de plus assez rapide (inférieure à la seconde). L’étude microfluidique par DLS d’une telle complexation électrostatique aux temps courts est donc complètement justifiée.

Nous étudions avec le même dispositif que celui présenté sur la figure 3.19 la réaction de complexation de particules d’oxyde de cérium stabilisées avec de l’acide polyacrylique (chargé négativement) notées par la suite CeO₂-PAA avec un polyélectrolyte à bloc (une partie neutre et une partie positive) poly(triméthylammonium ethylacrylate méthylsulfate)-b-poly(acrylamide) noté PTEA-PAM.

Une première expérience a consisté à introduire, après calibration avec des particules de latex de taille connue, les deux solutions de CeO₂-PAA à 0.1% massique et de PTEA-PAM à 0.1% massique dans la puce et à se placer dans des conditions de complexation en fixant les débits à un ratio CeO₂-PAA/PTEA-PAM=4/5. Mais, dans de telles conditions, la cinétique de complexation est plus rapide que le temps de mélange dans notre puce.

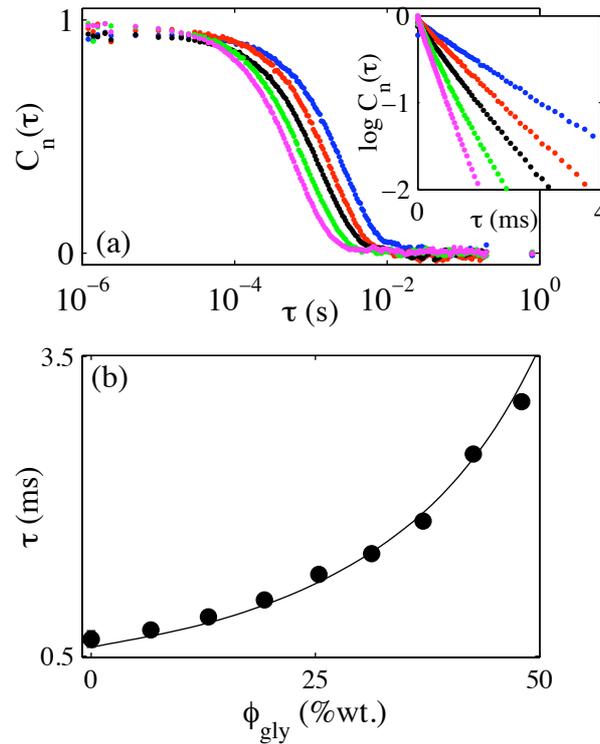


FIGURE 3.21 – Mesure de la diffusion brownienne des traceurs par DLS en microcanal en fonction de la viscosité du solvant eau/glycéról avec le dispositif présenté sur la figure 3.19. (a) Exemples de fonctions de corrélation mesurées en microcanal normalisées pour différentes fractions massiques en glycéról : bleu : 0.48, rouge : 0.36, noir : 0.24, vert : 0.12 et magenta : 0. Insert : représentation du logarithme de ces mêmes fonctions de corrélation normalisées entre 0 et 1. (b) Temps caractéristiques expérimentaux de diffusion brownienne des traceurs (symboles) en fonction de la fraction massique en glycéról du solvant et comparaison avec les temps caractéristiques théoriques (trait continu) calculés à partir de données de la littérature.

Localement à l'interface entre les deux solutions, la cinétique est rapide et conduit à un dépôt d'agrégats sur les canaux. Il faut donc envisager une deuxième stratégie pour étudier cette complexation. L'idée est alors de prémélanger les nanoparticules CeO_2 -PAA à 0.1% massique avec du polymère PTEA-PAM à 0.1% massique et de stabiliser la solution avec du sel NH_4Cl à une concentration de 0.6 M. Ce mélange nanoparticules/polymère/sel CeO_2 -PAA/PTEA-PAM/ NH_4Cl (0.044% : 0.056% : 0.6 M) est ensuite dilué avec de l'eau déionisée car à une concentration en sel de 0.4 M, des études préliminaires ont montré que des coacervats sont formés. L'idée est donc de diluer dans la puce le mélange nanoparticules/polymère/sel avec de l'eau afin de le déstabiliser (pour une concentration en sel inférieure à 0.4 M) et ainsi former les coacervats. L'avantage de cette approche par rapport à la précédente est que les complexes apparaissent une fois que le mélange complet est réalisé et donc il n'y a pas de cinétique rapide locale à l'interface.

Après avoir étalonné le dispositif avec des particules de latex calibrées pour connaître exactement la valeur de l'angle de diffusion θ , le mélange nanoparticules/polymère/sel et l'eau ont été introduits dans les deux entrées de la puce. Nous avons ensuite fait varier le rapport Q_{part}/Q_{eau} , le débit total étant fixé. La figure 3.22 représente l'intensité diffusée en fonction de la fraction volumique en particules $\phi_{part} = \phi_0 Q_{part}/(Q_{eau} + Q_{part})$ ainsi que les déviations standard calculées à partir des 5 mesures réalisées pour chaque point expérimental, avec $\phi_0=0.1\%$. Une valeur de 0.1 en abscisse correspond à un débit d'eau Q_{eau} nul. Pour des fractions en particules ϕ_{part} inférieures à 0.07, l'intensité diffusée est faible, les objets de 10 nm sont trop peu concentrés et aucune taille n'est mesurée. À partir d'une fraction de 0.07, c'est-à-dire pour une concentration en sel proche de 0.4 M, l'intensité diffusée augmente et l'on observe la fonction de corrélation $C(\tau)$ tracée en insert sur la figure correspondant aux coacervats d'un rayon de 50 nm environ. Les fonctions de corrélation sont monoexponentielles, ces objets sont monodisperses. Puis au-delà de 0.07, l'intensité diffusée diminue car les objets diffusants sont de plus en plus dilués. En revanche, les mêmes fonctions de corrélation sont observées, les objets formés ont toujours la même taille et sont toujours aussi monodisperses. Ce diagramme de phase correspond à celui réalisé au CFL par J. Fresnais et J.-F. Berret par « quenching » de solutions salées avec de l'eau, ce qui prouve la faisabilité de travailler avec notre dispositif microfluidique pour étudier ce type de diagramme. Avec cette stratégie de déstabilisation du mélange nanoparticules/polymère/sel par dilution, il n'y a aucun problème de dépôt dans le canal.

Une seconde étude à partir d'un homopolymère (au lieu d'un copolymère) pour complexer les nanoparticules d'oxyde de cérium a conduit à un même type de diagramme de phase après une journée d'expériences seulement, corroborant l'intérêt de l'utilisation de tels dispositifs microfluidiques pour cribler rapidement et avec peu de produit de nombreuses conditions expérimentales.

3.3 Conclusion

Le dispositif microfluidique présenté dans ce chapitre permet de mélanger deux réactifs en 200 ms ($Q_{total}=2$ mL/h) et de mesurer *in situ* en ligne les coefficients de diffusion de traceurs browniens. Des mesures de taille à une précision temporelle de 500 ms après la rencontre des réactifs sont donc possibles. À cause des décorrélations induites par les interférences des différentes contributions Doppler des particules browniennes dans l'écoulement de cisaillement et à cause de contraintes géométriques inhérentes aux mesures en puce microfluidique, ce temps minimal accessible semble difficile à réduire. De la même manière, l'angle de diffusion maximal accessible par cette technique est 49° dans l'eau. Cependant, le dispositif décrit ici présente l'avantage de pouvoir intégrer les mesures sur des temps longs grâce à la stationnarité de l'écoulement dans le canal.

Cet outil microfluidique est de manière générale très prometteur pour les études *in situ* de synthèse de nanoparticules, de dynamique de transition de phase ou de toute autre étude de dynamique de systèmes colloïdaux présentant une cinétique rapide ($t < 1$ s). De faibles quantités de produits sont de plus nécessaires pour effectuer ces mesures, ce

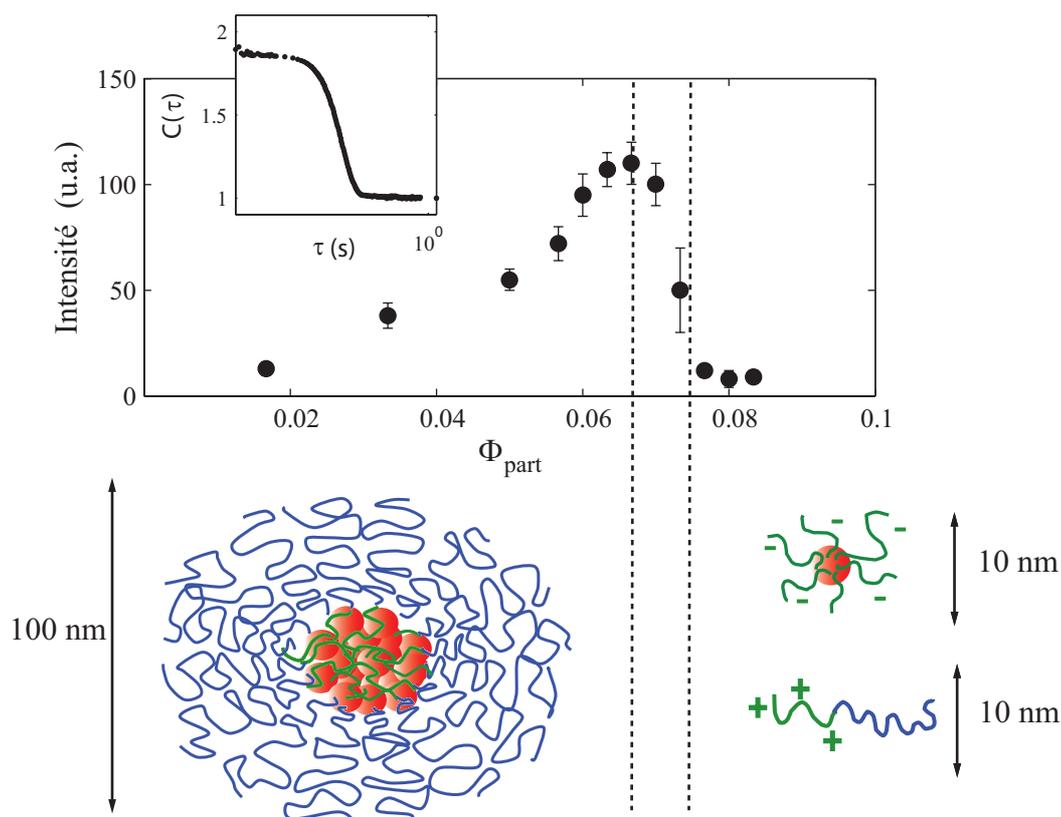


FIGURE 3.22 – Intensité diffusée par le mélange $\text{CeO}_2\text{-PAA/PTEA-PAM/NH}_4\text{Cl}$ en fonction de la fraction volumique en particules. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard calculée à partir de 5 mesures. Pour une valeur $\phi_{part} = 0.1$, le mélange nanoparticules/polymère/sel a une concentration en NH_4Cl de 0.6 M. Pour des fractions en particules inférieures à 0.07, l'intensité diffusée est faible, on ne mesure pas de taille car les objets de 10 nm sont trop peu concentrés. En diluant le mélange, à partir d'une fraction volumique de 0.07 (soit une concentration en sel de 0.4 M), l'intensité diffusée augmente et une taille $R=50$ nm apparaît : des coacervats se forment. La fonction $C(\tau)$ représentée en insert est monoexponentielle : ces objets sont monodisperses. Pour des fractions volumiques inférieures à 0.07, les objets de taille 100 nm sont toujours présents. L'intensité diffusée diminue car les objets diffusants sont de plus en plus dilués.

qui laisse présager de son intérêt pour l'étude de systèmes rares ou coûteux. L'idéal est d'utiliser des systèmes stables ne présentant pas d'interaction particulière avec le verre ni le PDMS. Toutefois, si le cas se présente, des traitements de surface des microcanaux sont envisageables dans la mesure où ils n'altèrent pas la qualité des réglages (pas de contribution hétérodyne, par exemple).

Chapitre 4

Outil millifluidique dédié à la diffusion de rayons X aux petits angles

De nombreuses études des cinétiques et des mécanismes de formation de la silice sont présentes dans la littérature. Les techniques utilisées pour caractériser la structure et mesurer les tailles des silices formées sont variées : diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [19, 23], résonance magnétique nucléaire [103] ou diffusion dynamique de la lumière [69]. Dans ces études, la silice est la plupart du temps synthétisée à partir d'alkoxydes et les cinétiques sont généralement de l'ordre de la centaine de minutes. Les études de cinétiques rapides à l'échelle de la seconde ou de la minute sont plus rares. Des exemples de synthèse à partir de silicate de sodium selon les procédés industriels ont été étudiés par Van Santen *et al.* [19] mais demeurent minoritaires par rapport aux nombreux articles reposant sur la synthèse par voie Stöber [90].

Pour accéder aux toutes premières étapes de la polycondensation de la silice, et pouvoir ainsi confirmer ou non la présence de particules *primaires* (nucléi) lors de la synthèse de la silice, différents groupes ont mis au point une technique de *stopped-flow* combinée à des mesures synchrotron SAXS résolues à la milliseconde [12, 76, 77] pour sonder la structure des particules formées aux temps courts (1 s à quelques minutes). Ces dispositifs très performants ont permis à Pontoni *et al.* de trouver une loi de croissance pour la synthèse de la silice selon la voie Stöber et de répondre à la question concernant l'existence ou non de particules primaires puisqu'ils ont observé des nuclei sphériques de 3 nm après 1 min de réaction. Dans leurs travaux sur la précipitation du CaCO_3 [75], ils ont combiné des mesures de SAXS et WAXS résolues dans le temps à quelques dizaines de millisecondes pour étudier la transformation de colloïdes amorphes de CaCO_3 en microcristaux. Abécassis *et al.* ont également utilisé un appareil *stopped-flow* combiné à des mesures de SAXS pour valider la théorie de la nucléation-croissance en étudiant la synthèse de nanoparticules d'or dès les premières millisecondes de la réaction. Ces outils couplés aux techniques de diffusion des rayons X ont ainsi permis d'obtenir des résultats nouveaux.

La microfluidique également couplée à de telles techniques de suivi par diffusion de rayons X idéales pour sonder la structure de la matière à l'échelle colloïdale [63] semble prometteuse puisque non seulement la stationnarité de l'écoulement permet d'étudier une

réaction en continu et donc d'obtenir une bonne statistique facilement (sans répéter l'expérience) mais aussi car elle permet de réduire les dommages causés par l'irradiation néfastes notamment pour les systèmes biologiques.

4.1 Diffusion de rayons X aux petits angles en microfluidique

4.1.1 Intérêt du couplage avec la microfluidique

La stratégie des expériences de SAXS en géométrie microfluidique est illustrée sur la figure 4.1 où l'on réalise un écoulement de gouttes de phase aqueuse dans de l'huile silicone (cf. chapitre 1). Les gouttes sont de véritables microréacteurs sièges de la réaction entre A et B, le silicate de sodium et l'acide sulfurique dans notre cas. L'idée est alors de sonder par des mesures SAXS la silice formée par polycondensation dans les microréacteurs. Avec une telle approche, il est possible d'accéder à des temps de réaction courts de l'ordre de plusieurs dizaines de millisecondes [81]. Typiquement, dans un canal de $100\ \mu\text{m}$, pour un rayon de goutte de $50\ \mu\text{m}$ soit un volume V de $0.5\ \text{nL}$ et un débit de phase aqueuse $Q = 100\ \mu\text{L/h}$, on obtient une fréquence de formation de gouttes $f = Q/V = 55\ \text{Hz}$ [81]. Une goutte est ainsi formée en $20\ \text{ms}$ environ : le premier temps accessible est donc $20\ \text{ms}$. Pour une vitesse moyenne des gouttes $v = 1\ \text{cm/s}$, en faisant par exemple une mesure tous les $500\ \mu\text{m}$ le long du canal, on peut alors imaginer sonder une cinétique à partir de $20\ \text{ms}$ avec un pas de $50\ \text{ms}$. Il est cependant présumé dans ce simple calcul que les gouttes sont déjà mélangées à $t = 20\ \text{ms}$. En effet, avec des géométries spécifiques (virages, canaux étroits [85, 82]...) des temps de mélange de $10\ \text{ms}$ sont accessibles.

Les principaux points forts du couplage entre la microfluidique et les techniques de diffusion de rayons X sont :

- l'utilisation de faibles quantités de réactifs. Cela rend l'approche microfluidique particulièrement pertinente pour l'étude de systèmes onéreux comme les molécules biologiques (protéines), très souvent caractérisées par SAXS,
- une mesure de SAXS en microfluidique s'effectue sous écoulement, ce qui minimise les dommages par irradiation responsables de la dégradation de l'échantillon (surtout pour des systèmes fragiles),
- la stationnarité de l'écoulement n'impose pas de limite sur le temps d'acquisition de la mesure de SAXS, dans la mesure où le rapport signal/bruit reste bien sûr suffisamment élevé.

En considérant également les atouts de la microfluidique que sont le contrôle des phénomènes de transport de matière (mélange), d'énergie (transfert thermique) et de vitesse (convection vs. diffusion) ainsi que les possibilités par variations des débits d'introduction des réactifs de cribler de nombreuses conditions opératoires, la microfluidique apparaît donc très prometteuse pour caractériser par SAXS la formation d'objets colloïdaux avec une résolution temporelle inférieure à la seconde.

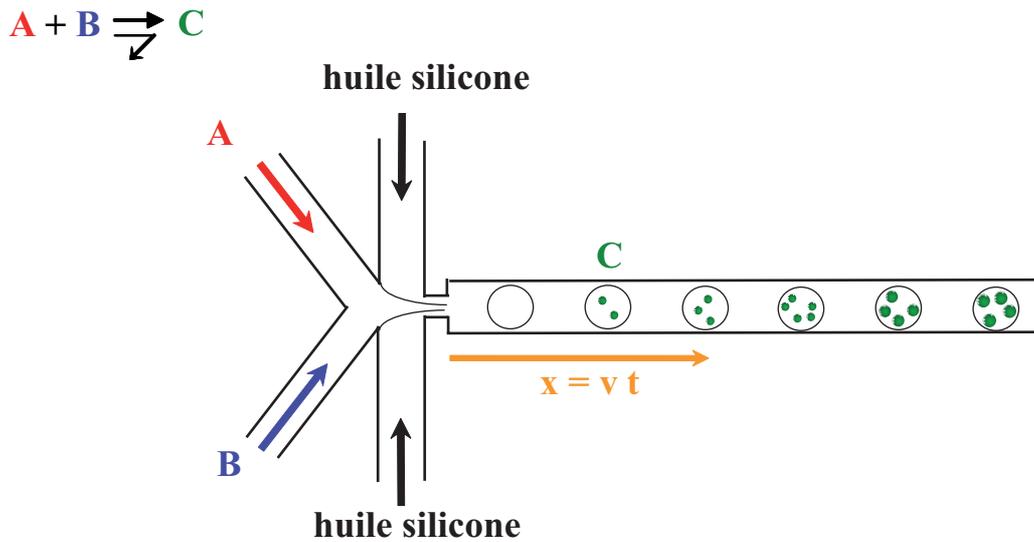


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d’une expérience pour mesurer la cinétique de nucléation-croissance initiée par la réaction chimique entre A et B avec une approche « goutte », c’est-à-dire consistant en un écoulement de gouttes de phase aqueuse dans de l’huile silicone. La réaction entre les réactifs aqueux A et B donne un produit C (un précipité ici) confiné dans la goutte, véritable microréacteur. L’idée est d’effectuer des mesures de SAXS à différentes positions x soit différents temps $t = x/v$, où v est la vitesse moyenne des gouttes dans le canal.

4.1.2 Outils microfluidiques pour la diffusion de rayons X aux petits angles

Malgré l’intérêt du couplage de techniques de diffusion de rayons X aux petits angles avec la microfluidique, il existe peu d’articles dans la littérature montrant de telles possibilités. Les principales difficultés sont d’ordre technique et liées à la trop forte absorption des matériaux classiques constituant les puces (PDMS, verre) par les rayons X [45]. Le groupe de Pollack [73, 74] a réalisé avec succès des puces microfluidiques permettant des mesures de diffusion aux petits angles (SAXS). Ils ont pu, grâce à des puces incorporant des fenêtres en nitrure de silicium de très faible épaisseur (<100 nm), sonder les dynamiques de repliement de molécules biologiques à une échelle de temps extrêmement petite ($\simeq 1\text{--}10$ ms). En revanche, la réalisation de telles puces microfluidiques est difficile et onéreuse [72]. Pfohl *et al.* [70] ont réalisé des dispositifs microfluidiques présentant des fenêtres de Kapton, un film de polyimide commercialisé par DuPont, pour étudier par SAXS l’influence du confinement sur la nanostructure de cristaux liquides et l’intercalation d’ADN dans des membranes multilamellaires. Le Kapton, ainsi que le Mylar, sont en effet des polymères réputés pour leur forte résistance au faisceau intense généré par le rayonnement synchrotron, mais aussi pour leur relative transparence aux mesures de diffusion aux petits angles. Plus récemment Mathies *et al.* [29] ont étudié par spectroscopie d’absorption des rayons X la cinétique d’échange de cations de nanocristaux de CdSe en puce microfluidique.

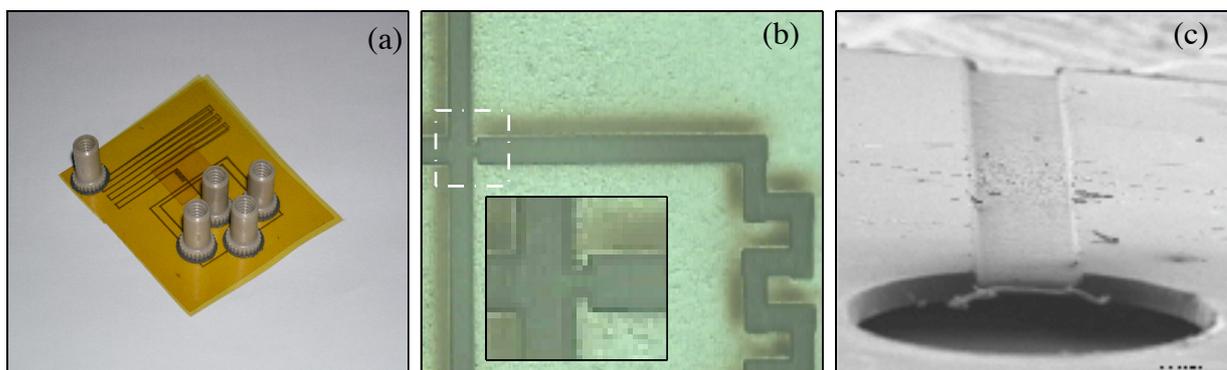


FIGURE 4.2 – (a) Vue d'ensemble d'une puce réalisée à l'aide de films de Kapton KJ ($5 \times 5 \text{ cm}^2$). (b) Géométrie de microcanaux pour réaliser un écoulement de gouttes (largeur des motifs $300 \mu\text{m}$). (c) Image MEB de la section d'un canal réalisé par ablation laser d'un film de Kapton. Cette figure est adaptée de la référence [16].

Ils ont atteint une résolution temporelle de 4 ms au moyen d'une géométrie de focalisation hydrodynamique. Les mesures ont été effectuées *in situ* à travers des fenêtres en nitrure de sodium. Devant les opportunités offertes par un tel couplage de la microfluidique et des rayons X, de nombreux groupes de recherche développent actuellement de tels outils. En 2008, le premier atelier spécialement dédié à ce couplage intitulé « Microfluidics for X-ray Nanoanalytics » a été organisé par l'IBN à Graz (Autriche).

Dans ce contexte, nous avons en 2005 mis au point et caractérisé de façon détaillée des puces microfluidiques réalisées par ablation laser de films de Kapton KJ [16]. La figure 4.2 présente des géométries complexes de microcanaux ($10\text{--}100 \mu\text{m}$) usinées par ablation laser à l'aide d'impulsions femtosecondes de films polyimides (collaboration avec le centre PALA, désormais ALPhANOV). Un procédé de thermo-collage de ces films a permis ensuite de réaliser des dispositifs microfluidiques supportant des pertes de charges conséquentes sans aucune déformation des canaux (jusqu'à 4 bar dans un canal de section $300 \times 25 \mu\text{m}^2$). Dans la référence [16], nous présentons des mesures de diffusion SAXS effectuées sur la ligne ID18F du synchrotron de l'ESRF. Cette ligne dispose d'un faisceau de rayons X microfocalisé de taille $5 \times 1 \mu\text{m}^2$, d'énergie $10\text{--}30 \text{ keV}$, et de flux intense. Nous avons alors effectué des mesures structurales d'un fluide complexe s'écoulant dans un microcanal : une solution de micelles géantes proche de la transition isotrope-nématique. À faible débit (cf. figure 4.3), les mesures SAXS indiquent une corrélation isotrope entre les micelles ($\simeq 8 \text{ nm}$), et un ordre nématique apparaît dès que le débit dépasse une valeur critique. Ce comportement est celui observé classiquement pour de nombreux fluides complexes et correspond à une transition de phase induite par le cisaillement. Il faut préciser que l'objectif de telles expériences n'est pas d'obtenir de nouveaux résultats sur ce système mais de valider la faisabilité de mesures de SAXS *in situ* avec les dispositifs microfluidiques

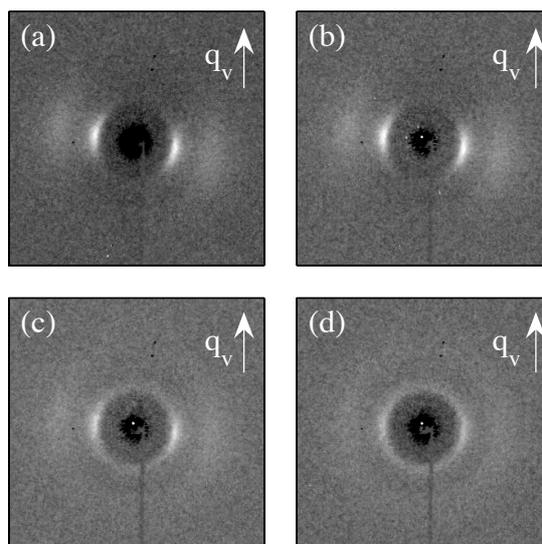


FIGURE 4.3 – (a) Figures de diffraction mesurées à différents débits (a) $Q = 125$, (b), 60, (c) 15 et (d) $1 \mu\text{L}/\text{h}$. Le pic de diffraction se situe à $q = 0.8 \text{ nm}^{-1}$. La flèche indique le sens de l'écoulement du fluide complexe. Cette figure est issue de la référence [16].

en Kapton.

4.2 Dispositif expérimental millifluidique adapté à l'étude de la silice

La fabrication de telles puces en polyimide étant relativement complexe, coûteuse et fortement compromise par l'arrêt de la production de Kapton KJ par DuPont au début de cette thèse, l'idée est de développer un autre outil plus simple et moins onéreux pour étudier les premières étapes de la polycondensation de la silice par SAXS. Cet outil est un dispositif millifluidique (*i.e.* de dimension caractéristique millimétrique) à base de tubes coaxiaux dont un en polyimide, transparent aux rayons X, dans lequel nous allons réaliser des mesures de SAXS. Pour une telle dimension millimétrique, à la différence des géométries microfluidiques plus petites, les temps de mélange sont plus longs et varient de 100 ms à 1 s. La figure 4.4 représente le dispositif millifluidique adapté aux mesures de SAXS. Réalisé entièrement à partir de connectiques et de tubes commerciaux utilisés classiquement en chromatographie, il est simple, rapide à assembler, peu coûteux et ne nécessite pas d'étape de microfabrication. Il consiste en trois tubes coaxiaux dans lesquels s'écoulent les réactifs aqueux A et B (tubes internes en Peek de chez Upchurch) et l'huile silicone utilisée pour disperser la phase aqueuse (tube externe en polyimide de chez Microlumen). Les deux tubes internes sont sectionnés en un même endroit, si bien que les deux réactifs ne se rencontrent pas avant la formation de la goutte c'est-à-dire avant le temps $t = 0$ de la réaction. La goutte

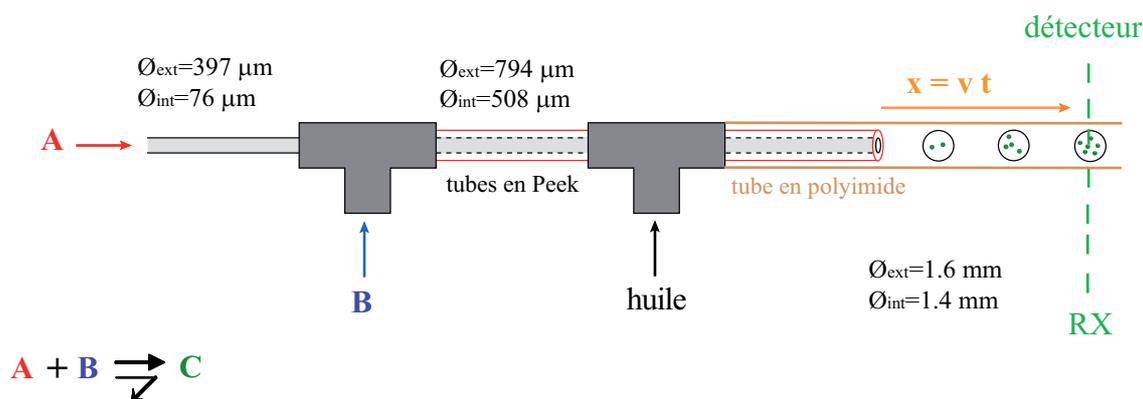


FIGURE 4.4 – Dispositif millifluidique adapté aux mesures de SAXS. Un écoulement de gouttes contenant les réactifs aqueux A et B est généré par ce système de tubes coaxiaux. Chaque goutte est un microréacteur, siège de la réaction $A + B \rightarrow C$ et est agité par advection. La cinétique est suivie le long du tube externe en polyimide en effectuant des mesures de SAXS. Les deux tubes internes sont des tubes en Peek de la marque Upchurch de diamètres internes et externes respectivement 76 et 397 puis 508 et 794 μm , le tube exposé aux rayons X est un tube en polyimide de chez Microlumen de diamètre externe 1.6 mm.

est alors un véritable microréacteur mélangé par l'advection induite par les recirculations hydrodynamiques au sein de la goutte. La cinétique de réaction peut être suivie par SAXS le long du tube en polyimide en le positionnant entre le faisceau de rayons X et le détecteur, à la place classique de l'échantillon sur ce type d'expériences. Le principal avantage de ce dispositif par rapport au dispositif classique présenté sur la figure 4.1 est que la génération des gouttes s'effectue *en 3D*, c'est-à-dire que la goutte n'entre jamais en contact avec les parois du tube externe en polyimide, notamment pendant l'instant critique de sa formation. Cela permet ainsi d'éviter que les objets formés (précipités, gels...) ne viennent se déposer et boucher irrémédiablement le dispositif.

4.2.1 Caractérisation du dispositif millifluidique

Une caractérisation de ce dispositif a été réalisée afin de connaître les conditions expérimentales (débits, viscosité de l'huile...) à choisir pour contrôler la taille, la vitesse et la fréquence de formation des gouttes.

4.2.1.1 Régime de formation de gouttes

Dans la référence [48], Guillot *et al.* ont étudié la transition entre les régimes de formation de gouttes ou de jet dans un écoulement diphasique confiné à bas nombre de Reynolds et ont proposé une loi permettant de prédire cette transition jet-goutte en fonction des paramètres expérimentaux tels que (pour reprendre leur terminologie) le rayon du capillaire R_c , les viscosités des phases interne η_i et externe η_e et la tension de surface Γ entre

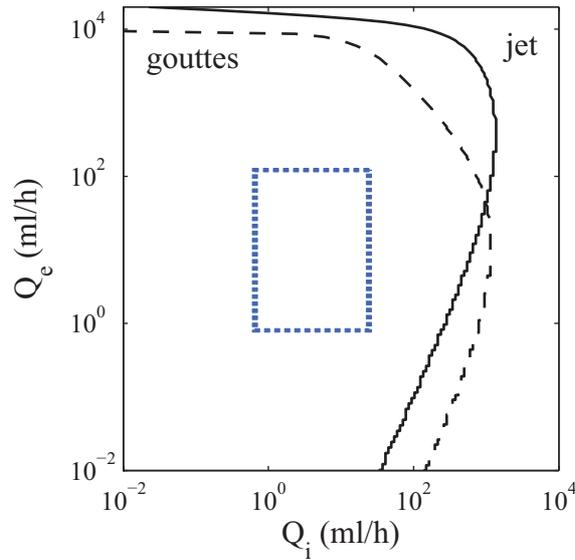


FIGURE 4.5 – Prédiction de la transition jet-goutte dans l'écoulement diphasique eau/huile silicone généré par le dispositif millifluidique selon la loi proposée par Guillot *et al.* dans la référence [48] pour deux viscosités différentes de l'huile $\eta_e=20$ mPa.s (trait continu) et 500 mPa.s (tirets), en fonction des débits d'introduction des phases interne d'eau Q_i et externe d'huile silicone Q_e . Pour reprendre la terminologie de la référence [48], le rayon R_c est le rayon interne du tube en polyimide soit $700 \mu\text{m}$, la viscosité de la phase interne d'eau est $\eta_i=1$ mPa.s et la tension de surface entre l'eau et l'huile silicone vaut $\Gamma=32$ mN/m. Le rectangle délimite la zone de débits utilisés classiquement avec notre dispositif. Cette zone est dans le régime de formation de gouttes.

les deux phases. Nous utilisons cette prédiction pour déterminer la zone de formation de gouttes avec le dispositif millifluidique décrit précédemment. La figure 4.5 représente les transitions jet-goutte obtenues pour une phase externe d'huile silicone de viscosité $\eta_e = 20$ (trait continu) et 500 mPa.s (tirets) et une phase interne d'eau de viscosité $\eta_i=1$ mPa.s. Les transitions sont représentées en fonction des débits d'introduction des phases interne Q_i et externe Q_e . Le rayon du capillaire est le rayon interne du tube en polyimide $R_c = 700 \mu\text{m}$ et la tension de surface entre l'eau et l'huile silicone vaut $\Gamma=32$ mN/m. Sur cette figure sont représentées également les gammes des débits avec lesquels nous travaillons classiquement : de 1 à 20 mL/h pour la phase interne et de 1 à 100 mL/h pour la phase externe. Cette zone de travail est dans la zone de formation de gouttes. Pour être dans le zone de jet, il faut utiliser des débits plus importants surtout pour la phase aqueuse (interne), ce qui est impossible expérimentalement car cela induit de trop grandes pertes de charge. Avec ce dispositif millifluidique, en prenant une phase interne aqueuse, cette étude permet de conclure que des gouttes se formeront toujours.

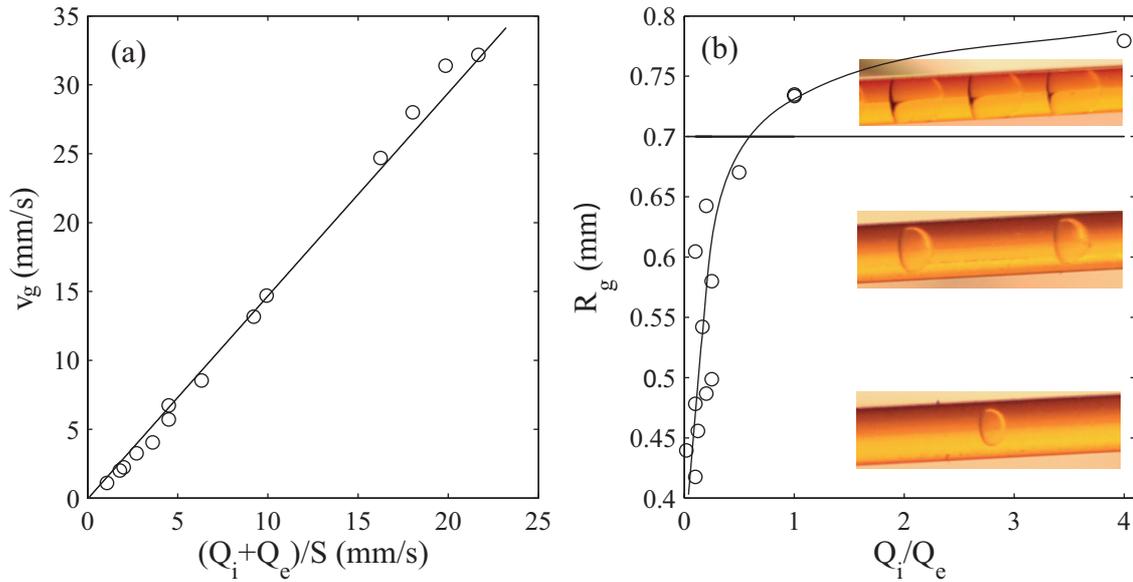


FIGURE 4.6 – (a) Représentation de la vitesse des gouttes v_g en fonction du rapport du débit total $Q_i + Q_e$ sur la section interne S du tube en polyimide. (b) Représentation du rayon des gouttes R_g en fonction du rapport des débits de phase interne et externe Q_i/Q_e . La ligne horizontale à $R_g = 0.7$ mm représente le rayon du tube en polyimide. Au-delà de cette valeur, les gouttes sont aplaties. Les trois photographies représentent trois tailles de gouttes obtenues pour les trois rapports Q_i/Q_e différents (de haut en bas) 1, 0.1 et 0.01. La courbe tracée est un guide pour faciliter la lecture.

4.2.1.2 Contrôle de la taille et de la vitesse des gouttes

La deuxième étape de caractérisation du dispositif a consisté à faire varier les débits dans la zone de travail de 1 à 20 mL/h pour la phase interne d'eau et de 1 à 100 mL/h pour la phase externe d'huile silicone à 20 mPa.s, puis à l'aide de films réalisés par une caméra rapide, à mesurer les vitesses, tailles et fréquences de formation des gouttes. La caméra rapide permet en effet d'enregistrer des images jusqu'à une fréquence de 100 Hz. Connaissant l'intervalle de temps entre deux images successives et l'échelle de taille de l'image (étalonnée avec le diamètre du tube en polyimide), il est possible d'estimer avec précision la vitesse des gouttes. De la même manière, le nombre de gouttes formées pendant un intervalle de temps précis permet de déduire leur fréquence de formation. L'inverse de cette fréquence donne le temps compris entre deux gouttes et inclut la « croissance » et l'arrachage de la goutte par l'huile. La taille des gouttes est déterminée également par analyse d'image.

La figure 4.6 représente à gauche la vitesse des gouttes v_g en fonction du rapport du débit total sur la section du tube $(Q_i + Q_e)/S$ et montre que l'on contrôle bien la vitesse des gouttes en faisant varier le débit total. La relation est linéaire et la pente est supérieure à l'unité signifiant que la vitesse des gouttes est plus rapide que la vitesse moyenne dans le

tube. Ceci est dû au glissement entre l'huile et les gouttes car les gouttes ne touchent pas les parois [81]. La figure de droite montre l'évolution du rayon équivalent R_g des gouttes formées en fonction du rapport des débits des phases interne et externe Q_i/Q_e . Ce rayon est calculé à partir du volume des gouttes V_g lui-même calculé à partir de la fréquence mesurée de formation des gouttes f ($R_g = (3V_g^{1/3}/4\pi)$ et $V_g = Q_i/f$). La courbe tracée est un guide pour faciliter la lecture. Pour un rapport supérieur à l'unité, les gouttes sont aplaties. Les trois photographies insérées sur cette figure illustrent les différentes tailles de gouttes observées pour trois exemples de rapports Q_i/Q_e (de haut en bas) 1, 0.1 et 0.01. Il est difficile de prédire précisément le rayon des gouttes. Même si l'on ne contrôle pas exactement leur taille, en jouant sur le rapport des débits de phase aqueuse et d'huile, il est possible de choisir entre les trois types de gouttes présentés sur les photographies.

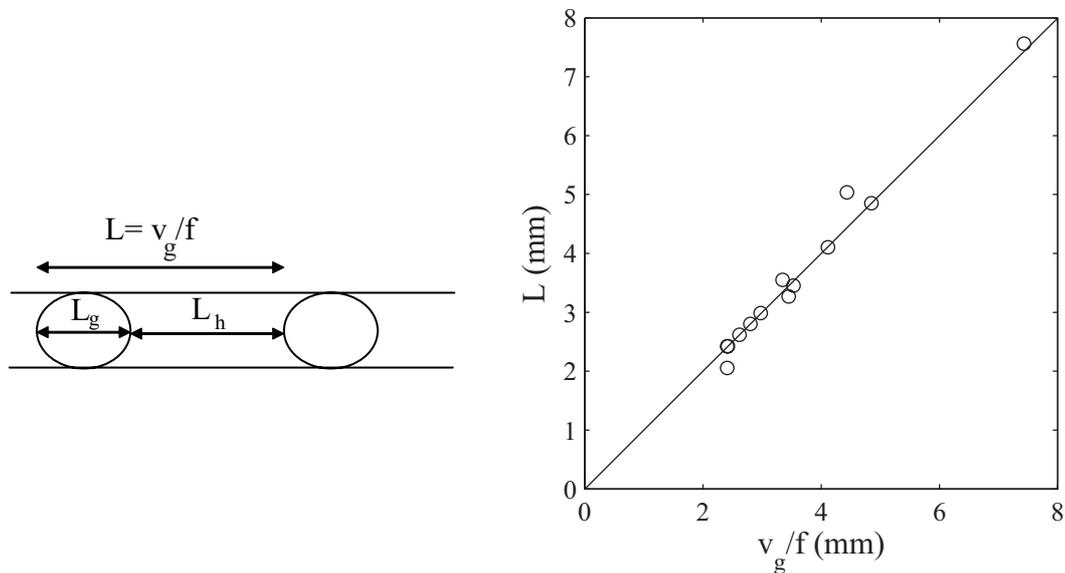


FIGURE 4.7 – Gauche : relation entre la longueur goutte-huile $L = L_g + L_h$, la vitesse v_g des gouttes et f leur fréquence de formation. Droite : vérification de cette relation avec les valeurs expérimentales. On retrouve une relation d'égalité entre L et v_g/f . La droite tracée sur la figure a une pente égale à l'unité.

La figure 4.7 représente la taille globale L de l'ensemble goutte-huile $L_g + L_h$ en fonction du rapport entre la vitesse des gouttes v_g et leur fréquence de formation f . La droite sur la figure a une pente de 1, signifiant une égalité entre L et v_g/f . En effet, comme le représente le schéma de gauche, l'inverse de la fréquence de formation des gouttes, c'est-à-dire le temps de formation d'une goutte comprend la croissance de la goutte et le temps nécessaire à son arrachage. Pendant cet arrachage, une certaine quantité d'huile L_h a circulé et la goutte précédente a avancé dans le tube d'une distance v_g/f . On retrouve ainsi que le produit de

la vitesse v_g avec le temps de formation des gouttes $1/f$ est égal à la longueur de l'« unité répétitive » goutte-huile $L_g + L_h$. Ainsi avec les valeurs des débits d'introduction des réactifs, peut-on connaître la vitesse des gouttes et en mesurant la fréquence de formation des gouttes, en déduire la grandeur L . Comme le rapport des débits interne et externe détermine la taille de la goutte, il est possible de manière générale de contrôler de nombreux paramètres avec ce dispositif millifluidique.

Nous savons maintenant quels débits fixer pour obtenir une gamme de taille ou une vitesse de gouttes désirée. Les conditions classiques sont des fréquences de formation de gouttes variant typiquement entre 0.1 et 10 Hz pour des débits de phase aqueuse $Q_i = 1-20$ mL/h et d'huile $Q_e = 1-100$ mL/h. Le volume des gouttes varie de 0.3 à 2 μ L et leur vitesse de 1 à 30 mm/s.

4.2.2 Validation du dispositif millifluidique pour les mesures SAXS *in situ*

Dans un premier temps nous avons démontré la faisabilité de telles mesures structurales *in situ* sous écoulement. Pour cela nous avons validé des mesures de SAXS avec notre dispositif millifluidique à l'aide de colloïdes modèles bien calibrés. Ces expériences ont été réalisées à l'ESRF sur les lignes ID02, ID13 et ID10A dans le cadre d'un projet long terme (*long term project* ou LTP) en collaboration avec le Soft Condensed Matter Group de l'ESRF. Ce projet a été accepté pour la période 2006–2009 et a pour but le développement d'outils microfluidiques adaptés aux mesures de SAXS pour sonder les dynamiques de systèmes de la matière molle.

4.2.2.1 Influence du temps d'exposition

Nous avons vu que selon les débits d'introduction de phase aqueuse et d'huile, plusieurs fréquences de formation de gouttes sont obtenues. Cette dernière ayant une influence sur la quantité de phase aqueuse (donc d'objets diffusants) exposée aux rayons X pendant la mesure de SAXS, l'influence du temps d'exposition de l'échantillon sur la qualité des spectres obtenus a été dans un premier temps étudiée. Plutôt que de réaliser la synthèse de silice à partir de silicate et d'acide, nous avons choisi d'utiliser un système modèle de colloïdes chargés de silice de 6 nm de diamètre de fraction volumique 15% (Ludox FM, DuPont).

L'expérience est illustrée sur la figure 4.8. Les colloïdes modèles, l'eau déionisée et l'huile silicone à 20 mPa.s sont introduits avec des débits tels que la fréquence de formation de gouttes vaut 2 Hz. La vitesse des gouttes est $v_g = 1$ cm/s et leur volume est $V_g = 830$ nL. Trois séries de 50 acquisitions pour trois temps d'exposition différents ont été mesurées sur la ligne ID02 de l'ESRF. La figure 4.9 représente l'influence du temps d'exposition sur les spectres bruts mesurés. La fréquence de formation des gouttes est de 2 Hz, donc le temps de passage de l'unité répétitive goutte-huile de longueur L (cf. figure 4.7) devant le faisceau est de 0.5 s (soit $1/f$). Pour un temps d'exposition faible de 0.1 s, la dispersion des spectres est grande car chaque spectre ne correspond pas forcément au passage d'une

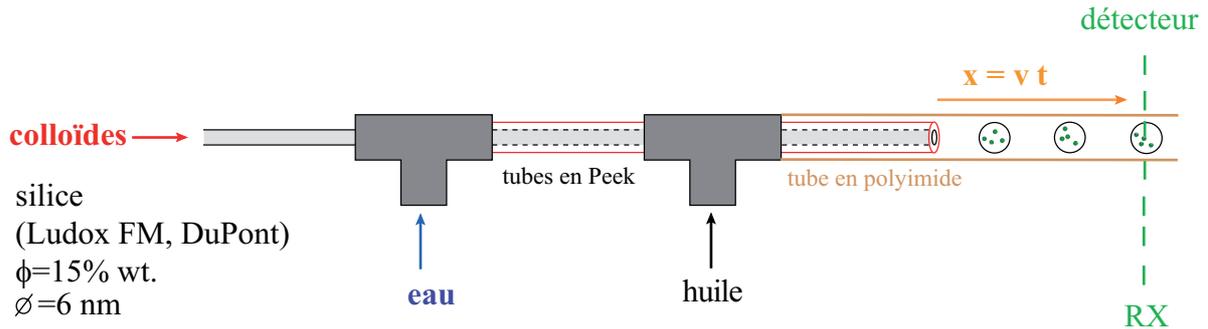


FIGURE 4.8 – Expérience de faisabilité de mesures SAXS en gouttes à partir d'une solution de colloïdes modèles sur ID02. Les colloïdes sont des billes de silice Ludox FM de chez DuPont, de diamètre 6 nm et de fraction massique 15%. En jouant sur le rapport des débits d'injection de la solution de colloïdes et d'eau Q_{coll}/Q_{eau} et en conservant un débit total constant, il est possible de faire varier la fraction volumique en colloïdes dans la goutte.

goutte. Pour un temps d'exposition de 1 s (soit $2/f$), les 50 spectres mesurés sont quasi-identiques car pour chaque mesure deux gouttes sont passées devant le faisceau. Avec un temps d'exposition de 0.75 s (soit $1.5/f$), une goutte passe toujours devant le faisceau mais la demie unité répétitive supplémentaire peut être de l'huile ou une partie de goutte. On obtient donc une dispersion intermédiaire entre les cas (a) et (c). Les trois schémas en insert sur les figures (a), (b) et (c) illustrent les parties de l'écoulement exposées pendant les mesures (rectangles grisés). Il faut donc choisir un temps d'exposition multiple de $1/f$, c'est-à-dire du temps de passage de l'unité répétitive goutte-huile pour être assuré d'avoir au moins une goutte pendant l'acquisition du spectre et d'avoir une dispersion assez faible. La figure (d) montre le spectre moyen obtenu à partir des spectres mesurés pour une fréquence de formation de gouttes de 2 Hz avec un temps d'exposition de 1 s. Les barres d'erreur sont calculées à partir de la série des 50 spectres. L'insert représente les écart-types moyens calculés pour les trois séries de spectres en fonction des différents temps d'exposition. L'écart-type diminue linéairement lorsque le temps d'exposition augmente.

4.2.2.2 Analyses structurale et quantitative

Expériences sur ID02

En adaptant le temps d'exposition au temps de passage de l'unité répétitive goutte-huile devant le faisceau, il est possible d'obtenir des séries de spectres identiques. La figure 4.10 représente les différents spectres acquis avec un temps d'exposition de 1 s toujours sur la ligne ID02 de l'ESRF avec les colloïdes de Ludox FM. La fréquence des gouttes est de 2 Hz, le volume des gouttes est de 830 nL et la vitesse de l'ordre de 1 cm/s. Tous les spectres présentés sur la figure de gauche sont des spectres bruts. Les spectres en noir sont les 100 spectres mesurés avec le dispositif millifluidique de la figure 4.8 pour une certaine

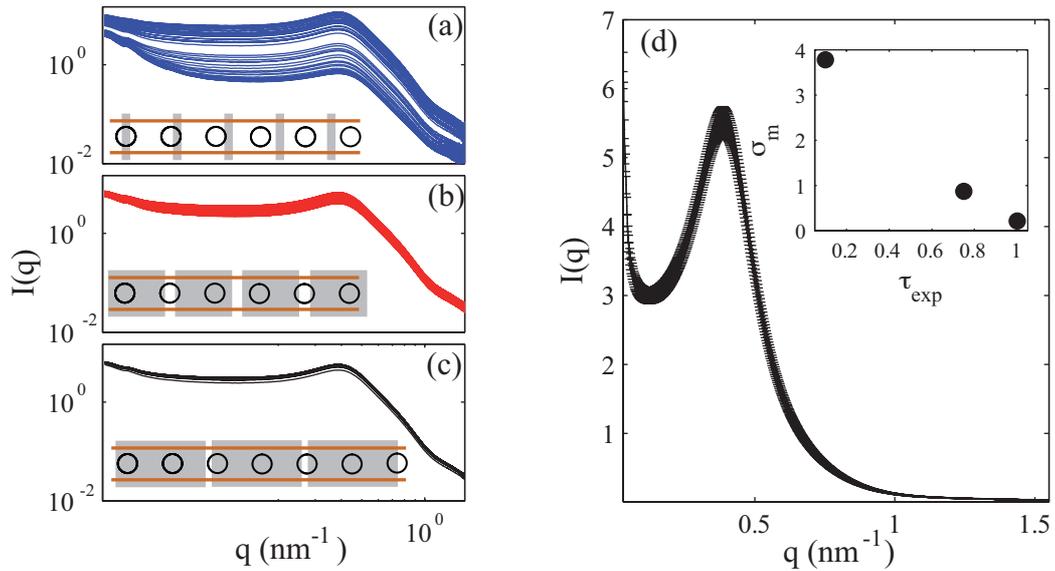


FIGURE 4.9 – Gauche : influence du temps d’exposition sur les spectres acquis sur la ligne ID02. 50 spectres bruts ont été acquis pour une fréquence de formation de gouttes de 2 Hz. Ainsi le temps de passage de l’unité répétitive goutte-huile définie sur la figure 4.7 de longueur L est de 0.5 s. Les temps d’exposition sont ici (a) 0.1 s, (b) 0.75 s et (c) 1 s. Pour un temps d’exposition de 1 s (c), la dispersion des spectres est faible car chaque spectre correspond à $2L$ soit deux gouttes et deux portions d’huile. Pour un temps d’exposition faible, chaque mesure ne correspond pas toujours au passage d’une goutte devant le faisceau (chaque spectre correspond à $L/5$), donc la dispersion est grande (a). Pour un temps d’exposition intermédiaire de 0.75 s (b), chaque spectre correspond à $1.5L$. À cause de ce $0.5L$, on obtient une dispersion des spectres plus faible que pour le cas (a) mais plus importante que pour le cas (c). Les trois schémas représentent les parties de l’écoulement exposées pendant les mesures (rectangles grisés). Droite : la figure (d) montre le spectre moyen obtenu à partir des spectres de la figure (c) pour un temps d’exposition de 1 s avec les barres d’erreur calculées avec la série des 50 spectres. L’insert représente l’écart-type moyen calculé à partir de la série de spectres expérimentaux en fonction des trois temps d’exposition. Il diminue linéairement lorsque le temps d’exposition augmente.

fraction massique en colloïdes ϕ donnée (contrôlée avec le rapport des débits de colloïdes et d’eau $Q_{\text{coll}}/Q_{\text{eau}}$, le débit total étant fixe). Les spectres en magenta sont les 100 mesures obtenues pour un tube de polyimide rempli d’huile et les spectres en bleu sont ceux obtenus pour un écoulement de gouttes d’eau (sans colloïde). Pour un écoulement de gouttes d’eau uniquement, on observe un signal alors que normalement l’eau diffuse peu. Ce signal est certainement dû à la présence des interfaces eau/huile. Il faut prendre le signal moyen issu des 100 acquisitions obtenues pour des gouttes d’eau comme référence à soustraire aux spectres bruts afin de s’affranchir de la contribution de la goutte et n’extraire que l’information concernant les objets diffusants dispersés à l’intérieur. La figure de droite montre les spectres soustraits obtenus pour différentes fractions massiques en Ludox. Un pic de structure apparaît pour une valeur q_{max} (cercles) lorsque la fraction massique en colloïdes

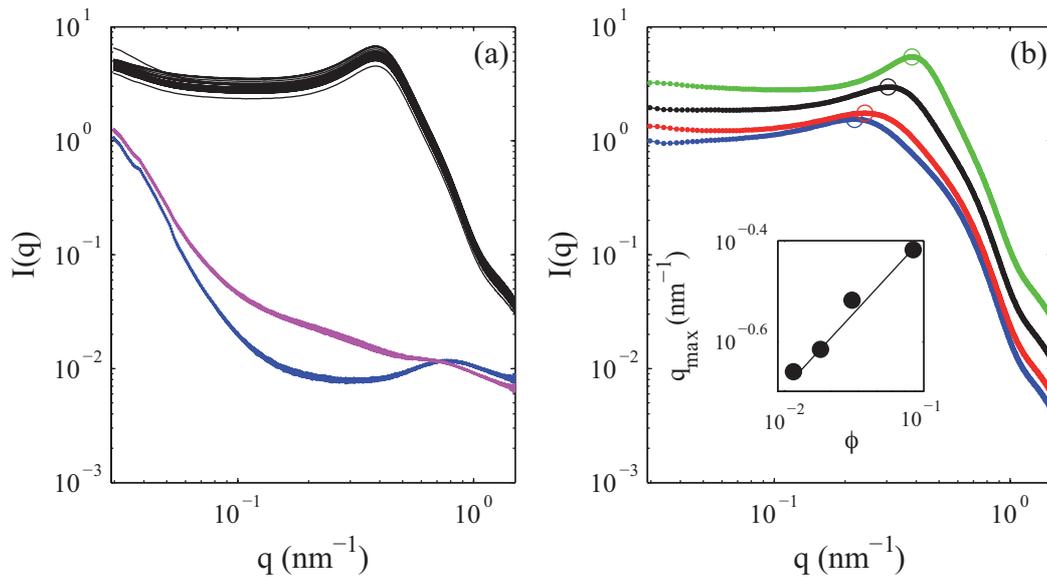


FIGURE 4.10 – (a) Noir : différentes acquisitions pour un écoulement de gouttes de colloïdes modèles de silice dans le système de la figure 4.4 sur la ligne ID02. La fréquence des gouttes est de 2 Hz, le volume des gouttes est de 830 nL et la vitesse de l'ordre de 1 cm/s. Le temps d'acquisition de ces spectres (1 s) est un multiple du temps de passage de l'unité répétitive goutte-huile devant le faisceau. Magenta : signal de l'huile silicone dans le tube en polyimide, et bleu : signal du tube polyimide vide. Tous ces spectres sont les spectres bruts. (b) Spectres soustraits correspondant à différents rapports de débits Q_{coll}/Q_{eau} , le débit de phase aqueuse restant fixe. Un pic de structure au vecteur de diffusion q_{\max} apparaît lorsque la fraction volumique ϕ en silice augmente. Insert : ce pic suit la loi classique de dilution (la pente de la droite vaut 1/3).

augmente, témoignant des interactions électrostatiques entre les nanoparticules chargées. L'insert de la figure représente le vecteur de diffusion q_{\max} en fonction de la fraction massique. Les points suivent une pente en 1/3 ce qui correspond à une loi de dilution classique (où la distance entre les objets est proportionnelle à la fraction volumique à la puissance $-1/3$). Les spectres correspondant à une faible fraction massique de 1.5% (spectres bleus) présentent la contribution du facteur de forme uniquement et permettent ainsi d'extraire (avec l'approximation de Guinier) la taille des nanoparticules. On retrouve le diamètre attendu de 6 nm.

Ce dispositif millifluidique permet donc d'effectuer des mesures de SAXS *in situ* et sous écoulement. La taille des objets et leur structure ont été ainsi déterminées.

Expériences sur ID10A

De la même manière, une seconde étude de faisabilité a été réalisée sur la ligne ID10A de l'ESRF avec des colloïdes de silice également calibrés de 495 nm de diamètre (fournisseur Duke). Cette ligne est équipée d'un dispositif d'acquisition à hautes fréquences pour réaliser

des mesures de diffusion dynamique des rayons X (XPCS). Le principe de l'expérience est représenté sur la figure 4.11.

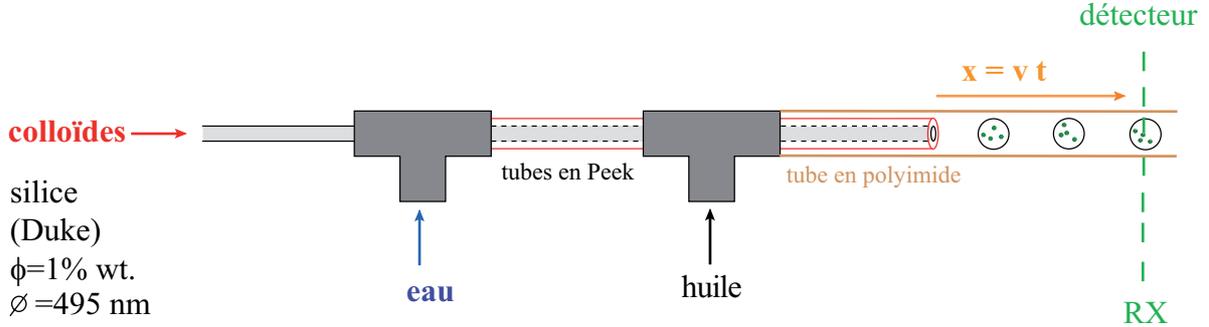


FIGURE 4.11 – Expérience de validation du dispositif en utilisant une solution de colloïdes modèles sur ID10A. En jouant sur le rapport des débits d'injection de la solution de colloïdes et d'eau Q_{coll}/Q_{eau} et en conservant un débit total constant, il est possible de faire varier la fraction massique en colloïdes dans la goutte. Les colloïdes utilisés sont des billes de silice de chez Duke, ont une taille de 495 nm et une fraction massique de 1%.

Nous utilisons ici le détecteur (Medipix) afin d'avoir une acquisition rapide à 100 Hz. Les colloïdes utilisés sont de taille plus grande que pour l'étude sur ID02 afin d'obtenir un signal plus intense (en effet, l'intensité diffusée est proportionnelle au rayon des particules à la puissance 6, dans le cas de particules denses). La figure 4.12 montre quatre exemples de figures de diffraction obtenues parmi les 100 acquisitions réalisées en mode rapide (temps d'acquisition de 0.01 s). Deux clichés montrent les oscillations du facteur de forme correspondant au passage de la goutte devant le faisceau de rayons X. La figure de droite représente l'intensité diffusée dans la zone du détecteur délimitée par le rectangle blanc en fonction du temps. Comme l'intensité diffusée augmente lorsque la goutte passe devant le faisceau, il est possible de déterminer le temps de passage qui vaut $\simeq 500$ ms. Pour cet exemple, la fréquence de formation des gouttes est de 0.7 Hz, leur volume est de 700 nL et leur vitesse de 2 mm/s. La fraction massique en colloïdes est égale à $\phi = 1\%$.

Une deuxième série de 200 spectres a été mesurée avec un temps d'exposition de 1 s pour une fraction massique en colloïdes $\phi = 1\%$. Le volume des gouttes est de 700 nL, leur fréquence de formation est de 0.7 Hz et leur vitesse vaut 2 mm/s. Un spectre moyen brut est obtenu. Pour effectuer la soustraction, une série de 200 spectres réalisée dans les mêmes conditions de débits et pour un même temps d'exposition a été mesurée sans introduire de colloïdes dans les gouttes d'eau afin d'obtenir le signal de référence. Après soustraction, le spectre moyenné représenté sur la figure 4.13 est obtenu. Il est caractéristique du spectre attendu pour une assemblée de sphères de rayon R dont le facteur de forme est :

$$P(q, R) = \left(\frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2. \quad (4.1)$$

On voit sur ce spectre la deuxième oscillation du facteur de forme. Un simple ajustement par

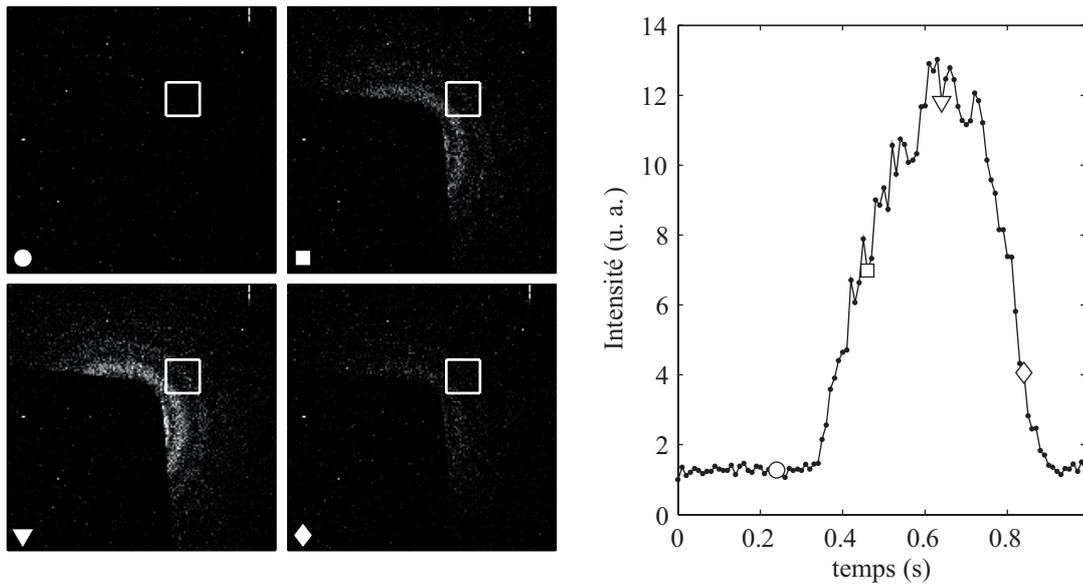


FIGURE 4.12 – Gauche : quatre exemples de figures de diffraction mesurées avec une fréquence d’acquisition de 100 Hz à l’aide du détecteur Medipix sur la ligne ID10A pour un écoulement de gouttes de colloïdes de silice de 500 nm de diamètre environ, de fraction massique $\phi = 1\%$. La fréquence de formation des gouttes est de 0.7 Hz, leur volume est de 700 nL et la vitesse vaut 2 mm/s. Le dispositif utilisé est celui décrit sur la figure 4.4. Les quatre clichés illustrent le passage de la goutte devant le faisceau. Droite : intensité mesurée en fonction du temps dans la zone du détecteur délimitée par le rectangle blanc. Lorsque la goutte passe devant le faisceau, l’intensité diffusée augmente. Le temps de passage devant le faisceau est de 500 ms environ.

le facteur de forme d’une sphère donné par la formule (4.1) permet d’extraire une taille de 495 nm, ce qui est en accord avec les données du fournisseur (rayon 250 nm et polydispersité de 4%). Davide Orsi dans le cadre du LTP a ajusté ce spectre selon la référence [58] en ajoutant une loi de distribution de tailles de Schultz pour introduire une polydispersité dans le modèle. De cet ajustement sont extraits un rayon de 240 nm et une polydispersité de 6%. L’insert sur cette figure montre également que la relation entre l’intensité diffusée totale (en calculant l’aire des spectres) est linéaire avec le débit de colloïdes. On peut donc effectuer des mesures quantitatives sur les objets diffusants dispersés dans les gouttes. La figure de droite est la représentation de Porod ($I(q)q^4$ en fonction de q) qui permet d’estimer la taille des colloïdes. La deuxième oscillation du facteur de forme correspond au produit $qR = 7.72$.

Le dispositif millifluidique simple et peu coûteux à base de tubes en Peek et en polyimide présenté ici permet donc de faire des mesures de SAXS *in situ* quantitatives et structurales dans les gouttes sous écoulement. Avec un tel outil, une étude quantitative et structurale des objets dispersés dans les gouttes est possible malgré l’écoulement ou la présence des interfaces eau/huile. Les exemples présentés précédemment ne sont pas des exemples de suivi cinétique mais l’outil permet d’atteindre des résolutions d’acquisition de l’ordre de

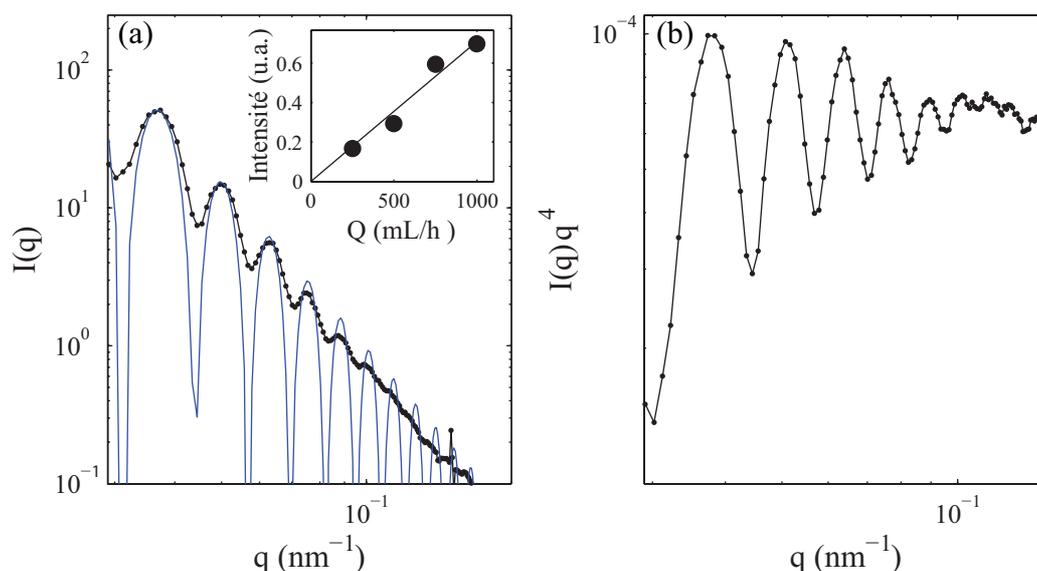


FIGURE 4.13 – (a) Spectre expérimental moyenné obtenu après soustraction (référence faite avec un écoulement de gouttes d’eau dans des conditions de vitesse des gouttes et de fréquence équivalente) sur la ligne ID10A avec les colloïdes modèles de silice de 500 nm à l’aide du dispositif présenté sur la figure 4.8. L’ajustement des données (trait continu) correspond au facteur de forme d’une sphère, on reconnaît ici sa deuxième oscillation. L’insert représente l’intensité totale diffusée (aire du spectre) en fonction des débits d’introduction de la solution de colloïdes, c’est-à-dire en fonction de leur concentration. (b) Représentation de Porod ($I(q)q^4$ en fonction de q) du spectre expérimental moyenné. La deuxième oscillation permet d’estimer la taille des colloïdes avec la relation $qR = 7.72$.

500 ms. Les expériences précédentes ont été réalisées à des positions correspondant à des temps typiques entre 1 et 10 s. La faisabilité des mesures SAXS en ligne *in situ* a donc été prouvée.

4.3 Conclusion et perspectives

Le mélange des réactifs au sein des gouttes est un point important, non abordé jusqu’à présent. Des études préliminaires ont néanmoins été réalisées avec ce dispositif millifluidique et ont permis de conclure que, dans les gammes de débits utilisées classiquement le temps de mélange correspond au temps de formation de la goutte. En effet, au moment de son « arrachage » par l’huile, la goutte est déjà mélangée par des recirculations internes et par diffusion. Pour étudier cela, la réaction acido-basique entre de l’acide chlorhydrique HCl et de la soude NaOH en présence d’indicateur coloré (bleu de bromothymol) a été réalisée en goutte, le mélange étant identifié visuellement par un changement de couleur du bleu vers le jaune. Pour les expériences présentées dans ce manuscrit, les mesures SAXS ont été réalisées dans des gouttes mélangées mais une étude complète du mélange est à envisager

pour une caractérisation exhaustive du dispositif.

Avec ce dispositif millifluidique peu coûteux, simple et rapide à assembler, il est possible de générer un écoulement très stable de gouttes. Les problèmes de bouchage sont rares car la génération des gouttes *en 3D* fonctionne, des écoulements de gouttes remplies de gel de silice ont ainsi été obtenus pendant des heures. En revanche, il faut veiller à ce que les tubes soient concentriques sinon, lorsque la phase aqueuse mouille le polyimide, ce mouillage est irréversible et perturbe considérablement l'écoulement. L'endroit du mouillage représente alors un point d'accroche pour toutes les gouttes. Si les tubes sont bien connectés alors, ce phénomène n'apparaît pas. Une huile ayant plus d'affinité pour le polyimide que l'huile silicone serait plus adaptée pour éviter ce mouillage mais nous n'en connaissons pas à ce jour.

Une des premières améliorations du système serait de synchroniser les mesures de SAXS avec le passage de la goutte devant le faisceau. Les fréquences de formation de gouttes variant généralement de 1 à 10 Hz, un montage reposant sur l'utilisation d'une photodiode pourrait suffire. Les facteurs limitant comme les temps d'exposition ou d'enregistrement des données étant plus courts que le temps de passage des gouttes, cela devrait être réalisable assez simplement.

Parmi les différentes expériences réalisées sur les lignes ID02 et ID10A, lors de la dernière campagne (juin 2008), un problème d'interaction entre le tube en polyimide et l'huile silicone a été rencontré. Pendant les mesures, lorsque l'huile et le polyimide sont en contact, l'intensité diffusée augmente d'un spectre à l'autre. En faisant le spectre de chacun séparément (capillaire en quartz rempli d'huile silicone et tube en polyimide rempli d'eau), cette augmentation ne s'observe pas. De plus, cette interaction modifie les propriétés de mouillage de l'huile et perturbe la formation et l'écoulement des gouttes. Comme les paramètres expérimentaux ou de la ligne (brillance du faisceau, temps d'exposition, taille du faisceau, lot de tubes utilisés, huile silicone « neuve »...) n'ont pas changé entre les expériences où ce phénomène n'a pas été observé et celles de juin 2008, les explications que nous proposons sont la création de radicaux par le rayonnement synchrotron et/ou le vieillissement des tubes polyimide. Pour les futures expériences, un dispositif de tubes coaxiaux dont le tube externe est en verre au lieu du polyimide, plus compliqué à réaliser, est peut-être à envisager.

Les expériences de validation présentées ici ont représenté environ 80 h (10 « shifts » de 8h environ) de travail parmi le temps de faisceau alloué pour le LTP. Des shifts supplémentaires ont été exploités pour étudier la polycondensation de la silice dans ce même dispositif millifluidique, une fois que l'étape de faisabilité a été démontrée. Ces expériences sont présentées dans le chapitre suivant.

Les possibilités offertes par le couplage de ce dispositif millifluidique et des puces microfluidiques en polyimide avec la diffusion des rayons X sont vastes. *A priori*, toute étude structurale de systèmes de la matière molle (molécules biologiques, nanoparticules) nécessitant une résolution temporelle de l'ordre de la seconde peut être menée avec ces dispositifs.

Chapitre 5

Silice et microfluidique : accès aux temps courts

Les outils milli- et microfluidiques dédiés à la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et à la diffusion dynamique de la lumière (DLS) présentés dans les deux chapitres précédents ont été validés avec des systèmes colloïdaux modèles et sont prêts pour l'étude des premières étapes de la polycondensation du silicate Rhodia. Le dispositif millifluidique couplé à la technique de diffusion des rayons X aux petits angles permet une analyse quantitative et structurale *in situ* avec une résolution temporelle de 500 ms. La diffusion dynamique de la lumière associée à la puce microfluidique constituée d'un mélangeur à chevrons et d'une fenêtre d'observation permet également d'effectuer *in situ* une mesure de taille avec une même résolution temporelle de 500 ms. L'étape suivante est donc d'étudier la synthèse de la silice à partir de silicate de sodium industriel et d'acide sulfurique dans ces deux dispositifs.

5.1 Difficultés intrinsèques au couplage silice-microfluidique

La stratégie pour étudier la synthèse de la silice en microfluidique est résumée sur la figure 5.1. Il y a deux approches : le co-écoulement parallèle de silicate et d'acide couplé aux mesures de DLS et l'écoulement de gouttes de silicate et d'acide couplé aux mesures de SAXS. En jouant sur les débits d'introduction de silicate Q_{sil} et d'acide Q_{ac} dans la puce, il est possible de faire varier le taux de neutralisation tx introduit au chapitre 1 et correspondant au rapport équivalent molaire H^+/OH^- . La figure 5.2 représente la courbe de neutralisation du silicate de sodium par l'acide sulfurique, c'est-à-dire le pH du mélange silicate/acide en fonction de tx . Comme nous l'avons vu précédemment, les cinétiques dépendent crucialement du pH et pour des valeurs de taux de neutralisation comprises entre 0.8 et 1.1, le pH varie de façon assez abrupte de 2 à 9. Le contrôle du pH est donc primordial. D'un point de vue expérimental, le taux de neutralisation est proportionnel au rapport des débits d'acide et de silicate $tx \propto Q_{ac}/Q_{sil}$. Pour contrôler le pH dans le canal, il est donc nécessaire de contrôler avec précision le rapport des débits d'introduction de

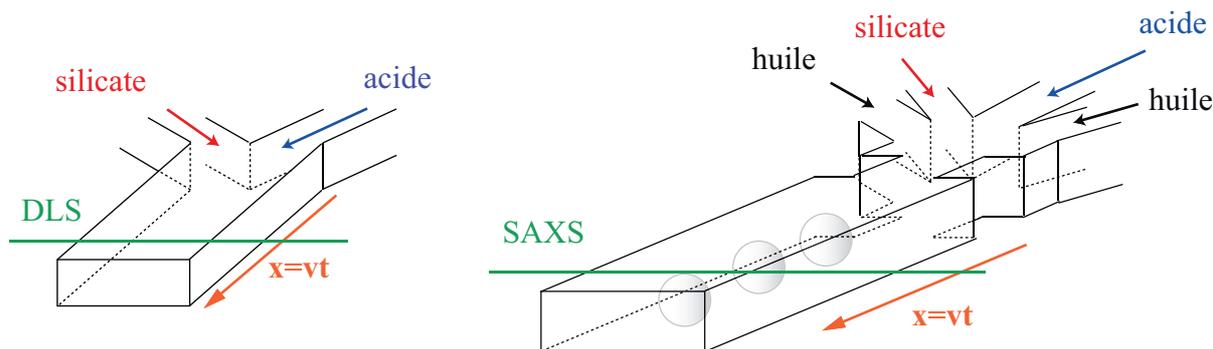


FIGURE 5.1 – Stratégies pour étudier la synthèse de la silice en microfluidique à partir de silicate de sodium et d’acide sulfurique. Gauche : approche co-écoulements parallèles de silicate et d’acide pour les mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS). La silice apparaît dans la zone de mélange des réactifs par diffusion. La cinétique est suivie le long du canal grâce à la relation $x = vt$ entre la position le long du canal x , la vitesse v de l’écoulement et le temps t . Droite : approche écoulement de gouttes d’un mélange silicate et acide dans de l’huile pour les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). La silice se forme au sein de la goutte, véritable microréacteur agité par advection. Le long du canal, il est possible de suivre la cinétique grâce à la même relation $x = vt$.

silicate et d’acide, ce qui revient à connaître exactement la précision du système d’injection.

Les erreurs sur les quantités de réactifs injectées peuvent provenir de l’élasticité du système tubes/seringues et des pousse-seringues. En utilisant des tubes en PFA et des seringues en verre, l’élasticité du système tubes/seringues est faible et les erreurs sur les débits d’introduction ont majoritairement pour origine les pousse-seringues. Étudier le contrôle du pH consiste donc à déterminer la précision des pousse-seringues dans nos conditions classiques de travail.

5.1.1 Contrôle du pH

La mesure de la précision sur le pH dans le cas de la synthèse de la silice équivaut à mesurer la précision sur le taux de neutralisation c’est-à-dire sur les concentrations en silicate de sodium et en acide sulfurique. Expérimentalement, il faut donc connaître les erreurs sur les débits d’introduction des deux réactifs. En effet, comme nous l’avons présenté dans le premier chapitre, le taux de neutralisation a pour formule :

$$tx = \frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{Na}_2\text{O}} R_p V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{SiO}_2} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{SiO}_2}}. \quad (5.1)$$

Les grandeurs affectées par les erreurs du système d’injection sont les volumes d’acide $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et de silicate V_{SiO_2} , toutes les autres grandeurs présentes dans la formule précédente étant fixes. Donc trivialement, l’erreur sur le taux de neutralisation est la somme des erreurs

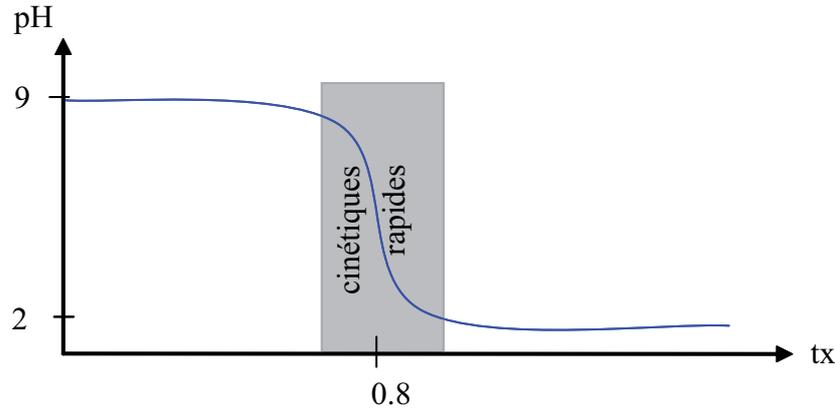


FIGURE 5.2 – Courbe de neutralisation du silicate de sodium par l’acide sulfurique. Le pH de la solution est représenté en fonction du taux de neutralisation tx défini dans le chapitre 2 comme le rapport molaire équivalent H^+/OH^- .

sur chaque débit :

$$\frac{dtx}{tx} = \frac{dQ_{H_2SO_4}}{Q_{H_2SO_4}} + \frac{dQ_{SiO_2}}{Q_{SiO_2}}. \quad (5.2)$$

La figure 5.2 permet toutefois de voir qu’une erreur sur les débits et donc sur le taux de neutralisation a une faible influence sur le pH dans les zones de pH 9 et pH 2. L’erreur est critique en revanche pour la zone abrupte de transition de pH, où un faible écart sur le taux de neutralisation tx peut faire basculer le milieu vers un pH acide ou basique. Nous reviendrons plus loin sur l’erreur sur le pH en fonction de l’erreur sur le taux de neutralisation.

Pour connaître exactement la précision sur le taux de neutralisation et donc sur les concentrations lors des synthèses en puce microfluidique, il est nécessaire de choisir une technique de mesure quantitative. L’idée est d’utiliser la spectroscopie Raman. En effet, à partir d’un spectre, en comparant le pic caractéristique d’une espèce avec le même pic sur un spectre de référence de concentration connue, il est possible de calculer la concentration de l’espèce dans le milieu. Ainsi en réalisant dans les deux géométries (co-écoulements parallèles et écoulement de gouttes) un mélange de deux solutions d’eau et d’eau/glycérol puis en mesurant un spectre Raman de ce mélange, on peut alors connaître exactement les proportions d’eau et de glycérol dans le mélange par comparaison avec une série de spectres de référence. L’expérience pour déterminer la précision sur les concentrations consiste donc à jouer sur la fraction volumique en glycérol du mélange en faisant varier les débits d’introduction des solutions puis à comparer les fractions volumiques mesurées et attendues.

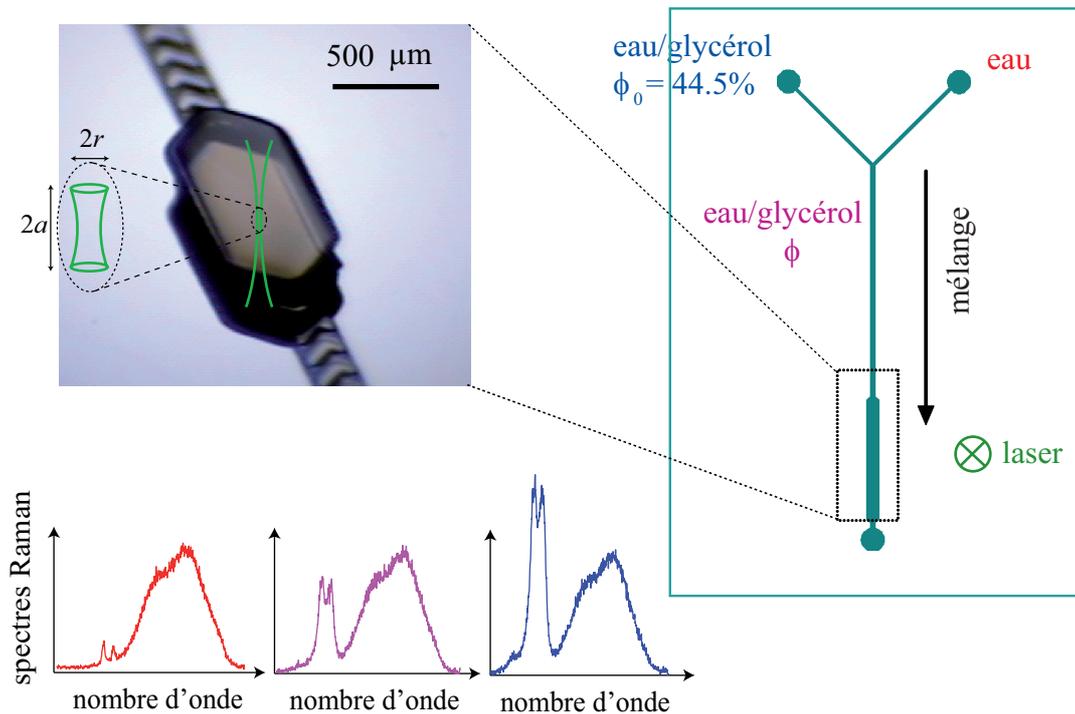


FIGURE 5.3 – Principe des mesures de spectroscopie Raman pour déterminer les erreurs sur les concentrations en géométrie co-écoulements parallèles. Deux solutions d'eau et d'un mélange eau/glycérol de fraction volumique $\phi_0 = 44.5\%$ sont introduites dans la puce. Le spectre Raman est mesuré dans la fenêtre d'observation, zone de la puce où les produits sont mélangés. Le spectroscopie Raman est un microscope confocal qui permet de sonder un faible volume d'échantillon dans le canal de forme cylindrique de taille $(2a, 2r)$. Spectres Raman de l'eau (rouge-gauche), du mélange eau/glycérol initial de fraction volumique $\phi_0 = 44.5\%$ (bleu-droite) et d'un mélange eau/glycérol de fraction volumique $\phi < \phi_0$ (magenta-milieu). Ces trois spectres ont été mesurés dans un canal de hauteur $80 \mu\text{m}$ et sont extraits de la référence [36].

5.1.1.1 Géométrie co-écoulements parallèles

La première détermination de la précision sur les concentrations est réalisée en géométrie co-écoulements parallèles choisie pour les mesures de DLS en microfluidique. Le principe de l'expérience est décrit sur la figure 5.3. Deux solutions d'eau et d'eau/glycérol de fraction volumique initiale $\phi_0 = 44.5\%$ sont injectées dans la puce. En faisant varier le rapport des deux débits Q_e et Q_{eg} et en conservant un débit de phase aqueuse constant, il en résulte après mélange une fraction volumique ϕ donnée théoriquement par le rapport $(Q_{eg}\phi_0)/(Q_{eg} + Q_e)$. Un spectre Raman est mesuré dans la fenêtre d'observation de la puce ($500 \mu\text{m}$ de large et $700 \mu\text{m}$ de haut), zone où la mesure de DLS est effectuée et où les deux réactifs sont mélangés (cf. chapitre 3). Le spectroscopie Raman utilisé est un microscope confocal qui permet de sonder un faible volume d'échantillon dans le canal et donc de s'affranchir au maximum de la contribution du PDMS réticulé qui constitue la puce. L'ob-

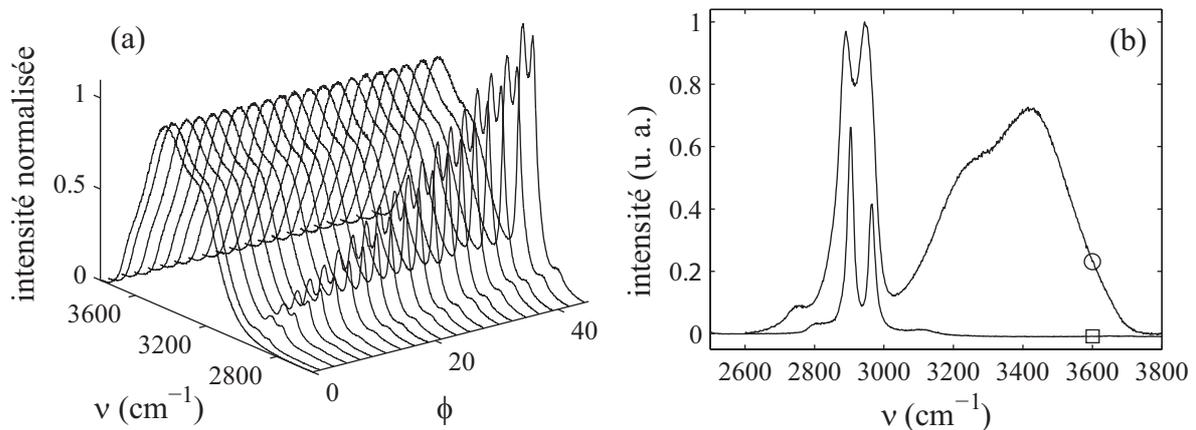


FIGURE 5.4 – (a) Spectres Raman de mélanges eau/glycérol pour différentes fractions volumiques en glycérol ϕ . Tous les spectres sont normalisés par rapport à la contribution de l'eau dans la zone 3200–3600 cm^{-1} . (b) Spectres Raman du PDMS réticulé (□) et du mélange initial eau/glycérol de fraction volumique en glycérol $\phi_0 = 44.5\%$. Ces spectres sont extraits de la référence [36].

jectif utilisé est un objectif 10x. Le volume sondé est de forme cylindrique (cf. figure 5.3) et sa taille caractéristique axiale est de 100 μm environ. La mesure étant prise dans la fenêtre de détection de la puce de hauteur 700 μm , la contribution du PDMS est faible. La figure montre également les trois spectres Raman de l'eau pure (rouge-gauche), du mélange initial eau/glycérol de fraction volumique en glycérol $\phi_0 = 44.5\%$ (bleu-droite) et un spectre obtenu pour une fraction volumique $\phi < \phi_0$ (magenta-milieu). Les trois spectres présentent le large pic de l'eau à 3500 cm^{-1} (vibrations élongationnelles des groupes OH). Sur le spectre de l'eau se trouvent également deux faibles pics à des nombres d'onde de 2900 et 2970 cm^{-1} . Ils correspondent à la contribution du PDMS. En effet, ces trois spectres extraits de la référence [36] ont été mesurés dans un canal moins haut (hauteur 80 μm) que notre fenêtre de détection. Malgré l'utilisation d'objectif 100x à immersion conférant au montage un caractère confocal, une faible contribution du PDMS est à prendre en compte. Sur les deux spectres du mélange eau/glycérol, les deux pics bien définis du glycérol pour 2890 et 2950 cm^{-1} apparaissent. Les contributions du PDMS et du glycérol sont donc dans les mêmes gammes de fréquence. Cela est représenté plus en détail sur les spectres (b) de la figure 5.4.

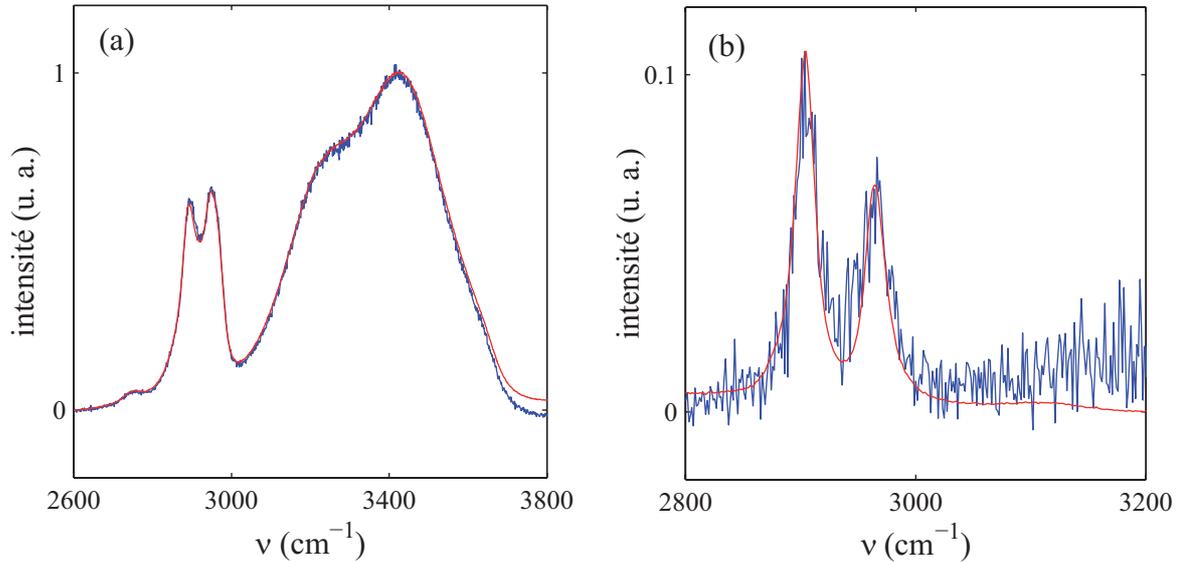


FIGURE 5.5 – Deux procédures d’ajustement des spectres Raman mesurés en puce. (a) Premier ajustement : le spectre mesuré en puce est normalisé sur le pic de l’eau puis ajusté par la méthode des moindres carrés avec un spectre de référence parmi ceux présentés sur la figure 5.4 réalisés en vials. (b) Deuxième ajustement : le spectre mesuré en puce est normalisé sur le pic de l’eau, on lui soustrait un spectre de référence réalisé en vial puis on le compare avec le spectre du PDMS réticulé normalisé réalisé en vial. Cet ajustement est également effectué par la méthode des moindres carrés. Les deux ajustements conduisent aux mêmes valeurs de fraction volumique, ici $\phi = 21\%$.

Pour déterminer la fraction volumique réelle en glycérol dans le mélange, il est nécessaire de comparer les spectres expérimentaux avec des spectres de référence. Nous avons pour cela réalisé des spectres Raman de plusieurs mélanges d’eau/glycérol de fractions volumiques connues dans des vials. Représentés sur la figure 5.4, ils servent ensuite d’abaques pour déterminer par ajustement avec les spectres expérimentaux, la fraction volumique en glycérol du mélange dans le canal. Tous les spectres des abaques sont normalisés par rapport à la contribution de l’eau dans la gamme 3200–3600 cm⁻¹, c’est-à-dire que la contribution de l’eau est normalisée à 1.

La figure 5.5 montre à gauche un exemple d’ajustement d’un spectre mesuré en puce normalisé par rapport à l’eau (bleu) par un abaque mesuré en vial (rouge). L’ajustement réalisé par la méthode des moindres carrés permet d’extraire une valeur de fraction volumique $\phi = 21\%$. La précision de l’ajustement par les abaques est de 1% (par exemple l’abaque de $\phi = 20\%$ est différent de celui à 21% et moins convaincant que ce dernier). À droite est représenté un deuxième type d’ajustement : celui du spectre expérimental en puce auquel sont soustraits les spectres de référence en vial puis que l’on compare avec le spectre du PDMS. Cet ajustement également réalisé par la méthode des moindres carrés

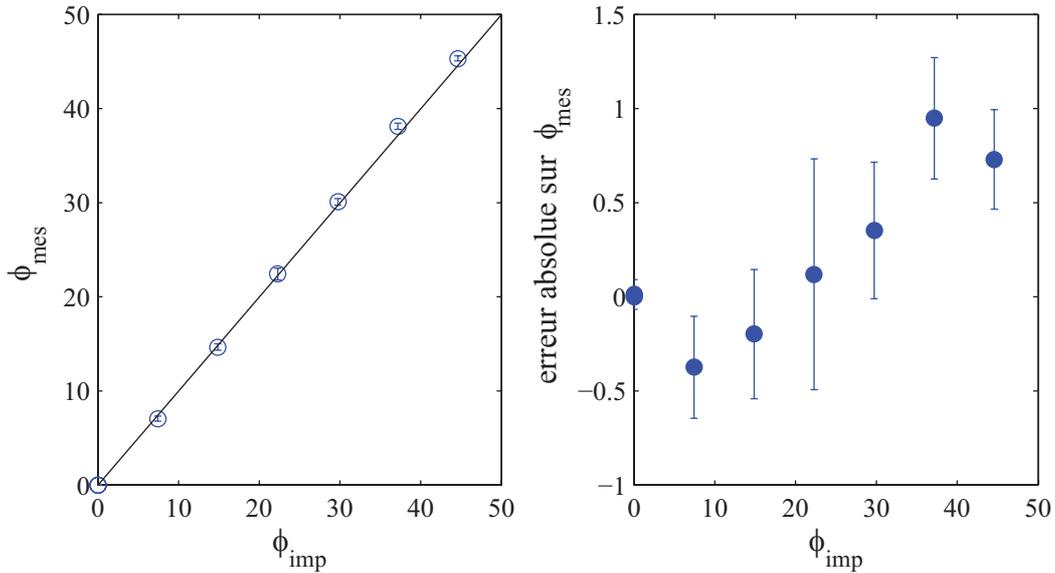


FIGURE 5.6 – Gauche : fractions volumiques moyennes ϕ_{mes} extraites des ajustements des spectres expérimentaux par les abaques en fonction des fractions volumiques imposées $\phi_{imp} = (Q_{eg}\phi_0)/(Q_{eg} + Q_e)$. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types par rapport aux fractions volumiques moyennes extraites pour les 30 spectres mesurés, c'est-à-dire à l'erreur de répétabilité. Cette erreur est inférieure à 1%. Droite : écarts absolus par rapport à la fraction volumique imposée ϕ_{imp} pour les différentes conditions testées c'est-à-dire l'erreur de consigne. Cette erreur de consigne est également inférieure à 1%.

conduit à la même valeur de fraction volumique $\phi = 21\%$. La contribution du PDMS est faible comme on peut le voir sur la figure de droite (faible intensité) ce qui confirme que l'ajustement du spectre mesuré en puce par un spectre mesuré en vial est équivalent à l'ajustement sur le PDMS. La contribution du PDMS est donc inférieure à la précision de l'ajustement de 1%. Plus de détails peuvent être trouvés sur cet ajustement dans la référence [36], notamment quand la contribution du PDMS est importante.

Les expériences ont été réalisées en utilisant des pousse-seringues Harvard PHD 2000, des seringues Hamilton en verre de 500 μL et des tubes en PFA. La longueur d'onde d'excitation du Raman est de 532.14 nm (vert), l'objectif utilisé est un objectif 10x, le trou confocal a une taille de 600 μm et le réseau présente 600 traits/mm. Le débit total de travail est fixé à 300 $\mu\text{L}/\text{h}$ et le temps d'acquisition de chaque spectre est de 10 s.

Les résultats des expériences sont présentés sur la figure 5.6. Plusieurs rapports de débits d'introduction de l'eau pure et du mélange eau/glycérol à 44.5% ont été testés afin de faire varier la fraction volumique en glycérol dans le canal. Pour chaque condition de débits, 30 spectres ont été mesurés afin d'avoir une bonne statistique pour déterminer l'erreur de répétabilité. La figure de gauche représente les fractions volumiques moyennes ϕ_{mes} extraites des ajustements des spectres expérimentaux par les spectres des abaques

en fonction des fractions volumiques imposées $\phi_{imp} = (Q_{eg}\phi_0)/(Q_{eg} + Q_e)$. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur de répétabilité et sont les écart-types par rapport aux fractions volumiques moyennes extraites pour les 30 spectres mesurés. On trouve que l'erreur de répétabilité est inférieure à 1%. La figure de droite représente les écarts absolus sur les fractions volumiques imposées et mesurées pour chaque condition testée, c'est-à-dire l'erreur de consigne. Cette erreur est de 0.8, donc inférieure à 1% également. Pour notre expérience, l'erreur absolue sur les fractions volumiques en eau et glycérol est donc $d\phi = 1-2\%$.

5.1.1.2 Géométrie écoulement de gouttes

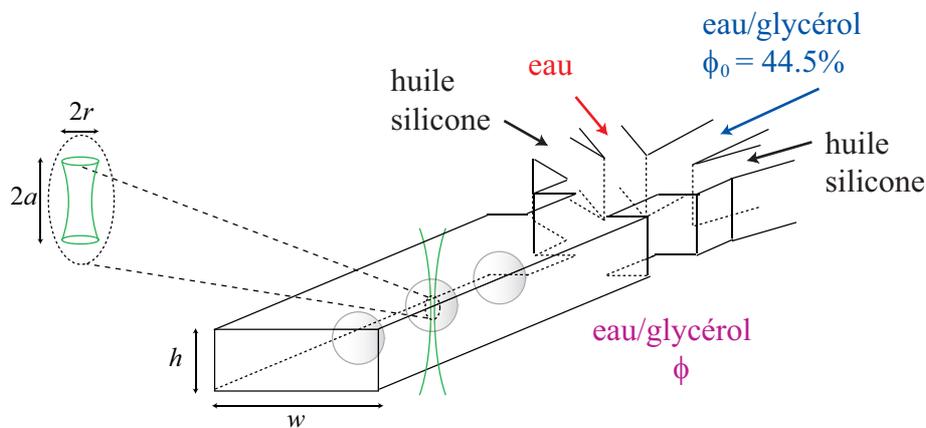


FIGURE 5.7 – Principe des mesures de spectroscopie Raman pour déterminer les erreurs sur les concentrations en géométrie écoulement de gouttes. Deux solutions d'eau et d'un mélange eau/glycérol de fraction volumique $\phi_0 = 44.5\%$ et de l'huile silicone sont introduites dans la puce. Un tel dispositif génère un écoulement de gouttes. Une géométrie de focalisation hydrodynamique facilitant la formation de gouttes est représentée. La fraction volumique ϕ dans la goutte est donnée théoriquement par le rapport $(Q_{eg}\phi_0)/(Q_{eg} + Q_e)$, le débit total de phase aqueuse et celui d'huile étant fixés. Le canal a une section carrée $w = h = 500 \mu\text{m}$.

Le principe des expériences en géométrie écoulement de gouttes est représenté sur la figure 5.7 et est le même que celui des expériences en co-écoulements. L'idée est de réaliser un écoulement de gouttes de fraction volumique en glycérol ϕ variable à partir d'eau pure, d'un mélange eau/glycérol de fraction volumique ϕ_0 et d'huile silicone (viscosité 20 mPa.s), puis d'estimer par ajustement avec les spectres Raman de référence la fraction volumique dans les gouttes ϕ_{mes} afin de la comparer avec celle attendue $\phi_{imp} = (Q_{eg}\phi_0)/(Q_{eg} + Q_e)$.

Les expériences ont également été réalisées en utilisant des pousse-seringues Harvard PHD 2000, des seringues Hamilton en verre de $500 \mu\text{L}$ et des tubes en PFA. La longueur d'onde d'excitation est de 532.14 nm (vert), l'objectif utilisé est un objectif 10x, le trou confocal a une taille de $600 \mu\text{m}$ et le réseau compte 600 traits/mm. Le débit total de phase aqueuse est fixé à $500 \mu\text{L/h}$ et celui de l'huile à $500 \mu\text{L/h}$ également. Le temps d'acquisition

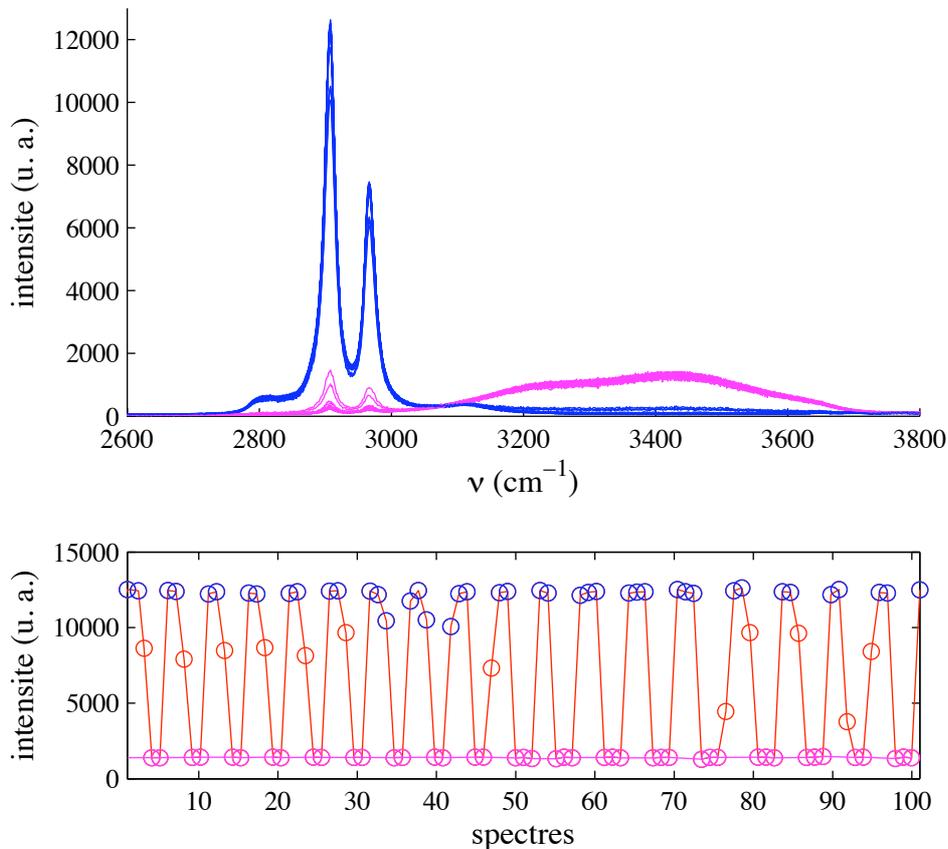


FIGURE 5.8 – Haut : 100 spectres mesurés pour une fraction volumique de 22%. On distingue deux types de spectres : ceux correspondant aux gouttes (magenta) avec un pic large caractéristique de l'eau pour 3500 cm^{-1} et les spectres correspondant à l'huile silicone dont les pics caractéristiques sont à 2900 et 2970 cm^{-1} . Bas : intensité maximale en fonction du numéro de spectre (100 spectres $\simeq 100$ s de mesure). Les spectres des gouttes (magenta) ont une intensité maximale plus faible (magenta) que les spectres de l'huile (bleu). Un tri des spectres est alors réalisé afin d'analyser les spectres des gouttes uniquement.

de chaque spectre est de 1 s. Dans de telles conditions la fréquence de formation de gouttes est de 0.3 Hz , leur volume est de l'ordre de 400 nL et leur vitesse de 2 mm/s .

Des séries de 100 spectres Raman sont mesurées pour différents rapports de débits Q_{eg}/Q_e . La figure 5.8 montre l'exemple d'une série de 100 spectres mesurés pour une fraction volumique de 22%. On distingue deux types de spectres : ceux correspondant aux gouttes (magenta) pour lesquels on reconnaît le pic large caractéristique de l'eau pour 3500 cm^{-1} et les spectres correspondant à l'huile silicone dont les pics caractéristiques sont les mêmes que ceux du PDMS réticulé pour 2900 et 2970 cm^{-1} . L'huile silicone et le PDMS sont en effet tous deux constitués de chaînes de polymères de polydiméthylsi-

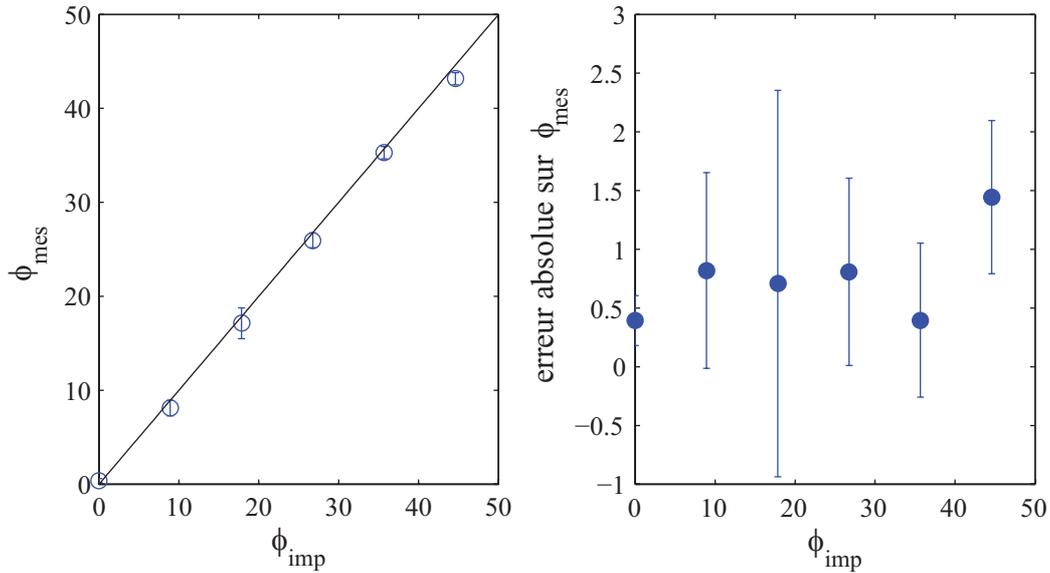


FIGURE 5.9 – Gauche : fraction volumique moyenne ϕ_{mes} et écarts-type extraits des différentes séries de 100 spectres correspondant à une fraction volumique imposée ϕ_{imp} . Les écarts-type correspondent à l’erreur de répétabilité : cette erreur vaut 2%. Droite : écarts absolus entre les fractions volumiques mesurée et imposée. L’erreur de consigne est de 1.5%.

loxane respectivement non réticulées et réticulées. Les spectres des gouttes peuvent être relativement dispersés c’est pourquoi une série de 100 spectres est réalisée. Les pics de l’huile étant beaucoup plus intenses que ceux de la phase aqueuse, en traçant l’intensité maximale du spectre, il est possible de discriminer les deux types de spectres et d’analyser ceux correspondant aux gouttes uniquement. La figure en bas montre les valeurs de cette intensité maximale en fonction du numéro de spectre (100 spectres \simeq 100 s de mesure). Les gouttes correspondent aux symboles magenta et l’huile aux symboles bleus.

Les spectres des gouttes sont ensuite ajustés selon le même principe que pour les expériences en co-écoulements parallèles. Une fraction volumique moyenne ϕ_{mes} ainsi qu’un écart-type (erreur de répétabilité) sont extraits pour chaque série de 100 spectres correspondant à une fraction volumique imposée ϕ_{imp} . Les résultats sont représentés sur la figure 5.9. L’écart-type maximal vaut 2%, l’erreur de répétabilité est donc de 2%. Le débit mesuré semble toujours supérieur au débit de consigne. Les écarts absolus entre les fractions volumiques mesurée et imposée montrent que l’erreur maximale absolue est de 1.5, l’erreur de consigne est donc de 1.5%. L’erreur absolue sur la fraction volumique en glycérol est donc $d\phi = 2-3\%$.

Il faut maintenant relier l’erreur absolue sur la fraction volumique en glycérol $d\phi$ à l’erreur relative du pousse-seringue sur le débit dQ/Q pour ensuite calculer l’erreur relative sur le taux de neutralisation dt_x/t_x . À partir de la relation $\phi = (Q_{eg}\phi_0)/(Q_{eg} + Q_e)$ et en

posant $dQ_{eg}/Q_{eg} = dQ_e/Q_e = dQ/Q$ alors :

$$d\phi = 2\phi \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right) \frac{dQ}{Q}. \quad (5.3)$$

Cette erreur absolue $d\phi$ est maximale pour $\phi = \phi_0/2$ et à ce maximum, alors :

$$d\phi = (\phi_0/2)dQ/Q. \quad (5.4)$$

On peut donc en déduire que pour notre fraction volumique de travail $\phi_0=44.5\%$, alors l'erreur du pousse-seringue vaut au minimum $dQ/Q = 4\%$. L'erreur sur le taux de neutralisation est donc $dx/tx = 8\%$.

Toutefois, cette méthode d'ajustement des spectres par des abaques a ses limites. En effet, l'ajustement est précis à 1% uniquement. Donc en supposant que l'on travaille toujours avec une fraction volumique initiale en glycérol $\phi_0=44.5\%$, avec cette méthode, on ne peut pas savoir si l'erreur du pousse-seringue dQ/Q est inférieure à 4%. Pour une meilleure estimation, il faudrait étudier des mélanges plus concentrés c'est-à-dire partir d'une solution initiale plus concentrée (ϕ_0 plus grande). Mais comme la fraction volumique varie linéairement avec les débits, une meilleure solution serait d'exploiter une réaction chimique de type acido-basique (où le pH dépend de façon sigmoïdale des débits) telle que la réaction silicate/acide par exemple, comme présenté dans la partie suivante.

5.1.1.3 Erreur sur le pH

La figure 5.10 montre à gauche la courbe de neutralisation réalisée en puce à chevrons avec la géométrie co-écoulements parallèles (le pH étant mesuré en sortie de puce après le mélangeur à chevrons) et son ajustement par une fonction erreur. Pour cette courbe la hauteur du canal est $h = 50 \mu\text{m}$ et sa largeur $w = 200 \mu\text{m}$. Le débit total est fixé à $200 \mu\text{L/h}$ et chaque pH est mesuré 5 min après les changements de débits pour être sûr d'avoir atteint le régime stationnaire. L'allure de cette courbe correspond à l'allure sigmoïdale attendue pour la courbe de neutralisation silicate/acide et est en accord avec les courbes classiques réalisées au préalable en flacons. Les pH sont proches des valeurs attendues et l'écart entre la valeur de pH souhaitée et la mesure est inférieur à 1, ce qui signifie que pour cette courbe, l'erreur de consigne est inférieure à 1. De plus, lors de la mesure du pH en sortie de puce, les valeurs mesurées ne fluctuent pas beaucoup dans le temps. Ce n'est qu'au voisinage de $tx=0.8-0.9$ que les fluctuations de pH atteignent 1. Pour cette courbe, l'erreur de répétabilité sur le pH est donc au maximum de 1. Les erreurs de consigne et répétabilité sont maximales dans la zone de saut de pH. On peut donc dire qu'expérimentalement, $dpH=1$.

Si l'on écrit la courbe de neutralisation sous la forme $pH = f(tx)$ alors $dpH = f'(tx)dx$. L'erreur sur le pH dépend du taux de neutralisation du mélange. Une faible erreur sur le taux de neutralisation vers 0.3 a peu d'incidence sur le pH alors que pour un taux de neutralisation autour de 1, l'erreur sur le pH est plus grande. La courbe de neutralisation

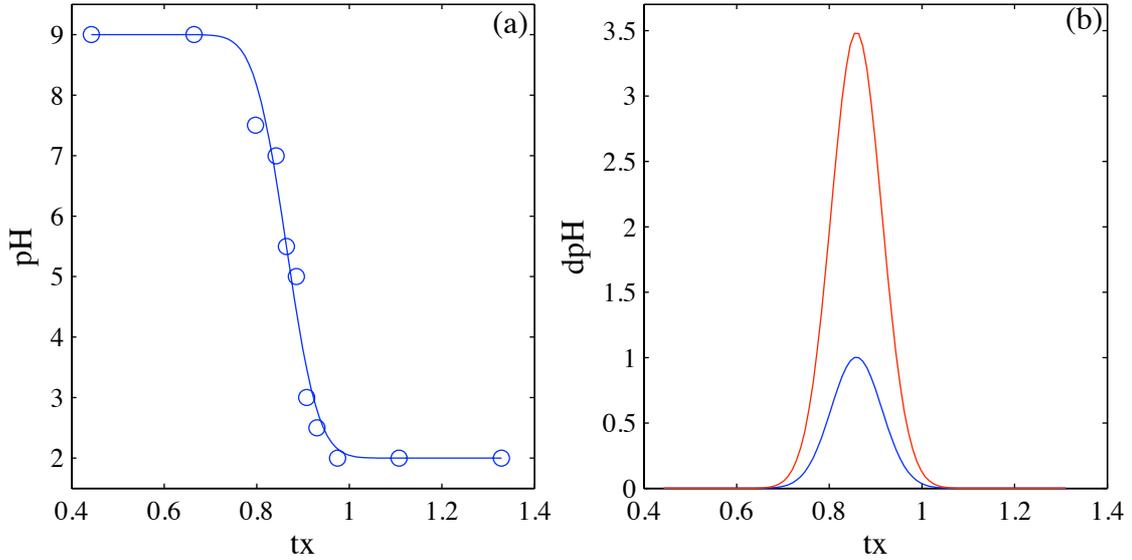


FIGURE 5.10 – (a) Courbe de neutralisation réalisée en puce en géométrie co-écoulements parallèles (symboles), le pH étant mesuré en sortie de puce et ajustement par une fonction erreur du type $\text{pH} = A + B \operatorname{erf}((tx - C)/D)$ (trait continu). (b) Erreurs dpH sur le pH calculées pour deux erreurs relatives sur le taux de neutralisation $dx/dx = 2.3\%$ (bleu) et 8% (rouge).

est modélisée par une fonction de type erreur :

$$\text{pH} = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{tx - C}{D}\right). \quad (5.5)$$

Ainsi :

$$\text{dpH} = \frac{2B}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(tx - C)^2}{D^2}\right) dx \frac{dx}{tx}. \quad (5.6)$$

La figure 5.10 montre à droite les erreurs dpH obtenues pour des valeurs $dx/dx = 8\%$ (rouge) et 2% (bleu). On voit que respectivement cela correspond à des erreurs sur le pH de 3.5 et 1. Ainsi comme par l'expérience une erreur $\text{dpH}=1$ a été mesurée lors de la réalisation de la courbe de neutralisation, alors cela correspond à $dx/dx \simeq 2\%$ et non 8% . L'erreur du pousse-seringue dQ/Q est donc de l'ordre de 1% . Cette erreur plus faible que 4% est donc inférieure à la précision de 1% inhérente à l'ajustement des spectres par les abaques, ce qui explique pourquoi les expériences sur le mélange eau-glycérol n'ont pas permis de conclure précédemment.

Pour conclure, l'erreur de chaque pousse-seringue sur le débit est de l'ordre de $dQ/Q = 1\%$ dans notre configuration expérimentale. L'erreur maximale sur le pH déterminée en géométrie co-écoulements parallèles est de 1 dans la zone de transition vers des taux de neutralisation de 0.8–0.9 et pour la géométrie écoulement de gouttes, cette précision est *a priori* la même. Le pH pouvant fortement fluctuer pour de faibles variations du taux

de neutralisation et ces faibles variations pouvant conduire à des cinétiques de gélification pouvant aller de la minute à l'heure, le contrôle du pH est délicat mais primordial pour l'étude de la polycondensation de la silice en puce. Les expériences pour déterminer l'erreur sur le pH dans les deux types de géométries microfluidiques envisagées (co-écoulements parallèles et écoulement de gouttes) permettent de conclure que l'étude de la synthèse de la silice en microfluidique est possible.

5.1.2 Problème de dépôt

Lorsque l'on réalise un co-écoulement de silicate de sodium et d'acide sulfurique dans un canal microfluidique de géométrie Y, de largeur $w = 100 \mu\text{m}$ et de hauteur $h = 20 \mu\text{m}$, des dépôts de silice sont observés sur les parois. Ces dépôts sur le PDMS et sur le verre sont fins, uniquement observables en contraste de phase et lorsque l'acide coule dans le canal. En effet, l'indice de réfraction de ces dépôts est très proche de celui du silicate donc pour les observer, il est nécessaire de les recouvrir d'acide afin d'obtenir un meilleur contraste d'indice.

La figure 5.11 montre trois photographies prises en un même endroit du canal 3, 4 et 7 min après le début d'une expérience de co-écoulements de silicate de sodium à 50 g/L et d'acide sulfurique à 19 g/L. Le débit de chaque réactif est de $100 \mu\text{L/h}$ et comme le silicate et l'acide ont des viscosités du même ordre de grandeur, l'interface entre les deux réactifs se forme au centre du canal. Le débit total de travail ainsi fixé à $200 \mu\text{L/h}$ correspond à un temps de séjour moyen des réactifs dans la puce de 1 s. Si l'on choisit un coefficient de diffusion $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (pour une espèce de type H^+), pour un temps de séjour de 1 s alors la largeur de la zone de diffusion en sortie de puce est $l \simeq \sqrt{Dt} \simeq 30 \mu\text{m}$. Il y a donc peu de diffusion, l'interface entre le silicate et l'acide est nette. Les photographies montrent qu'un dépôt fin s'est formé à cette interface silicate/acide sur les parois de verre et de PDMS. Le dépôt sur la partie en PDMS a la particularité de présenter des oscillations dans la direction de l'écoulement. Le dépôt sur la lame de verre a un aspect plutôt granuleux. Nous rappelons que ces dépôts ne sont pas directement observables au microscope mais qu'il faut non seulement un réglage en contraste de phase mais aussi les recouvrir d'acide pour obtenir un contraste d'indice suffisant. D'un point de vue expérimental, ces clichés ont été pris en injectant uniquement de l'acide dans le canal afin de déplacer du centre du canal l'interface silicate/acide.

Pour comprendre ce phénomène, et afin d'estimer les hauteurs de ces dépôts, ces mêmes expériences de co-écoulements parallèles ont été réalisées dans les mêmes canaux microfluidiques de hauteur $30 \mu\text{m}$ en géométrie Y après 8 min d'expérience. La puce n'a en revanche, pas été scellée lors de sa fabrication afin de pouvoir séparer après l'expérience les deux parties en PDMS et en verre. Après séchage, la mesure est possible. Cette préparation altère très certainement le dépôt mais permet malgré tout d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de ces dépôts. Les hauteurs sont mesurées avec un profilomètre Dektak. La figure 5.12 représente les hauteurs de dépôts de silice sur les parois en verre (a) et en PDMS (b). Le dépôt sur le verre a une hauteur moyenne de l'ordre de 150–200 nm et celui sur le PDMS est dix fois plus haut environ avec une taille caractéristique de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Le

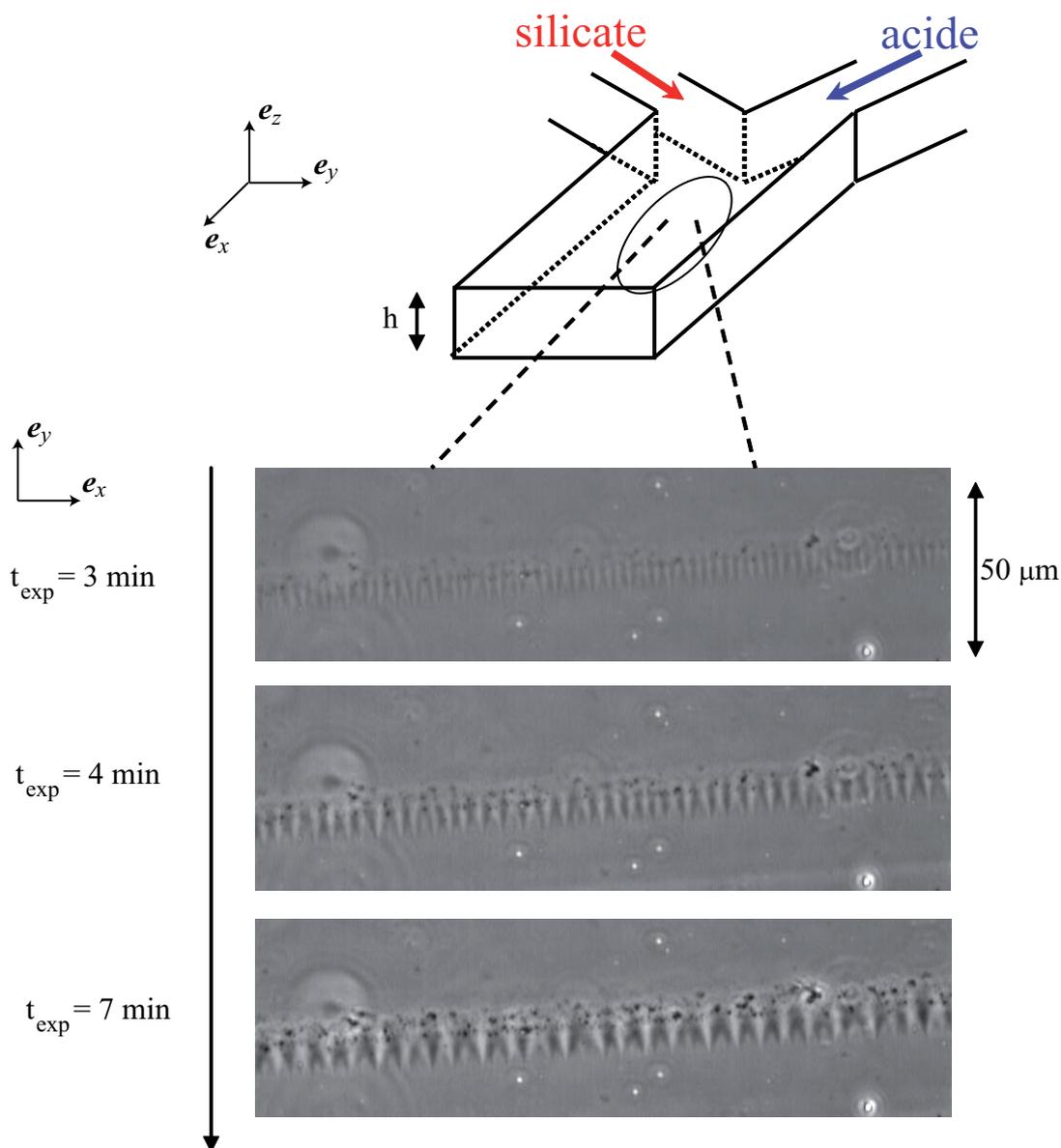


FIGURE 5.11 – Clichés pris 3, 4 et 7 min après le début d’une expérience de co-écoulement de silicate de sodium à 50 g/L et d’acide sulfurique à 19 g/L en une même position d’un canal de largeur $100 \mu\text{m}$, de hauteur $h=20 \mu\text{m}$, en contraste de phase et lorsque l’acide uniquement coule dans le canal. Le débit d’injection total est de $200 \mu\text{L/h}$ et le temps de séjour moyen des réactifs est de 1 s, temps bien inférieur à la cinétique de gélification ($t_{\text{gel}}=6 \text{ min}$) dans de telles conditions de concentrations. De la silice s’est déposée à l’interface entre le silicate et l’acide sur les parois du canal en verre et en PDMS, où les vitesses sont quasi-nulles. Le dépôt sur la partie PDMS est fin et présente des oscillations périodiques dont la longueur d’onde semble augmenter avec le temps de l’expérience t_{exp} . Le dépôt sur la partie verre a un aspect différent, plus granuleux.

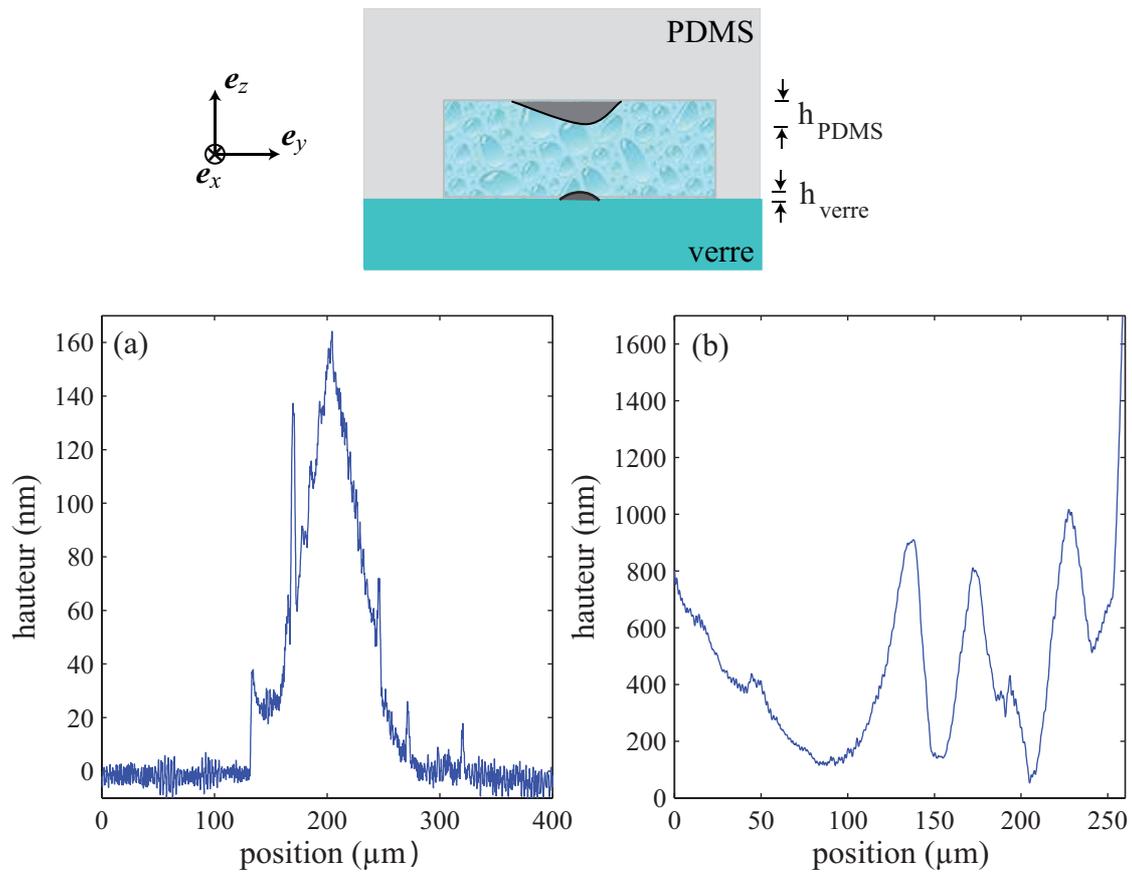


FIGURE 5.12 – Mesures au profilomètre de la hauteur des dépôts de silice sur les parois de verre (a) et de PDMS (b) après une durée d’expérience de 8 min. Le dépôt sur le verre a une hauteur moyenne de l’ordre de 150–200 nm. Le dépôt sur le PDMS est dix fois plus haut environ avec une taille caractéristique de l’ordre de 1 μm .

dépôt est donc moindre sur le verre.

Dans ces conditions de synthèse, les cinétiques de gélification sont de l’ordre de 10 min et des objets de 10 nm se forment après 2 min. Avec une telle puce et pour un tel débit de travail, nous avons vu que le temps de séjour moyen dans la puce est de 1 s et que l’épaisseur de la zone de diffusion est de $l = 30 \mu m$ en sortie de puce, les réactifs ne sont pas mélangés par diffusion. Il est donc peu probable que de la silice se forme dans le cône d’interdiffusion.

Cependant, l’écoulement dans le canal ayant un profil de Poiseuille, les vitesses aux parois sont quasi-nulles. Ainsi le temps de séjour des réactifs près des parois est plus long que le temps de séjour moyen dans le canal et peut donc être supérieur aux cinétiques de formation de gel. Par ailleurs, le PDMS et le verre peuvent présenter des groupements SiO^- qui hydrolysés par l’acide conduisent à la création d’une liaison covalente avec du silicate. La silice ainsi formée constitue alors une amorce alimentée en continu en réactifs

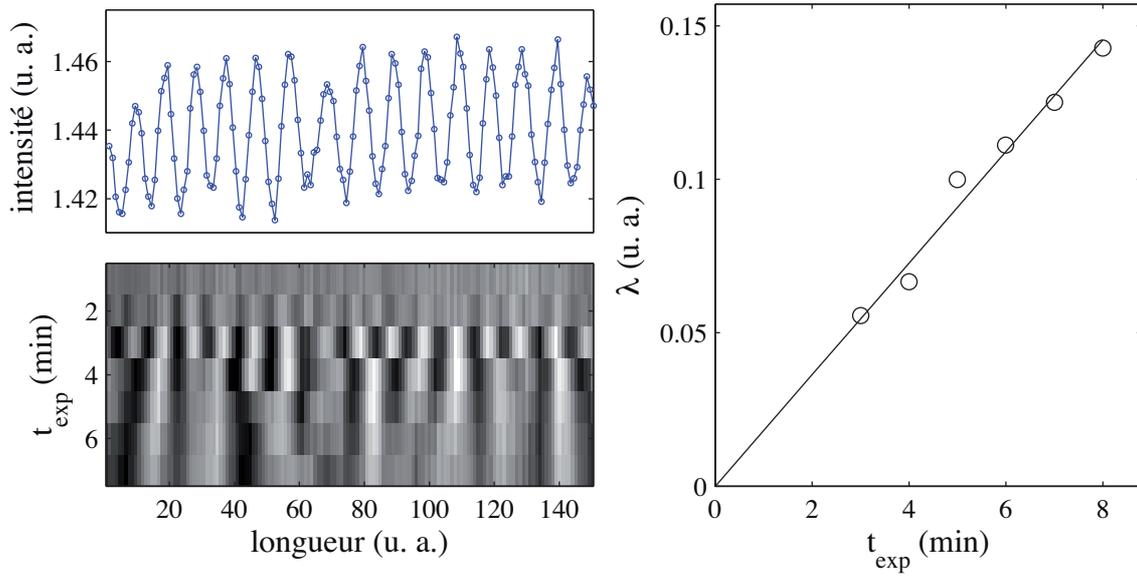


FIGURE 5.13 – Analyse des clichés pris toutes les minutes à partir de l’apparition du dépôt (3 min) pendant 8 min pour un co-écoulement de silicate à 50 g/L et d’acide à 19 g/L. L’intensité de l’image mesurée en fonction de la position dans le canal est représentée pour une durée d’expérience $t_{exp} = 5$ min. Un diagramme spatio-temporel de l’intensité sur cette même portion du cliché en fonction de t_{exp} est représenté et permet de visualiser l’évolution des oscillations dans le temps. Représentation des longueurs d’onde mesurées λ en fonction des durées de l’expérience t_{exp} : $\lambda \propto t_{exp}$.

et peut ainsi conduire à la formation d’un dépôt de silice. Les dépôts que nous observons sont donc certainement dus à ces interactions chimiques et aux vitesses faibles aux parois, qui entraînent des temps de séjour plus longs que les cinétiques de gélification, malgré un temps de séjour moyen dans la puce de l’ordre de 1 s. Ce phénomène est la dispersion de Lévêque, selon laquelle l’épaisseur de la zone de diffusion varie avec le temps en $t^{1/3}$ près des murs alors qu’elle varie en $t^{1/2}$ au centre du canal (selon la loi classique de diffusion $l^2 \sim Dt$). La dispersion de Lévêque dans un canal microfluidique a notamment été étudiée par microscopie confocale de fluorescence en 2D par Ismagilov *et al.* [54] et un modèle en 3D de la dépendance de l’épaisseur de diffusion en fonction de la position le long du canal (et donc du temps t) a été proposé dans la référence [80].

Les oscillations du dépôt observé sur le PDMS paraissent périodiques et leurs longueurs d’onde semblent augmenter avec la durée de l’expérience t_{exp} . Afin de préciser ce point, des clichés ont été pris en contraste de phase toutes les minutes à partir de l’apparition du dépôt (3 min) pendant 8 min pour le même co-écoulement de silicate à 50 g/L et d’acide à 19 g/L. Pour obtenir ces clichés, l’astuce consistant à recouvrir le dépôt par de l’acide (en injectant uniquement de l’acide dans la puce) a été utilisée. Pour chaque cliché, le changement de débit a été effectué pendant une dizaine de secondes nécessaires à la prise de la photographie afin de limiter l’influence d’une telle quantité d’acide sur le dépôt.

Leur analyse est présentée sur la figure 5.13. Les intensités (différents niveaux de gris) mesurées sur une portion de l'image horizontale suivant l'interface silicate/acide permettent de visualiser les oscillations et de calculer la longueur d'onde correspondante. L'intensité de l'image mesurée en fonction de la position dans le canal est ainsi représentée pour une durée d'expérience $t_{exp} = 5$ min. Ces profils d'intensité montrent que les oscillations sont périodiques. Sur cette figure est également représenté le diagramme spatio-temporel de l'intensité sur cette même portion du cliché en fonction de t_{exp} . Il est ainsi possible de visualiser l'évolution des oscillations dans le temps. En traçant les longueurs d'onde mesurées λ en fonction des durées de l'expérience t_{exp} , il apparaît que $\lambda \propto t_{exp}$.

Ce résultat rappelle les travaux de Cerda *et al.* [27] sur le phénomène de *wrinkling* (que l'on peut traduire par fripures) de films polymériques sur substrats élastiques après traction/compression. Ils ont montré que la longueur d'onde des fripures est proportionnelle à la hauteur du film déposé. Dans notre cas, la longueur d'onde est proportionnelle à la durée de l'expérience. Or on peut probablement relier la hauteur du dépôt de silice à la durée de l'expérience, en effet, plus l'expérience est longue, plus le dépôt est alimenté en silicate et en acide et donc plus il croît. La relation de proportionnalité est donc peut-être analogue avec leur résultat. De plus, nous observons les oscillations sur la partie en PDMS flexible de la puce et non sur le verre, comme leur film sur substrat élastique. En revanche, dans notre cas, les forces de traction/compression ne sont pas vraiment identifiées. Le cisaillement dans le canal est supposé en être à l'origine. Renouveler l'expérience à différents débits (donc différents cisaillements) permettrait d'étudier son influence sur la longueur d'onde des oscillations.

5.1.3 Conclusion sur l'étude de la silice en géométrie co-écoulements

Cette expérience préliminaire montre la complexité de réaliser des co-écoulements parallèles de silicate et d'acide, malgré la concentration en silice relativement faible de 25 g/L. Même dans la puce présentant des chevrons pour mélanger rapidement le silicate et l'acide, des dépôts se forment. Modifiant la transparence de la puce, ils perturbent ainsi toute mesure optique et donc *a fortiori* toute mesure de DLS en introduisant une composante hétérodyne. De plus, de tels dépôts empêchent de contrôler exactement la composition du milieu et donc le pH aux temps longs.

Dans la référence [57], Jensen *et al.* ont étudié la synthèse de silice colloïdale en microfluidique selon la voie Stöber. Ils ont obtenu un dépôt de silice sur les parois en PDMS de leurs microcanaux de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ après 4 h d'expérience. Le pH de leur synthèse étant basique, grâce à la répulsion électrostatique, le dépôt de silice chargé négativement reste relativement fin ($2 \mu\text{m}$ pour des canaux de $150 \mu\text{m}$ de hauteur). Ce dépôt est même utilisé pour réaliser des revêtements vitreux par procédés sol-gel sur des canaux de PDMS, comme décrit dans la référence [11].

L'utilisation d'une puce entièrement en verre permettrait peut-être de réduire ce problème de dépôt puisque nous avons vu qu'il était moins important sur le verre que sur le PDMS. Un traitement de surface de silanisation des canaux a été envisagé pendant cette thèse. Des tests préliminaires avec un silane fluoré ont montré qu'un tel traitement permet

de diminuer le dépôt. Toutefois, par manque de temps, nous n'avons pas pu optimiser le protocole de silanisation afin d'éviter le blanchiment des canaux qui pose un problème d'optique pour les mesures de DLS. Ce blanchiment peut être lié à une silanisation hétérogène qui laisserait sur les parois des globules diffusant la lumière.

L'étude de la polycondensation de la silice dans la puce microfluidique à mélangeur rapide par DLS semble donc difficile. Avec une approche écoulement de gouttes en revanche, il n'y a aucun dépôt car la silice synthétisée est confinée dans la goutte et les mesures SAXS sont *a priori* faisables.

5.2 Résultats préliminaires en SAXS

5.2.1 Expériences

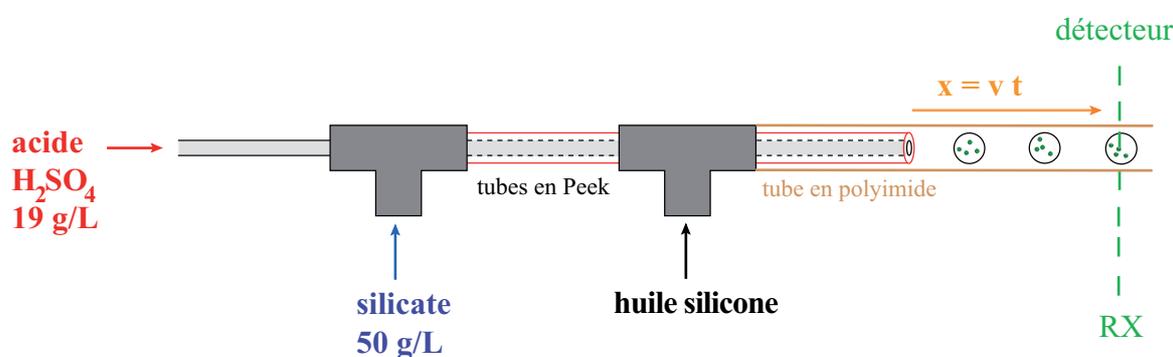


FIGURE 5.14 – Principe des expériences de suivi par SAXS des premiers instants de la polycondensation du silicate de sodium à 50 g/L et d'acide sulfurique à 19 g/L. En jouant sur le rapport des débits de silicate et d'acide Q_{ac}/Q_{sil} et en travaillant à débit de phase aqueuse fixe, il est possible de faire varier le taux de neutralisation à l'intérieur des gouttes.

Le dispositif millifluidique dédié aux mesures de SAXS a été caractérisé dans le chapitre 4. Des systèmes de colloïdes modèles calibrés ont permis de valider cet outil pour effectuer des mesures structurales quantitatives avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde. L'idée est maintenant de montrer la faisabilité de telles mesures avec le réactif non modèle qu'est le silicate de sodium Rhodia et avec l'acide sulfurique, afin de démontrer la pertinence d'un tel outil pour étudier les premiers instants de la polycondensation du silicate. Pour cela, des expériences de suivi par SAXS de la synthèse de la silice en goutte ont été réalisées pendant 24 h sur la ligne ID02 de l'ESRF à l'occasion du LTP. Le principe de ces expériences est représenté sur la figure 5.14. Du silicate de sodium de concentration en silice à 50 g/L ainsi que de l'acide sulfurique à 19 g/L sont introduits dans les deux tubes internes du dispositif millifluidique. En injectant de l'huile silicone (20 mPa.s) dans le tube externe, un écoulement de gouttes est généré. Chaque goutte est ici un microréacteur. Le débit total de phase aqueuse et celui d'huile sont maintenus fixes.

La stratégie est de faire varier le taux de neutralisation dans la goutte en jouant sur le rapport des débits d'acide et de silicate Q_{ac}/Q_{sil} . La concentration en silice n'est donc pas constante pour toutes les expériences.

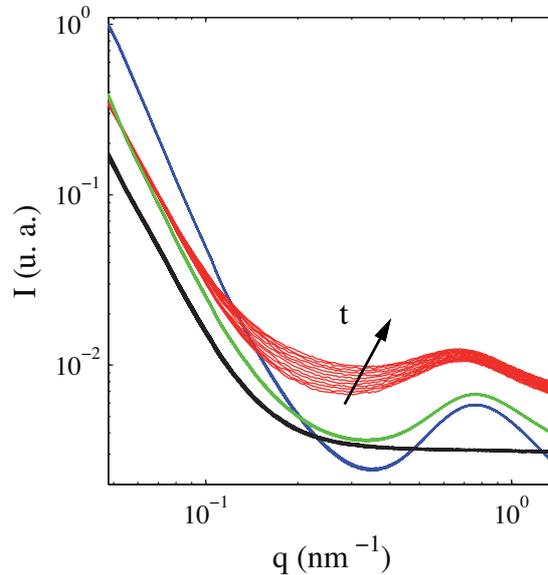


FIGURE 5.15 – Séries de 120 spectres bruts d'un tube en polyimide seul (bleu), d'un tube en polyimide rempli d'huile (rouge), d'un tube en polyimide rempli d'eau (vert) et d'un capillaire en quartz rempli d'huile (noir). Pour le système polyimide/huile, 50 spectres parmi les 120 ont été tracés pour plus de lisibilité. Leur intensité augmente avec le temps.

En réalisant de telles expériences, un problème nouveau, jamais rencontré lors des précédentes campagnes d'expériences de SAXS à l'ESRF est apparu. Déjà évoqué en conclusion du chapitre 4, il est représenté en détail par la figure 5.15. Sur cette figure sont représentées les séries de 120 spectres bruts d'un tube en polyimide seul (bleu), d'un tube en polyimide rempli d'huile (rouge), d'un tube en polyimide rempli d'eau (vert) et d'un capillaire en quartz rempli d'huile (noir). Les temps d'acquisitions de ces spectres sont égaux à 1 s. Pour tous les systèmes à l'exception du tube en polyimide rempli d'huile, les 120 spectres sont quasiment identiques. Pour le système polyimide/huile en revanche, l'intensité diffusée augmente avec le temps, d'un spectre à l'autre. Nous avons sur la figure tracé 50 spectres parmi les 120 pour plus de lisibilité. Pour ces expériences, les tubes utilisés correspondent au même lot que ceux utilisés lors des expériences précédentes de validation et le faisceau de rayons X a les mêmes caractéristiques. Une explication à cette dérive est peut-être la création de radicaux en surface du tube à cause d'une modification de surface induite par le vieillissement des tubes. De tels radicaux peuvent réagir avec les chaînes de diméthylsiloxane de l'huile silicone créant ainsi des hétérogénéités de contraste électronique qui pourraient augmenter la diffusion. Ce qui pourrait expliquer que cette augmentation d'intensité ne s'observe pas avec l'eau. Les conséquences de ce phénomène sont gênantes,

non seulement car il modifie le mouillage de l'huile sur le tube, perturbant considérablement la formation et l'écoulement des gouttes mais aussi car il complique le traitement des données expérimentales au niveau de la soustraction de la référence. En effet, si le signal de référence augmente avec le temps, sa soustraction est très délicate, voire impossible.

Malgré ce problème, plusieurs conditions de synthèse de silice ont été étudiées, en prenant soin de déplacer légèrement le tube à chaque changement de débit d'injection. En choisissant un débit total de phase aqueuse de $333 \mu\text{L}/\text{h}$ et un débit d'huile de $5 \text{ mL}/\text{h}$, la fréquence de formation des gouttes est de 0.12 Hz , le volume des gouttes est de 800 nL et leur vitesse vaut $2 \text{ mm}/\text{s}$. Le temps d'exposition choisi est 1 s et la position sondée (3 cm après la formation de la goutte) correspond au temps $t = 15 \text{ s}$ de réaction. Le déplacement du tube pour chaque série étant relativement faible devant la distance sondée, ce temps est considéré constant pour toute l'expérience. Ces conditions expérimentales ont été choisies car elles génèrent un écoulement de gouttes très stable. La figure 5.16 montre un exemple

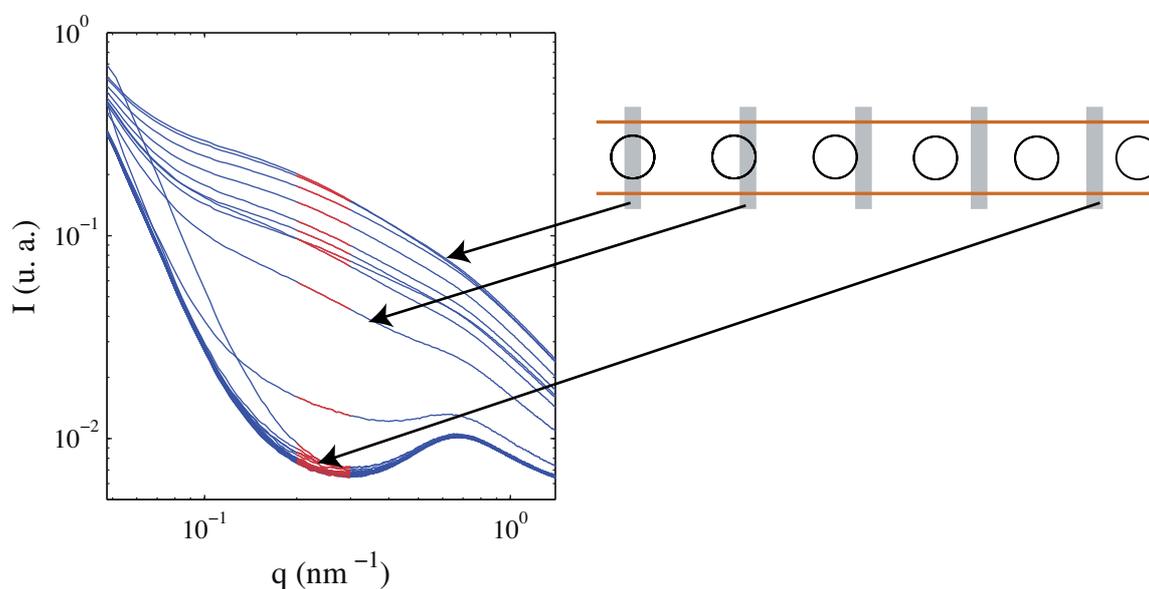


FIGURE 5.16 – Série de 50 spectres bruts mesurés pour un taux de neutralisation de 0.78 dans les gouttes. Le temps de réaction sondé est de 15 s . Le volume des gouttes est de 770 nL , leur vitesse est de $2 \text{ mm}/\text{s}$, leur fréquence de formation est de 0.12 Hz et le temps d'exposition est de 1 s . On observe une grande dispersion des spectres, certains correspondant à l'huile, certains à une plus ou moins grande portion de goutte, comme représenté par les schémas de droite. L'aire sous les portions des spectres bruts représentées en rouge ici sont représentées sur la figure 5.17.

de 50 spectres bruts mesurés au temps de réaction 15 s pour un taux de neutralisation de 0.8 dans les gouttes. La dispersion des spectres est grande car le temps d'exposition est faible devant le temps de passage de la goutte. Certains spectres correspondent à une partie d'huile et d'autres à une partie de la goutte, comme représenté par les schémas de droite. Le traitement des données est donc moins simple que pour les expériences de validation du

dispositif présentées dans le chapitre 4. De plus, à cause du problème de l'intensité diffusée par le système polyimide/huile qui augmente dans le temps, la soustraction de la référence n'est pas non plus triviale.

5.2.2 Résultats

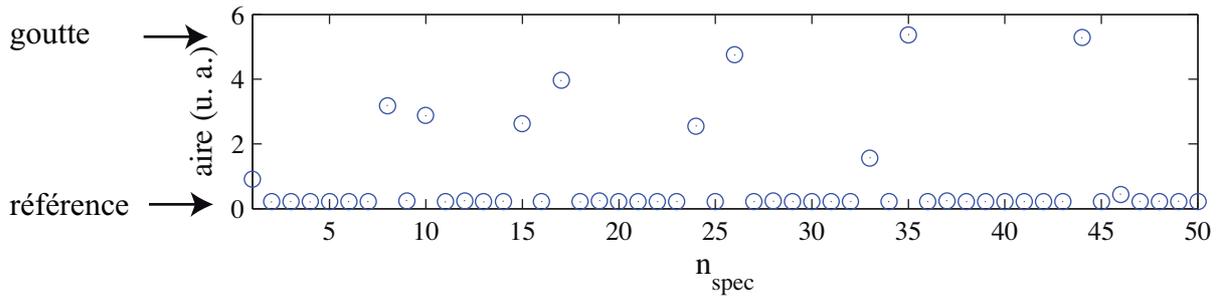


FIGURE 5.17 – Aires calculées dans la gamme des vecteurs de diffusion représentée en rouge sur la figure 5.16 en fonction du numéro de spectre n_{spec} . Deux catégories de spectres se dégagent. Ceux « sans goutte » pouvant servir de référence et ceux « avec goutte ».

Les spectres bruts de la figure 5.16 se divisent en deux groupes, les moins intenses correspondant au signal de l'huile et du tube et ceux plus intenses à une partie de la goutte. En calculant l'aire dans une même gamme de vecteurs de diffusion q pour chaque spectre, comme représenté en rouge sur la figure 5.16, ces deux catégories se retrouvent comme on peut le voir sur la figure 5.17. Les spectres « sans goutte » ont une aire inférieure à celle des spectres « avec goutte ». Pour analyser les données expérimentales, l'idée est de prendre comme référence à soustraire le spectre brut minimal et de traiter le spectre maximal, c'est-à-dire le plus intense. En choisissant ce type de traitement des données, on ne s'affranchit pas du signal dû aux interfaces de la goutte comme lors du traitement des spectres de colloïdes présenté dans le chapitre 4 où le signal de référence est celui d'un écoulement de gouttes d'eau. Ce traitement n'est ici pas possible à cause de l'augmentation de l'intensité des spectres au cours du temps.

Plusieurs taux de neutralisation ont ainsi été testés en appliquant plusieurs rapports de débits Q_{ac}/Q_{sil} . Les mesures ont toutes été réalisées à un temps de réaction de 15 s. Les spectres résultants sont représentés sur la figure 5.18. Les deux spectres magenta et bleu correspondent aux spectres obtenus pour deux séries de mesures à un taux de neutralisation de 0.8. Ils se superposent relativement bien ce qui veut dire que l'écoulement est stable et que la dispersion des spectres ne correspond pas à une variation de pH dans les gouttes. De même pour les spectres noir et vert qui correspondent à un taux de neutralisation de 0.9. Le spectre rouge est obtenu pour un taux de 2.5 et le bleu est le spectre de gouttes d'acide. Comme l'acide diffuse peu comme l'eau, ce spectre bleu représente probablement la diffusion des interfaces de la goutte.

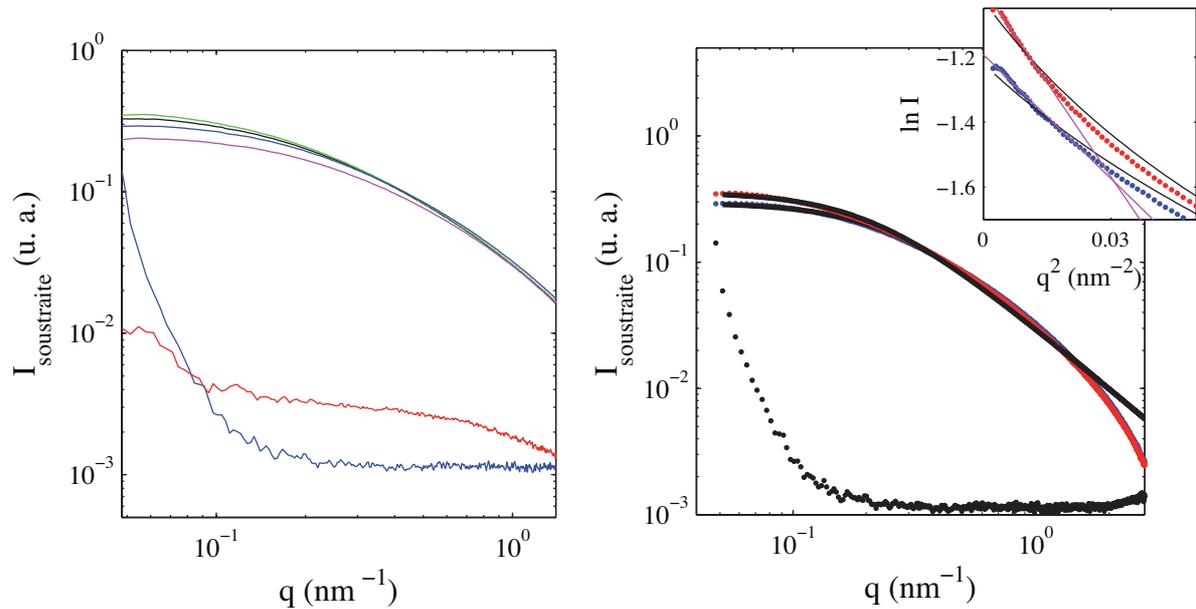


FIGURE 5.18 – Gauche : spectres obtenus après soustraction de la référence pour différents taux de neutralisation tx dans les gouttes à des temps de réaction 15 s. Bleu (en bas) : gouttes d’acide sulfurique à 19 g/L. Rouge : $tx = 2.53$. Noir et vert : $tx = 0.91$. Magenta et bleu : $tx = 0.78$. Droite : spectres obtenus pour des taux de neutralisation $tx = 0.78$ (bleu), $tx = 0.91$ (rouge) et pour les gouttes d’acide $tx = \infty$ (noir) et ajustements des deux premiers spectres par le modèle de Fisher-Burford (trait noir). L’insert montre l’ajustement par une droite selon l’approximation de Guinier. La validité de cette approximation est discutée dans le texte.

La figure 5.18 montre à droite les trois spectres obtenus pour les taux de neutralisation $tx = 0.78$ (bleu), $tx = 0.91$ (rouge) et pour les gouttes d’acide $tx = \infty$ (noir) et les ajustements des deux premiers spectres par le modèle de Fisher-Burford (trait noir). On voit que ces ajustements ne sont pas bons ni pour les faibles (cf. insert) ni pour les grands vecteurs de diffusion. Il est également impossible d’extraire une dimension fractale unique des spectres dans la région des grands vecteurs de diffusion : il n’y a pas de pente bien définie. L’insert montre l’ajustement par une droite selon l’approximation de Guinier et donne accès au rayon de giration R_g (cf. chapitre 2). On trouve dans les deux cas des valeurs de 6 et 7 nm. Si l’on calcule le produit qR_g pour vérifier la validité de cette approximation, on trouve une valeur proche de 1. L’approximation de Guinier est donc discutable. L’exploitation de ces spectres permet de voir qu’il existe des objets polydisperses de tailles de l’ordre de 1–10 nm et qu’aucune dimension fractale ne se dégage.

L’ajustement de ces spectres est assez délicat à cause du problème de la soustraction d’un signal de référence en présence du phénomène d’augmentation d’intensité observé pour le système polyimide/huile. De plus, nous avons vu dans le chapitre 2 que la polydispersité du silicate de départ complique l’exploitation des spectres de silice. Malgré ces limites, les spectres montrent qu’après 15 s de réaction, pour des taux de neutralisation autour de

0.8–0.9, des objets sont déjà synthétisés. Il existe plusieurs tailles (de l'ordre de 1–10 nm) et aucune dimension fractale. Ces systèmes ne sont donc pas modèles. Si l'on compare ces résultats avec ceux des synthèses en capillaires et que l'on regarde par exemple, les spectres mesurés après 2 min pour un taux de neutralisation autour de 0.85 sur la figure 2.22, il y a une différence nette. À 2 min, les spectres montrent une taille définie et la dimension fractale de 2 indique que les objets sont des pelotes statistiques de silice alors qu'à 15 s, le système est plus complexe.

5.2.3 Perspectives

Ces résultats ont été obtenus en 24 h, temps de faisceau alloué pour ces expériences. Ils valident l'utilisation du dispositif millifluidique dédié aux mesures de SAXS avec un système industriel non modèle, le silicate de sodium Rhodia. Dans les expériences présentées ici, un seul temps de réaction a été étudié et les spectres mesurés présentent une grande dispersion. Nous avons de plus rencontré un problème tout à fait nouveau avec notre système millifluidique : l'augmentation d'intensité diffusée d'une seconde à l'autre lorsqu'un tube en polyimide et de l'huile silicone sont exposés aux rayons X intenses du synchrotron.

Pour les prochaines études, il faudra choisir des débits tels que le temps de formation de la goutte soit du même ordre de grandeur que le temps d'acquisition pour minimiser la dispersion des spectres mesurés. L'idéal pour pallier ce problème est la synchronisation de la mesure avec le passage des gouttes devant le faisceau, comme discuté dans le chapitre 4. De plus, un changement de lot de tubes en polyimide permettra peut-être d'éviter la génération de radicaux. Tous les paramètres expérimentaux (caractéristiques du faisceau, choix des réactifs...) n'ayant pas été modifiés entre les expériences de validation du dispositif présentées dans le chapitre 4 et celles-ci, la seule explication que nous proposons est la création de radicaux discutée précédemment liée au vieillissement des tubes. Toutefois, pour éviter ce problème, une des solutions est de se tourner vers des systèmes microfluidiques entièrement en verre.

Enfin, il faudra tester de nombreux taux de neutralisation à différentes positions le long du tube pour sonder la cinétique complexe de polycondensation et déterminer les mécanismes de nucléation/croissance/agrégation.

Conclusion et perspectives

Pendant cette thèse, différents résultats ont été abordés. Ils concernent principalement trois thématiques : la compréhension de la synthèse de la silice à partir de silicate de sodium aqueux selon les conditions industrielles, le développement d'outils automatisés et de dispositifs microfluidiques innovants adaptés à des mesures de diffusion de rayonnements *in situ* et enfin le couplage microfluidique/silice.

L'étude macroscopique de la silice aux temps longs a dans un premier temps permis d'identifier les points-clés lors de la synthèse de silice selon les conditions industrielles : le contrôle précis du pH et le mélange des réactifs. En effet, les cinétiques de gélification pouvant passer de quelques heures à quelques secondes en moins d'une unité pH, il apparaît clairement que le pH est un paramètre à contrôler lors de la synthèse. De plus, dans certaines conditions expérimentales, la cinétique de gélification peut être plus rapide que le temps de mélange, et des hétérogénéités apparaissent localement dans la solution. Un deuxième résultat de cette étude, cohérent avec la littérature [53] est que selon le pH, deux types de silices sont synthétisées. À pH acide, les résultats de turbidité et surtout de SAXS ont montré que les objets synthétisés sont des pelotes statistiques de polymère de silice qui percolent dans l'échantillon pour former un gel. À pH basique, les objets formés diffusent davantage la lumière, laissant supposer des tailles plus grosses lorsqu'ils s'agrègent pour former un gel. De nombreuses études cinétiques de turbidité, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été effectuées avec les résolutions d'acquisition respectives de 10, 2 et 2 min. Elles ne permettent pas de dégager de loi cinétique unique mais les différentes techniques s'accordent et permettent d'extraire des tendances semi-quantitatives de l'évolution des tailles et dimensions fractales des objets synthétisés selon différents taux de neutralisation et pour quelques concentrations en silice. Un diagramme de gélification a également été obtenu afin d'appréhender les zones de concentrations en silice et de pH qui présentent des cinétiques rapides que l'on peut étudier en microfluidique, sans être confronté aux problèmes d'hétérogénéités de mélange. Enfin, les techniques adaptées à la synthèse de la polycondensation du silicate selon les conditions Rhodia ont été identifiées. Si le SAXS et la DLS peuvent permettre d'en étudier les premiers instants, la spectroscopie Raman en revanche n'est pas adaptée, à moins d'étudier un silicate de sodium beaucoup plus monomérique que le nôtre.

Le développement d'outils dédiés à l'étude de la polycondensation du silicate a également été un aspect important de cette thèse. Un premier programme pour la réalisation par un robot d'un diagramme de gélification a été mis au point. Il comprend des opéra-

tions de dilution, d'injection, de mélange et de prise de photographies des échantillons. Un deuxième dispositif a permis d'ajouter une dimension temporelle au diagramme de gélification en effectuant un suivi de turbidité automatisé sur un deuxième robot pendant plusieurs dizaines d'heures. Ces deux approches automatisées ont conduit à un gain de temps considérable (de l'ordre de plusieurs mois) puisque plus d'un millier d'échantillons ont été étudiés. Un deuxième outil mis au point pendant cette thèse est un dispositif microfluidique pour la mesure de coefficients de diffusion de traceurs browniens *in situ* sous écoulement par DLS, malgré les décorrélatons induites par les interférences des différents effets Doppler engendrés par l'écoulement microfluidique. Un tel outil permettant de mélanger deux réactifs en 200 ms avec une approche monophasique et de mesurer une taille par DLS avec une résolution d'acquisition de 500 ms, est à notre connaissance nouveau. Il a été validé avec des systèmes colloïdaux modèles et un système de nanoparticules et copolymères. Des diagrammes de phase peuvent ainsi être obtenus par DLS avec quelques centaines de microlitres de réactifs seulement. Un troisième dispositif millifluidique adapté à des mesures SAXS *in situ* sous écoulement a été également développé et validé. Simple et peu coûteux, il repose sur un écoulement diphasique liquide/liquide et permet de caractériser les tailles et structures des objets dispersés dans les gouttes avec une résolution temporelle de 500 ms. Les volumes et vitesses des gouttes dans ce dispositif ont été étudiés.

Un des résultats majeurs du couplage microfluidique/silice est la validation du dispositif millifluidique de SAXS avec le silicate Rhodia. Ce résultat important ouvre ainsi le champ d'investigation de la synthèse de la silice selon ses conditions industrielles pour Rhodia. L'outil est prêt pour les études cinétiques de la première seconde de la polycondensation du silicate. Les études de précision sur le pH ont montré qu'il est contrôlé avec une erreur maximale de 1 dans la zone de taux de neutralisation 0.8–0.9 dans les deux dispositifs micro- et millifluidique adaptés à la diffusion de rayonnements. Bien que l'outil microfluidique dédié aux mesures de taille par DLS sous écoulement ait été validé avec différents systèmes, il ne semble pas adapté à l'étude de la polycondensation du silicate selon les conditions industrielles choisies. L'écoulement monophasique avec la distribution des temps de résidence qu'il induit (en particulier dans la fenêtre de mesure de la puce) conduit à des dépôts solides sur les parois du microcanal et rend difficile l'étude de la synthèse par DLS.

Les perspectives de cette thèse sont nombreuses. La première serait d'étudier un silicate de sodium plus monomérique que celui étudié ici, et ce pour deux raisons. Un silicate monomérique comme réactif de départ permettrait très certainement d'observer le décalage en fréquence attendu en spectroscopie Raman lorsque le silicate se condense. Un outil appelé *milli-microfluidique* adapté à la silice combinant une génération de gouttes en 3D à l'aide de tubes coaxiaux et d'un réseau de canaux dans une matrice PDMS pour l'analyse, a été également développé pendant ce projet mais n'a pas été présenté dans ce manuscrit. L'outil miniaturisé est donc disponible pour l'étude de la polycondensation du silicate par spectroscopie Raman. Le deuxième intérêt de l'utilisation d'un tel réactif est qu'il serait plus facile à modéliser pour l'analyse des spectres de SAXS. Cela faciliterait sûrement l'analyse des futurs spectres acquis pendant les études cinétiques de la polycondensation.

D'un point de vue technique, il serait intéressant pour le dispositif millifluidique de

synchroniser les acquisitions avec le passage des gouttes devant le faisceau afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Une étude complète du mélange avec ce dispositif est également à envisager pour quantifier les temps de mélange. À ce jour, une simple étude préliminaire a permis de conclure que pour nos mesures, les microréacteurs sont mélangés lors de la formation de la goutte en des temps variant entre 100 ms et 1 s. Une autre perspective est d'adapter tous les outils développés (robotique, puce microfluidique et dispositif millifluidique) pour réaliser les mesures à haute température (60–80°C) pour être plus proche des conditions industrielles.

Enfin, les outils miniaturisés adaptés à la diffusion de rayonnements sont de manière générale très prometteurs pour les études *in situ* de synthèse de nanoparticules, de dynamique de transition de phase ou de toute autre étude de dynamique de systèmes colloïdaux présentant une cinétique rapide ($t < 1$ s). Nécessitant de faibles quantités de produits pour effectuer des mesures, ils présentent un grand intérêt pour des études haut-débit.

Annexe A

Protocole de fabrication d'un dispositif microfluidique par lithographie molle

Cette annexe décrit le protocole utilisé pour la fabrication d'un dispositif microfluidique en PDMS/verre dont la hauteur des canaux est de $500\ \mu\text{m}$. Il est divisé en deux étapes, la première dédiée à la fabrication du moule avec le motif des canaux par photolithographie et la seconde dédiée à la fabrication de la puce PDMS/verre à partir du moule. L'ensemble des étapes du protocole est schématisé sur la figure A.1. Le protocole de la photolithographie de 3 niveaux réalisée pour le moule de la puce dédiée à la diffusion dynamique de la lumière est également présenté.

Fabrication du moule en résine—exemple de canaux hauts de $500\ \mu\text{m}$

Le moule est réalisé par photolithographie d'une résine photosensible (SU-8 2100, fournisseur Microchem) sur un support en silicium (« wafer »). Sa fabrication se déroule selon les étapes suivantes :

- Une déshydratation du wafer à 200°C pendant 20 min sur une plaque chauffante.
- Une première étape de dépôt d'une couche de résine sur le wafer à l'aide d'une tournette (« spin-coating »). L'épaisseur finale de la couche de résine est liée à la vitesse de rotation de la tournette et à la viscosité de la résine. Pour obtenir une première épaisseur de $250\ \mu\text{m}$, la vitesse de rotation de la tournette est fixée à 1200 tr/min.
- La résine est ensuite chauffée à 65°C pendant 10 min et à 95°C pendant 60 min. Cette étape, appelée « soft bake » (SB), permet d'éliminer les solvants présents dans la résine et de la durcir.
- Une seconde couche de résine de $250\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est déposée au-dessus de la première à l'aide de la tournette selon le même protocole que pour le premier dépôt.
- La résine est chauffée à nouveau à 65°C pendant 10 min et à 95°C pendant 60 min pour évaporer les solvants et faire durcir la seconde couche de résine.
- La résine est insolée dans le proche UV (365 nm) à travers un masque fin sur lequel est dessiné en négatif le motif de canaux désiré. Une réaction de réticulation de la résine est amorcée au niveau des zones insolées. La durée d'insolation est ajustée à

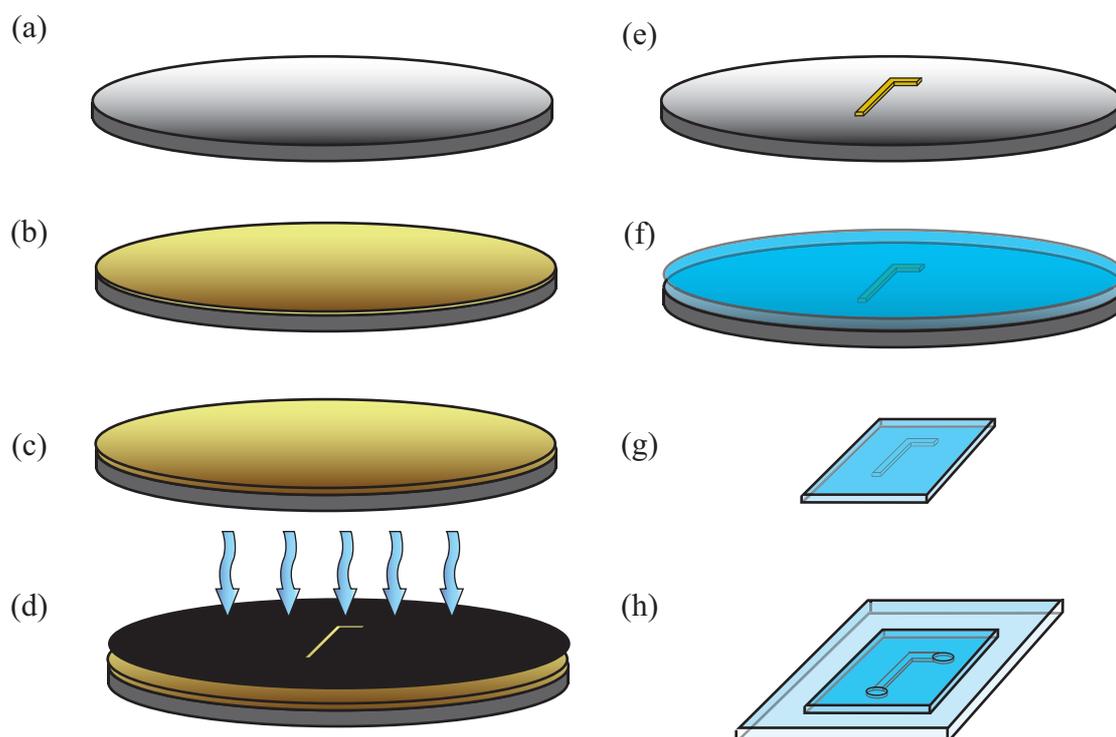


FIGURE A.1 – Étapes de fabrication d'une puce microfluidique en PDMS/verre. (a) Support en silicium (« wafer ») de diamètre 3 pouces (~ 7.6 cm). (b) Première couche de résine déposée sur le wafer par spin-coating. (c) Dépôt par spin-coating de la seconde couche de résine sur le wafer. (d) Insolation de la résine à travers un masque. (e) Motif en relief du canal désiré (moule) après développement de la résine. (f) Mélange de PDMS et d'agent réticulant coulé sur le moule. (g) Démoulage de l'élastomère après réticulation. (h) Collage de la matrice en PDMS sur une lame de verre.

partir de la puissance de la lampe.

- Une dernière étape de chauffage, le « post exposure bake » (PEB), permet d'accélérer la réticulation de la résine par une réaction de polymérisation.
- Le développement est la dernière étape. Il correspond à l'élimination de la résine non réticulée. Le wafer est plongé dans un solvant spécifique de la résine SU-8, le PGMEA. Le solvant est agité intensément jusqu'à disparition complète de la résine non réticulée pendant typiquement 15 à 20 min. Une fois la résine développée, le substrat est rincé à l'isopropanol puis séché sous flux d'azote.

L'ensemble de ces étapes est réalisé en salle blanche. La durée de fabrication de 2 moules simultanément est de l'ordre de 6 heures. La photo d'un moule obtenu est présentée sur la figure A.2 (a).

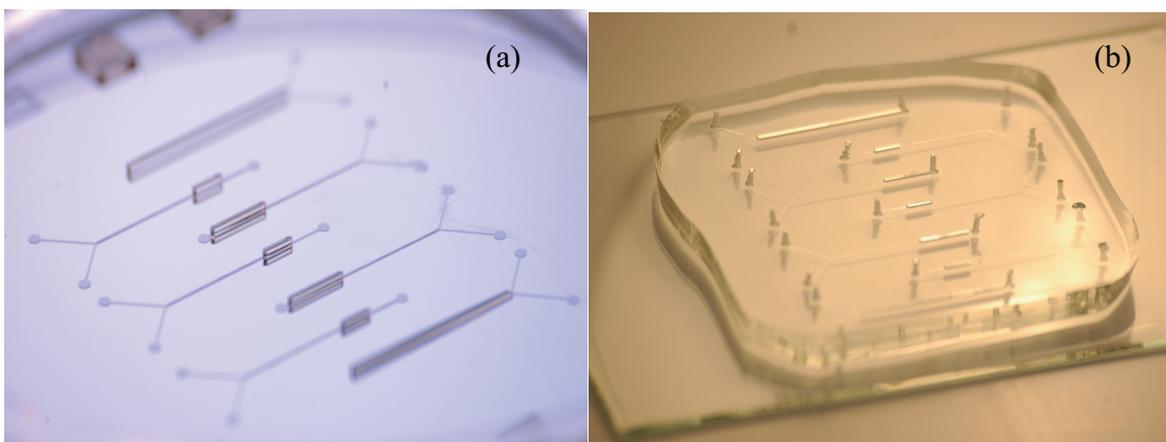


FIGURE A.2 – (a) Moule 3 niveaux réalisé en résine photosensible SU-8. La largeur des canaux les plus larges fait $500\ \mu\text{m}$, leur hauteur est de $700\ \mu\text{m}$. (b) Puce PDMS/verre obtenue à partir du moule (a).

Fabrication du dispositif en PDMS

À partir du moule en résine, un dispositif PDMS/verre est réalisé selon les étapes suivantes :

- Un mélange de 20 à 30 g de PDMS (Sylgard 184, fournisseur Dow Corning) et de son agent réticulant en proportions massiques 10/1 est homogénéisé manuellement puis dégazé dans une cloche à vide.
- Le mélange est versé sur le moule de façon à obtenir une épaisseur de PDMS de quelques millimètres. Si des bulles sont apparues, l'ensemble est replacé dans la cloche à vide.
- Pour faire réticuler le PDMS, il est cuit pendant 60 min à 65°C .
- L'élastomère est découpé avec un scalpel puis démoulé. Les trous pour les entrées et les sorties des liquides sont ensuite percés à l'aide de poinçons spécifiques.
- Une lame de verre est placée seule dans un « UV-Ozone-Cleaner » (Jelight) pendant 10 min. Elle y est ensuite replacée avec la matrice en PDMS (démoulée et percée) pendant 1 min. Les deux parties sont ensuite mises en contact en évitant tout bulle d'air. Après quelques secondes seulement, elles sont collées. Puis le dispositif est chauffé à 65°C pendant plusieurs heures pour améliorer le collage. Cette étape à l'« UV-Ozone-Cleaner » permet de créer des radicaux sur les surfaces pour les activer avant collage.

La photo d'une puce PDMS/verre obtenue est présentée sur la figure A.2 (b).

Fabrication du moule en résine de 3 niveaux

Le principe est de réaliser 3 niveaux de résine successifs de hauteur 35, 50 et $500\ \mu\text{m}$ sur le wafer. Chaque niveau a un motif de canaux particulier. Le premier niveau est une

Couche	Résine	Dépôt	SB	Exposition	PEB	Développement
1	SU-8 2035	2000 rpm/30''	2'/5'	31''	2'/5'	0
2	SU-8 2015	2000 rpm/30''	1'/3'	21''	1'/3'	5'
3	SU-8 2100	1200 rpm/30''	10'/60'	85''	5'/35'	15'

FIGURE A.3 – Protocoles pour la photolithographie 3 niveaux 35, 50 et 500 μm . SB=soft bake, PEB=post exposure bake et rpm=tr/min. Les temps d'exposition sont indicatifs, ils sont à adapter selon la puissance de la lampe UV.

photolithographie de 35 μm , non développée. Une photolithographie de 15 μm est ensuite réalisée, en prenant soin d'aligner le second motif sur le premier motif déjà réalisé. Cet alignement est effectué grâce aux objectifs qui équipent l'appareil d'insolation. Comme le premier niveau n'a pas été développé, la hauteur résultante est 50 μm . Les deux couches sont développées. Le troisième niveau de 500 μm est réalisé, en alignant également son motif par rapport aux deux précédents. Les différents paramètres sont résumés dans le tableau A.3.

Bibliographie

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silice>.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Porifera>.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Silica>.
- [4] M. G. Sanchez, Canadian Patent 586,261, 1959.
- [5] M. F. Bechthold, O. E. Snyder, US Patent 2,574,902, 1951.
- [6] P. G. Bird, US Patent 2,244,325, 1941.
- [7] J. F. White, US Patent 2,375,738, 1945.
- [8] G. B. Alexander, R. K. Iler, US patent 2,601,235, 1952.
- [9] J. H. Balthis US Patents 2,614,994 & 2,614,995, 1952.
- [10] www.esrf.eu/Decouvrir/comment-ca-marche-ESRF.
- [11] A. R. Abate, D. Lee, T. Do, C. Holtze, and D. A. Weitz. Glass Coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods. *Lab Chip*, 8 :516, 2008.
- [12] B. Abécassis, F. Testard, O. Spalla, and P. Barboux. Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle x-ray scattering. *Nano. Lett.*, 7 :1723, 2007.
- [13] B. J. Ackerson and N. A. Clark. Dynamic light scattering at low rates of shear. *J. Physique*, 42 :929, 1981.
- [14] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :364, 2003.
- [15] V. Barbier, M. Tatoulian, H. Li, F. Arefi-Khonsari, A. Ajdari, and P. Tabeling. Stable modification of pdms surface properties by plasma polymerization : application to the formation of double emulsions in microfluidic systems. *Langmuir*, 22 :5230, 2006.
- [16] R. Barrett, M. Faucon, J. Lopez, G. Cristobal, F. Destremaut, A. Dodge, P. Guillot, P. Laval, C. Masselon, and J.-B. Salmon. X-ray microfocussing combined with microfluidics for on-chip x-ray scattering measurements. *Lab Chip*, 6 :494, 2006.
- [17] G. Beaucage. Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 28 :717–728, 1995.
- [18] G. Beaucage. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *Journal of Applied Crystallography*, 29 :134–146, 1996.

- [19] T. P. M. Beelen, P. W. J. G. Wijnen, C. G. Vonk, and R. A. van Santen. Saxs study of silica gel formation from aqueous silicate solutions. *Catalysis Letters*, 3 :209, 1989.
- [20] Y. Berdichevsky, J. Khandurina, A. Guttman, and Y.-H. Lo. UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels. *Sensor and Actuators B*, 97 :402, 2007.
- [21] Horacio E. Bergna and William O. Roberts, editors. *Colloidal Silica : fundamentals and applications*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [22] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic light scattering*. Wiley, New York, 1995.
- [23] H. Boukari, J. S. Lin, and M. T. Harris. Small-angle x-ray scattering study of the formation of colloidal silica particles from alkoxides : Primary particles or not? *J. Colloid Interface Sci.*, 194 :311, 1997.
- [24] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [25] R. G. W. Brown. Dynamic light scattering using monomode optical fibers. *Appl. Opt.*, 26(22) :4846–4851, 1987.
- [26] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 :309, 1938.
- [27] E. Cerda and L. Mahadevan. Geometry and physics of wrinkling. *Phys. Rev. Lett.*, 97(7) :074302, 2003.
- [28] E. M. Chan, A. P. Alivisatos, and R. A. Mathies. High-temperature microfluidic synthesis of cdse nanocrystals in nanoliter droplets. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :13854, 2005.
- [29] E. M. Chan, M. A. Marcus, S. Fakra, M. El Naggar, R. A. Mathies, and A. P. Alivisatos. Millisecond kinetics of nanocrystal cation exchange using microfluidic X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(49) :12210–12215, 2007.
- [30] T. Q. Chastek, K. L. Beers, and E. J. Amis. Miniaturized dynamic light scattering instrumentation for use in microfluidic applications. *Review of Scientific Instruments*, 78(7), 2007.
- [31] T. Q. Chastek, K. Iida, E. J. Amis, M. J. Fasolka, and K. L. Beers. A microfluidic platform for integrated synthesis and dynamic light scattering measurement of block copolymer micelles. *Lab on A Chip*, 8(6) :950–957, 2008.
- [32] H.-P. Chou, M. A. Unger, and S. R. Quake. A microfabricated rotary pump. *Biomed. Microdevices*, 3 :323, 2001.
- [33] G. Cristobal, L. Arbouet, F. Sarrazin, D. Talaga, J.-L. Bruneel, M. Joanicot, and L. Servant. On-line laser raman spectroscopic probing of droplets engineered in microfluidic devices. *Lab Chip*, 6 :1140, 2006.
- [34] Z. T. Cygan, J. T. Cabral, K. L. Beers, and E. J. Amis. Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors. *Langmuir*, 21 :3629, 2005.

- [35] B. O. Mysen D. Virgo and I. Kushiro. Anionic constitution of 1-atmosphere silicate melts : Implications for the structure of igneous melts. *Science*, 208 :1371, 1980.
- [36] J. Dambrine, B. Géraud, and J.-B. Salmon. Interdiffusion of miscible liquids of different viscosities in a microchannel. soumis à NJP, 2009.
- [37] D. C. Duffy, J. M. McDonald, O. J. Schueller, and G. M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.*, 70 :4974, 1998.
- [38] V. G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, and W. Z. Wieker. Si-29 nmr-spectroscopy of silicate solutions iv. investigations on condensation of monosilicic acid. *Anorg. Allg. Chem*, 428 :42, 1977.
- [39] T. Coradin et J. Livage. Aqueous silicates in biological sol-gel applications : new perspectives for old precursors. *Accounts of Chemical Research*, 40 :819, 2007.
- [40] A. Fluerasu, A. Moussaid, P. Falus, H. Gleyzolle, and A. Madsen. X-ray photon correlation spectroscopy under flow. *Journal of Synchrotron Radiation*, 15(Part 4) :378–384, 2008.
- [41] L. Frenz, A. El Harrak, M. Pauly, S. Bégin-Colin, D. A. Griffiths, and J.-C. Baret. Droplet-based microreactors for the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :6817, 2008.
- [42] G. G. Fuller, J. M. Rallison, R. L. Schmidt, and L. G. Leal. The measurements of velocity gradients in laminar flows by homodyne light-scattering spectroscopy. *J. Fluid Mech.*, 100 :555, 1980.
- [43] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction-scaling and mechanism of break-up. *Lab Chip*, 6 :437, 2006.
- [44] C. D. Geddes, J. Karolin, and D. J. S. Birch. 1- and 2-photon fluorescence anisotropy decay in silicon alkoxide sol-gels : Interpretation in terms of self-assembled nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 106 :3835, 2002.
- [45] E. D. Greaves and A. Manz. Toward on-chip x-ray analysis. *Lab Chip*, 5 :382, 2005.
- [46] P. Guillot. *Écoulement de fluides immiscibles dans un canal submillimétrique : stabilité et application à la rhéologie*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2006.
- [47] P. Guillot and A. Colin. Stability of parallel flows in a microchannel after a t junction. *Phys. Rev. E*, 72 :066301, 2005.
- [48] P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada, and A. Ajdari. Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds numbers. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :104502, 2007.
- [49] A. Günther, S. A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, and K. F. Jensen. Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow. *Lab. Chip.*, 4 :273, 2004.
- [50] A. Abou Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, and P. Tabeling. Synthesis of iron oxide nanoparticles in a microfluidic device : preliminary results in a coaxial flow in a millichannel. *Chem. Commun.*, page 1783, 2008.

- [51] L. H. Hung, K. M. Choi, W.Y. Tseng, Y. C. Tan, K. J. Shea, and A. P. Lee. Alternating droplet generation and controlled dynamic droplet fusion in a microfluidic device for cds nanoparticle synthesis. *Lab Chip*, 6 :174, 2006.
- [52] R. K. Iler. *The Chemistry of Silica and Silicates*. Cornell University Press, 1955.
- [53] R. K. Iler. *The chemistry of silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley-Interscience, 1979.
- [54] R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, G. Whitesides, and H. A. Stone. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :2376, 2000.
- [55] M. Joanicot and A. Ajdari. Droplet control for microfluidics. *Science*, 309 :887, 2005.
- [56] M. Kallala, C. Sanchez, and B. Cabane. Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium-oxide. *Physical Review e*, 48(5) :3692–3704, 1993.
- [57] S. A. Khan, A. Gunther, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen. Microfluidic synthesis of colloidal silica. *Langmuir*, 20 :8604, 2004.
- [58] M. Kotlarchyk and S. H. Chen. Analysis of small-angle neutron-scattering spectra from polydisperse interacting colloids. *Journal of Chemical Physics*, 79(5) :2461–2469, 1983.
- [59] S. Krishnadasan, R. J. C. Brown, A. J. deMello, and J. C. deMello. Intelligent routes to the controlled synthesis of nanoparticles. *Lab Chip*, 7 :1434, 2007.
- [60] P. Laval. *Outils microfluidiques pour l'étude des processus de cristallisation : solubilité, polymorphisme et cinétique de nucléation*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2007.
- [61] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :084503, 2006.
- [62] S. Li, J. Xu, Y. Wang, and G. Luo. Controllable preparation of nanoparticles by drops and plugs flow in a microchannel device. *Langmuir*, 24 :4194, 2008.
- [63] P. Lindner and T. Zemb, editors. *Neutron X-rays & light : scattering methods applied to soft condensed matter*. North-Holland Delta Series, 2002.
- [64] K. J. Maloy, W. Goldberg, and H. K. Pak. Spatial coherence of homodyne light scattering from particles in a convective velocity field. *Phys. Rev. A*, 46 :3288, 1992.
- [65] A. Manz, D. J. Harrison, E. M. J. Verpoorte, J. C. Fettinger, A. Paulus, H. Lü, and H. M. Widmer. Planar chip technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems. *J. Chromatogr.*, 593 :253, 1992.
- [66] J. C. McDonald and G. M. Whitesides. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of chemical research*, 35 :491, 2002.
- [67] M.-J. Munoz-Aguado and M. Gregorkiewitz. Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 185 :459, 1997.

- [68] A. F. Nieves, G. Cristobal, V. G. Chavez, G. C. Spalding, K. Dholakia, and D. A. Weitz. Optically anisotropic colloids of controllable shape. *Adv. Mater.*, 17 :680, 2005.
- [69] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville, and M. H. Delville. Smart control of monodisperse stober silica particles : effect of reactant addition rate on growth process. *Langmuir*, 21 :1516, 2005.
- [70] A. Otten, S. Koster, B. Struth, A. Snigirev, and T. Pfohl. Microfluidics of soft matter investigated by small-angle x-ray scattering. *J. Synchrotron Rad.*, 12 :745, 2005.
- [71] D. Pan, Z. Ganim, J. E. Kim, M. A. Verhoeven, J. Lugtenburg, and R. Mathies. Time-resolved resonance raman analysis of chromophore structural changes in the formation and decay of rhodopsin's bsi intermediate. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :4857, 2002.
- [72] L. Pollack. Microfabrication of mixers for use in macromolecular folding experiments. 2003-2004 Cornell NanoScale Facility Research Accomplishments.
- [73] L. Pollack, M. W. Tate, N. C. Darton, J. B. Knight, S. M. Gruner, W. A. Eaton, and R. H. Austin. Compactness of the denatured state of a fast-folding protein measured by submillisecond small-angle x-ray scattering. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96 :10115, 1999.
- [74] L. Pollack, M. W. Tate, A. C. Finnefrock, C. Kalidas, S. Trotter, N. C. Darnton, L. Lurio, R. H. Austin, C. A. Batt, S. M. Gruner, and S. G. J. Mochrie. Time resolved collapse of a folding protein observed with small angle x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4962, 2001.
- [75] D. Pontoni, J. Bolze, N. Dingenouts, T. Narayanan, and M. Ballauf. Crystallization of calcium carbonate observed in-situ by combined small- and wide-angle x-ray scattering. *J. Phys. Chem B*, 107 :5123, 2003.
- [76] D. Pontoni, T. Narayanan, and A. R. Rennie. Time-resolved saxs study of nucleation and growth of silica colloids. *Langmuir*, 18 :56, 2002.
- [77] D. Pontoni, T. Narayanan, and A. R. Rennie. Nucleation and growth kinetics of colloidal silica. *Progr Colloid Polym Sci*, 123 :227, 2004.
- [78] W. C. K. Poon and D. Andelman, editors. *Soft Condensed Matter Physics in Molecular and Cell Biology*. Taylor & Francis, 2006.
- [79] B. Pouligny. *Diffusion de rayonnements*. Cours de DEA, 2004.
- [80] J.-B. Salmon and A. Ajdari. Transverse transport of solutes between co-flowing pressure-driven streams for microfluidic studies of diffusion/reaction processes. *J. Appl. Phys.*, 101 :074902, 2007.
- [81] F. Sarrazin. *Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [82] F. Sarrazin, L. Prat, N. Di Miceli, G. Cristobal, D. R. Link, and D. A. Weitz. Mixing characterization inside microdroplets engineered on a microcoalescer. *Chemical Engineering Science*, 62 :1042, 2007.

- [83] G. W. Sears. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. *Anal. Chem.*, 28 :1981, 1956.
- [84] Sextant. *Optique expérimentale*. Hermann Éditeurs des sciences et des arts, 1997.
- [85] H. Song, M. R. Bringer, J. D. Tice, C. J. Gerdtts, and R. F. Ismagilov. Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :4664, 2003.
- [86] H. Song and R. F. Ismagilov. Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :14613, 2003.
- [87] H. Song, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov. A microfluidic system for controlling reaction networks in time. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :767, 2003.
- [88] Y. J. Song, E. E. Doomes, J. Prindle, R. Tittsworth, J. Hormes, and C. S. S. R. Kumar. Investigations into sulfobetaine-stabilized cu nanoparticle formation : Toward development of a microfluidic synthesis. *J. Phys. Chem. B*, 109 :9330, 2005.
- [89] Y. J. Song, T. Zhang, W. T. Yang, S. Albin, and L. L. Henry. Fine crystal structure transition of cobalt nanoparticles formed in a microfluidic reactor. *Cryst. Growth Des.*, 8 :3766, 2008.
- [90] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn. Controlled growth of silica spheres in the microsize range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 :62–69, 1968.
- [91] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezić, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295 :647, 2002.
- [92] P. Tabeling. *Introduction à la microfluidique*. 2003.
- [93] G. Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. R. Soc. London*, page 186, 1953.
- [94] S. K. Thanawala and M. K. Chaudhury. Surface modification of silicone elastomer using perfluorinated ether. *Langmuir*, 16 :1256, 2000.
- [95] T. Thorsen, F. H. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4163, 2001.
- [96] J. D. Tice, A. D. Lyon, and R. F. Ismagilov. Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Anal. Chim. Acta*, 507(1) :73–77, 2004.
- [97] D. Tleugabulova, A. M. Duft, Z. Zhang, Y. Chen, M. A. Brook, and J. D. Brennan. Evaluating formation and growth mechanisms of silica particles using fluorescence anisotropy decay analysis. *Langmuir*, 20 :5924, 2004.
- [98] D. Tsoi, K. Hatton, and T. A. Doyle. Controlled synthesis of nonspherical microparticles using microfluidics. *Langmuir*, 21 :2113, 2005.
- [99] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, and D. A. Weitz. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 308 :537, 2005.
- [100] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan. Permeation induced flows : consequences for silicone based microfluidics. *Europhys. Lett.*, 68 :412, 2004.

- [101] J. J. Wang, D. Yavich, and L. G. Leal. Time-resolved velocity gradients and optical anisotropy in linear flow by photon correlation spectroscopy. *Phys. Fluids*, 6 :3519, 1994.
- [102] H. H. Weldes and K. R. Lange. Properties of soluble silicates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 61 :29, 1969.
- [103] R. Winter, D. W. Hua, X. Song, W. Mantullin, and J. Jonas. Structural and dynamical properties of the sol-gel transition. *J. Phys. Chem.*, 94 :2706, 1990.
- [104] C. D. Wood, U. Michel, J. P. Rolland, and J. M. Desimone. New fluoropolymer materials. *J. Fluo. Chem.*, 125 :1671, 2004.
- [105] S. Xu, Z. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H. A. Stone, P. Garstecki, D. B. Weibel, I. Gitlin, and G. M. Whitesides. Generation of monodisperse particles by using microfluidics : control over size, shape, and composition. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 44 :724, 2005.
- [106] K. Yamashita, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Nakamura, H. Shimizu, and H. Maeda. Direct circular dichroism spectra measurement of stretching long-strand dna in a tapering microchannel. *Anal. Biochem.*, 332 :274, 2004.