



**HAL**  
open science

# Cinétiques de concentration de suspensions colloïdales par évaporation microfluidique : de la solution diluée aux cristaux colloïdaux

Aurore Merlin

► **To cite this version:**

Aurore Merlin. Cinétiques de concentration de suspensions colloïdales par évaporation microfluidique : de la solution diluée aux cristaux colloïdaux. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux 1, 2010. Français. NNT : . tel-00564692

**HAL Id: tel-00564692**

**<https://theses.hal.science/tel-00564692>**

Submitted on 9 Feb 2011

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

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

# THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Aurore MERLIN

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

---

## **Cinétiques de concentration de suspensions colloïdales par évaporation microfluidique : de la solution diluée aux cristaux colloïdaux**

---

Soutenue le 26 novembre 2010

Après avis de :

Mme Béatrice GUERRIER

M. David PEYRADE

Devant la commission d'examen formée de :

M. Patrick LE MERCIER

Mme Béatrice GUERRIER

M. David PEYRADE

M. Thierry LE MERCIER

M. Jacques LENG

M. Olivier MONDAIN MONVAL

Membre invité :

M. Jean-Baptiste SALMON



# Remerciements

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à Mathieu Joanicot, l'ancien directeur du LOF pour m'avoir fait confiance et avoir accepté de m'ouvrir les portes de son laboratoire. Merci aussi à Patrick Maestro, actuel directeur du LOF, pour la liberté qu'il m'a accordé durant les deux dernières années de ma thèse, ainsi que pour l'extraordinaire opportunité d'échange de 3 mois avec le COMPASS en Pennsylvannie.

Je remercie aussi cordialement Béatrice Guerrier et David Peyrade d'avoir rapporter mon travail de thèse et pour leurs suggestions d'améliorations pour ce manuscrit, ainsi que Thierry Le Mercier et Olivier Mondain Monval d'avoir participé à ma soutenance.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent évidemment à Jacques et Jean-Baptiste, mes deux encadrants. Jacques, merci pour tellement de choses : ta gentillesse, ta disponibilité, ton soutien... toujours sans faille. Tu m'as accordé ta confiance et m'a permis de vivre trois ans si riches scientifiquement, professionnellement et humainement. Travailler à tes côtés a vraiment été un réel plaisir tout au long de la thèse pour l'aspect scientifique bien sûr, mais aussi pour tes qualités humaines, tu as toujours su trouver les mots pour être rassurant lorsque j'en avais besoin alors merci pour tout. JB, tu as eu la folie de rejoindre Jacques en cours de thèse pour m'encadrer. Avec ta douceur et ta tenacité impressionnante, tu as réellement contribué à rendre ce travail meilleur. Tu as toujours fait preuve de beaucoup, beaucoup de patience pour m'aider à avancer et je t'en remercie beaucoup. Grâce à toi, j'ai réussi à dompter un petit peu Matlab, chose que je n'imaginai pas 2 ans et demi plus tôt ! Merci à tous les deux de m'avoir transmis votre puissant savoir, toujours avec pédagogie et dans une ambiance de travail très agréable. Je vous adresse toute ma gratitude...

Merci aussi à tous mes autres collègues du LOF ! Le dynamisme et la bonne humeur dans ce laboratoire en font un endroit où il est facile de venir travailler chaque jour.

Merci plus particulièrement à Fanny qui m'a fait passer l'entretien pour mon stage au LOF, qui m'a guidée pour ma première conférence à Cracovie et qui a toujours eu des mots apaisants quand les doutes de thésarde étaient trop envahissants. Merci aussi à Chloé qui, lorsqu'il s'agit de rassurer des petits, est l'une des meilleures. Toutes deux, de bonnes préparatrices aux séjours ESRF... que j'ai pu partager avec grand plaisir avec la gentille Oriane, j'en suis revenue les doigts soudés, un bon moment parmi tant d'autres avec elle ! Les bons moments de la deuxième session ESRF, je les ai vécus avec les petites thésardes de la microévaporation, merci sexy Laure pour ta bonne humeur quotidienne et ton entrain qui te rend si agréable à cotoyer et merci Julie pour ta gentillesse et la relecture attentive



de mon manuscrit. Je vous souhaite plein de courage et de belles choses à toutes les trois pour votre fin de thèse ! Merci aussi aux autres thésards, toujours pleins de compassion pendant les durs moments de la fin de la thèse : Lingguo, Nicolas, Julien, Antonio et les adorables Marta et Amandine, plein de courage à vous aussi pour finir vos beaux projets !

J'ai étroitement partagé ces derniers moments de la thèse avec Christophe, Julien et Inès, tous dans la même galère aux mêmes instants. Je vous souhaite à tous une belle vie dans la recherche et en dehors, à travers le monde. C'était génial de faire une thèse en même temps que vous trois.

J'adresse maintenant des remerciements plus spéciaux à ceux qui ont été un peu plus que des collègues. Martine, le plus beau sourire du LOF, maman de remplacement pour nous tous, toujours prête à me rassurer dans les coups durs notamment lors de nos virées en voiture jusqu'au bout de la nuit, à se perdre au milieu des vignes ou à visiter les lotissements. Merci pour ton soutien et ta bonne humeur communicative chaque jour jusqu'à Caudéran ! Quant à toi Céline, tous ces fous rires que l'on doit entre autres, à nos chers compagnons à 4 pattes ou encore à tes idées de tatouage improbables continueront à me faire sourire longtemps ! Merci aussi pour ta présence, ton écoute et cette folie que tu partages avec Yoann qui font qu'on ne peut pas toujours vous prendre au sérieux mais que je vous adore ! Merci aussi à Simon et la belle Mihaela, merci pour toutes ces bonnes soirées partagées et votre gentillesse de tous les jours. Mes remerciements amicaux s'adressent aussi à toi Nora, très à l'écoute et qui trouve toujours le mot pour apaiser les petits mal l'être. Et enfin, merci à Inès, je ne dévoilerai pas de scoop est écrivant « quelle belle rencontre ! ». C'était génial ces années à tes côtés, on a partagé tellement de choses ensemble qui me font te dire à GRAND MERCI pour tout, tu es vraiment une belle personne ! Rendue encore meilleure auprès de ton Antoine. Merci aussi à lui pour les très bons moments partagés durant ces trois ans.

Un petit merci voyageur qui part de l'autre côté de l'atlantique où j'ai passé trois mois géniaux en fin de deuxième année. Merci à Jean-Christophe, Zhiyun et Larry de m'avoir si bien accueillie dans leur laboratoire. Merci aussi à Alice et Pauline d'avoir joué les guides dès mon arrivée et pour les bons moments passés à l'américaine et à Bertrand pour les discussions parfois bizarres mais je dois l'avouer, enrichissantes.

Je finis ces remerciements par les personnes proches. Tout d'abord mes amis de longues dates, les moments partagés ensemble ont été plus rares pendant cette thèse mais vous m'avez toujours soutenue alors merci à vous Gaëlle et Luc, Séverine, Anne-Fleur, Carter, Geoffroy, Stef, Céline et Vinciane. Un énorme merci à ma famille qui a toujours été fière de moi, mes beaux parents qui ont toujours trouvé mon travail super, ma belle soeur qui n'a pas toujours tout compris à mes études mais qui m'a toujours dit que j'étais quelqu'un de bien ; ma grand-mère, fière comme une grand-mère aimante et Bruno, qui a toujours été sûr que j'y arriverais facilement mais quand on voit de quoi il est sûr parfois, je me suis permise de douter par moment. Mes parents et ma soeur n'ont jamais douté de moi. Mon père toujours de très bons conseils indispensables à mon bien-être, ma mère toujours convaincue que ce que je faisais était parfait et ma soeur quotidiennement à l'écoute et rassurante ! Merci à chacun de vous d'avoir été là depuis toujours, même à distance.

Dernière personne à remercier, bien évidemment Nicolas. Tu n'es pas docteur mais je me

demande si tu ne mériterais pas de l'être tellement tu as vécu la thèse de l'intérieur avec moi. Merci pour tellement de chose que je ne peux énumérer sans réécrire une seconde thèse. C'est sûr que ton amour compte pour beaucoup dans ce travail alors pour toi, un merci encore plus plein d'amour...

Dans ces remerciements, on voit que le soutien de chacun a été très important pour moi. En les lisant, certains se diront que c'est parce que ma thèse a dû être dure à vivre, ils se tromperont. J'ai vraiment vécue une thèse géniale, que j'ai adorée et pour laquelle je ne regrette rien. Néanmoins, la présence, l'écoute et le soutien de chacun a été un grand plus alors

MERCI À TOUS...



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 La concentration de solution pour la mise en forme de matériaux</b>	<b>13</b>
1.1 La mise en forme de matériaux colloïdaux : quelques généralités . . . . .	14
1.2 La mise en forme de matériaux grâce à la microfluidique . . . . .	17
1.2.1 La microfluidique . . . . .	17
1.2.2 La microfluidique : un outil intéressant pour fabriquer des matériaux	18
1.3 Notre technique : la microévaporation . . . . .	21
1.3.1 La pervaporation . . . . .	21
1.3.2 Le principe de la microévaporation . . . . .	23
1.3.2.1 L'écoulement induit . . . . .	23
1.3.2.2 La concentration de soluté . . . . .	26
1.3.3 La physique microévaporatrice . . . . .	28
1.3.3.1 Le régime asymptotique . . . . .	28
1.3.3.2 Le régime transitoire . . . . .	31
1.3.4 Le microévaporateur et ses applications : des systèmes modèles aux systèmes complexes . . . . .	32
<b>2 Les outils de microévaporation</b>	<b>41</b>
2.1 La technologie des puces . . . . .	42
2.1.1 La fabrication du moule . . . . .	42
2.1.1.1 Lithographie par voie humide . . . . .	45
2.1.1.2 Lithographie par dépôt de film sec . . . . .	45
2.1.1.3 Choix de la technique de fabrication d'un moule . . . . .	46
2.1.2 La fabrication du dispositif . . . . .	47
2.1.2.1 La puce sur membrane . . . . .	47
2.1.2.2 La puce sur verre . . . . .	49
2.1.2.3 La puce à double membrane . . . . .	51
2.2 La calibration . . . . .	53
2.2.1 La méthode du ménisque dans le canal microfluidique . . . . .	54
2.2.1.1 Le principe expérimental . . . . .	54
2.2.1.2 Le traitement d'image . . . . .	55
2.2.2 Dans le réservoir . . . . .	58

2.2.3	Quelques explications sur les différences entre les méthodes de calibration . . . . .	61
2.2.3.1	La déformation de la membrane . . . . .	61
2.2.3.2	La communication entre les évaporateurs . . . . .	62
2.2.3.3	La perméation hors de la membrane . . . . .	63
2.2.3.4	Discussion . . . . .	64
2.2.4	Calibration par suivi de colloïdes dans le microévaporateur . . . . .	66
2.2.4.1	Suivi de colloïdes . . . . .	66
2.2.4.2	Vélocimétrie en microscopie confocale . . . . .	71
2.2.4.3	Discussion . . . . .	71
2.2.5	Conclusions sur la calibration . . . . .	72
2.3	Conclusions . . . . .	74
<b>3</b>	<b>La croissance de matériaux denses de suspensions colloïdales par microévaporation</b>	<b>75</b>
3.1	Vue générale sur la croissance . . . . .	76
3.1.1	Criblage des paramètres de concentration . . . . .	81
3.1.1.1	La puce de criblage . . . . .	81
3.1.1.2	Le suivi de la croissance et de la nucléation . . . . .	83
3.1.1.3	Analyse des résultats expérimentaux . . . . .	87
3.1.2	Transition du milieu dense : d'un état cristallin à un amorphe . . . . .	93
3.1.2.1	Le principe avec les mains . . . . .	95
3.1.2.2	Le principe expérimental . . . . .	97
3.1.2.3	Les simulations numériques . . . . .	98
3.1.2.4	Quand la pratique rejoint la théorie . . . . .	98
3.1.3	L'influence de la présence d'états denses sur l'évaporation . . . . .	101
3.2	Observations locales : zoom sur le front . . . . .	104
3.2.1	À l'état stationnaire . . . . .	104
3.2.2	La dynamique de construction de l'état dense . . . . .	107
3.2.2.1	La réorganisation au front . . . . .	108
3.2.2.2	La compaction de l'état dense . . . . .	111
3.2.2.3	Discussions . . . . .	114
3.3	Conclusions . . . . .	115
<b>4</b>	<b>La microévaporation pour former des nanomatériaux</b>	<b>117</b>
4.1	L'ESRF et ID13 . . . . .	118
4.2	Les contraintes expérimentales . . . . .	120
4.2.1	Caractérisation par microscopie . . . . .	120
4.2.2	Caractérisation par diffraction des rayons X . . . . .	121
4.2.3	Caractérisation par spectroscopie Raman . . . . .	121
4.3	La puce microfluidique . . . . .	122
4.4	Les expériences de diffraction de rayons X . . . . .	124
4.5	Les résultats . . . . .	125

4.6 Discussions . . . . .	130
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>133</b>
Quand l'opale se transforme en composite . . . . .	134
Sur la route de la pépite de nanoparticules d'or . . . . .	136
<b>A Microévaporation de solution eau/glycérol par spectroscopie Raman confocale.</b>	<b>139</b>
A.1 Le principe de l'analyse . . . . .	140
A.1.1 Les corrections d'un spectre . . . . .	140
A.1.2 Détermination de la concentration en glycérol de la solution dans le microévaporateur . . . . .	140
A.1.2.1 Tables de spectres eau/glycérol . . . . .	140
A.1.2.2 Analyse pour la détermination de la concentration en glycérol	141
A.2 Résultats . . . . .	142
<b>B Les différences potentielles entre les méthodes de calibration</b>	<b>147</b>
B.1 L'évaporation dans le tube . . . . .	147
B.2 La perméation de l'eau à travers le tube . . . . .	149



# Introduction

Les nanosciences, terme généraliste faisant appel aux études à l'échelle du nanomètre, englobent plus généralement les recherches réalisées aux dimensions submicroniques. Avec l'essor de ces technologies, un grand nombre de recherches se sont orientées vers l'étude de la formation des matériaux à la structure contrôlée.

Dans les années 80, l'apparition de systèmes électromécaniques a créé une révolution : les MEMS (*Micro-Electro-Mechanical-Systems*), microsystèmes en plein essor depuis leur apparition et auxquels nous devons la naissance de la microfluidique une dizaine d'années plus tard. Ces systèmes, issus de la microélectronique, développés à l'origine pour réaliser des capteurs et des actionneurs ont permis l'ouverture du monde micrométrique pour réaliser des recherches nouvelles, aux avantages et intérêts permis par la miniaturisation. Avec le développement des techniques de microfabrication telles que la photolithographie et l'utilisation de divers polymères, les domaines de recherche des MEMS se sont vite diversifiés dans l'électronique, la chimie, la mécanique ou encore l'optique.

Les avantages de la miniaturisation ont rapidement su conquérir divers domaines de la recherche scientifique. En effet, la miniaturisation des dispositifs par les outils microfluidiques permet d'améliorer la sensibilité et la résolution des techniques et donc d'améliorer les méthodes de chimie analytique, de la biologie et de la recherche médicale. La diminution des volumes de solution et des temps de mise en œuvre des études permettent d'augmenter les gains de performances, de diminuer les coûts et s'inscrit dans un souci de respect environnemental. Si la microfluidique a su s'imposer dans le développement d'un grand nombre d'applications, elle reste néanmoins un outil riche et efficace pour mener à bien des recherches plus fondamentales.

C'est dans ce contexte qu'un grand nombre de recherches se sont orientées vers l'étude de la formation des matériaux à la structure contrôlée. La compréhension des phénomènes impliquant la mise en forme de ces matériaux s'avère être importante pour un grand nombre de domaines industriels tels que la catalyse avec les microporeux [1] ou encore les cristaux colloïdaux et leurs propriétés optiques spécifiques [2].

Dans ce travail, nous proposons un outil microfluidique, le microévaporateur, qui permet de concentrer des espèces chimiques en solution aqueuse dans des canaux microfluidiques, jusqu'à la formation d'états denses. Cet outil permet donc de mettre en forme des matériaux structurés à différentes échelles de manière contrôlée dans le temps et dans l'espace. Ce manuscrit s'articule autour de 4 chapitres présentant l'étude de la formation d'états denses de colloïdes, organisés aux échelles nano et microscopiques, grâce à des suivis de cinétiques



de concentration par des techniques de microscopie et de diffraction de rayons X aux petits angles.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de différentes méthodes de mise en forme de matériaux aux structures micrométriques pour montrer comment la microfluidique est utilisée depuis quelques années dans ce domaine. Nous y présenterons notre dispositif microfluidique plus en détail, en prenant le temps d'exposer les différents mécanismes physiques en présence dans un microévaporateur, pour ainsi poser la base de la microévaporation. Enfin, nous montrerons que le microévaporateur est un outil pertinent pour contrôler la concentration d'espèces en tous genres, afin de former des matériaux.

Le deuxième chapitre présente les différents outils de microévaporation utilisés dans ce travail de thèse. En effet, avec l'utilisation de trois méthodes différentes pour suivre la concentration de particules dans des géométries confinées, le microévaporateur a dû évoluer pour s'adapter aux différentes contraintes expérimentales. Puis une seconde partie dans ce chapitre sera dédiée à l'étude approfondie des techniques de calibrations de l'outil afin de s'assurer de notre contrôle sur les processus de concentration dans le microévaporateur.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du microévaporateur pour la mise en forme de matériaux structurés à partir de colloïdes chargés (polystyrène, rayon de 250 nm). Nous verrons dans une première partie, que le microévaporateur permet de concentrer les colloïdes pour former des cristaux colloïdaux organisés ou des états amorphes. Nous développerons un modèle simple de microévaporation pour décrire la nucléation et croissance de ces matériaux, et nous montrerons aussi le rôle de la force ionique sur la structure des matériaux formés. Grâce à une observation locale de la croissance, nous mettrons en évidence, dans une troisième partie, des réorganisations des colloïdes lors de la construction des états denses.

Enfin, le quatrième chapitre est dédié à l'étude de concentration de nanoparticules de silice par microévaporation (de rayon 13 nm). Nous détaillerons dans un premier temps, les différentes contraintes expérimentales qui nous ont conduits à fabriquer un outil spécifique afin de suivre la dynamique de concentration par une méthode de diffraction des rayons X aux petits angles. Nous montrerons ensuite que la diffraction de rayons X est une technique idéale pour suivre la cinétique de concentration d'une solution de nanoparticules par voie microfluidique et de sonder l'organisation des états denses formés.

# Chapitre 1

## La concentration de solution pour la mise en forme de matériaux

### Résumé

La mise en forme de matériaux micro-organisés a pour objectif d'attribuer à un objet des propriétés spécifiques grâce à l'agencement de sa structure aux petites échelles. Comprendre et maîtriser leur formation est donc une étape essentielle de leur réalisation afin de pouvoir faire évoluer leurs capacités. Ce chapitre est dédié à une étude bibliographique des méthodes de mise en forme de matériaux structurés aux échelles micrométriques avec une attention plus particulière apportée sur la mise en forme de cristaux colloïdaux.

Avec l'essor de la microfluidique depuis les années 90, ses avantages liés à la miniaturisation permettent d'obtenir un gain de contrôle important sur la géométrie finale des matériaux. Nous montrons alors comment cet outil est utilisé et idéal pour étudier la mise en forme de matériaux structurés aux petites échelles. Puis nous présentons une dernière méthode microfluidique de formation de matériaux basée sur la pervaporation de l'eau à travers un élastomère : la source de ce travail de thèse.

## 1.1 La mise en forme de matériaux colloïdaux : quelques généralités

La mise en forme de matériaux micro-organisés a pour objectif d'attribuer à un objet des propriétés spécifiques grâce à l'agencement de sa structure aux petites échelles. Cependant, les réalisations actuelles de tels matériaux ont un état final qui dépend du chemin cinétique suivi lors de leur formation.

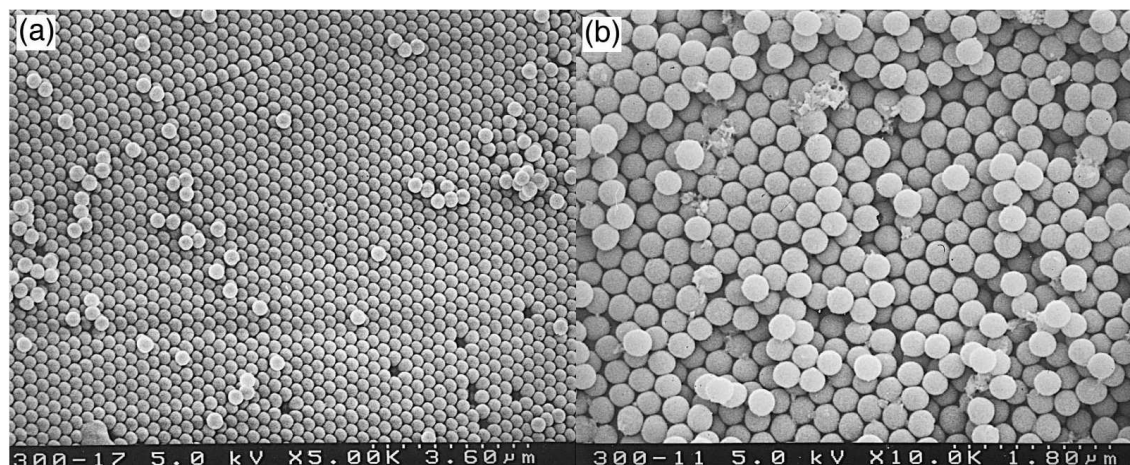


FIGURE 1.1 – Images de microscopie électronique de billes de silice de 300 nm de diamètre [3].

Ainsi la mise en forme de ces matériaux est très étudiée afin de comprendre leurs mécanismes de formation pour pouvoir les adapter et faire évoluer leurs propriétés. Notamment, de nombreuses recherches suscitent l'intérêt des laboratoires dans le domaine des mésoporeux pour la catalyse depuis une vingtaine d'années. Ces matériaux sont formés par assemblage d'une phase minérale autour d'une phase de tensioactifs [1]. La maîtrise de leur structure et de leurs mécanismes de formation sont des points cruciaux pour augmenter l'efficacité de ce type de matériaux.

Un intérêt grandissant est également né depuis les années 90 pour les matériaux colloïdaux aux propriétés photoniques [3, 4]. Ces structures constituées par une organisation régulière d'objets micrométriques (cf. figure 1.1 tirée du travail de Cheng *et al.*) ont la propriété d'interdire la propagation de certaines gammes de longueurs d'onde et de diffracter la lumière. Aujourd'hui, les principes de guidage de la lumière par des cristaux photoniques bidimensionnels sont déjà intégrés commercialement dans le domaine des fibres optiques.

Plus récemment, les métamatériaux connaissent aussi un essor considérable. Ces matériaux composites artificiels [5] organisés à l'échelle nanométrique, comme sur les photos de Schevchenko *et al.* présentées sur la figure 1.2, attirent grand nombre de recherches pour leurs propriétés optiques intéressantes, promettant la fabrication de super-lentilles ou encore de matériaux hétérogènes (métamatériaux) dont le comportement collectif se traduit

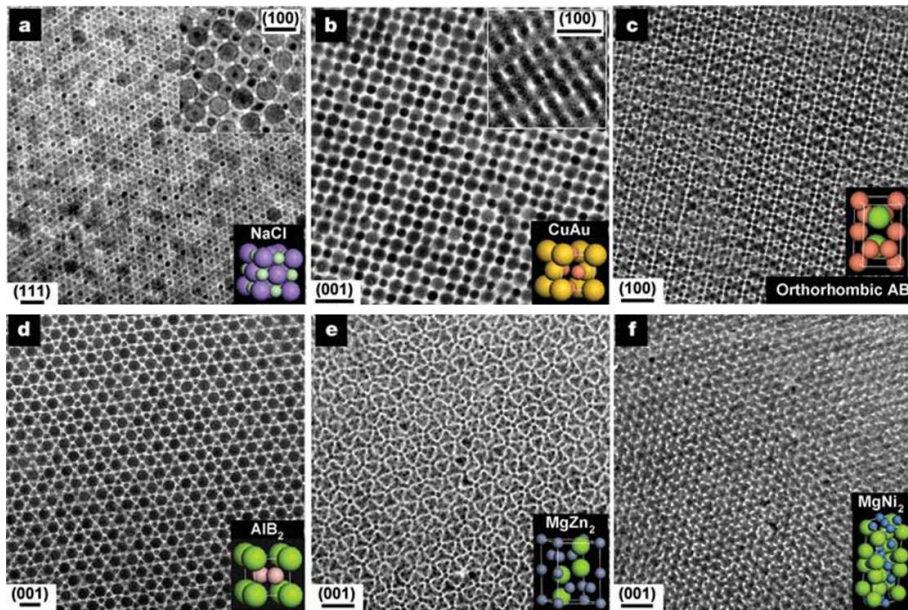


FIGURE 1.2 – Super-réseaux réalisés à partir de deux types de nanoparticules pour chaque arrangement [5].

par une constante diélectrique et une perméabilité négative. Les propriétés optiques de ces matériaux artificiels peuvent conduire à une réfraction négative de la lumière ou à la réalisation de cape d'invisibilité.

Tous ces exemples ont pour point commun la nécessité de contrôler l'organisation lors de la fabrication des matériaux. Les études associées cherchent donc à développer des méthodes de mise en forme afin de contrôler les mécanismes de leur organisation. Prenons comme exemple la formation de cristaux photoniques, la base de la méthode de mise en forme consiste à concentrer des solutions de particules et à utiliser leur propriété à se structurer spontanément pour les organiser.

La technique de mise en forme la plus simple, et ne nécessitant aucune mise en place, est la sédimentation. Que cela soit à partir d'une surface texturée [6], comme présenté sur la figure 1.3.(a), ou non [7, 8], en laissant une solution de particules colloïdales au repos, les particules sédimentent et s'auto-organisent pour former un cristal de colloïdes. Une image typique de cristaux colloïdaux formés par sédimentation, tirée du travail de Davis *et al.* [9] est donnée sur la figure 1.3.(b).

Des méthodes de mise en forme de matériaux colloïdaux utilisent aussi des surfaces texturées [11, 10] pour initier l'organisation. La figure 1.3.(c) illustre cette méthode utilisée ici par Yin *et al.*, les colloïdes sont déposés sur une surface texturée qui les force à s'organiser. Les photos de microscopie électronique montrent l'organisation des colloïdes à partir d'une surface elle-même structurée.

Les autres méthodes de mise en forme de matériaux sont associées à des techniques de séchage. En effet, la concentration de particules s'effectue par extraction du solvant. La



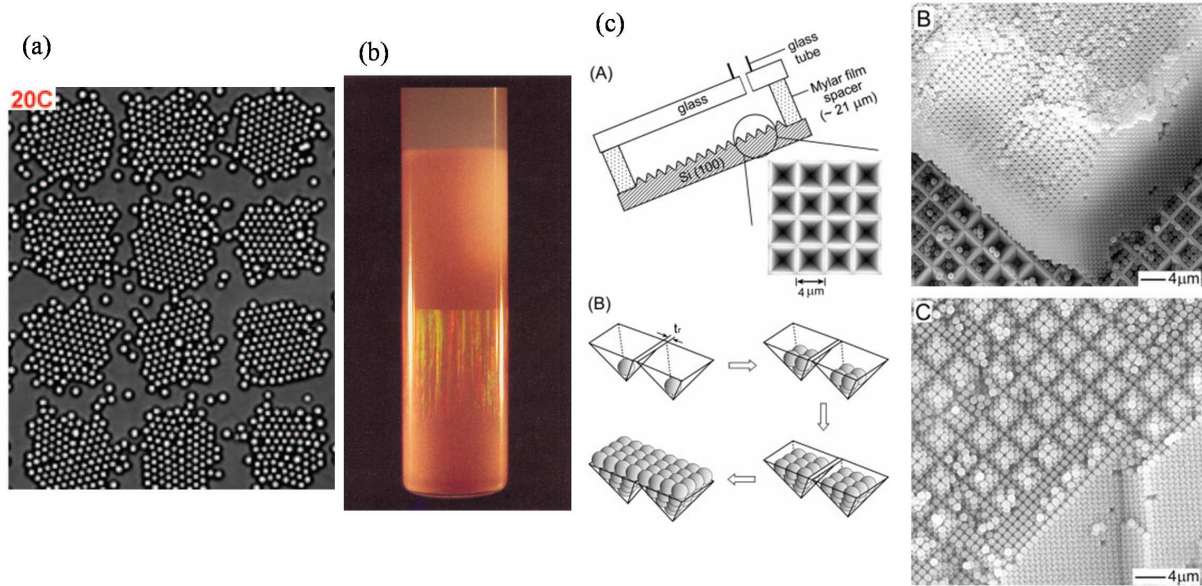


FIGURE 1.3 – (a) : Arrangement de billes de silice de  $2.2 \mu\text{m}$  sur une surface texturée [6]. (b) : Cristaux colloïdaux formés par sédimentation [9]. (c) : Arrangement de billes de polystyrène de  $1 \mu\text{m}$  sur une surface texturée [10].

méthode la plus utilisée pour former des structures cristallines de colloïdes est la technique de Landau-Levich [12, 13]. Pour la mise en forme de matériaux colloïdaux, elle consiste à immerger une plaque dans une solution de colloïdes et à la remonter doucement pour déposer une couche de particules colloïdales sur la surface de la plaque. En séchant, la tension de surface attire les particules les unes vers les autres. Un second passage de la solution est réalisé pour ajouter une seconde couche de colloïdes et former un cristal colloïdal à 3 dimensions [14].

Une autre méthode de séchage consiste à déposer une goutte de solution et à la laisser sécher [15] pour former un cristal colloïdal [16]. Les photos de la figure 1.4 représentent le séchage d'une goutte de particules colloïdales à différentes concentrations initiales. Le point important lors de la formation de ces matériaux est le contrôle du séchage qui est souvent compliqué avec les problèmes de ligne triple et d'interface solvant/air.

Ces méthodes sont probantes pour la mise en forme de matériaux mais restent difficiles pour maîtriser le processus de concentration des colloïdes afin de former des cristaux photoniques. Depuis quelques années les scientifiques se sont orientés vers des méthodes microfluidiques pour pouvoir contrôler la géométrie des cristaux colloïdaux.

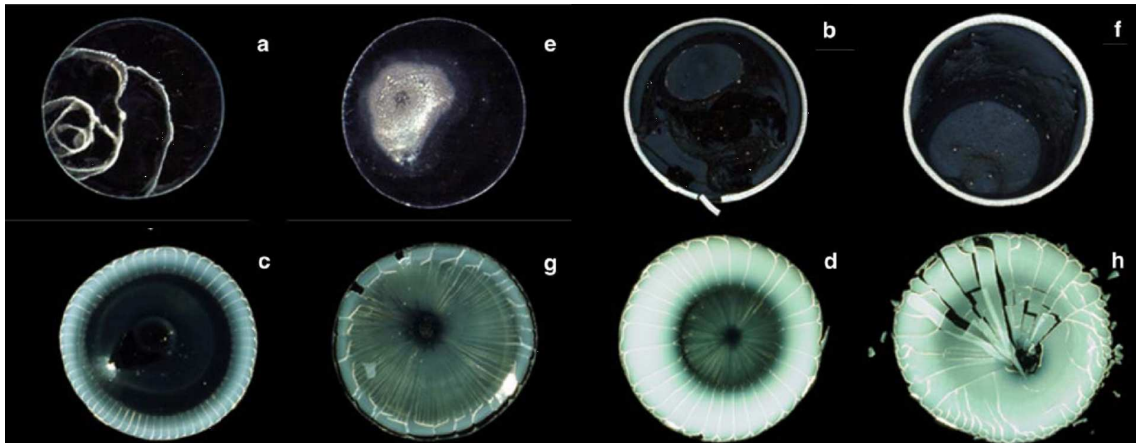


FIGURE 1.4 – Gouttes séchées de solutions de particules colloïdales à différentes concentrations initiales [16].

## 1.2 La mise en forme de matériaux grâce à la microfluidique

### 1.2.1 La microfluidique

La microfluidique est un outil utilisé depuis les années 90, faisant référence à l'étude d'écoulement de fluides aux petites échelles. En effet, cette technologie permet de contrôler et manipuler les écoulements à des échelles typiques comprises entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ . Ces dimensions microscopiques mettent en œuvre des volumes de solutions très faibles, de l'ordre du nanolitre. L'écoulement de si petits volumes permet de favoriser les transferts de chaleur [17, 18] grâce à des rapports surface/volume très faibles. De plus, ces dimensions permettent de très bien contrôler les phénomènes de transport en favorisant les effets visqueux provoquant alors des écoulements laminaires [19, 20] où les mélanges se font uniquement par diffusion moléculaire.

Les techniques de fabrication actuelles, tirées de la microélectronique, permettent de réaliser des dispositifs à motifs micrométriques très bien définis dans toutes sortes de matériaux tels que le verre, le silicium ou encore certains élastomères [21].

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé et développé des outils microfluidiques réalisés à partir d'un élastomère polymérique : le polydiméthylsiloxane, appelé plus communément PDMS [22]. Ce matériau, très peu coûteux, permet de fabriquer aisément des dispositifs microfluidiques très rapidement, à partir de techniques de moulage. Ces propriétés physico-chimiques en font un système avantageux pour un grand nombre de recherches et applications. En effet, ce matériau permet de fabriquer des puces transparentes dans lesquelles les écoulements de fluides peuvent être facilement observés. De plus, son inertie chimique en fait un matériau idéal pour un grand nombre de domaines de recherche, dont notamment le domaine biologique [23].

Enfin, la microfluidique a pour avantage de permettre de créer des canaux aux géométries contrôlées à l'échelle micrométrique et ainsi de contrôler les écoulements pour concentrer des espèces et mettre en forme des matériaux. C'est pourquoi cet outil est de plus en plus utilisé pour former des matériaux organisés aux petites échelles.

### 1.2.2 La microfluidique : un outil intéressant pour fabriquer des matériaux

Les études couplant la microfluidique et la mise en forme de matériaux sont de plus en plus nombreuses. En effet, les chercheurs ont su tirer de la microfluidique les avantages permettant de guider l'auto-association de particules et de contrôler la géométrie finale du matériau.

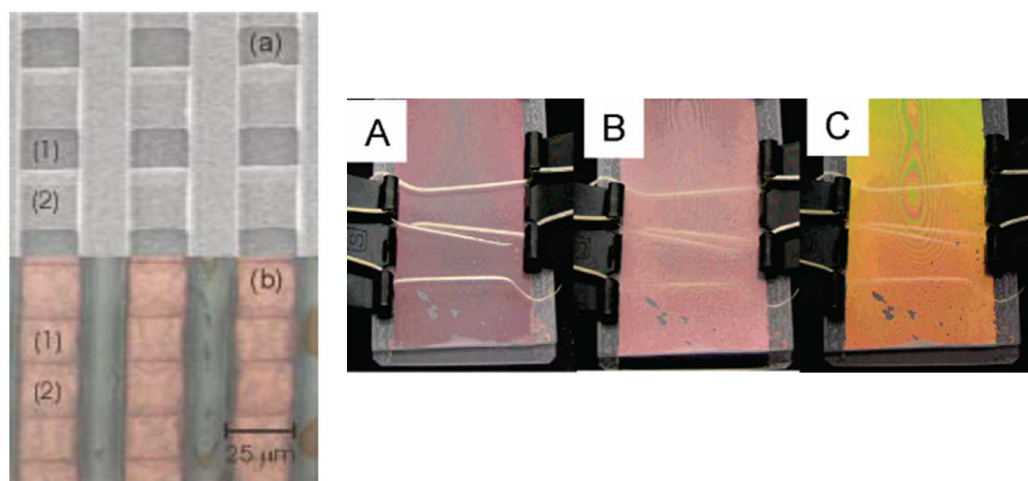


FIGURE 1.5 – À gauche, en haut : 3 canaux microfluidiques d'épaisseur variable (le (1) représentant l'épaisseur la plus grande  $h = 5.4 \mu\text{m}$  et le (2) la plus petite  $h = 4.6 \mu\text{m}$ ). En bas : les canaux sont remplis d'états denses de billes colloïdales [24]. À droite : cellule microfluidique de Ishii *et al.*, remplie d'un cristal colloïdal à différents moments du séchage. La cellule est ouverte sur le bas pour permettre au solvant de s'évaporer [25].

Par exemple, les travaux de Miguez *et al.* [24] ont associé la microfluidique à la mise en forme de cristaux colloïdaux en utilisant le confinement des dispositifs microfluidiques pour guider la croissance de matériaux, et notamment moduler l'épaisseur des cristaux colloïdaux pendant leur croissance. Sur la figure 1.5, à gauche, nous pouvons voir 3 canaux microfluidiques parallèles, d'épaisseur variable (la zone (1) fait  $5.4 \mu\text{m}$  d'épaisseur et la zone (2)  $4.6 \mu\text{m}$ ) sur la photo du haut. Puis en dessous, une photo montre les canaux remplis d'états denses de particules colloïdales, dont l'épaisseur est déterminée par l'épaisseur des microcanaux. Les états denses ont été formés dans les canaux en plongeant le substrat dans une solution de billes dispersées dans l'éthanol. La solution a infiltré les canaux et les

colloïdes se sont auto-assemblés lors de l'évaporation de l'alcool. D'autres groupes comme celui de Ishii *et al.* [25] ou Kim *et al.* [26] ont fabriqué des cellules de 10  $\mu\text{m}$  de hauteur sur 20 mm de large. La solution colloïdale y est injectée par un côté et remplit toute la cellule par capillarité. La cellule ouverte sur un de ses côtés pour Ishii *et al.* et sur le dessus pour Kim *et al.* (cf. figure 1.6 à gauche), permet au solvant de s'évaporer et, la cellule étant inclinée, de mettre en forme en bas de cette dernière, un état organisé de particules colloïdales de  $0.01 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$  de volume. Les photos de droite sur la figure 1.5 montrent les cellules de Ishii *et al.* vues du dessus à différents instants du séchage. Les variations de couleurs au cours du séchage indiquent différentes organisations de l'état dense. Des photos de microscopie électronique montrent l'organisation de l'état final des matériaux réalisés par Kim *et al.* sur la figure 1.6.

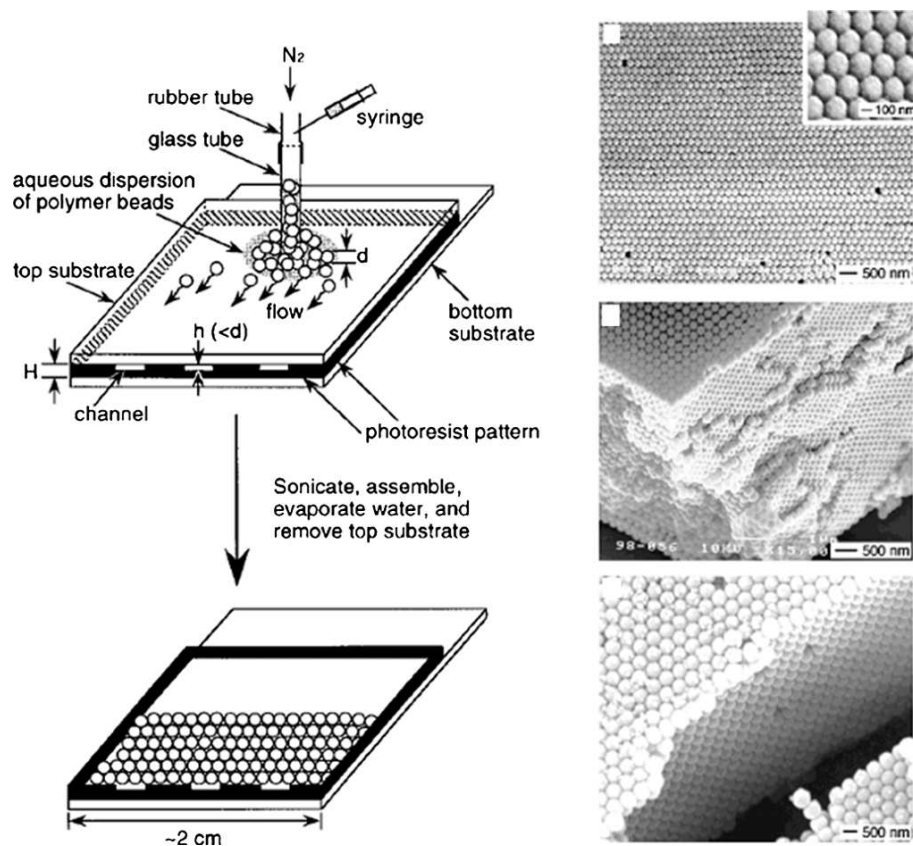


FIGURE 1.6 – À gauche : schéma de la cellule microfluidique de Kim *et al.*, ouverte sur le dessus pour permettre au solvant de s'évaporer. À droite : cristaux colloïdaux réalisés à partir de la cellule de Kim *et al.* (voir revue de Mastrangeli *et al.* [26]).

Ces techniques ont l'inconvénient d'être longues pour la réalisation de matériaux organisés. Lee *et al.* [27] ont développé un dispositif microfluidique qui permet de fabriquer des cristaux colloïdaux rapidement dans des microcanaux, sous centrifugation. Les canaux moulés dans une matrice en PDMS sont ouverts sur le dessus pour permettre l'évaporation



du solvant. Un grand nombre de dispositifs sont moulés sur une même puce comme nous pouvons le voir sur la figure 1.7. Lorsque les canaux sont remplis d'une solution colloïdale, le dispositif est mis en rotation pour concentrer les particules en extrémité de canal pendant environ 15 min. Une photo des canaux remplis est donnée sur la figure 1.7 avec une image de microscopie électronique qui montre l'arrangement ordonné des particules colloïdales.

Le groupe de Ozin *et al.* a aussi acquis, depuis un grand nombre d'années, des compétences impressionnantes pour la formation de cristaux colloïdaux organisés à différentes échelles par le biais de la microfluidique. Dans leurs travaux de 2002 [28], Yang *et al.* présentent un dispositif microfluidique, schématisé sur la figure 1.7 pour mettre en forme des cristaux colloïdaux à partir de billes micrométriques de silice. Des canaux sont moulés dans le PDMS et ouverts, le dispositif est plongé dans une solution colloïdale. Par capillarité, la solution monte dans les canaux, le solvant s'évapore et concentre les colloïdes pour former des cristaux colloïdaux dont des photos sont données sur la figure 1.7 de droite. La

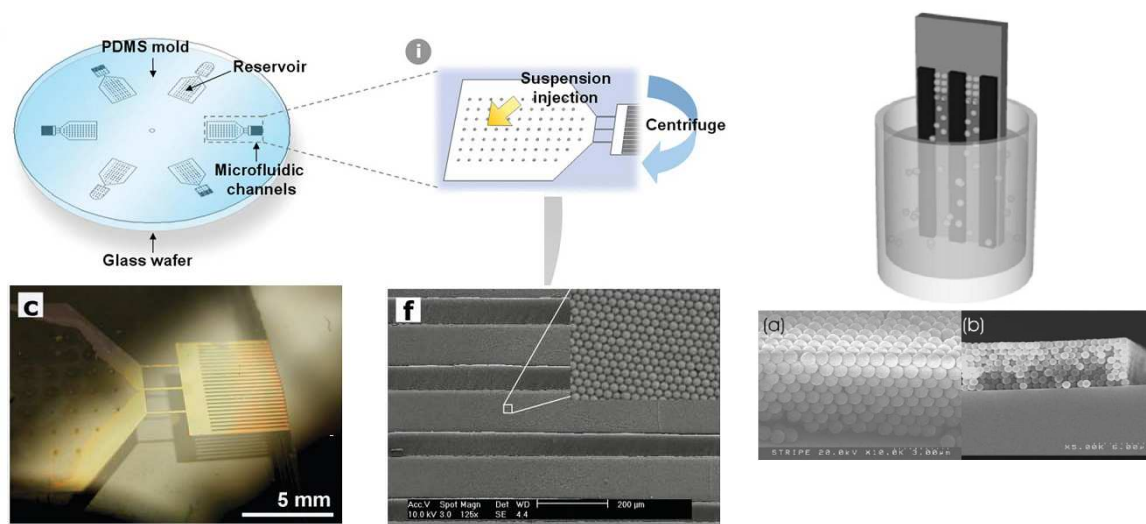


FIGURE 1.7 – À gauche, en haut : schéma du dispositif microfluidique de Lee *et al.* pour la mise en forme de matériaux par centrifugation. En bas : photos du dispositif puis des canaux remplis de cristaux colloïdaux. À droite, en haut : schéma du dispositif microfluidique de Yang *et al.* utilisant la capillarité pour remplir les canaux et construire des états denses de colloïdes. En bas : images de microscopie électronique des cristaux colloïdaux formés à partir de ce dispositif.

construction du cristal colloïdal a suivi la géométrie du canal microfluidique pour former un état dense à 3 dimensions.

Toutes ces méthodes ont pour point commun l'auto-assemblage régi par l'évaporation nommée aussi DEISA (*Directed Evaporation Induced Self Assembly*). La microfluidique a vu naître un grand nombre de dispositifs permettant de former des matériaux organisés en microcanaux avec toujours comme moteur l'évaporation du solvant. Néanmoins, avec toutes ces techniques, le contrôle sur le séchage reste difficile. Or il est important de contrôler les

conditions de concentration des particules colloïdales afin de maîtriser la formation des matériaux organisés de manière répétable.

## 1.3 Notre technique : la microévaporation

Dans ce travail, la technique utilisée pour concentrer des espèces est basée sur la perméation de l'eau à travers une membrane polymérique en silicone. Nous utilisons un outil microfluidique, appelé le microévaporateur, qui permet de former des états denses d'espèces chimiques, de façon contrôlée dans le temps et dans l'espace [29].

### 1.3.1 La pervaporation

La pervaporation de l'eau à travers une membrane solide polymérique est un procédé couramment utilisé pour un grand nombre d'applications industrielles depuis les années 80 [30], notamment pour des procédés de séparation de phase dans le domaine de la déshydratation des solvants organiques [31, 32] ou encore pour extraire des composés organiques de milieux aqueux [33, 34] pour, par exemple, la dépollution d'effluents aqueux [35]. Bien souvent ces traitements se font avec des membranes hydrophiles. Ce phénomène est rendu possible grâce à la haute perméabilité à l'eau d'une membrane polymérique hydrophile. Mais, même à travers un matériau hydrophobe tel que le PDMS, la figure 1.8 tirée de la thèse de S. J. Metz [36] indique que la perméabilité de l'eau est environ 100 fois plus importante que celle de gaz tels que le dioxygène ou le dihydrogène.

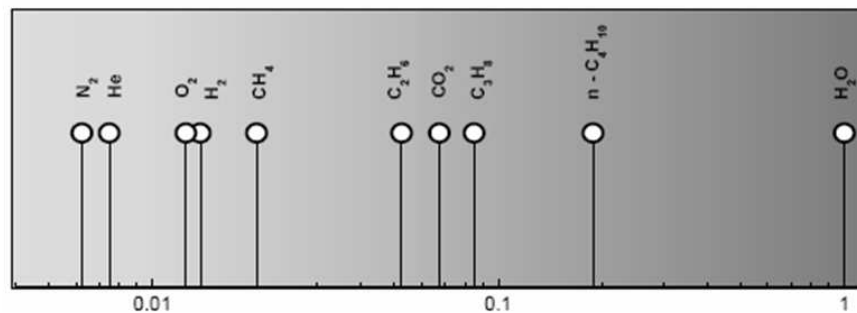


FIGURE 1.8 – Perméabilité relative à l'eau de différents composés chimiques à travers le PDMS.

La figure 1.9.(a) représente une membrane d'épaisseur  $e$  séparant un compartiment contenant une solution d'eau pure et un compartiment d'air humide. D'après la loi de Fick, le flux molaire  $j_m$  d'eau diffusant à travers une membrane d'épaisseur  $e$  s'écrit :

$$j_m = -D\nabla C, \quad (1.1)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau de la membrane et  $\nabla C$  le gradient de concentration d'eau dans la membrane. Or, selon la loi de Henry, la quantité molaire de vapeur dissoute dans la membrane dépend linéairement de la pression de vapeur partielle et l'équation (1.1) devient :

$$j_m = -DS\Delta\Pi/e, \quad (1.2)$$

où  $\Delta\Pi$  est la différence des pressions partielles de chaque côté de la membrane et  $S$  la solubilité de l'eau dans le matériau de la membrane. Ainsi, la perméabilité  $P$  d'un gaz ou d'un liquide à travers une membrane est définie comme étant un couplage entre la diffusion et la solubilité :

$$P = DS. \quad (1.3)$$

Dans le cas du PDMS, l'eau a une mobilité  $D = 8.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  [37] et une perméabilité  $P = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ mol m/m}^2\text{sPa}$  [36]. La solubilité moléculaire de l'eau dans le PDMS vaut alors  $S = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3\text{Pa}$ . Le PDMS peut donc être saturé en eau à  $C_p = 40 \text{ mol/m}^3$  [38] à température ambiante; la concentration en moles d'eau à gauche de la membrane vaut alors  $C_p$ .

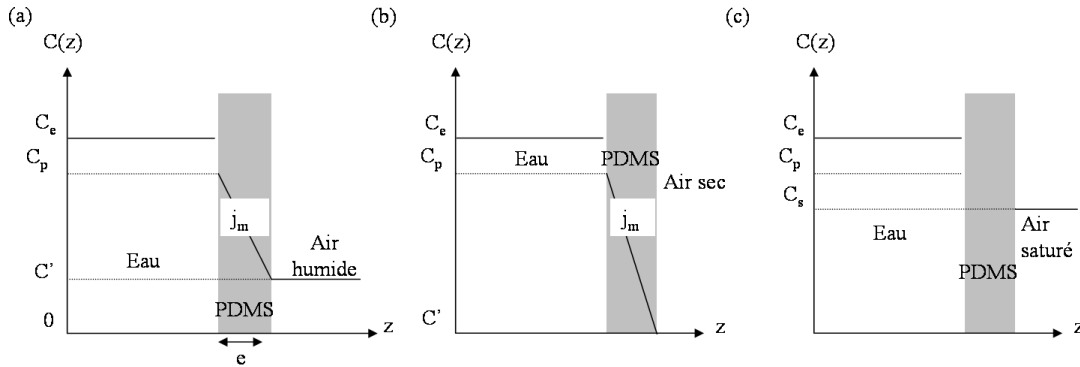


FIGURE 1.9 – Membrane de PDMS, d'épaisseur  $e$ , séparant une solution d'eau pure d'un air plus ou moins humide : (a) air humide, (b) : air totalement sec, (c) air saturé en vapeur d'eau.

La loi de Fick (1.1) indique que le flux de pervaporation à travers la membrane dépend de l'épaisseur de la membrane mais aussi de la différence de concentration en eau des deux côtés de la membrane. La figure 1.9, qui représente une membrane séparant un compartiment contenant une solution d'eau pure et un compartiment d'air plus ou moins humide, montre que l'humidité de l'air influe sur le flux d'eau pervaporant à travers la membrane. En effet, sur la figure 1.9.(b), l'air est totalement sec et le flux est maximum alors que sur le schéma 1.9.(c), l'air est saturé en vapeur d'eau, ce qui implique un flux nul à travers la membrane.

### 1.3.2 Le principe de la microévaporation

La technique utilisée au cours de ce travail de thèse est basée sur un outil microfluidique en PDMS dans lequel est incorporée une membrane de pervaporation, elle aussi en PDMS. Cet outil a été inspiré de travaux sur la propriété de pervaporation spontanée de l'eau à travers le PDMS. Par ailleurs, les outils multicouches de Quake *et al.* ont inspiré la fabrication du dispositif de microévaporation : le microévaporateur.

#### 1.3.2.1 L'écoulement induit

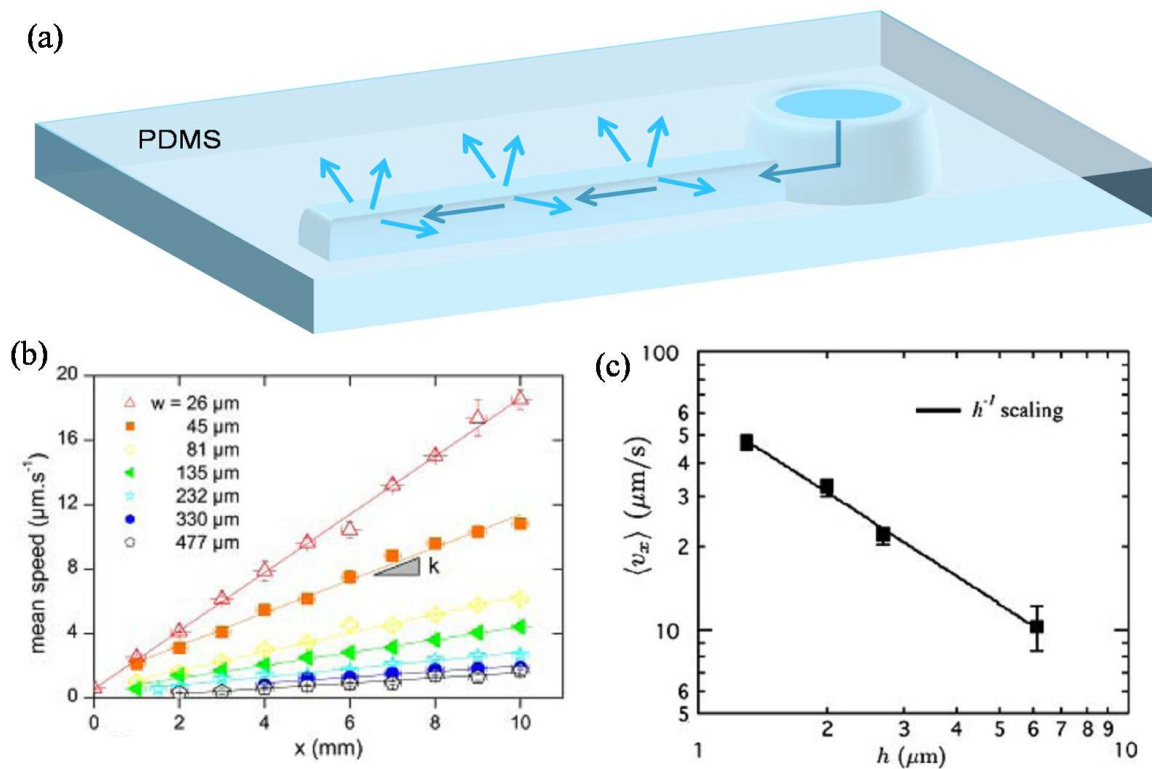


FIGURE 1.10 – (a) : Canal microfluidique moulé dans du PDMS et connecté à un réservoir. L'eau pervapore spontanément à travers le PDMS. La pervaporation crée une dépression dans le canal, qui crée un écoulement compensateur du réservoir d'injection à l'extrémité du canal. (b) et (c) : Mise en évidence de l'écoulement induit par la pervaporation dans un canal microfluidique en PDMS. (b) : Mesure de la vitesse de traceurs fluorescents le long du canal de 20  $\mu\text{m}$  de hauteur  $h$ , de largeur  $w$  comprise entre 26 et 477  $\mu\text{m}$  et de 10 mm de long [39]. (c) : Evolution de la vitesse de traceurs fluorescents en fonction de la hauteur  $h$  du canal, pour une largeur  $w = 50 \mu\text{m}$  [37].

Tout d'abord, le microévaporateur est inspiré des travaux menés par Verneuil *et al.* [39], ils ont étudié les écoulements dans un canal microfluidique moulé en PDMS, induits par

la pervaporation spontanée de l'eau à travers la matrice polymérique. Ce phénomène de pervaporation de l'eau à travers le PDMS a été mis en évidence dans les années 90 par les travaux de Favre et de Watson [40, 38]. Verneuil *et al.* ont mis en évidence que, même si ces effets de pervaporation sont négligeables dans la plupart des cas macroscopiques, ils peuvent s'avérer importants lorsque l'échelle d'étude est microscopique.

Ainsi, la figure 1.10.(a) montre un canal microfluidique moulé en PDMS rempli avec de l'eau. L'eau du canal pervapore spontanément à travers le PDMS. Ce volume d'eau évaporé crée alors une dépression dans le canal qui induit un écoulement compensateur, du réservoir jusqu'à l'extrémité du canal. Les écoulements induits par la pervaporation à travers le PDMS ont été montrés expérimentalement par Verneuil *et al.* [39] et Randall *et al.* [37] par suivi de traceurs microscopiques grâce à la microscopie par fluorescence. Sur la figure 1.10.(b), sont représentées les vitesses moyennes des traceurs fluorescents obtenues dans un canal de hauteur  $h = 20 \mu\text{m}$  et de largeurs  $w$  comprises entre 26 et 477  $\mu\text{m}$ . Avec ces expériences, il est mis en évidence que la vitesse de l'écoulement est linéaire le long du microcanal et décroît lorsque la distance avec l'extrémité du canal diminue. Sur la figure 1.10.(c), Randall *et al.* montrent que la vitesse de l'écoulement décroît lorsque la hauteur du canal augmente. Ces points expérimentaux ont été obtenus pour un canal semi-cylindrique aplati, de largeur  $w = 50 \mu\text{m}$ .

Le microévaporateur a pour base les dispositifs présentés par Verneuil *et al.* et Randall *et al.* dans les travaux cités précédemment. Néanmoins, une évolution a été apportée à ces outils pour apporter un contrôle plus fin de la pervaporation de l'eau. En s'inspirant des travaux menés par Quake *et al.* [41, 42] en 2000 et Goulpeau *et al.* en 2005 [43], une membrane en PDMS a été intégrée aux puces microfluidiques mises en forme en PDMS.

Le microévaporateur, développé par Leng *et al.* [29] est présenté sur la figure 1.11.(a). Le canal microfluidique de hauteur  $h$  et de largeur  $w$  est fermé par une lame de verre. Le canal microfluidique est séparé d'un canal millifluidique par une membrane en PDMS d'épaisseur  $e$ . La longueur du canal millimétrique définit la longueur d'évaporation  $L_0$  sur laquelle l'eau peut perméer à travers la membrane. Le flux total de pervaporation à travers la membrane  $Q_e$  est défini par la vitesse d'évaporation  $V_e$  à travers la membrane et la surface d'évaporation  $S_e$  :

$$Q_e = wL_0V_e. \quad (1.4)$$

Comme nous avons vu au § 1.3.1 (p.21), le flux d'eau passant à travers une membrane dépend de l'épaisseur de la membrane ainsi que de l'humidité de l'air ambiant. La vitesse d'évaporation est fixée par ces deux variables expérimentales.

De plus, le schéma c de la figure 1.11 illustre que le flux d'eau traversant la section du canal à la position  $x$  s'écrit  $Q(x) = h w v(x)$  et est égal au flux d'eau pervaporant à travers la membrane de l'extrémité du canal jusqu'à la position  $x$  tel que  $Q_e(x) = x w V_e$ . L'expression de la vitesse à cette position  $v(x)$  dans le microévaporateur s'écrit alors :

$$v(x) = -\frac{V_e x}{h}. \quad (1.5)$$

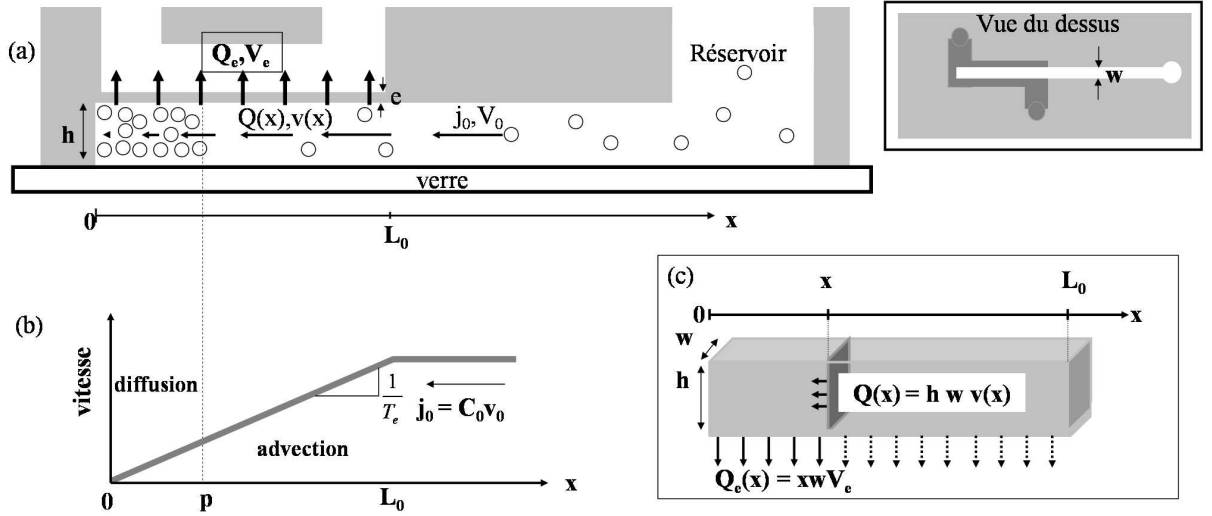


FIGURE 1.11 – (a) : Microévaporateur, vu de côté, composé d'un canal de hauteur  $h$  et de largeur  $w$ , fermé par une membrane en PDMS et posé sur une lamelle de verre. Le canal millimétrique sur le second niveau définit la longueur d'évaporation  $L_0$  sur laquelle l'eau permée à travers la membrane à une vitesse d'évaporation  $V_e$ . (b) : Profil de vitesse de l'écoulement dans le microévaporateur. (c) : Flux d'eau passant par la section de microévaporateur à la position  $x$  imposé par l'eau pervaporant à travers la membrane de l'extrémité du canal jusqu'à la position  $x$ .

La vitesse de l'écoulement est linéaire le long du microévaporateur, comme montré précédemment par Verneuil *et al.*. Ainsi, nous pouvons définir un temps d'évaporation  $T_e$  :

$$T_e = \frac{h}{V_e} \quad (1.6)$$

qui correspond au temps de vidange complète du microévaporateur de longueur  $L_0$ .

Dans le réservoir ( $x \geq L_0$ ), la vitesse du liquide est constante et vaut simplement :

$$v(x = L_0) = V_0 = \frac{V_e L_0}{h}. \quad (1.7)$$

Quelques ordres de grandeurs :

- la vitesse d'évaporation  $V_e = 10\text{-}20 \text{ nm/s}$
- la vitesse d'entrée dans le microévaporateur  $V_0 = 1\text{-}10 \text{ }\mu\text{m/s}$
- le temps d'évaporation  $T_e = 200\text{-}1000 \text{ s}$

Ainsi, nous pouvons voir que même avec une vitesse d'évaporation  $V_e$  faible, la vitesse de l'écoulement est importante et amplifiée par le facteur  $L_0/h$ . De plus, la vitesse de l'écoulement est contrôlée par l'apport de la membrane au dispositif. En effet, le débit

d'eau pervaporant est contrôlé par l'épaisseur de la membrane mais aussi par l'humidité de l'air dans le canal millimétrique.

Nous pouvons maintenant définir les trajectoires d'une particule liquide dans le microévaporateur en intégrant l'expression (1.5). Ainsi on obtient :

$$x(t) = L_0 \exp\left(-\frac{t}{T_e}\right) \text{ pour } x < L_0 \quad (1.8)$$

$$x(t) = \frac{L_0}{T_e}t \text{ pour } x > L_0, \quad (1.9)$$

La trajectoire est linéaire dans le réservoir, pour  $x > L_0$ .

### 1.3.2.2 La concentration de soluté

La pervaporation à travers la matrice en PDMS induit un écoulement dans un microcanal moulé en PDMS. Cet écoulement conduit les particules à l'extrémité du canal. Les espèces chimiques, si elles ne passent pas à travers la matrice en PMDS, sont amenées à se concentrer en bout de microévaporateur. Ce phénomène de concentration de soluté en microcanal induit par la pervaporation de l'eau à travers le PDMS a été étudié à plusieurs reprises depuis 2004 [39, 37, 29, 44].

La figure 1.12.(a) et (b) montre la concentration induite dans un canal microfluidique en PDMS. Les photos de la figure 1.12.(a) du travail de Verneuil *et al.* représentent un canal microfluidique rempli avec une solution aqueuse de traceurs fluorescents. Au début de l'expérience, sur la photo a, le canal apparaît quasiment noir. L'intensité lumineuse du canal est très faible ( $\ll$ ). Ensuite, l'écoulement compensateur dans le canal permet de concentrer les traceurs à l'extrémité du microcanal. Au fur et à mesure que le temps avance, le canal sur les photos b, c et d devient de plus en plus blanc et l'intensité, mesurée dans le canal et représentée sur le graphe, augmente. Les traceurs fluorescents sont convectés à l'extrémité du canal par l'écoulement qui compense l'eau pervaporée à travers le PDMS. Le travail de Leng *et al.* permet de quantifier le mécanisme de cette concentration.

Ainsi la pervaporation crée un écoulement dans le microévaporateur qui, lui-même induit un apport constant en particules. La convection de particules  $j_c = c(x)v(x)$  crée un gradient de concentration à l'extrémité du canal qui implique donc un phénomène de diffusion du soluté  $j_d = -D\partial_x c$ . De ce fait, deux effets physiques sont en présence dans un microévaporateur : le flux convectif qui décroît le long du canal et le flux diffusif du soluté. Ces deux effets physiques se compensent à la position  $x = p$  telle que  $j_d = j_c$  :

$$c\frac{p}{T_e} \approx D\frac{c}{p} \quad (1.10)$$

L'équilibre entre ces deux effets donne alors une longueur caractéristique  $p$  définie par la relation :

$$p = \sqrt{DT_e}, \quad (1.11)$$



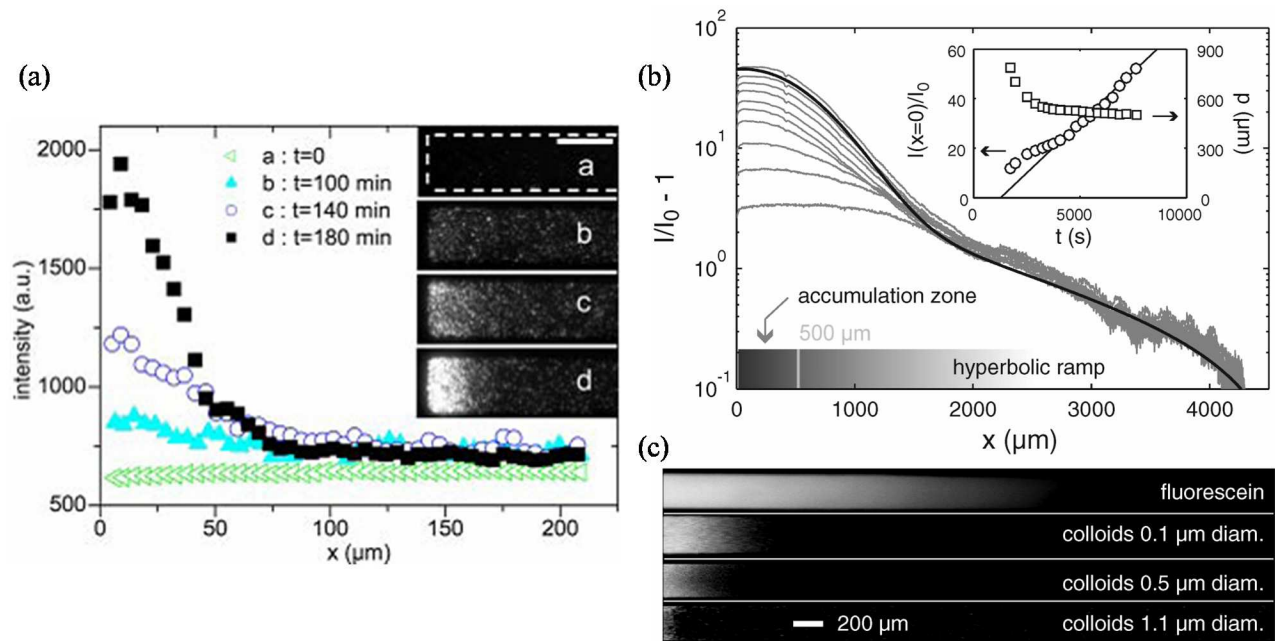


FIGURE 1.12 – (a) : Expérience de suivi de la concentration de traceurs fluorescents dans un canal microfluidique en PDMS. Les photos montrent que l'écoulement dans le canal concentre les particules en solution à l'extrémité du canal. L'évolution de l'intensité lumineuse le long du canal est tracée sur le graphe pour chaque moment correspondant aux photos. (b) : Evolution de l'intensité lumineuse le long du canal pendant une expérience de concentration de traceurs fluorescents. Dans l'encadré : Evolution de l'intensité au cours du temps corrélée à l'évolution de la longueur  $p$  sur laquelle les particules fluorescentes se concentrent. (c) : Mise en évidence de la dépendance de la longueur d'accumulation  $p$  avec la mobilité des solutés.

où nous rappelons que  $D$  est le coefficient de diffusion du soluté et  $T_e$ , le temps caractéristique du dispositif nécessaire pour vider le microcanal.

Les solutés sont donc convectés continuellement dans le microévaporateur, avec une vitesse d'entrée  $V_0$ . Les phénomènes de convection et diffusion des espèces chimiques concentrent alors les solutés dans une boîte d'accumulation de longueur  $p$ . La taille de cette zone d'accumulation dépend du microévaporateur et de son temps d'évaporation, ainsi que de la taille des particules. En effet, l'étendue de la zone d'accumulation dépend du coefficient de diffusion de l'espèce chimique présente en solution qui lui-même dépend de la taille des particules diffusantes.

Leng *et al.* ont montré expérimentalement l'existence de cette grandeur physique. La figure 1.12.(b) représente les mesures expérimentales de la concentration dans cette boîte d'accumulation. À partir d'un microévaporateur rempli d'une solution de fluorescéine, la variation de l'intensité lumineuse a été mesurée par microscopie par fluorescence le long du microcanal et au cours du temps. Ainsi, nous pouvons voir à nouveau que l'intensité



lumineuse augmente au cours du temps, mais aussi qu'après un certain temps transitoire, l'étendue de la zone de concentration reste constante alors que l'intensité lumineuse, et par conséquent la concentration du soluté, croît linéairement dans le temps.

De plus, dans ces travaux, la dépendance de l'étendue de cette zone d'accumulation avec la taille des particules est mise en évidence sur la figure 1.12.(c). Les photos représentent 4 microévaporateurs similaires dans lesquels 4 solutions différentes ont été injectées. La taille des solutés présents en solution varie de la taille moléculaire à  $1.1 \mu\text{m}$ . Les photos montrent alors que plus la taille des espèces en solution est grande et plus la zone d'accumulation est petite.

Enfin, ils montrent aussi qu'après un temps transitoire, l'intensité augmente linéairement dans le temps dans la zone d'accumulation. Cet effet est représenté sur le graphe dans l'encadré de la figure 1.12.(b) : après un temps transitoire, l'intensité lumineuse augmente linéairement dans le temps. En effet, en raisonnant par ordre de grandeur, nous pouvons écrire que la variation de la concentration dans la boîte d'accumulation de volume  $whp$  s'écrit :  $\Delta Cpwh$  et est égale au flux d'apport de particules  $j_0 = C_0V_0$  passant par la section du canal  $wh$  pendant un moment  $\Delta t$  tel que  $hwC_0V_0\Delta t$ . La variation de la concentration dans la zone d'accumulation s'écrit alors :

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_0L_0}{T_{ep}}. \quad (1.12)$$

La concentration de particules dans la zone d'accumulation varie donc linéairement dans le temps. L'apport de la membrane permet de contrôler ce taux de concentration par le contrôle du débit d'eau pervaporant à travers la membrane et par conséquent, l'apport en particules dans le microévaporateur.

### 1.3.3 La physique microévaporatrice

#### 1.3.3.1 Le régime asymptotique

Dans ce paragraphe, nous détaillons la physique d'un microévaporateur idéal [45]. Par idéal, nous entendons que l'évaporation de l'eau est constante et uniforme à travers la membrane et induit un écoulement unidirectionnel selon  $x$ . Le réservoir du microévaporateur est rempli avec une solution très diluée en soluté, à la concentration  $C_0$ . L'hypothèse est faite que la viscosité et la densité de la solution sont constantes et que le coefficient de diffusion du soluté ne dépend pas de la concentration.

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, deux effets physiques sont en présence dans un microévaporateur : la convection et la diffusion de particules. En supposant donc que le coefficient de diffusion  $D$  ne dépend pas de la concentration  $c$ , le flux de particules  $j$  s'écrit donc :

$$j(x) = -D\partial_x c + cv(x). \quad (1.13)$$

Ainsi à partir de l'expression (1.13) et de la loi de conservation de la matière :

$$\partial_t c + \partial_x j = 0, \quad (1.14)$$

l'équation de la concentration de particules par microévaporation s'écrit :

$$\partial_t c = -c\partial_x v - v\partial_x c + D\partial_x^2 c. \quad (1.15)$$

En adimensionnant les équations par :

$$\begin{aligned} X &= x/L_0 \\ T &= t/T_e \\ C &= c/C_0, \end{aligned}$$

l'équation de microévaporation (1.15) devient :

$$\partial_T C = \frac{1}{Pe} \partial_X^2 C + X \partial_X C + C, \quad (1.16)$$

où  $Pe$  est le nombre Péclet du microévaporateur et vaut :

$$Pe = \frac{V_0 L_0}{D} = \frac{L_0^2}{p^2}. \quad (1.17)$$

Le flux de particules adimensionné s'écrit alors :

$$J(X) = -\frac{1}{Pe} \partial_X C - XC. \quad (1.18)$$

Ici, la pervaporation ayant toujours lieu, le profil de concentration n'atteint pas de régime stationnaire, l'eau est pompée de manière continue. Il est alors plus approprié de parler de régime asymptotique de la concentration de soluté. C'est-à-dire qu'après un temps transitoire, le profil de concentration atteint le régime de microévaporation asymptotique détaillé ci-dessous.

À partir de la loi de conservation 1.14 et l'équation 1.18, nous pouvons écrire :

$$\partial_T J = -\frac{1}{Pe} \partial_X \partial_T C - X \partial_T C = \frac{1}{Pe} \partial_X^2 J + X \partial_X J, \quad (1.19)$$

telle que  $\partial_T J = 0$  dans le régime asymptotique.

Cette équation a pour solution :

$$J(X) = \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{Pe}{2}} X \right) \quad (1.20)$$

et permet de déterminer l'équation suivante :

$$\partial_T C(X) = \sqrt{\frac{2Pe}{\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} Pe X^2 \right). \quad (1.21)$$

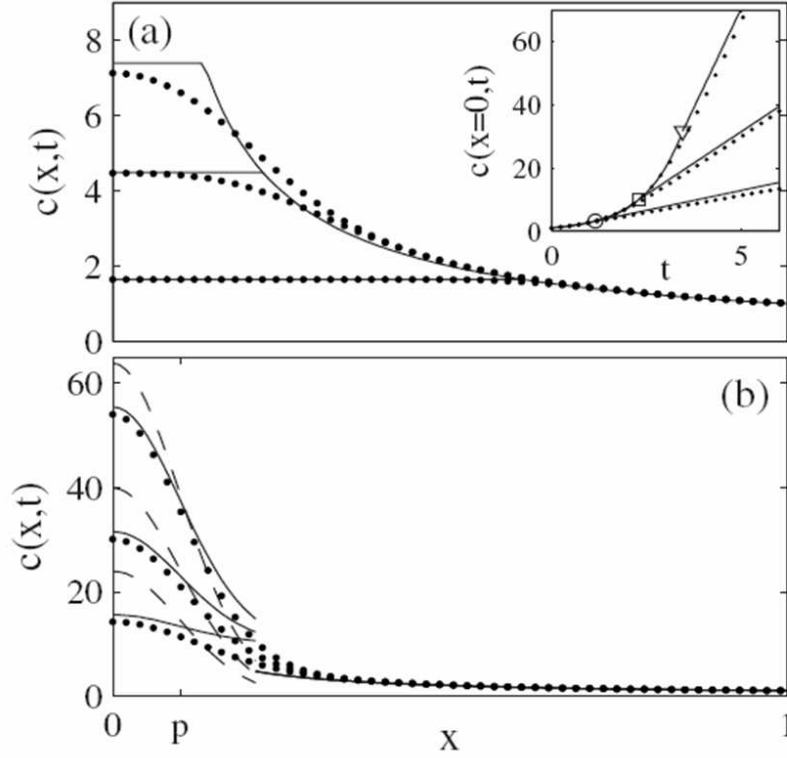


FIGURE 1.13 – Profil de concentration le long de l'évaporateur et au cours du temps pour  $Pe = 100$ . Les lignes continues représentent les estimations utilisant les équations (1.34) et (1.32). Les points représentent les simulations pour les mêmes temps. (a) : Estimations et simulations pour des temps courts  $T=0,1,1$  et  $2$ . (b) : Estimations et simulations pour les temps  $T = 3,5$  et  $8$ . Les lignes discontinues correspondent à l'estimation tirée de l'expression 1.25.

Ainsi, en intégrant cette équation sur le temps, le profil de concentration dans l'espace et au cours du temps s'écrit aux temps longs :

$$C(X, T) = \sqrt{\frac{2Pe}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}PeX^2\right)T + R(X), \quad (1.22)$$

où  $R(X)$  est une constante d'intégration.

Pour  $X \gg Pe^{-1/2}$ , le flux de soluté est majoritairement convectif et stationnaire dans le temps. Cela donne l'expression suivante :

$$\partial_T C = X \partial_X C + C = 0. \quad (1.23)$$

Cette équation a pour solution :

$$C(X) = \frac{1}{X}. \quad (1.24)$$

Ce membre de l'équation du profil de concentration indique que la concentration suit une rampe hyperbolique dans le microévaporateur pour  $X \gg Pe^{-1/2}$  et  $X < 1$ .

Le profil de concentration aux temps longs s'écrit donc :

$$C(X, T) = \sqrt{\frac{2Pe}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}PeX^2\right)T \text{ pour } X \ll p/L_0 \quad (1.25)$$

$$C(X, T) = \frac{1}{X} \text{ pour } X \gg Pe^{-1/2} \quad (1.26)$$

Ces expressions indiquent que le profil de concentration suit un profil gaussien qui augmente linéairement avec le temps et que, pour les longueurs  $X \gg Pe^{-1/2}$ , les solutés se concentrent suivant une rampe hyperbolique. Prenons le temps de préciser que ce profil a été déterminé pour des temps supérieurs au temps nécessaire pour établir un régime asymptotique.

### 1.3.3.2 Le régime transitoire

Il est important maintenant de définir le régime transitoire. Le régime transitoire est le régime durant lequel le profil stationnaire de la rampe hyperbolique s'établit. Il est possible alors de définir un temps caractéristique de la concentration d'un soluté : le temps transitoire. Pour  $Pe^{-1/2} \ll X < 1$ , l'équation adimensionnée de la microévaporation s'écrit :

$$\partial_T C = X \partial_X C + C \quad (1.27)$$

car le flux de diffusion est négligeable dans les premiers temps, les gradients de concentration sont très faibles et dans cette zone du microévaporateur, le flux convectif est prépondérant.

Ainsi, le profil de la rampe hyperbolique vaut :

$$C(X, T) = \exp(T) \text{ pour } C(X, T) < 1/X \quad (1.28)$$

$$C(X, T) = \frac{1}{X} \text{ au-delà.} \quad (1.29)$$

Aux premiers moments de la concentration, le profil de la concentration augmente exponentiellement tout le long du microévaporateur jusqu'à atteindre la rampe hyperbolique  $C(X) = 1/X$  pour  $T > T^*/T_e$ . Ainsi, à la fin de la rampe hyperbolique en  $X = Pe^{-1/2}$ , le temps transitoire est donné par :  $\exp(T^*/T_e) = Pe^{1/2}$ . Ceci donne un temps transitoire en unité dimensionnée :

$$T^* = \frac{T_e}{2} \ln Pe = T_e \ln \left( \frac{L_0}{p} \right). \quad (1.30)$$

Mais ce temps transitoire peut être défini autrement. En effet, à partir de l'équation de la trajectoire d'un soluté 1.8, le temps de parcours d'une particule de  $L_0$  à  $p$  s'écrit :

$$T^* = T_e \ln \left( \frac{L_0}{p} \right), \quad (1.31)$$

qui est la même expression que celle de l'équation (1.30). Le temps transitoire correspond donc aussi au temps qu'une particule va mettre pour parcourir le microévaporateur, du réservoir jusqu'à la zone d'accumulation de longueur  $p$ .

De plus, ce temps transitoire permet de définir le profil de concentration un peu plus précisément. En effet, nous venons de voir que :

$$C(X, T) = \exp(T) \text{ pour } T < \frac{T^*}{T_e}. \quad (1.32)$$

Soit, nous pouvons écrire :

$$\exp(T^*/T_e) = \sqrt{Pe}. \quad (1.33)$$

L'expression (1.25) du profil de concentration peut donc se réécrire :

$$C(X, T) = \sqrt{\frac{2Pe}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}PeX^2\right) (T - T^*/T_e) + \sqrt{Pe}. \quad (1.34)$$

Cela signifie qu'aux temps courts, le profil de concentration suit  $\exp(T)$  jusqu'à atteindre  $\exp(T^*/T_e)$  pour  $T = T^*/T_e$ .

La figure 1.13, tirée du travail de Salmon *et al.*, représente l'évolution de la concentration le long de l'évaporateur et au cours du temps. Les lignes continues représentent les estimations utilisant les équations (1.34) et (1.32) et les lignes discontinues correspondent à l'estimation tirée de l'expression (1.25). Les points représentent les simulations pour les mêmes temps. Sur le graphe (a) sont tracées les estimations et simulations pour des temps courts  $T = 0.1, 1$  et  $2$ . Le graphe (b) est donné pour des temps  $T = 3, 5$  et  $8$ .

### 1.3.4 Le microévaporateur et ses applications : des systèmes modèles aux systèmes complexes

Nous venons de voir que le microévaporateur est un outil utilisant la pervaporation de l'eau à travers le PDMS pour manipuler des solutions aqueuses de manière contrôlée. En effet, cet outil développé et breveté [46] en 2005 permet de contrôler l'évolution spatio-temporelle du champ de concentration, régie par les mécanismes d'advection-diffusion qui accumulent le soluté en extrémité de microcanal, sur une longueur définie par la mobilité des espèces présentes en solution.

Leng *et al.* montrent aussi que le microévaporateur est un outil qui permet de concentrer des espèces chimiques en phase aqueuse jusqu'à la formation d'un état dense. En effet, leurs premières expériences sur la concentration de solutions salines de chlorure de potassium [29] en microévaporateur ont mené à la croissance de cristaux de sel et aux premières

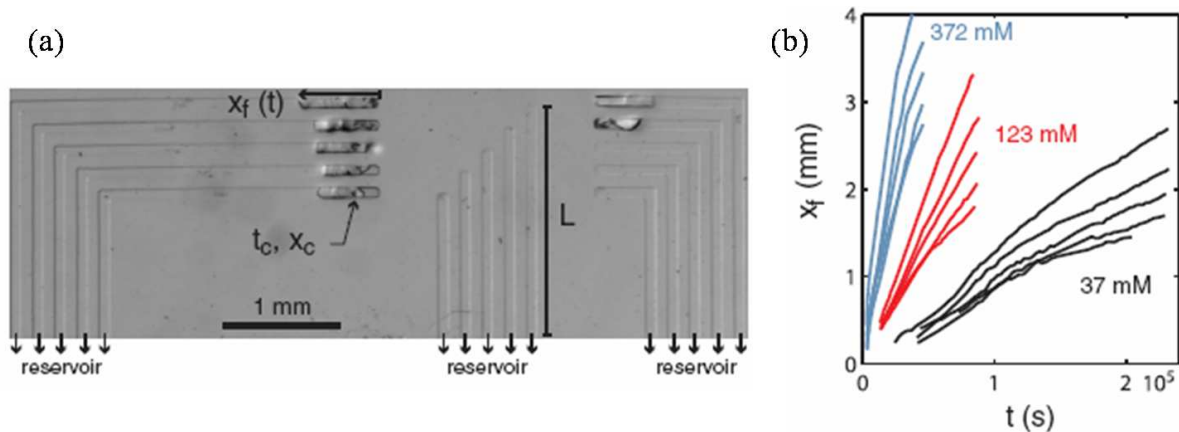


FIGURE 1.14 – (a) : Concentration d’une solution de chlorure de potassium dans 15 microévaporateurs similaires mais de longueurs d’évaporation  $L_0$  différentes. Le plus long étant en haut à gauche et le plus court au milieu à gauche. (b) : Evolution de la position du front de croissance des cristaux de sel au cours du temps pour 3 expériences de concentrations en microévaporateurs. Les 3 expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales en sel de 37, 123 et 372 mM.

observations expérimentales quant au contrôle du taux de concentration par la géométrie du dispositif microfluidique. Une image expérimentale de ces travaux est donnée sur la figure 1.14.(a). La photo représente l’extrémité de 3 lots de 5 microévaporateurs de longueurs  $L_0$  différentes, connectés à un même réservoir et remplis d’une solution diluée. Le taux de concentration dans les 7 plus longs canaux a amené à la nucléation et la croissance de cristaux de sel aux temps de la photo. Les canaux les plus courts ayant un taux de concentration moins élevé, la concentration en extrémité de canal n’est pas encore assez importante pour nucléer un cristal. De plus, ces données montrent que l’évolution de la concentration dépend de la concentration initiale  $C_0$  de la solution à concentrer. En effet sur le graphe de la figure 1.14.(b), la croissance de l’état dense d’une solution de KCl a été suivie dans le temps, pour 3 concentrations (37, 123, 372 mM) en sel et 5  $L_0$  différents. Nous pouvons voir que plus  $C_0$  est élevée et plus la nucléation et la croissance sont rapides.

### Les diagrammes de phases

Dans un deuxième article [44], Leng *et al.* ont montré que le contrôle et le suivi de la concentration dans un microévaporateur permet aussi l’exploration cinétique de diagrammes de phases de solutions aqueuses. Ainsi, à partir de quelques microlitres d’une solution aqueuse de tensio-actifs (AOT), concentrés par microévaporation, ils ont pu observer une succession de transitions de phase. Les images sont données sur la figure 1.15.(a). Les photos représentent un microévaporateur rempli par une solution de AOT à différents moments de la concentration. Aux premiers instants (photos A et B prises respectivement à  $t = 500$  s et  $t = 1500$  s), la concentration des molécules laisse apparaître un « bourre-

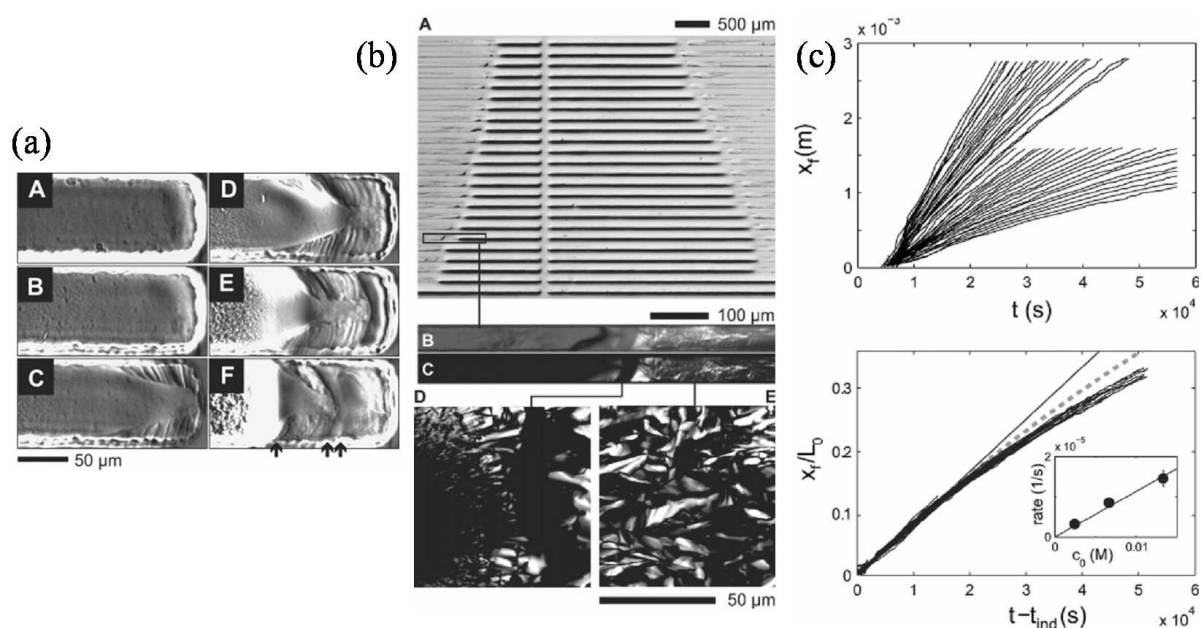


FIGURE 1.15 – (a) : Suivi des changements de phase lors de la concentration d’une solution de tensio-actifs (AOT) en microévaporateur. Photos A et B : formation d’un bourrelet lors des premiers instants de la concentration. Photos C et D : nucléation et croissance. Photo E : apparition d’une deuxième mésophase. Photo F : croissance de la deuxième phase et apparition d’une troisième. (b) : Formation de phases concentrées de AOT dans un grand nombre de microévaporateurs de longueurs  $L_0$  différentes. Les photos B,C et D,E ont été réalisées à plus fort grossissement et entre polariseurs et analyseurs croisés pour mettre en évidence l’existence de plusieurs phases. (c) : Evolution de la position des front de croissance  $x_f$  de cristaux d’AOT au cours du temps, dans des microévaporateurs de longueurs d’évaporation  $L_0$  variables. En bas : Normalisation de la position des fronts  $x_f$  par la longueur d’évaporation  $L_0$ .

let » dans le microcanal. Sur la photo C, nous pouvons voir l’apparition d’une première phase cristalline liquide sur les bords, qui croît sur la photo D. Sur la photo E, une deuxième mésophase apparaît, qui croît sur la photo F et après laquelle une dernière phase apparaît.

Les phases obtenues sont détaillées sur les images de la figure 1.15.(b). L’expérience a été réalisée sur un dispositif présentant un grand nombre de microévaporateurs parallèles (photo A) ayant des longueurs d’évaporation  $L_0$  différentes. Le plus court évaporateur étant en haut à gauche et le plus long en bas à droite. Tout d’abord, cette image permet de voir la dépendance du taux de concentration et de la croissance avec  $L_0$ . De plus, des grossissements ont été réalisés en biréfringence pour observer les différentes phases successives.

La croissance de ces phases a été suivie au cours du temps dans un grand nombre d’évaporateurs comme le montre le premier graphe de la figure 1.15.(c). Le deuxième graphe



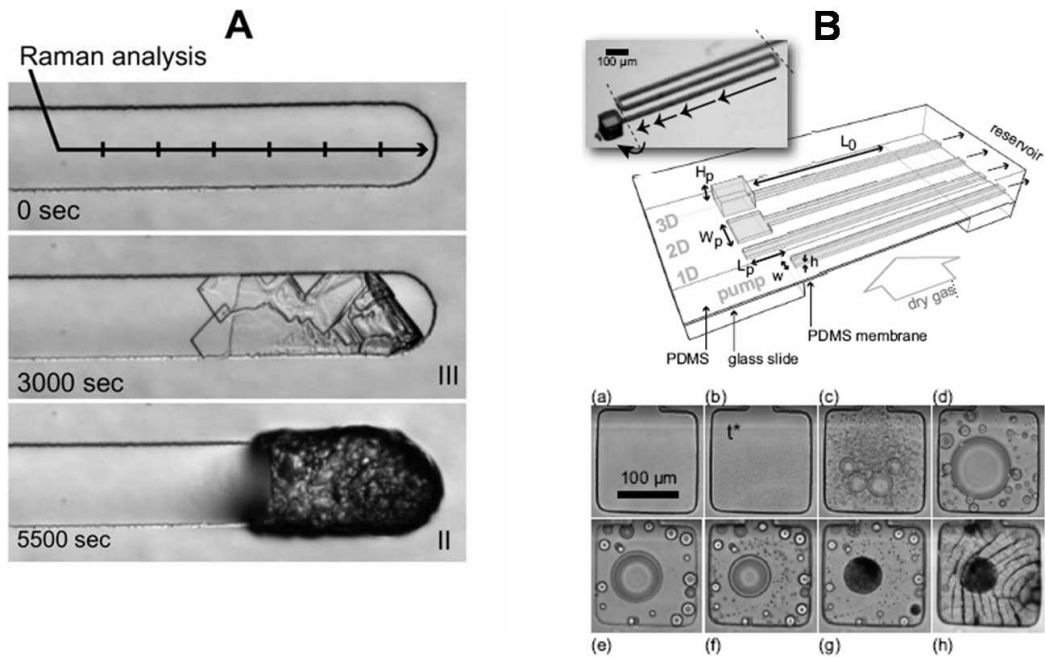


FIGURE 1.16 – A : Concentration d’une solution saline dans un microévaporateur. Photo du milieu : croissance d’un cristal. Photo du bas : changement de phase cristalline. B : Evolution du microévaporateur avec l’ajout d’une zone d’accumulation sans évaporation. Les photos représentent les changements de phase lors de la concentration d’un mélange sel/polymère qui permettent d’établir de diagramme de phase de la solution.

de la figure 1.15.(c) permet de montrer la dépendance de la croissance avec la longueur d’évaporation  $L_0$ . En normalisant la position du front par la longueur d’évaporation  $L_0$  toutes les courbes de croissance se superposent pour donner une seule courbe.

En 2009, Salmon *et al.* ont utilisé la technique de microévaporation pour observer le polymorphisme des cristaux de nitrate de potassium. En effet, la microévaporation permet d’enrichir régulièrement et légèrement le milieu et d’observer la succession de 2 formes de cristaux dans le temps, comme sur la figure 1.16.A.

Enfin, l’étude de diagramme de phase a été plus approfondie par Moreau *et al.* [47] avec une évolution de l’outil de microévaporation. À l’extrémité du microévaporateur, une zone de stockage a été ajoutée, dans laquelle il n’y a pas d’évaporation. Seule la diffusion est présente dans cette zone. Un schéma du dispositif est donné sur la figure 1.16.B. Ces travaux ont permis de valider l’utilisation du microévaporateur pour l’établissement de diagramme de phase tel que celui présenté sur la figure 1.16.B avec une succession de transitions de phase à différents moments de l’enrichissement en polymère et en sel.

Les différents travaux cités précédemment montrent que la microévaporation est un outil qui permet de contrôler l’enrichissement d’une solution aqueuse afin d’obtenir des états denses d’espèces chimiques et éventuellement d’établir des diagrammes de phases.



### La mise en forme de matériaux

L'intérêt de ce travail de thèse est d'étudier plus en détail les phénomènes de concentration dans un microévaporateur pour former des matériaux organisés aux petites échelles. Nous venons de voir, à travers les différents travaux cités, que la microévaporation permet de former des matériaux denses à différentes échelles et à partir d'espèces chimiques à la mobilité très différente. En effet, avec la concentration de sels [29], de molécules de tensioactifs [44], de polymères [47] ou encore de microparticules [39, 37], le microévaporateur a prouvé sa capacité à former des états denses à partir de toutes sortes d'espèces chimiques.

Néanmoins le modèle de la microévaporation présenté dans ces travaux, ne permet pas de décrire toutes les situations. En effet, il a été développé dans le cadre de régimes dilués de solutions idéales où la viscosité, la densité, la pression de vapeur saturante ou encore le coefficient de diffusion n'évolueraient pas avec la concentration.

Schindler *et al.* [48] ont développé une théorie générale de la concentration dans le microévaporateur, dans le cas de solutions non idéales. Ils montrent que la microévaporation est régie par deux équations. La première :

$$\partial_x v(x) = -v_w q(\phi) \quad (1.35)$$

correspond à la variation de la vitesse  $v(x)$  dans le microévaporateur lorsque la quantité d'eau  $q$  pervaporant à travers la membrane évolue avec la concentration  $\phi$  du soluté. Ici  $v_w$  est la masse spécifique de l'eau. La seconde équation de la microévaporation prend en compte la variation du coefficient de diffusion  $D$  avec la concentration du soluté :

$$\partial_t \phi = -\partial_x [\phi v(x) - D(\phi) \partial_x \phi] \quad (1.36)$$

Schindler *et al.* montrent alors qu'il faut mesurer le profil de vitesse  $v(x)$  et le champ de concentration  $\phi(x)$  pour accéder à la fois à  $q(\phi)$  et  $D(\phi)$ .

Le but du travail à réaliser au cours de cette thèse est de comprendre les mécanismes cinétiques de concentration d'espèces chimiques, de nucléation et de croissance d'états denses, organisés ou non. Or, les systèmes physico-chimiques étudiés dans les articles cités précédemment présentent des caractéristiques complexes, faisant varier un grand nombre de paramètres physiques, notamment la pervaporation de l'eau à travers la membrane dans le cas de sels ou de polymères. Il faut donc aussi mesurer le profil de vitesse pour étudier la cinétique de concentration. Pour simplifier la compréhension des processus de concentration, nous avons choisi de travailler avec des solutions de billes colloïdales pour lesquelles nous pouvons supposer une vitesse d'évaporation à travers la membrane constante pendant la concentration et lors de la formation d'états denses. Le champ de vitesse est alors trivial car  $q(\phi)$  est constante.

Pour s'assurer que cette condition est vraie dans le cas des colloïdes, nous pouvons estimer les conditions où l'eau ne pervaporerait plus à travers la membrane à partir de l'étude des potentiels chimiques. La figure 1.17 représente une membrane séparant de l'eau pure liquide à la pression  $p_l$  et dont le potentiel chimique vaut  $\mu_l(T, p_l)$ , de sa phase gazeuse à la pression partielle  $xp$  et dont le potentiel chimique s'écrit  $\mu_g(T, p)$ . Le potentiel chimique

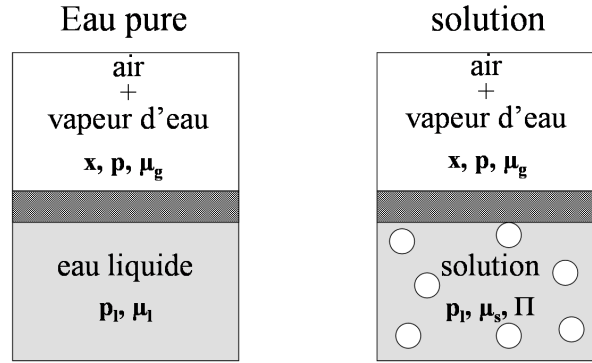


FIGURE 1.17 – Membrane séparant une phase liquide d'une phase gazeuse. À gauche : cas de l'eau pure. À droite : cas d'une solution colloïdale.

de la vapeur d'eau dans un gaz s'écrit alors

$$\mu_g(T, p) = \mu_l(T, p) + kT \ln \left( \frac{xp}{p_{sat}(T)} \right) \quad (1.37)$$

où  $p_{sat}(T)$  est la pression de vapeur saturante. Dans le cas de l'eau pure, on a la relation :

$$\left( \frac{\partial \mu_l}{\partial p} \right)_T = v_m \quad (1.38)$$

où  $v_m$  est le volume moléculaire de l'eau. Ce qui permet d'écrire :

$$\mu_g(T, p) = v_m p + f(T) + kT \ln \left( \frac{xp}{p_{sat}(T)} \right) \quad (1.39)$$

Ainsi la différence des potentiels chimiques régissant la pervaporation de l'eau à travers la membrane s'écrit :

$$\Delta\mu = \mu_g(T, p) - \mu_l(T, p_l) = v_m(p - p_l) + kT \ln \left( \frac{xp}{p_{sat}(T)} \right) \quad (1.40)$$

La pervaporation cesse lorsque  $\Delta\mu = 0$  soit, quand  $v_m(p - p_l) = kT \ln(xp/p_{sat}(T))$  et quand la fraction molaire de vapeur d'eau dans le gaz vaut :

$$x = \frac{p_{sat}}{p} \exp \left( -\frac{v_m(p - p_l)}{kT} \right). \quad (1.41)$$

Pour de l'eau pure, le terme  $\exp(v_m(p - p_l)/kT)$  est toujours petit donc nous pouvons écrire :

$$x \approx \frac{p_{sat}}{p} \quad (1.42)$$

Maintenant dans le cas d'une solution de colloïdes, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_s(T, p_l) = \mu_l(T, p_l) + \Psi(\phi) = v_m p_l + f(T) - v_m \Psi(\phi), \quad (1.43)$$

où  $\Psi(\phi)$  est la pression osmotique de la solution colloïdale. Le potentiel chimique du gaz  $\mu_g(T, p)$  reste le même que dans le cas de l'eau pure, alors la différence de potentiel chimique entre le gaz et la solution s'écrit :

$$\Delta\mu_2 = \mu_g(T, p) - \mu_s(T, p_l) = v_m(p - p_l + \Psi(\phi)) + kT \ln\left(\frac{xp}{p_{sat}}\right). \quad (1.44)$$

La pervaporation de l'eau s'arrête lorsque  $\Delta\mu_2 = 0$ , c'est-à-dire lorsque :

$$-\Psi(\phi)v_m = v_m(p - p_l) + kT \ln\left(\frac{xp}{p_{sat}}\right). \quad (1.45)$$

C'est-à-dire pour :

$$x = \frac{p_{sat}}{p} \exp\left(-\frac{v_m(p - p_l)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{v_m\Psi(\phi)}{kT}\right). \quad (1.46)$$

Or, la pression osmotique d'une solution colloïdale est définie comme :

$$\Psi(\phi) = Z(\phi)nkT, \quad (1.47)$$

où  $Z(\phi)$  est la compressibilité osmotique de la solution et  $n$  est le nombre de particules  $N$  par unité de volume  $V$  ou encore  $n = \phi/V_c$  où  $V_c$  est le volume d'un colloïde. Donc  $\Psi$  dépend de la taille des colloïdes tel que :

$$\Psi(\phi)V_c = Z(\phi)\phi kT. \quad (1.48)$$

On obtient alors :

$$\Psi(\phi)v_m = \frac{v_m}{V_c} Z(\phi)\phi kT. \quad (1.49)$$

Or, avec un volume moléculaire de l'eau de  $v_m = 3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$  et un volume de colloïdes (diamètre de 500 nm),  $V_c = 5.2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3$ , le rapport des volumes  $v_m/V_c$  est le l'ordre de  $5 \cdot 10^{-11}$ . Il faudrait alors un grande divergence de  $Z(\phi)$  pour que  $x$  soit différent de  $p_{sat}/p$ . Une solution de colloïdes de 500 nm permet donc d'être concentrée dans un microévaporateur sans modifier le potentiel chimique de l'eau dans le canal. L'évaporation, et par conséquent l'écoulement, ne sont alors pas modifiés par la concentration du soluté. En travaillant avec une solution dispersée de colloïdes sphériques monodisperses dans l'eau, nous nous affranchissons donc des modifications de l'écoulement. Le processus de concentration n'est régi que par l'équation 1.36.

Par ailleurs, les solutions de colloïdes sont très étudiées et leurs propriétés bien connues dans la littérature. En effet, la variation de leur grandeurs telles que la viscosité [49, 50] ou bien la densité [51, 52] en fonction de la concentration de la solution sont très bien

décrites dans un grand nombre de travaux. Nous choisissons donc d'utiliser une solution de billes monodisperses de 500 nm de diamètre pour étudier les processus de concentration, de nucléation et de croissance d'états denses par microévaporation.

Dans notre cas, la solution de billes est une solution aqueuse de latex de polystyrène de chez Molecular Probes, dont la surface est modifiée chimiquement par des groupements sulfate pour stabiliser la suspension. Nous verrons tout au long de ce manuscrit que la concentration de particules aboutit souvent à la formation d'états denses de colloïdes que nous appellerons parfois milieux poreux, cristaux colloïdaux ou amorphes en fonction de leurs organisations.

Dans l'annexe A (p.139), nous avons détaillé une étude préliminaire de la concentration d'une solution aqueuse de glycérol. Ce cas est plus complexe qu'une solution colloïdale car le potentiel chimique de l'eau, et donc la pervaporation, sont modifiés par la concentration de glycérol. Par un suivi spatio-temporel de la concentration de la solution, grâce à une technique de spectroscopie Raman, nous avons établi que l'écoulement dans le microévaporateur était modifié lors de la concentration du glycérol.



# Chapitre 2

## Les outils de microévaporation

### Résumé

Ce chapitre représente les bases techniques de ce travail de thèse. Dans une première partie, les différents outils de microévaporation sont présentés dans le détail. Pour s'adapter aux contraintes expérimentales, il a été nécessaire de faire évoluer le dispositif de microévaporation, ainsi le travail de thèse a été réalisé sur la base de trois outils différents de microévaporation appelés : « la puce sur membrane », « la puce sur verre » et « la puce à double membrane », et ce afin de pouvoir cerner les spécificités propres à chaque dispositif. La fabrication est largement détaillée dans ce chapitre, et la conception d'une puce de microévaporation comportant un grand nombre d'étapes, chaque phase de la fabrication est présentée de la fabrication du moule des canaux microfluidiques à la mise en forme du dispositif. Nous verrons dans les prochains chapitres que chaque outil de microévaporation, par ces caractéristiques, sera rattaché à une technique d'analyse.

Dans la seconde partie, nous présentons les différentes méthodes de calibration d'un dispositif de microévaporation. La calibration est une étape importante dans l'utilisation d'un microévaporateur. En effet, pour obtenir des données quantitatives de concentration et croissance d'états denses de particules colloïdales, il est nécessaire de pouvoir déterminer les grandeurs caractéristiques d'un microévaporateur comme le débit d'évaporation  $V_e$  ou bien le temps d'évaporation  $T_e$ . Un effort a été porté à cette partie afin de pouvoir s'assurer de la fiabilité des mesures. Ainsi, deux premières méthodes de calibration que l'on pourrait qualifier de *macroscopiques* ont été utilisées. Elles ont l'intérêt d'estimer le temps d'évaporation par des techniques de calibration simples à mettre en place. Puis une autre méthode *locale* a été utilisée afin de valider ces techniques macroscopiques de mesure du temps d'évaporation.

## 2.1 La technologie des puces

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le microévaporateur est formé par un canal microfluidique fermé par une membrane en PDMS. Pour les besoins des diverses études, faisant appel à différentes techniques, il a fallu faire évoluer les dispositifs microfluidiques afin de s'adapter aux contraintes expérimentales, permettant la réalisation de trois différentes puces : « la puce sur membrane », « la puce sur verre » et enfin, « la puce à double membrane ».

La figure 2.1 illustre les différences de conception de chacune. Avec « la puce sur membrane » (figure 2.1.a), les canaux microfluidiques, d'épaisseur  $h$  et de largeur  $w$  (typiquement,  $h = 15 - 50 \mu\text{m}$  et  $w = 50 - 100 \mu\text{m}$ ) moulés dans un bloc de quelques millimètres de PDMS sont fermés par une membrane d'épaisseur  $e$  aussi en PDMS (l'ordre de grandeur de  $e$  est de  $20 \mu\text{m}$ ). C'est ensuite le positionnement du substrat, souvent une lame de verre, qui définit la longueur d'évaporation  $L_0$  du microcanal. En effet, la lame de verre arrête la perméation de l'eau à travers la membrane. Selon les puces,  $L_0$  varie de  $200 \mu\text{m}$  à  $5 \text{mm}$ .

« La puce sur verre » est un peu plus élaborée en terme de fabrication (figure 2.1.b). Les canaux microfluidiques sont moulés dans une très fine couche de PDMS et fermés par la lame de verre. La sur-épaisseur de la fine couche de PDMS forme ainsi la membrane, au-dessus des canaux microfluidiques. Sur cette membrane, un second canal, millimétrique cette fois, est posé au-dessus des microcanaux. Ce canal large est nécessaire pour la circulation d'un flux d'air au-dessus de la membrane, qui permet de contrôler le taux d'évaporation.

Enfin la dernière puce, dite « puce à double membrane » est un dispositif pour lequel le canal microfluidique est incorporé dans un film d'une centaine de microns d'épaisseur, fermé par une fine membrane en PDMS. Un tampon en PDMS, d'environ  $5 \text{mm}$  d'épaisseur, est utilisé pour supporter la puce et la rendre ainsi facilement manipulable.

Pour chacun des outils microfluidiques présentés dans ce travail, que la conception soit recherchée ou bien très simple, le protocole de base de fabrication d'un dispositif microfluidique est commun à toutes les puces : le moulage d'empreintes en 3D en PDMS appelé lithographie douce. Cette technique, développée par Whitesides *et al.* [53, 54], est schématisée sur la figure 2.2. Elle consiste à mouler l'empreinte d'un moule 3D (cf. figure 2.2.(b)) par un élastomère réticulable : le PDMS. Cette empreinte forme des canaux microfluidiques dans le bloc de PDMS. Ensuite, cet élément est démoulé puis percé (cf. figure 2.2.(c)) pour être collé sur un substrat : verre, silicium ou couche de PDMS afin de fermer les canaux microfluidiques (cf. figure 2.2.(d)). C'est la première étape de fabrication d'un microévaporateur.

### 2.1.1 La fabrication du moule

Nous détaillons maintenant les étapes de conception des différentes puces. Elles consistent premièrement à fabriquer un moule qui permet d'obtenir l'empreinte en 3D des canaux microfluidiques puis à mouler la puce dans la matrice polymérique en PDMS. La plupart des manipulations se font dans une salle propre pour éviter tout dépôt de poussières pendant



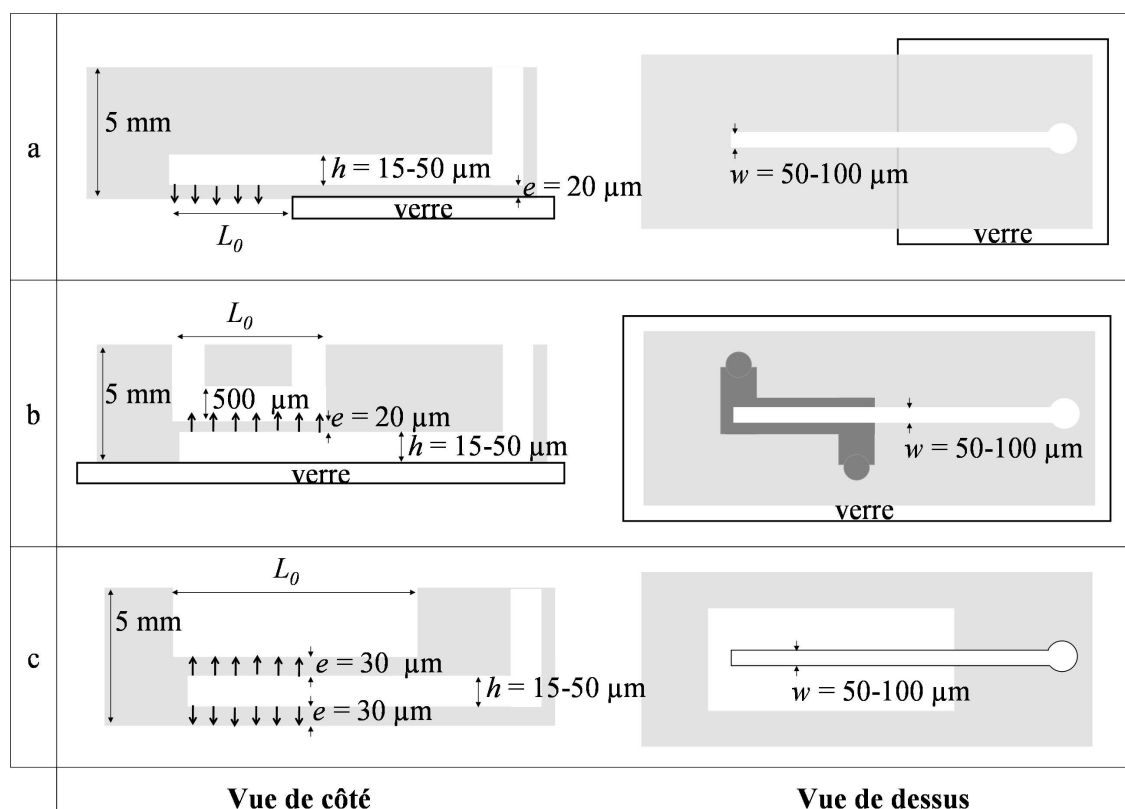


FIGURE 2.1 – Schéma des trois dispositifs microfluidiques utilisés. À gauche : vue de côté, à droite : vue du dessus. (a) : « Puce sur membrane ». Le canal microfluidique est moulé dans un bloc de PDMS de 5 mm d'épaisseur et fermé par une membrane en PDMS. Le dispositif est posé sur une lame de verre et le positionnement définit la longueur d'évaporation  $L_0$  sur laquelle l'eau permée à travers la membrane. (b) : « Puce sur verre ». Le canal est moulé dans une fine couche de PDMS et fermé par une lame de verre. Un canal millimétrique, moulé dans un bloc de PDMS de quelques millimètres, est posé sur le canal microfluidique pour permettre un flux d'air sec et la sur-épaisseur de PDMS constitue donc la membrane. (c) : « Puce à double membrane ». Le canal est moulé dans une fine couche de PDMS et fermé par une membrane. Un bloc de PDMS de quelques millimètres d'épaisseur est percé et posé sur le film de PDMS contenant le canal.

le processus de fabrication.

La fabrication d'un moule se décline en un grand nombre d'étapes. La première étape est une phase préparatoire de conception d'un masque. Ce dernier représente l'empreinte en 2D des canaux microfluidiques finaux et doit être dessiné à l'aide d'un éditeur vectoriel (CleWin). Ce masque a pour but de filtrer les rayonnements ultra-violets (U.V.) de sorte à insoler une résine photosensible selon une géométrie bien déterminée. C'est donc à ce moment que le dessin des canaux microfluidiques est défini. En effet, c'est lors de la



FIGURE 2.2 – Conception de base d’une puce microfluidique en PDMS. (a) : utilisation d’un moule contenant l’empreinte 3D des futurs canaux. (b) : moulage du PDMS. (c) : démoulage et perçage du PDMS. (d) : collage sur un substrat en verre, PDMS ou silicium pour fermer les canaux.

conception de ce masque que la géométrie des canaux va être fixée. Comme le montre la figure 2.3, la géométrie du futur dispositif est définie par la longueur, la largeur, le nombre et la forme des canaux au cours de cette phase de conception graphique. De gauche à droite sur le schéma 2.3 sont dessinés : un canal fin, un canal plus large, un dispositif multicanal connecté à un même réservoir et un dispositif à la géométrie plus complexe.

Ensuite, le masque est imprimé sur un film transparent. La qualité d’impression de ce masque est de 20000 dpi, ce qui permet d’obtenir des canaux microfluidiques avec une résolution de  $5\ \mu\text{m}$ .

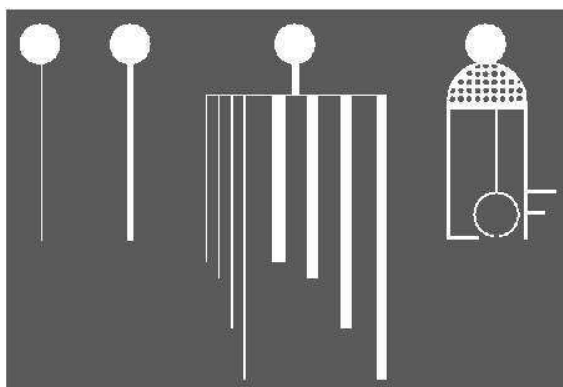


FIGURE 2.3 – Exemples de masque pour la conception d’un moule. Masque pour un moule en résine négative. Les zones insolées par les rayonnements U.V. restent au moment du développement.

Une fois ce masque imprimé, le moule avec l’empreinte en trois dimensions des futurs canaux microfluidiques peut alors être fabriqué. Cette partie de la préparation du moule permet de contrôler le dernier paramètre entrant en compte dans la géométrie du dispositif : l’épaisseur du ou des canaux microfluidiques. Au cours de ce travail de thèse, deux méthodes ont été utilisées pour fabriquer les moules. Une méthode dite de « lithographie par voie humide », plutôt utilisée pour fabriquer des canaux fins et très résolus, puis une seconde méthode appelée « lithographie par dépôt de film sec », utilisée pour fabriquer des canaux épais et moins résolus.

### 2.1.1.1 Lithographie par voie humide

Le moule est fabriqué à partir d’une résine photosensible déposée sur une plaquette de silicium ou *wafer* [53]. Cette résine est dite négative, c’est-à-dire que la résine insolée par des U.V. réticule et reste sur le wafer pour former l’empreinte des canaux microfluidiques.

Avant de commencer le dépôt de résine, la plaquette de silicium est passée dans un nettoyeur à plasma [55] pendant deux minutes, à une pression comprise entre 500 et 1000 mTorr et à température ambiante. Cette étape sert à nettoyer la surface du silicium [56] pour y faciliter l’accroche de la résine.

Puis à l’aide d’une tournette, une couche de résine négative SU-8, d’épaisseur homogène et contrôlée, est déposée sur la plaquette. Le choix de la viscosité de la résine, de la vitesse ainsi que du temps de rotation fixent l’épaisseur de la couche (typiquement de 15 à 50  $\mu\text{m}$ ).

Une fois la résine déposée, la plaquette est placée sur une plaque chauffante pour évaporer une partie des solvants et densifier la résine. Ce recuit se fait suivant 2 paliers de température à 65 et 95 °C dont les durées sont fixées en fonction de l’épaisseur de résine souhaitée. Les 2 paliers de température permettent d’éviter le stress thermique de la résine.

Ensuite la résine est insolée par des U.V., à travers le masque imprimé auparavant, pour réticuler la résine selon les géométries choisies. La durée d’exposition aux U.V. dépend, elle aussi, de l’épaisseur de résine déposée. Un deuxième recuit est nécessaire pour activer la réticulation de la résine insolée. Ensuite une étape de développement permet de retirer le surplus de résine SU-8 qui n’a pas été insolé, à l’aide d’un solvant. Ainsi un moule positif des empreintes des canaux souhaités est obtenu, ce moule ayant une épaisseur, une longueur, une largeur et une géométrie contrôlée comme sur les photos de la figure 2.4.

Une dernière manipulation du moule consiste à silaniser la surface, ce traitement ayant pour but de greffer des groupements silane sur la surface afin de faciliter le décrochage du PDMS au moment de démouler le microsystème.

### 2.1.1.2 Lithographie par dépôt de film sec

Une deuxième technique de dépôt a été mise en place au laboratoire pour fabriquer des moules plus rapidement : la lithographie par dépôt de film sec dit *film bleu*. Pour cette technique, un film photosensible positif, appelé aussi film sec, est déposé sur un substrat [57]. Ce film, d’épaisseur définie et bien contrôlée de 30  $\mu\text{m}$ , est recouvert par une couche protectrice de polyester d’un côté et une couche de polyéthylène de l’autre. Le film

de polyéthylène est décollé pour pouvoir déposer le film bleu sur une lame de verre à l'aide d'une lamineuse, la température des rouleaux de laminage étant à 70 °C. Au cours de cette étape, il faut être vigilant quant au dépôt du film de manière à n'avoir aucune bulle d'air coincée entre le film et la lame de verre. Pour obtenir l'épaisseur souhaitée, il est possible d'accumuler les couches de film bleu en otant le film protecteur de polyester de la couche de film déjà déposée. Lorsque l'épaisseur désirée est atteinte, et avant de retirer le film de protection en polyester de la dernière couche de film, un dernier recuit du polymère est fait à 110 °C sous pression, entre les cylindres de la lamineuse.

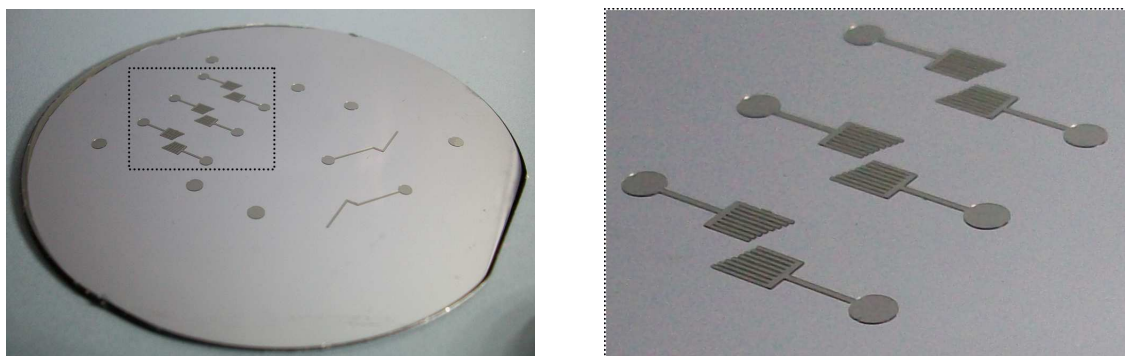


FIGURE 2.4 – Photo de moule fait à partir de résine photosensible négative SU-8 sur un *wafers* en silicium; à droite : zoom sur les motifs en résine SU-8.

Lorsque le dépôt des couches de film bleu est fini, le substrat est prêt à être insolé par des U.V. afin de rendre le film insensible à l'étape de développement. Après l'insolation, la lame de verre est immergée dans une solution de carbonate de sodium, concentrée à 1% en masse, pour développer le film et obtenir l'empreinte des canaux en trois dimensions.

### 2.1.1.3 Choix de la technique de fabrication d'un moule

Ces deux techniques présentées permettent d'obtenir des résultats similaires quant aux paramètres géométriques des moules avec, malgré tout, une meilleure résolution pour la lithographie humide. Cependant, cette technique peut prendre jusqu'à la journée pour fabriquer un moule dont les empreintes font 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur alors que la technique de lithographie sèche peut ne prendre qu'une demi-heure. En effet, la technique par lithographie sèche est beaucoup plus rapide à mettre en place puisqu'il ne s'agit que de déposer des couches de film bleu avant de les insoler et de passer à l'étape de développement qui peut durer de quelques dizaines de secondes à quelques minutes en fonction de l'épaisseur du moule.

Par conséquent, dès que l'épaisseur du moule est supérieure à 150  $\mu\text{m}$  et qu'il ne requiert pas une grande précision dans la géométrie, la technique de mise en forme du moule est la lithographie sèche.

Lorsque le moule est prêt, il est tout de suite utilisable pour mouler des canaux en PDMS. Il est alors possible de passer à la fabrication de la puce.

## 2.1.2 La fabrication du dispositif

Cette partie de la fabrication comporte aussi un grand nombre d'étapes détaillées point par point dans ces paragraphes, pour chacune de trois puces microfluidiques. Tout d'abord, rappelons qu'un dispositif de microévaporation est constitué d'un réseau de canaux microfluidiques fermés par une membrane. Bien souvent, les canaux sont moulés dans une couche de PDMS de quelques millimètres d'épaisseur. Par la suite, nous distinguerons cet élément comme le bloc de PDMS et l'autre élément comme la membrane.

Le matériau qui permet de mettre en forme les puces microfluidiques est obtenu à partir du mélange d'une huile silicone (Dow Corning Sylgard 184) et de son agent réticulant. Comme un dispositif de microévaporation est composé de deux éléments en PDMS (le bloc et la membrane) collés l'un à l'autre, une technique de collage par diffusion de réticulant entre les deux parties est utilisée [42]. Ainsi, deux mélanges polymère/réticulant sont formulés avec des ratios massiques différents pour le bloc et la membrane pour établir un gradient de réticulant entre les deux éléments et leur assurer une bonne adhésion, cette dernière étant faite par diffusion du réticulant à l'interface des deux éléments en PDMS.

Les ratios des mélanges utilisés pour mettre en forme ces deux éléments sont de 7 g d'huile silicone pour 1 g de réticulant (7/1) pour le bloc de PDMS et de 12 g de PDMS pour 1 g de réticulant (12/1) pour la membrane.

Pour homogénéiser ces préparations, on mélange à la main ces solutions que l'on dégaze par la suite pour retirer les bulles d'air incorporées.

### 2.1.2.1 La puce sur membrane

« La puce sur membrane » est le dispositif comportant le moins d'étapes dans la fabrication. Sur le schéma de la figure 2.5, les spécificités des différentes étapes de fabrication propres à ce dispositif de microévaporation et leur enchaînement sont détaillés.

Pour cette puce de microévaporation, les canaux microfluidiques sont moulés dans le bloc en PDMS. On coule donc le mélange 7/1 sur le moule fabriqué par photolithographie, de manière à obtenir un bloc de PDMS de quelques millimètres d'épaisseur. La membrane, elle, est mise en forme sur un *wafer* en silicium simple, préalablement silanisé pour faciliter le décrochage du PDMS une fois cuit. Pour mettre en forme cette membrane, quelques millilitres du mélange à 12/1 sont déposés sur le *wafer* puis, à l'aide d'une tournette, la solution est étalée par centrifugation. La vitesse et la durée de rotation du *wafer* fixent l'épaisseur de cette couche de PDMS. En effet, l'épaisseur de la membrane varie de 15 à 50  $\mu\text{m}$  pour des vitesses de rotation valant, respectivement, de 5000 à 2000 rpm pendant 30 secondes. La fabrication de ces deux éléments est schématisée sur la figure 2.5.(a) et (b).

Ensuite, on procède à la cuisson du PDMS pour ces deux éléments (cf. figure 2.5.(b)). Cette étape s'effectue dans une étuve à 65 °C afin d'accélérer la réticulation du PDMS. Le temps de réticulation dépend de la quantité de PDMS et du ratio en PDMS/réticulant du mélange. Pour le bloc à 7/1, il faut environ 25 minutes de cuisson et 4 minutes pour une membrane. Ces temps de cuisson ont été optimisés afin que le PDMS soit juste « cuit » pour

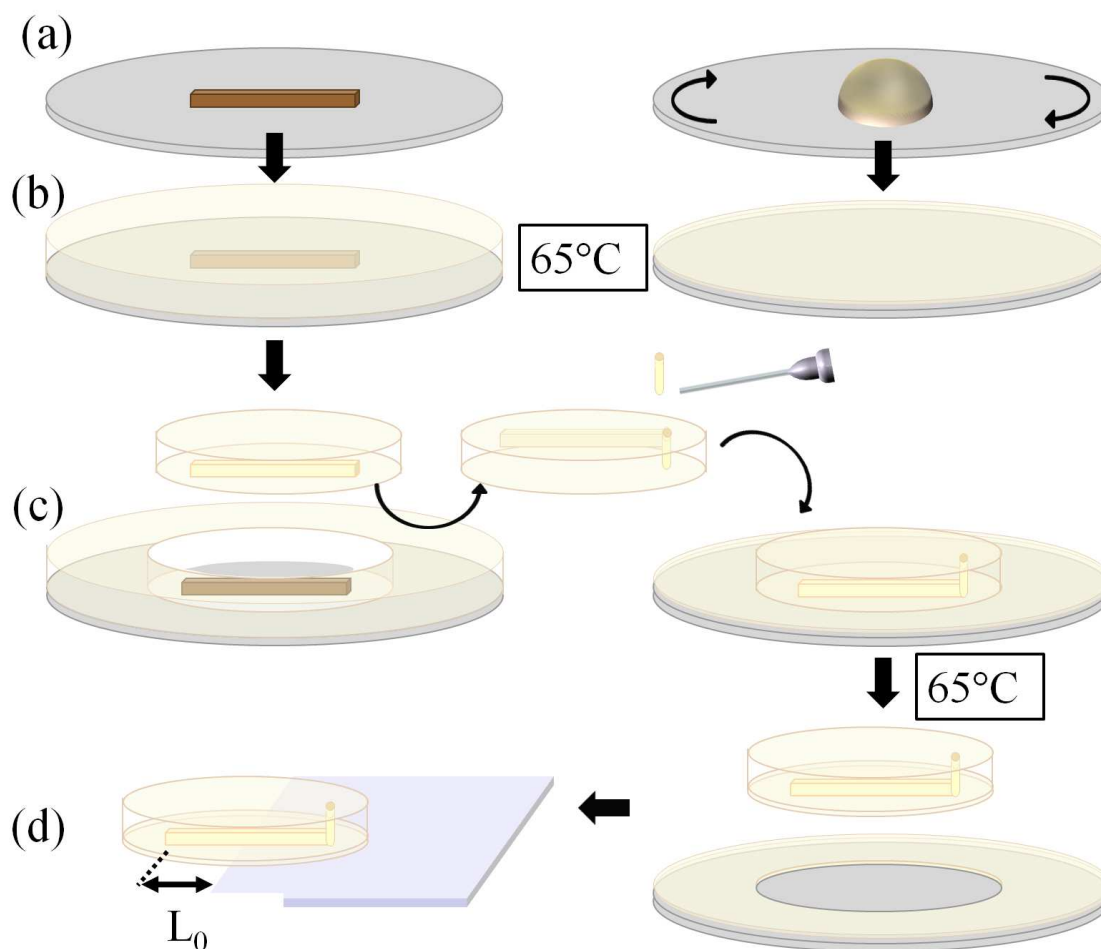


FIGURE 2.5 – Schéma de fabrication du dispositif appelé « puce sur membrane ». (a) : à gauche, moule pour mettre en forme les canaux microfluidiques. À droite : goutte de PDMS déposée sur *wafer* en silicium pour mettre en forme la membrane par centrifugation. (b) : à gauche, moulage des canaux dans un bloc de PDMS de 5 mm d'épaisseur et réticulation des deux éléments en PDMS à 65 °C. (c) : découpage, perçage et collage du bloc de PDMS sur la membrane. (d) : découpage de la membrane puis dépôt de la puce sur un support en verre. Le positionnement de la lame de verre définit la longueur d'évaporation.

pouvoir le manipuler. La réticulation est alors assez peu avancée pour faciliter la diffusion du réticulant entre les couches de PDMS.

Lorsque les deux éléments ont atteint ce niveau de cuisson, et comme schématisé sur la figure 2.5.(c), on découpe le bloc en PDMS à l'aide d'un scalpel pour le démouler puis on y perce les trous, nécessaires pour l'injection des solutions dans les canaux microfluidiques, à l'aide d'un poinçon. En fonction de l'utilisation du dispositif de microévaporation, le

poinçon utilisé pour percer le PDMS n'est pas le même. En effet, on réalise des trous différents selon le réservoir désiré (voir page 53).

Lorsque les découpage et perçage du bloc sont faits, ce bloc est déposé sur la membrane en PDMS réticulée. Lors de cette étape, il faut être vigilant et ne laisser aucune bulle d'air piégée entre les deux éléments. Pour optimiser l'adhésion, il est possible d'activer les surfaces de la membrane et du bloc avec le nettoyeur à plasma pour créer des radicaux et rendre ainsi le collage irréversible.

Néanmoins, quel que soit le collage choisi, il est nécessaire de remettre le bloc déposé sur la membrane à l'étuve à 65 °C pendant environ une heure. Après cette deuxième cuisson, la membrane est découpée en suivant la forme du bloc de PDMS (cf. figure 2.5.(d)). La membrane, collée sur le bloc, est alors décollée du *wafer* en tirant délicatement sur le bloc.

Ainsi, les canaux microfluidiques moulés dans un tampon de quelques millimètres d'épaisseur sont fermés par la membrane en PDMS. Pour finaliser le dispositif, la puce est posée sur une lame de verre de manière à bloquer la perméation de l'eau à travers la membrane au niveau du réservoir. Sur le schéma 2.1.(a), nous voyons que la longueur d'évaporation  $L_0$  du microévaporateur est définie par le positionnement de la lame de verre.

### 2.1.2.2 La puce sur verre

« La puce sur verre » est un dispositif plus élaboré qui implique une technicité plus importante en microfabrication, comme le montre la figure 2.1.(b). Cette puce a été développée pour pouvoir travailler avec des objectifs optiques ayant une courte distance de travail. Ainsi ce dispositif permet d'avoir le réseau de canaux microfluidiques posé directement sur une lamelle de verre et de n'avoir à traverser que 170  $\mu\text{m}$  de verre pour pouvoir observer l'intérieur du microcanal. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir la membrane d'évaporation sur le réseau microfluidique et d'avoir, par-dessus, un deuxième canal moulé dans le bloc pour y faire circuler un flux d'air et ainsi contrôler le taux d'eau perméant à travers la membrane.

Il est nécessaire d'avoir deux moules différents, comme le montre le schéma 2.6.(a). Un moule avec les canaux microfluidiques et un moule avec un canal millimétrique. Une fine couche de PDMS de ratio 12/1 est mise en forme, à l'aide de la tournette, sur le moule des canaux microfluidiques. L'épaisseur de la couche de PDMS doit être suffisante pour recouvrir les motifs en résine de quelques microns à quelques dizaines de microns. Ainsi, sur un moule dont l'épaisseur de l'empreinte des canaux est de, par exemple,  $h = 50 \mu\text{m}$ , la couche de PDMS doit faire 70  $\mu\text{m}$  pour recouvrir les motifs et former une fine épaisseur au-dessus des canaux microfluidique de  $e = 20 \mu\text{m}$ . Cette sur-épaisseur de PDMS sert alors de membrane d'évaporation. Puis, comme le montre la figure 2.6.(b), quelques millilitres de PDMS, au ratio 7/1 sont coulés sur le moule millimétrique pour mettre en forme le bloc de PDMS.

Après l'étape de cuisson, le bloc de PDMS est découpé et démoulé pour percer les trous afin de pouvoir enficher des tubes et imposer un flux d'air dans le canal millimétrique (figure c du schéma 2.6). Ensuite le bloc est déposé sur la membrane, de manière à ce que le canal millimétrique soit au-dessus de l'extrémité des canaux microfluidiques.



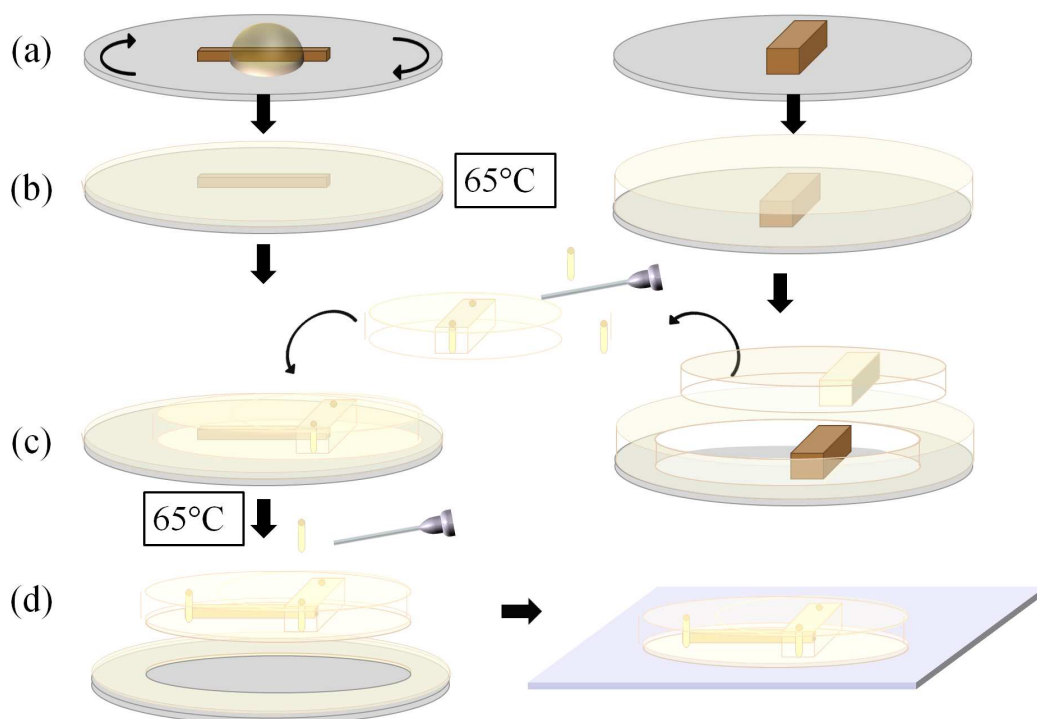


FIGURE 2.6 – Schéma de fabrication du dispositif appelé « puce sur verre ». (a) : à gauche, goutte de PDMS déposée sur le moule pour mettre en forme les canaux microfluidiques dans une fine couche de PDMS. À droite : moule pour le canal millifluidique. (b) : à gauche, moulage des canaux dans la fine couche de PDMS et du bloc de PDMS sur le moule millimétrique puis réticulation des deux éléments en PDMS à 65 °C. (c) : découpage, perçage et collage du bloc de PDMS sur la fine couche en PDMS. (d) : découpage de la membrane puis dépôt de la puce sur un support en verre pour fermer le canal microfluidique.

Lorsque l'ensemble est resté environ une heure à l'étuve à 65 °C, la membrane est décollée du *wafer* en la découpant et en tirant sur le bloc de PDMS. Les trous sont maintenant percés pour l'injection des liquides dans les canaux microfluidiques puis la puce est déposée sur une lamelle de verre, canaux microfluidiques contre la lamelle, comme le montre la figure 2.6.(d).

Ce procédé permet de réaliser le dispositif de la figure 2.1.(b). Le canal microfluidique est posé sur une lamelle de verre, sur lequel est posé un canal pour la circulation de l'air asséchant, par dessus une membrane en PDMS.

Cette puce permet donc d'utiliser des objectifs ayant une courte distance de travail, mais aussi de travailler avec des objectifs à immersion. En effet, le liquide d'adaptation d'indice n'est pas en contact avec la membrane d'évaporation mais avec la lamelle de verre, contrairement à la puce sur membrane schématisée sur la figure 2.1.(a). Ainsi, il est possible

d'utiliser tout type d'objectif avec ce dispositif sans changer le taux d'évaporation, comme pourrait le faire le liquide d'adaptation d'indice en contact avec la membrane d'évaporation en utilisant la puce sur membrane.

### 2.1.2.3 La puce à double membrane

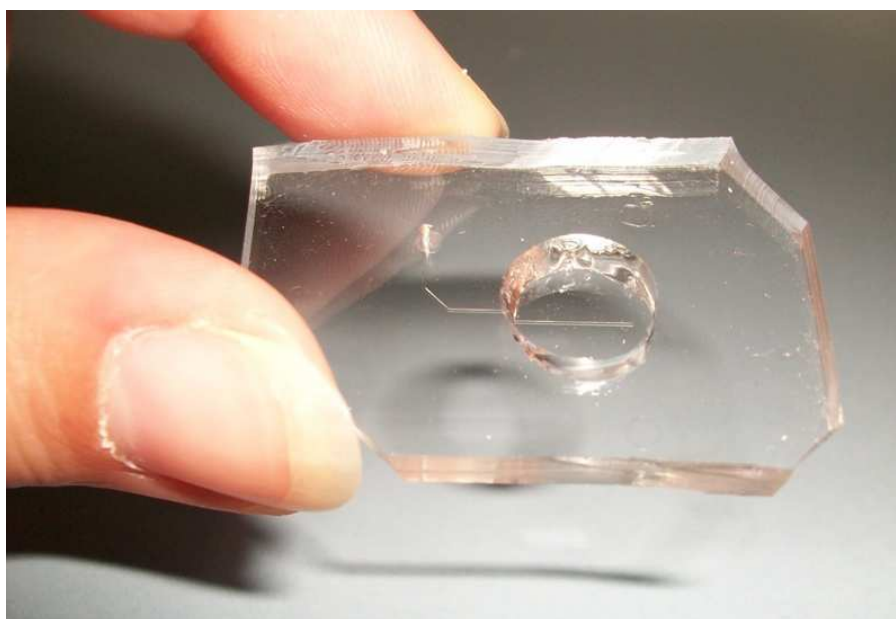


FIGURE 2.7 – Photo d'une « puce à double membrane ».

Ce troisième dispositif est le plus élaboré. En effet, le canal microfluidique est moulé dans une membrane de quelques dizaines de microns puis fermé par une deuxième membrane, elle-même de faible épaisseur. Comme on peut voir sur la photo 2.7, le corps de la puce n'est constitué que d'un film de moins de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de PDMS. Pour une aisance de manipulation et de remplissage, on utilise ici aussi un bloc de PDMS pour supporter la puce.

Comme l'indique le schéma récapitulatif 2.8.(a), il faut fabriquer deux membranes en PDMS. Une fine couche de PDMS est mise en forme sur un *wafer* simple ainsi que sur le moule des canaux microfluidiques de manière à recouvrir les empreintes des canaux, de même sorte que pour la « puce sur verre ». Ces deux fines épaisseurs de PDMS sont réalisées à partir du mélange de PDMS et réticulant d'un ratio de 12/1. Dans un même temps un bloc est façonné en coulant le PDMS de ratio à 7/1 sur une lame de verre.

Ensuite, la figure 2.8.(c) montre, qu'après les cuissons de ces trois éléments, le bloc de PDMS est démoulé et percé afin d'avoir un trou de 1  $\text{cm}^2$ , positionné de manière à être au-dessus du canal microfluidique lorsque le bloc est posé sur la membrane. Puis le bloc est déposé sur la membrane cuite sur le moule microfluidique.

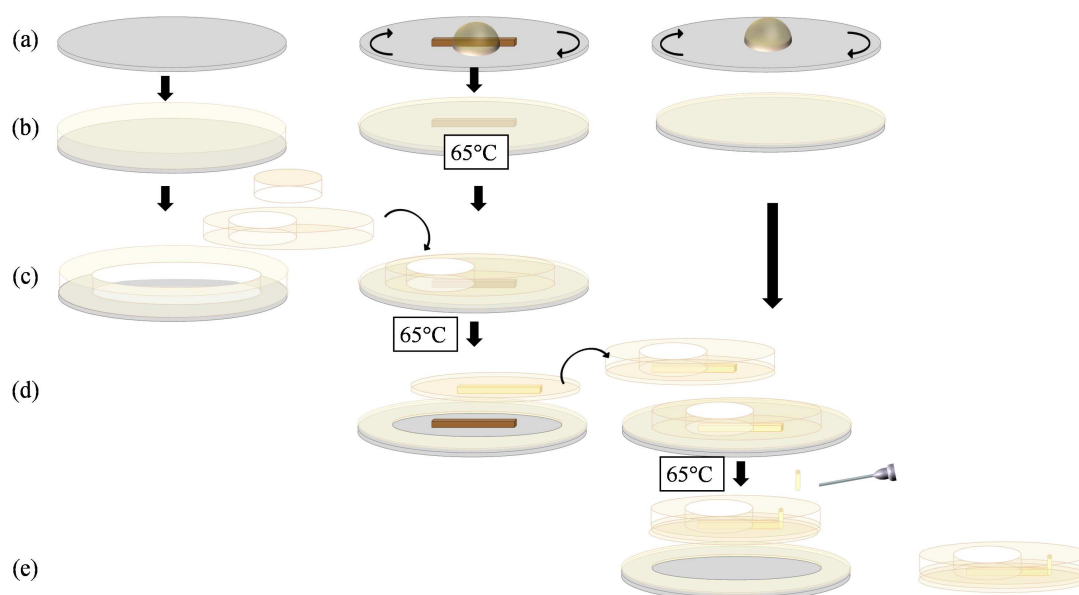


FIGURE 2.8 – Schéma de fabrication du dispositif appelé « puce à double membrane ». (a) : À gauche, *wafer* en silicium. Au milieu, goutte de PDMS sur le moule microfluidique. À droite : goutte de PDMS sur un *wafer* simple. (b) : À gauche, moulage du bloc de PDMS de 5 mm d'épaisseur. Au centre, mise en forme d'une fine couche de PDMS sur le moule microfluidique. À droite, mise en forme d'une membrane puis réticulation des trois éléments en PDMS à 65 °C. (c) : Découpage et perçage du trou puis collage du bloc sur la fine couche de PDMS de sorte que le trou se trouve au-dessus de l'extrémité du canal microfluidique puis cuisson à 65 °C. (d) : découpage et démoulage de la fine couche de PDMS puis dépôt sur la membrane. (e) : Découpage de la membrane et perçage du réservoir pour l'injection de la solution dans le microcanal.

Lorsque ce système est à l'étuve depuis environ une heure, le schéma 2.8.(d) montre que la membrane est décollée du moule en tirant sur le bloc de PDMS. Les trous sont percés dans le bloc pour l'injection du liquide dans les canaux puis, avec le nettoyeur à plasma, la surface de la membrane collée sur le bloc, ainsi que celle de la membrane déposée sur le *wafer* simple, sont activées avant de déposer le bloc sur la seconde membrane, de manière à fermer le canal microfluidique.

Une troisième étape de chauffe à 65 °C est alors nécessaire pour faire adhérer les deux membranes ensemble, puis la deuxième membrane est démoulée après avoir été découpée (figure 2.8.(e)). Ainsi, cette fabrication de puce permet de réaliser des expériences de suivi de concentration de soluté sous un faisceau de rayons X, comme nous le verrons dans le chapitre 4 (p.117). En effet, avec un canal moulé entre deux fines couches de PDMS, le faisceau ne traverse que quelques dizaines de microns d'élastomère. Il est alors possible de

faire des mesures de diffusion des rayons X quantitatives, les colloïdes se concentrant dans le microévaporateur.

À travers ces trois descriptions, les différents outils et fabrications utilisés au cours de ce travail de thèse ont été détaillés. Une dernière précision quant aux différents réservoirs d'injection doit être faite. En effet, il existe deux types de réservoir :

- Le premier réservoir, appelé « réservoir à ciel ouvert », est réalisé en perçant un gros trou dans le bloc de PDMS. Une ouverture d'environ 4 mm sur les 5 mm d'épaisseur est ainsi obtenue sur le bloc. Ce réservoir, connecté aux canaux microfluidiques, peut contenir environ 250  $\mu\text{L}$ , soit 20000 fois le volume d'un canal microfluidique de 5 mm de long et 50  $\mu\text{m}$  de large et d'épaisseur. Ce réservoir a pour avantage de laisser la possibilité de changer la solution en cours d'expérience à l'aide d'une pipette. Néanmoins, il rend le remplissage des canaux difficile puisque, pour remplir les canaux, il faut imposer une pression dans le réservoir à l'aide d'un outil afin de pouvoir mettre en pression la chambre microfluidique sans fuite avec l'extérieur.
- Le second type de perçage est un trou fin sur lequel on vient connecter un tube en polyéthylène relié à une seringue. Ici, c'est le tube qui sert de réservoir. Sa contenance est de 500 nL par millimètre de tube, soit 35 fois le volume d'un canal microfluidique de 5 mm de long et 50  $\mu\text{m}$  de large et d'épaisseur. L'avantage de ce réservoir est de rendre le remplissage du canal plus facile. Ici, la surpression dans le réservoir se fait par la pression appliquée sur le piston de la seringue. Il permet aussi de pouvoir retourner la puce pour certaines expériences, sans risquer de vider le réservoir. Son désavantage va être de ne pas pouvoir changer de solution en cours d'expérience sans introduire de bulle d'air. Effectivement, en retirant le tube du bloc de PDMS pour le changer par un autre tube rempli avec une seconde solution, il existe de grands risques d'introduire une bulle qui ferait s'assécher tout le réseau de canaux et arrêterait l'expérience.

## 2.2 La calibration

La calibration d'une puce est une étape importante pour son utilisation. En effet, cette manipulation permet de déterminer les grandeurs caractéristiques d'un microévaporateur : le débit d'évaporation par unité de surface d'évaporation  $V_e$  (homogène à une vitesse) et ainsi, le temps d'évaporation  $T_e$ . Rappelons que dans un cas simple (linéaire et idéal, cf. § 1.3.2, p.23), le profil de vitesse est tel que schématisé sur la figure 2.9 où :

$$\begin{aligned} v(x) &= \frac{x}{T_e} \quad \text{où } T_e = \frac{h}{V_e} \quad \text{pour } x \leq L_0 \\ v(x) &= V_0 \quad \text{pour } x > L_0 \end{aligned}$$

Nous verrons dans le chapitre 3.1.1.3 (p.92) que la vitesse d'entrée  $V_0$  est indispensable pour caractériser la croissance des états denses et obtenir des données quantitatives sur

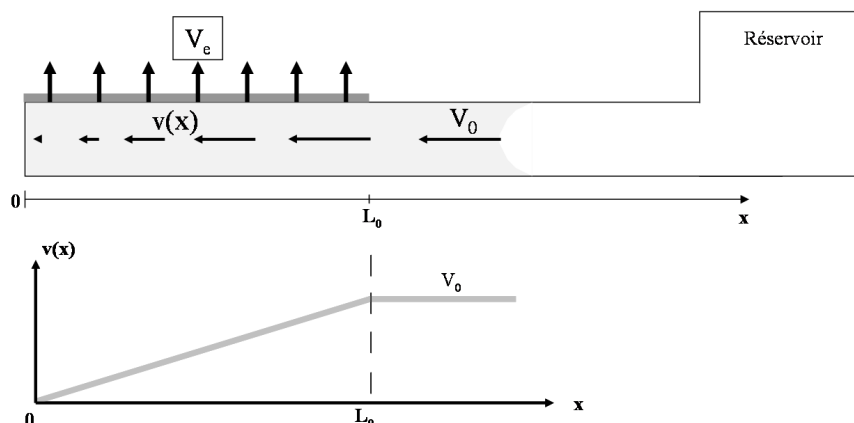


FIGURE 2.9 – Microévaporateur rempli d’eau en train de sécher. Le ménisque eau/air est dans la zone en amont de l’évaporation et se déplace à une vitesse constante  $V_0$ . Dans la zone d’évaporation de longueur  $L_0$ , la vitesse du ménisque diminue jusqu’à s’annuler à l’extrémité du microévaporateur.

les cinétiques de cristallisation et croissance. Il existe deux méthodes pour calibrer un microévaporateur et elles sont basées sur un même principe : déterminer la vitesse d’avancée d’un ménisque eau/air dans le réseau de canaux microfluidiques ou dans le réservoir.

## 2.2.1 La méthode du ménisque dans le canal microfluidique

Après avoir présenté les techniques de calibration, nous discuterons de la pertinence de ces méthodes ainsi que des motivations quant au choix d’utiliser une méthode plutôt qu’une autre.

### 2.2.1.1 Le principe expérimental

Le principe expérimental consiste, tout d’abord à dégazer le dispositif en PDMS sous une cloche à vide. Le but est de vider le PDMS de son air pour ensuite pouvoir remplir les canaux microfluidiques facilement. En effet, en remplissant la puce, de l’air se retrouve piégé entre l’eau poussée et l’extrémité du canal. Cet air piégé diffuse alors dans le PDMS vide et facilite le remplissage complet des canaux. Une fois les canaux remplis avec de l’eau, il faut assécher le réservoir en pompant l’eau avec un chiffon en papier. Le ménisque eau/air avance alors dans le canal et l’eau qui permée à travers la membrane permet de vider les canaux. Comme présenté sur la figure 2.9, la vitesse en amont de la zone d’évaporation, notée  $V_0$ , est constante dans le réservoir avant la zone d’évaporation et décroît ensuite jusqu’à s’annuler à l’extrémité du canal, dans le cas d’un microévaporateur idéal. Les mesures de vitesse du ménisque sont faites dans les canaux microfluidiques avant que le ménisque ne soit dans la zone d’évaporation. Lorsque la puce est remplie, le réservoir asséché et qu’un flux d’air

circule au-dessus de la membrane, les canaux avant la zone d'évaporation sont filmés pour pouvoir suivre la position  $X_m$  du ménisque au cours du temps. Ce film est réalisé par une caméra montée sur une loupe binoculaire. Enfin une analyse d'image automatisée est réalisée afin de déterminer la vitesse  $V_m$  du ménisque.

### 2.2.1.2 Le traitement d'image

L'analyse d'image se décompose en plusieurs tâches. Tout d'abord, il s'agit de déterminer le taux de conversion qui donne la taille d'un pixel. Pour ce faire, l'image d'une mire est prise au même grossissement que lors de l'acquisition vidéo. En déterminant le nombre de pixels de l'image qui sépare deux indicateurs, distants d'une valeur donnée sur la mire, la conversion pixel/distance peut être calculée. Le champ de la caméra permet d'observer des zones de 1 à 100 mm<sup>2</sup>.

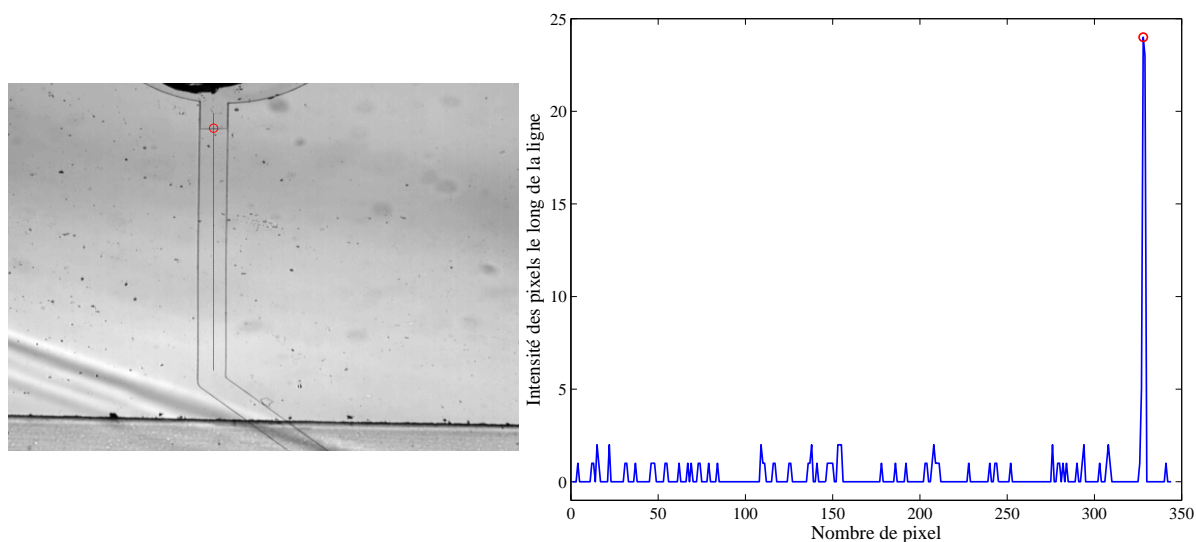


FIGURE 2.10 – À gauche : photo du canal microfluidique, hors évaporation, dans lequel on définit la ligne d'étude pour déterminer la position du ménisque au cours du temps. À droite : profil d'intensité de la ligne d'étude définie dans le canal microfluidique.

Ensuite, sur la première image du film, une « ligne d'étude » est définie (manuellement) dans chaque canal microfluidique. La figure 2.10 représente le canal microfluidique, vu du dessus, rempli d'eau avec une ligne verticale d'étude, en bleue sur cette photo. Sur le graphe 2.10, la ligne bleue représente le gradient d'intensité des pixels le long de la ligne d'étude, la position du maximum de l'intensité est déterminée pour chaque image, encerclée en rouge sur le graphe, et donne une estimation correcte de la position  $X_m$ .

La figure 2.11 représente la position du ménisque  $X_m$  déterminée par l'analyse d'image, au cours du temps. Cette représentation indique que l'évolution de la position du ménisque est linéaire dans le temps.  $V_0$  est donc simplement donnée par la pente de la droite et donne une vitesse constante en amont de la zone d'évaporation. L'ordre de grandeur de

la vitesse d'avancée du ménisque est de quelques  $\mu\text{m/s}$ . Dans le cas de l'évaporateur idéal (cf. figure 2.9), la vitesse  $V_0$  permet d'estimer  $V_e$  et  $T_e$  selon  $V_e = V_0 h/L_0$  et  $T_e = h/V_e$ , respectivement de l'ordre de  $10 \text{ nm/s}$  et  $100\text{-}1000 \text{ s}$ .

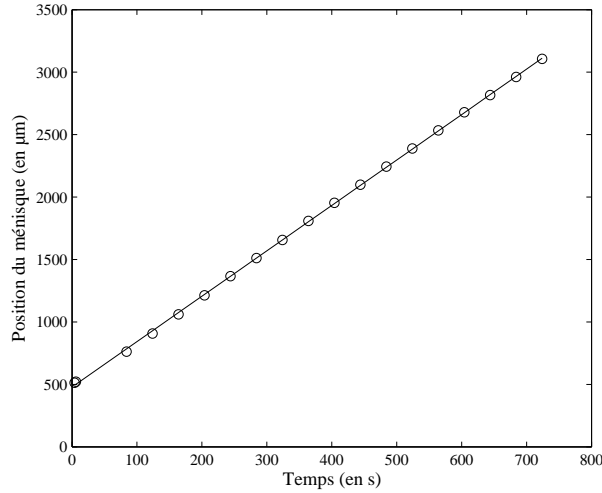


FIGURE 2.11 – Position du ménisque au cours du temps obtenue par détection automatique du front eau/air pendant une expérience de séchage d'un canal microfluidique.

Pour quantifier la répétabilité de cette méthode de calibration, une puce à la géométrie complexe est utilisée. Un microsystème, dont le dessin est donné sur la figure 2.12.(a), est constitué de 3 lots de 10 canaux de longueurs différentes. Les 3 lots sont de largeurs différentes ( $w_1 = 50 \mu\text{m}$ ,  $w_2 = 75 \mu\text{m}$ ,  $w_3 = 100 \mu\text{m}$ ) et sont tous reliés au même réservoir. Une puce est composée de 8 de ces microsystèmes. Ainsi, nous possédons un dispositif avec 8 microsystèmes de géométries identiques avec une même membrane comme indiqué sur le schéma 2.12.(b). Cette puce permet de réaliser des calibrations comparables dans plusieurs microsystèmes différents et, pour chaque microsystème, d'avoir des vitesses de ménisque pour plusieurs longueurs d'évaporation.

Un grand nombre d'expérience est réalisée sur une même puce. Le graphe 2.13.(a) représente l'évolution de la vitesse du ménisque  $V_0$  dans un canal microfluidique pour plusieurs longueurs d'évaporation  $L_0$ . Les différents symboles indiquent des lots d'expériences réalisées dans deux puces différentes. Elles diffèrent par l'épaisseur de la membrane.

Pour une même puce, mais des microsystèmes différents, les expériences donnent des vitesses de ménisques  $V_0$  de l'ordre de 2 et 4  $\mu\text{m/s}$  pour le plus petit évaporateur et des vitesses  $V_0$  de 7 et 12  $\mu\text{m/s}$  pour le plus long avec un écart type pour chaque longueur d'évaporation de 8 à 10 % selon la puce. De plus, sur une même puce, les vitesses obtenues suivent une loi de type :

$$V_0 = \alpha L_0 + \beta$$

Avec  $\beta = 200 \text{ nm/s}$ , cet ajustement suggère que le profil de vitesse dans l'évaporateur ne s'annule pas en  $x = 0$  comme indiqué sur la figure 2.9.  $\beta$  représenterait ici une vitesse de



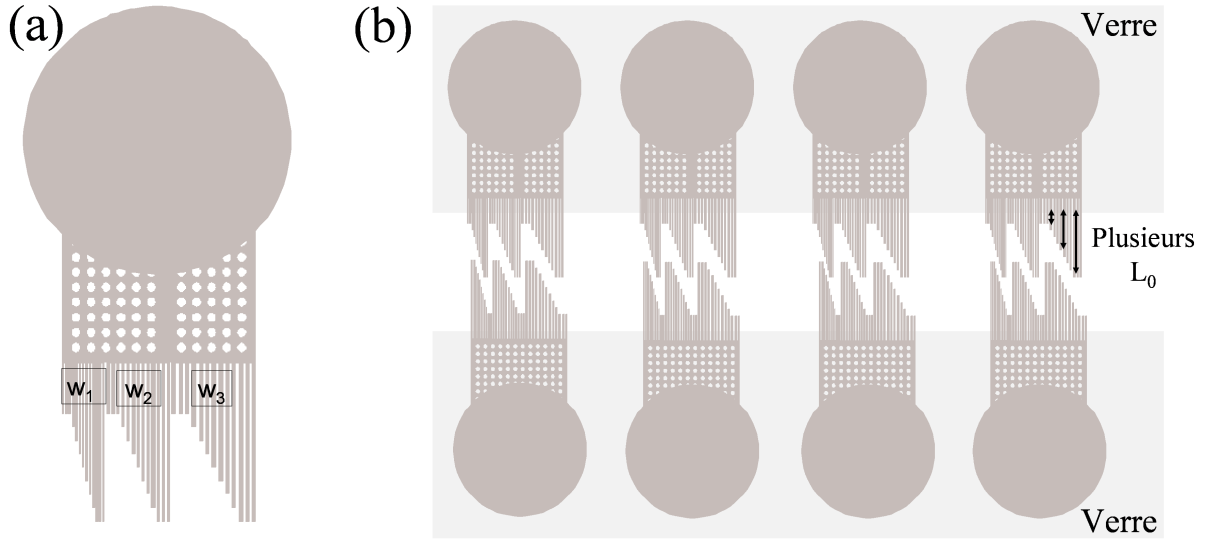


FIGURE 2.12 – (a) : Géométrie d'un dispositif microfluidique composé de  $3 \times 10$  canaux de longueurs d'évaporation  $L_0$  différentes. Chacun des lots de 10 canaux a une largeur différente :  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$ . (b) : Schéma d'une puce microfluidique composée de 8 mêmes dispositifs et posée sur deux lames de verre.

fuite dont nous parlerons plus tard lorsque nous mesurons l'ensemble du profil de vitesse  $v(x)$ .

De plus, le graphe 2.13.(b) représente l'évolution du temps d'évaporation  $T_e$  en fonction de la longueur d'évaporation  $L_0$  pour chaque expérience dont les résultats sont présentés sur le graphe 2.13.(a). Le temps d'évaporation est déterminé par le rapport  $L_0/V_0$ . On observe une faible dépendance de  $T_e$  avec la longueur d'évaporation  $L_0$ . Or, nous avons vu précédemment que  $T_e$  est dépendant de la vitesse d'évaporation  $V_e$  et dépend donc de l'épaisseur de la membrane et de l'humidité de l'air. Pour une même membrane, le temps d'évaporation ne devrait donc pas varier avec la longueur d'évaporation  $L_0$ .

Cependant, avec l'existence d'une vitesse de fuite  $\beta$  telle que  $V_0$  dépende de  $L_0$  comme :  $V_0 = \alpha L_0 + \beta$ .  $T_e$  dépend alors légèrement de  $L_0$  tel que :

$$T_e = \frac{L_0}{\alpha L_0 + \beta}. \quad (2.1)$$

Ainsi, plus  $L_0$  est grand et moins la dépendance de  $T_e$  avec  $L_0$  est importante comme nous pouvons le voir sur la figure 2.13.(b).

La vitesse d'évaporation pour un microsystème est déterminée en faisant la moyenne des vitesses d'évaporation obtenues pour chaque longueur d'évaporation selon la formule :

$$V_e = \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{V_0^i h}{L_0^i} \text{ où } N_c \text{ est le nombre total de canaux}$$

et elle est tracée dans l'encadré de la figure 2.13.(a). Pour chaque expérience,  $V_e$  est de l'ordre de 25 et 45  $\mu\text{m/s}$ , selon la puce, avec un écart type de 11 et 4 % .

Cette méthode permet donc de déterminer le débit d'évaporation d'un microsystème. Néanmoins, elle présente le désavantage de devoir remplir la puce microfluidique avant de faire une expérience de concentration de soluté et donc, d'y introduire des impuretés (poussières, ions...). Ce point peut être handicapant dans des expériences où le paramètre de contrôle expérimental est la force ionique.

Dans le paragraphe suivant, une deuxième méthode très simple et similaire à la méthode de calibration en canal microfluidique est présentée.

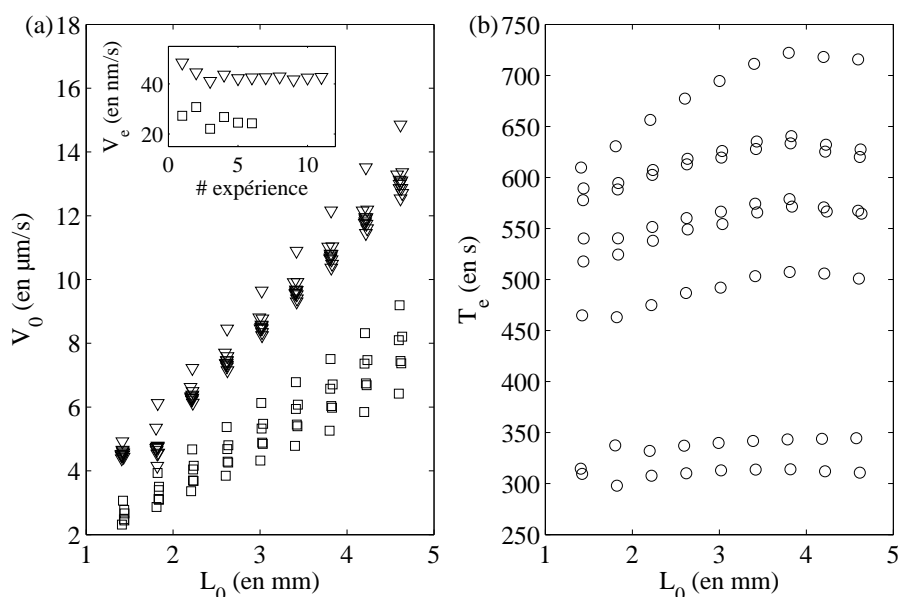


FIGURE 2.13 – (a) : Evolution de la vitesse du ménisque  $V_0$  obtenue pour différentes longueurs d'évaporation  $L_0$  par la méthode en microcanal. Les expériences ont été faites un grand nombre de fois pour vérifier la répétabilité. Les deux symboles indiquent que les expériences ont été menées sur deux puces différentes, ayant donc deux épaisseurs de membranes différentes. Encadré : Vitesse d'évaporation  $V_e$ , pour chaque expérience, obtenue en moyennant la vitesse d'évaporation pour chaque  $L_0$ . (b) : Temps d'évaporation  $T_e$  en fonction de la longueur d'évaporation  $L_0$  pour toutes les expériences présentées en (a).

## 2.2.2 Dans le réservoir

Cette méthode est techniquement similaire à celle exposée précédemment. Le but est de suivre le ménisque eau/air mais cette fois-ci, dans le réservoir. Cette calibration permet ainsi d'être réalisée en cours d'expérience de concentration de soluté en suivant le niveau

de solution dans le réservoir. Ce dernier doit donc être connecté à un tube fin qui sert de réservoir long et déporté. Ici aussi, la position du ménisque est suivie au cours du temps dans le tube. Les vitesses  $V_m$  obtenues par cette méthode sont de l'ordre de quelques  $\mu\text{m/s}$ . La section du tube  $S_t$  est environ 130 fois supérieure à celle d'un canal et le débit dans le tube vaut la somme des débits dans tous les canaux comme dans l'expression suivante :

$$Q = S_t V_m = h \sum_{i=1}^{N_c} V_0^i w_i \quad (2.2)$$

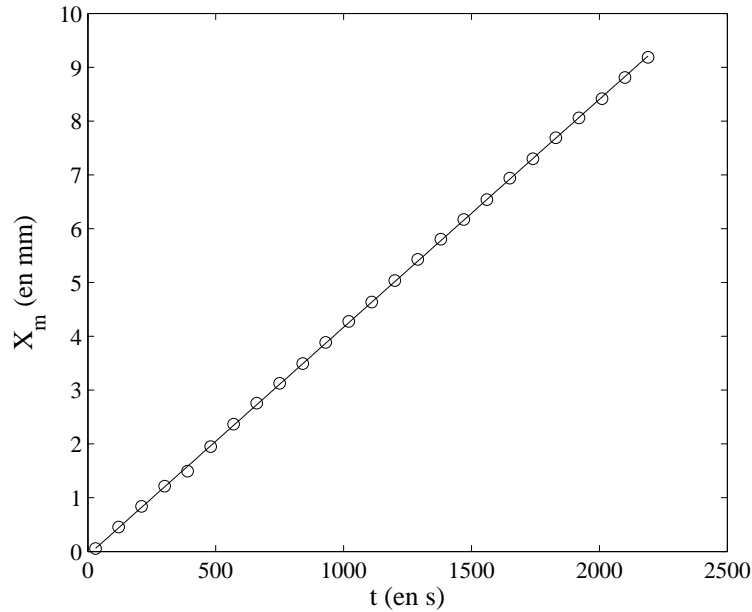


FIGURE 2.14 – Evolution de la position du ménisque  $X_m$  dans le réservoir au cours du temps. Les  $\circ$  représentent les points expérimentaux et la ligne continue un ajustement linéaire.

Pour les expériences de comparaison de méthode de calibration, les puces sont remplies avec de l'eau et une loupe binoculaire est utilisée pour suivre précisément la position du ménisque eau/air dans le tube. Le traitement d'image est réalisé avec le même programme que celui développé pour la calibration en canal microfluidique.

Ainsi, comme le montre le graphe 2.14, la position du ménisque évolue de manière linéaire au cours du temps, ce qui indique une vitesse d'avancée du ménisque  $V_m$  et donc un débit d'évaporation  $Q$  constant tout au long de l'expérience de calibration.

En supposant que les évaporateurs sont idéaux, soit que  $V_e = V_0 h / L_0$ , on peut alors exprimer  $V_e$  à partir de  $V_m$  par :

$$V_e = \frac{S_t V_m}{\sum_{i=1}^{N_c} L_0^i w_i}$$

Sur le graphe 2.15.(a),  $V_m$  est présentée pour deux puces microfluidiques différentes, les deux différents symboles représentant les expériences sur les deux puces différentes. Les expériences sont réalisées plusieurs fois de suite pour vérifier la répétabilité des résultats.

Les différentes calibrations réalisées sur une même puce montrent que les vitesses varient beaucoup entre chaque calibration puisque, la vitesse du ménisque varie de 3.5 à 6  $\mu\text{m/s}$  avec un écart type de près de 15 %. Ces vitesses de ménisques donnent des débits d'évaporation  $V_e$ , représentées dans l'encadré de la figure 2.15.(a), de 45 à 80  $\text{nm/s}$ . Malgré le nombre d'expériences effectuées, les  $V_e$  mesurées sont moins reproductibles par cette méthode de calibration que par la méthode en microcanal.

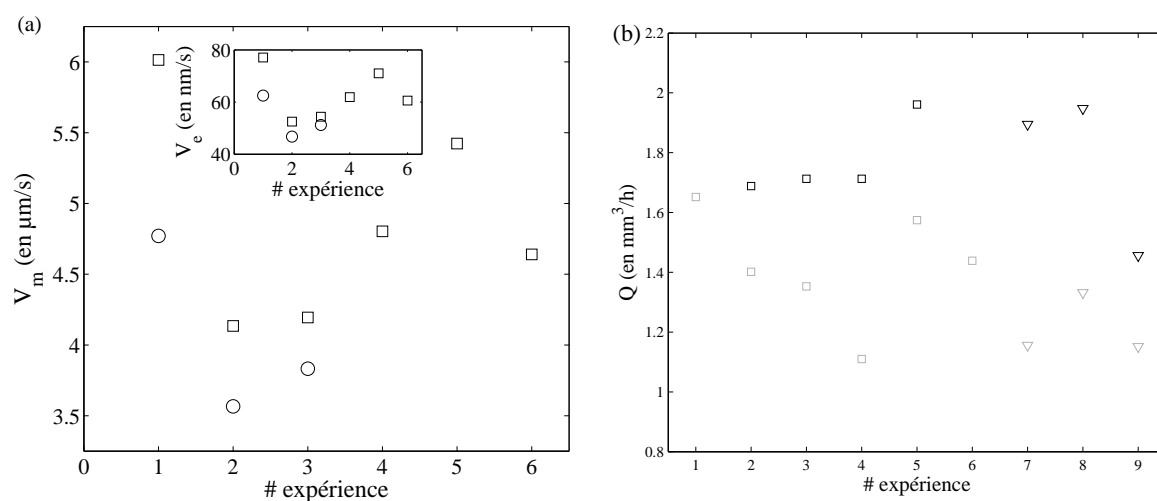


FIGURE 2.15 – (a) : Vitesses du ménisque  $V_m$  obtenues par la méthode de calibration en tube dans deux puces différentes (deux symboles). Pour chaque puce, plusieurs expériences ont été faites. Pour chaque valeur de  $V_m$  correspond une vitesse d'évaporation  $V_e$  représentée dans l'encadré. (b) : Débits  $Q$  obtenus par les deux méthodes de calibration (en noir : méthode en réservoir, en gris : méthode en microcanal). Les expériences ont été faites dans deux microsystèmes différents représentées par les deux symboles différents.

Pour comparer les deux méthodes, des expériences de calibrations ont été réalisées dans le réservoir puis à la suite, le tube a été retiré du PDMS pour laisser sécher le microsystème complètement. Les ménisques ont alors été suivis dans les microcanaux et ces expériences ont été réalisées dans deux puces différentes. Les débits d'eau passant à travers la section du réservoir et des canaux sont donnés sur le graphe 2.15.(b), les deux symboles représentent les deux différentes puces. En noir sont tracés les débits  $Q$  obtenus par la méthode de calibration en réservoir et en gris les vitesses obtenues en microcanal. Les valeurs obtenues par les 2 méthodes donnent des écarts type de 15 %. De plus, nous pouvons remarquer qu'il existe des différences notables entre les 2 méthodes. Or par conservation de la masse, le débit d'eau passant à travers la section du tube doit être le même que la somme de débit d'eau passant dans tous les microcanaux. Néanmoins, malgré le nombre

d'expériences effectuées, les  $Q$  mesurés sont systématiquement moins élevés avec la méthode de calibration en microcanal.

Dans le paragraphe suivant, nous tenterons de donner quelques pistes d'explication sur les différences de débit d'évaporation observées entre les deux méthodes de calibration.

### 2.2.3 Quelques explications sur les différences entre les méthodes de calibration

Il existe pour chacune des deux méthodes, des sources d'erreurs potentielles qui peuvent expliquer la différence des résultats obtenus entre les deux techniques de calibration. Plusieurs pistes ont été étudiées pendant cette thèse. Certaines, n'influençant que peu l'évaporation, sont détaillées dans l'annexe B (p.147). Les autres sont expliquées dans ce paragraphe.

#### 2.2.3.1 La déformation de la membrane

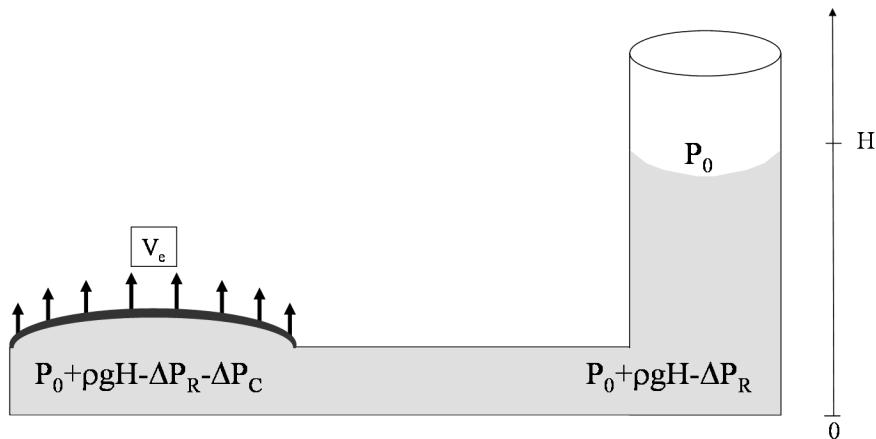


FIGURE 2.16 – Microévaporateur sous la pression de la colonne d'eau de hauteur  $H$ , ce qui entraîne une déformation de la membrane.

La pression exercée par la colonne de liquide sur la membrane provoque une déflexion de cette dernière. L'évolution de la pression le long de l'écoulement est donnée sur le schéma 2.16. La surpression exercée sur la membrane est due à la pression hydrostatique  $\rho g H$  de la colonne d'eau à laquelle il faut retirer la perte de charge due à l'écoulement dans le réservoir  $\Delta P_R$  ainsi que celle due à l'écoulement dans le canal  $\Delta P_C$ . L'estimation de la perte de charge dans un canal ( $w = 50 \mu\text{m}$  et  $h = 15 \mu\text{m}$ ) de longueur  $L = 5 \text{ mm}$ , pour de l'eau s'écoulant à  $5 \mu\text{m/s}$  vaut  $\Delta P_C = 1 \mu\text{bar}$ . Dans un tube de  $0.19 \text{ mm}$  de diamètre et de  $10 \text{ cm}$  de long, proportionnellement l'eau s'écoulerait à  $75 \mu\text{m/s}$  et  $\Delta P_R$  vaudrait  $130 \mu\text{bar}$ . Ces pertes de charges sont négligeables. La surpression exercée sur la membrane

vaut donc  $\rho g H$  soit 1000 Pa pour une hauteur de 10 cm. Dans son article de 2006, Eddings *et al.* [58] montrent qu'une membrane en PDMS (10/1), posée sur un canal 10 fois plus large que haut, se défléchit de  $1/20^{eme}$  de sa hauteur pour une pression de 10 mbar puis d'un quart de sa hauteur pour une surpression de 50 mbar.

La déformation de la membrane entraîne alors une augmentation de la surface d'évaporation ainsi qu'une variation de la hauteur du canal microfluidique. Le premier paramètre change le débit d'eau perméant à travers la membrane et le deuxième contrôle la vitesse du ménisque. Quoiqu'il en soit, la déformation de la membrane entraîne un changement de la vitesse du ménisque mesurée.

Il faut donc être vigilant et positionner le tube de sorte que la colonne d'eau soit à peu près à la même hauteur que la membrane pour éviter des changements de vitesse du ménisque.

### 2.2.3.2 La communication entre les évaporateurs

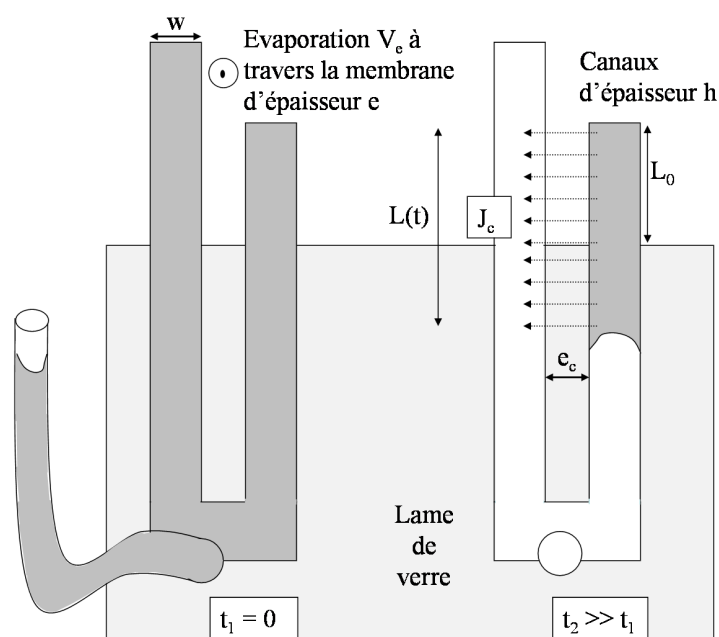


FIGURE 2.17 – Schéma d'une puce microfluidique remplie avec de l'eau à  $t_1$  et en train de sécher à  $t_2$ . À  $t_2$ , le canal encore sous eau sent son voisin sec. Un flux d'eau perméant alors à travers le PDMS, d'épaisseur  $e_c$ , qui sépare les deux canaux.

Un autre problème à envisager pour expliquer la différence de valeurs des vitesses d'évaporation entre les deux méthodes est la communication entre les canaux. En effet, sur une puce microfluidique composée de plusieurs évaporateurs de longueurs différentes,

le travail de Noblin *et al.* [59] montre que la communication entre des canaux vides et des canaux pleins peut devenir significative au cours du séchage d'un microsysteme.

Sur la figure 2.17, le dispositif de gauche represente une puce multicanaux remplie avec de l'eau. Le reservoir est connecte a un tube, les canaux microfluidiques sont donc alimentes en continu et toujours sous eau. L'evaporation en cours, il est possible de suivre la position du menisque dans le reservoir.

Pour le dispositif de droite, le suivi de menisque se fait dans les canaux. Nous remarquons, qu'une configuration de sechage possible est que le canal de gauche soit completement sec alors que son voisin de droite est encore en train de secher. Or l'epaisseur de PDMS entre les canaux est de  $e_c = 50 \mu\text{m}$  et la membrane environ  $e = 20 \mu\text{m}$  d'epaisseur. Le menisque, encore dans la zone d'evaporation, ressent alors un environnement sec de l'autre cote de la membrane mais aussi dans son voisin de gauche. Une estimation rapide du ratio des debits d'evaporation passant a travers la membrane  $J_e$  et le PDMS  $J_c$  donne l'expression suivante :

$$\frac{J_e}{J_c} = \frac{e_c w L_0}{e h L(t)} \quad (2.3)$$

Pour  $e_c = w = 50 \mu\text{m}$ ,  $h = 15 \mu\text{m}$ ,  $e = 20 \mu\text{m}$ ,  $L_0 = 2 \text{ mm}$  et  $L(t) = 5 \text{ mm}$ , le taux d'evaporation passant entre les canaux vaut 25 % du taux d'evaporation passant a travers la membrane.

Les mesures de vitesses de menisques de ces deux methodes de calibration peuvent differer dans cette configuration, on ne mesure pas la meme perte d'eau lors de la calibration en reservoir et en microcanal. Pour eviter la communication entre les canaux, il faut minimiser la longueur  $L(t)$ . Tout d'abord, il faut repenser le reservoir pour que les menisques arrivent au meme instant dans tous les canaux. Comme schematise sur la figure 2.18.(b), le reservoir doit donc etre arrondi pour que le menisque eau/air se deplace de sorte qu'il rentre dans tous les canaux au meme moment. De plus, en ayant de longs canaux d'evaporation, la calibration peut etre realisee sur une courte portion de canal de sorte qu'un canal ne peut avoir un voisin totalement vide. Tous les dispositifs utilises par la suite respecteront ces contraintes geometriques.

### 2.2.3.3 La perméation hors de la membrane

Enfin, il y a une difference fondamentale entre les deux methodes de calibration. Il s'agit de l'evaporation en amont de la zone d'evaporation. En effet, sur les puces utilisees pour ces experiences de calibration, la surface de la zone avant les canaux microfluidiques est assez importante. Sur la figure 2.18.(a), le reservoir de taille consequente, arrivant sur un parterre jonche de plots pour supporter la membrane, permet d'avoir un chemin d'ecoulement large au cas ou des particules s'agglomereraient pour former un bouchon qui bloquerait tout l'ecoulement. Mais une surface d'evaporation importante implique un taux d'evaporation non negligeable, meme a travers une epaisseur de quelques millimetres de PDMS. Ce microsysteme, compose de multiples canaux paralleles et de longueurs differentes, compte une surface d'evaporation pour les canaux  $S_c = 9 \text{ mm}^2$  sous une membrane d'epaisseur  $e_c = 20 \mu\text{m}$  pour une surface d'environ  $S_P = 60 \text{ mm}^2$  sous une epaisseur de PDMS de



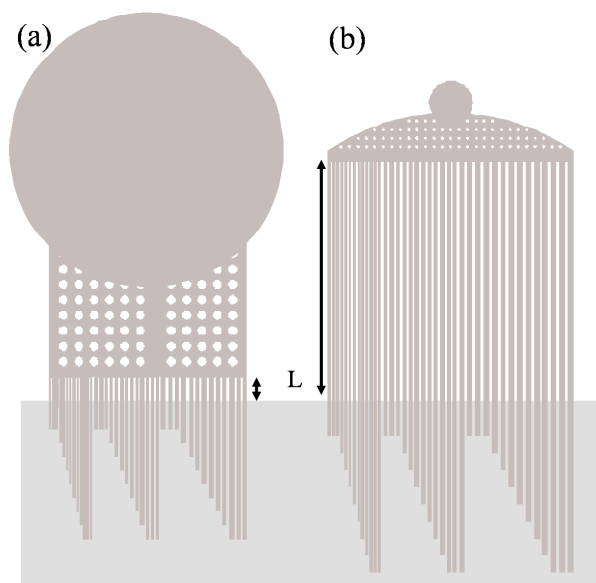


FIGURE 2.18 – Dessins de puce avec deux réservoirs différents. (a) : réservoir utilisé pour les premières expériences de calibrations. (b) : design optimisé pour minimiser les différences de vitesses observées entre les deux méthodes de calibrations.

$e_P = 5$  mm. Le ratio des débits d'évaporation  $Q_e^P$  et  $Q_e^c$  est donné par :

$$\frac{Q_e^P}{Q_e^c} = \frac{S_P e_c}{S_c e_P} \quad (2.4)$$

Le volume d'eau perméant à travers l'épaisseur de PDMS vaut alors 3 % du volume d'eau perméant à travers la membrane. Le nouveau design de réservoir présenté sur la figure 2.18.(b) permet de réduire la surface du réservoir et ainsi de diminuer ce phénomène d'évaporation supplémentaire.

### 2.2.3.4 Discussion

Dans le paragraphe précédent, quelques pistes ont été explorées pour déterminer les causes potentielles de différences entre les deux calibrations. Par conséquent, il en ressort un nouveau design du dispositif plus adapté, présenté sur la figure 2.18.(b). Avec cette nouvelle puce, la surface du réservoir est moins importante et permet de limiter l'évaporation supplémentaire à travers le bloc de PDMS. De plus, la géométrie du réservoir permet une avancée de ménisque homogène dans tout le réservoir et ainsi, permet de commencer à vider tous les canaux au même instant. Enfin, les canaux sur cette nouvelle puce sont beaucoup plus longs. Ils permettent de réaliser la calibration sur une courte portion de canal et donc d'éviter qu'un canal rempli n'ait un voisin totalement sec pendant la période de calibration en microcanal.

Cependant, il reste une différence non négligeable (environ 10%) entre les 2 méthodes. Ceci peut aussi s'expliquer par les paramètres de contrôle de l'évaporation tels que la température ambiante, l'humidité de l'air, la saturation du PDMS.

En effet, quelle que soit la méthode de calibration utilisée, le contrôle d'un grand nombre de paramètres est important pour assurer une bonne estimation de la vitesse d'évaporation d'une manière générale. En effet des facteurs tels que la température, l'hygrométrie de l'air soufflé au-dessus de la membrane ou encore le regazage du PDMS peuvent influencer, de façon non négligeable, sur le taux d'eau pervaporant à travers la membrane.

Tout d'abord l'influence de la température  $T$ . Comme l'indique la figure 2.19, la pression de vapeur saturante  $P_s$  varie beaucoup avec la température. En effet, entre 18 et 30 °C, la pression de vapeur saturante double. Comme le taux d'évaporation dépend linéairement de la différence de pression de vapeur de chaque côté de la membrane, une variation de température de quelques degrés s'avère importante sur l'évolution du taux d'évaporation à travers la membrane. Il faut donc veiller à contrôler la température pour chacune des expériences et s'assurer qu'elle ne varie que très peu entre les calibrations et les expériences de concentration de solution.

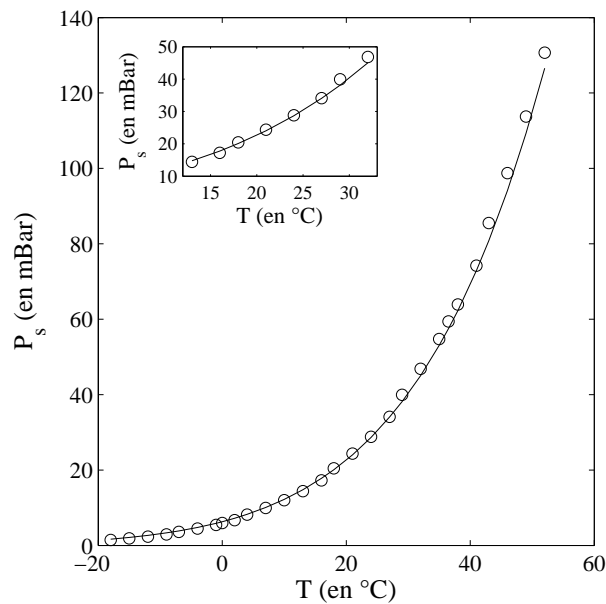


FIGURE 2.19 – Evolution de la pression de vapeur saturante  $P_s$  en fonction de la température. Encadré : zoom pour  $T \in [12 \ 32]$  °C.

En ce qui concerne l'hygrométrie de l'air sur la membrane, le paragraphe 1.3.2 (p.23) détaille l'importance de la variation de la concentration en eau dans l'air sur le taux d'évaporation passant à travers la membrane. Ainsi, il est évident que le taux d'humidité dans l'air est aussi un paramètre à contrôler à chaque expérience. Pour cela, nous utilisons un desiccateur d'air pour souffler un air sur la membrane, pour lequel le taux d'humidité est à la fois, de quelques pourcents et constant.

Et enfin, pour chaque expérience, il faut aussi veiller à la stabilisation de la saturation en eau du PDMS avant de commencer les mesures de suivi de ménisque. Comme expliqué précédemment, avant chaque remplissage de microévaporateur, la puce microfluidique est passée sous vide pour ôter l'air du PDMS et permettre un remplissage plus facile. Mais ensuite, ce PDMS vide pompe un volume d'eau pour remplir le vide. Supposons que le PDMS se sature en eau, nous pouvons estimer le volume d'eau pompée par le PDMS. Le volume de PDMS d'un microsystème vaut  $V_{PDMS} = 4 \text{ cm}^3$  et est saturé à  $S = 40 \text{ mol/m}^3$ . Le volume d'eau liquide pompée vaut alors :

$$V_{eau} = \frac{V_{PDMS} S N_a}{\rho_{eau}^m} \quad (2.5)$$

où  $\rho_{eau}^m$  est la densité moléculaire de l'eau liquide et vaut  $3.3 \cdot 10^{28} \text{ molécules/m}^3$ . Le volume d'eau pompée vaut donc  $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ , soit un déplacement du ménisque d'environ 2 cm dans le tube utilisé. Randall *et al.* ont étudié ce phénomène de saturation du PDMS [37]. Ils ont observé que le temps pour ré-équilibrer le PDMS est de quelques 10-20 minutes. Il faut donc attendre quelques dizaines de minutes que le PDMS se sature en eau avant d'effectuer les mesures de vitesses de ménisque.

## 2.2.4 Calibration par suivi de colloïdes dans le microévaporateur

Les méthodes de calibration présentées précédemment permettent de déterminer le débit d'eau perméant à travers la membrane par une technique simple et rapide de suivi de ménisque d'eau dans le canal ou de solution dans le réservoir. Une troisième technique consiste à déterminer la vitesse des colloïdes en solution dans le microévaporateur. Son inconvénient est de remplir la puce avec une solution colloïdale avant l'expérience de concentration de soluté mais elle permet de comparer les débits d'évaporation obtenus par suivi de ménisque et de colloïde. Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir les vitesses d'un colloïde en solution dans un microévaporateur : une technique de suivi de colloïde en microscopie optique et une technique de vélocimétrie par imagerie confocale.

### 2.2.4.1 Suivi de colloïdes

Cette technique a été développée au laboratoire pour pouvoir suivre, en microscopie optique par fluorescence, la trajectoire d'un colloïde dans un microévaporateur afin de déterminer sa vitesse.

Le principe est de mesurer les profils de vitesses des particules sur la hauteur du canal, le long du microévaporateur. Pour ce faire, une solution diluée de billes de latex fluorescentes de 500 nm de diamètre est injectée dans un microévaporateur de type « puce sur verre » dont les caractéristiques sont détaillées au § 2.1.2.2 (p.49). Ce type de puce est utilisé pour pouvoir travailler avec un objectif 60x à immersion à huile. Cet objectif nécessite de travailler avec une courte distance de travail ce qui permet, en collant la puce sur une lamelle de verre, que le canal microfluidique soit directement accessible après avoir traversé une épaisseur d'environ 170  $\mu\text{m}$  de verre.

Pour faciliter l'expérience, il faut utiliser une solution de microbilles de latex concentrée de manière à avoir quelques colloïdes qui circulent dans le champ de vision de la caméra mais cette solution doit être suffisamment diluée pour n'avoir qu'une seule particule dans une boîte d'étude dont la taille est définie dans le programme de suivi du colloïde. La concentration est donc calculée pour avoir environ dix particules dans une boîte 2D de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ . Grâce à leur fluorescence, les colloïdes apparaissent comme des points blancs. La photo de la figure 2.20 montre d'ailleurs une image typique obtenue en microscopie par fluorescence.

Le schéma 2.20 représente le dispositif de suivi de colloïdes. Pour suivre un colloïde, un programme, développé avec Matlab, consiste à piloter une caméra, une platine de positionnement piézoélectrique et une platine motorisée xy pour détecter une particule fluorescente (dessinés sur la figure 2.20.(a)) et ainsi bouger la puce en  $x$ ,  $y$  et  $z$  de manière à suivre la particule comme indiqué sur la figure 2.20.(b).

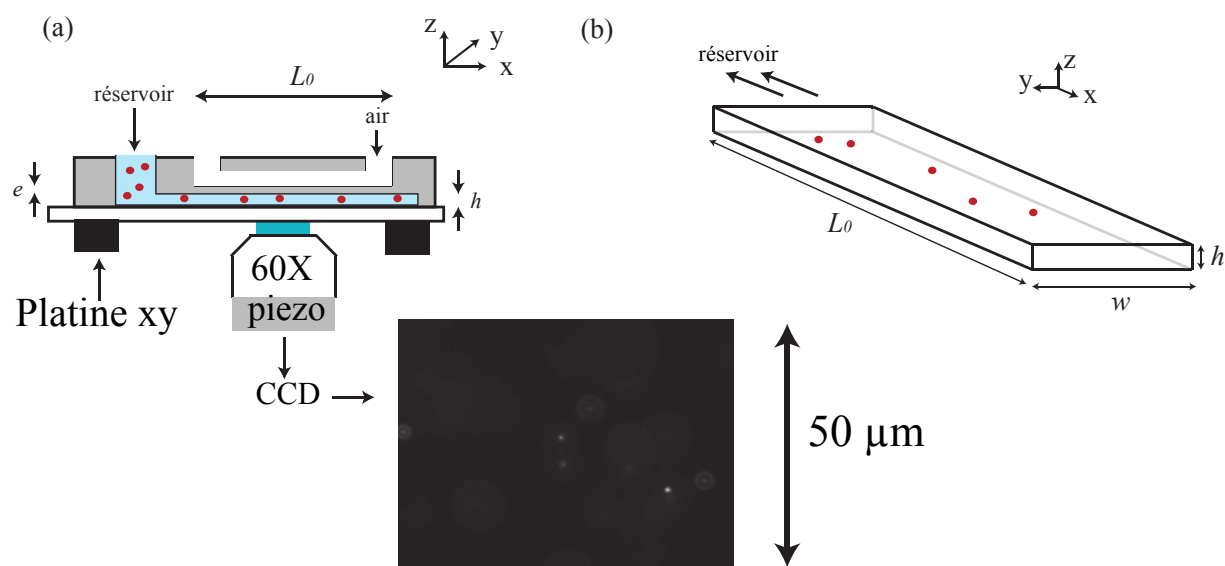


FIGURE 2.20 – Schéma du dispositif de suivi de colloïdes. (a) : Microévaporateur fermé par une lamelle de verre ( $e \approx 170 \mu\text{m}$ ), posé sur une platine motorisée xy. L'observation des colloïdes se fait par microscopie par fluorescence avec un objectif 60x à immersion posé sur une platine de positionnement piézoélectrique. (b) : Vue en 3D du microcanal de longueur  $L_0$ , largeur  $w$  et épaisseur  $h$  dans lequel s'écoulent des particules fluorescentes. Bas : image de microscopie par fluorescence.

Plus en détail, le programme permet de déterminer dans un premier temps, la paroi basse du canal microfluidique (appelé le sol par la suite). Ainsi, les particules ayant sédimenté ou étant collées sur le sol sont utilisées pour définir l'altitude zéro du canal.

Pour avoir une focalisation précise sur une particule collée au sol, une boîte de hauteur de  $3 \mu\text{m}$  est parcourue sur toute son épaisseur, autour d'une particule choisie, par pas de  $100 \text{ nm}$ . L'intensité lumineuse des pixels de la boîte est déterminée à chaque altitude. Sur le

graphe 2.21, cette intensité  $I$  est tracée en fonction de l'altitude  $z$ . Une fonction gaussienne permet de décrire l'évolution de l'intensité de la particule en fonction de l'altitude, elle est tracée en ligne continue sur le graphe 2.21. Cet ajustement permet de déterminer l'altitude exacte où l'intensité est maximale. On peut dire que l'altitude maximale est déterminée par le maximum de la fonction gaussienne plutôt que de prendre l'altitude pour laquelle l'intensité maximale a été mesurée. Cela permet de corriger l'altitude maximale mesurée. La puce est alors déplacée de manière à mettre le sol à l'altitude zéro.

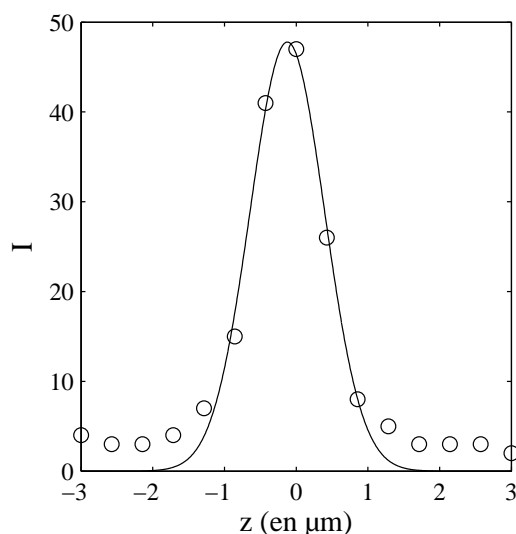


FIGURE 2.21 – Intensité  $I$  d'une particule en fonction de l'altitude  $z$ . Les  $\circ$  représentent les valeurs expérimentales et la ligne continue est un ajustement de ces valeurs par une fonction gaussienne.

Lorsque le sol est positionné à l'altitude zéro, il est possible de déplacer la puce pour se placer à une hauteur donnée dans le canal pour suivre un colloïde afin de déterminer sa vitesse. Pour suivre la particule, la puce est déplacée dans les trois dimensions de l'espace. Techniquement, une boîte de  $3 \mu\text{m}$  de hauteur et de  $4 \mu\text{m}^2$  est définie autour d'un colloïde. La taille de la boîte et la concentration font qu'une seule particule n'est visible dans cette région. Ensuite, cette boîte est parcourue sur toute sa hauteur, par pas de trois mesures, de même sorte que pour la focalisation au sol et ce, afin de définir l'altitude du colloïde au cours du temps. Ensuite la puce est déplacée de manière à placer le colloïde dans le plan focal de l'objectif. Pour chaque altitude mesurée, la puce est aussi déplacée de sorte que le colloïde se retrouve toujours au centre de la région d'étude. C'est ainsi que la position  $x, y, z$  du colloïde est suivie au cours du temps dans les trois dimensions de l'espace.

Sur le graphe 2.22 est représentée une expérience typique montrant la position d'une particule. À gauche, la position dans chacune des trois directions au cours du temps indique qu'une particule reste approximativement à la même position dans la direction orthogonale à la longueur du canal. Elle diffuse de  $5 \mu\text{m}$  sur la largeur du canal au long des 25 secondes

d'expérience, le canal faisant  $300 \mu\text{m}$  de large. En ce qui concerne l'évolution de la hauteur, la particule représentée ici sédimente légèrement. Elle descend d'environ  $10 \mu\text{m}$  en 25 s. Cette déviation vaut à peu près 20 % de la hauteur du canal. En revanche, la position de la particule le long du canal au cours du temps indique qu'elle se déplace franchement le long du canal et il est ainsi possible de déterminer sa vitesse d'avancée  $V_c$  par un ajustement linéaire :  $x = V_c t + V_0$ .

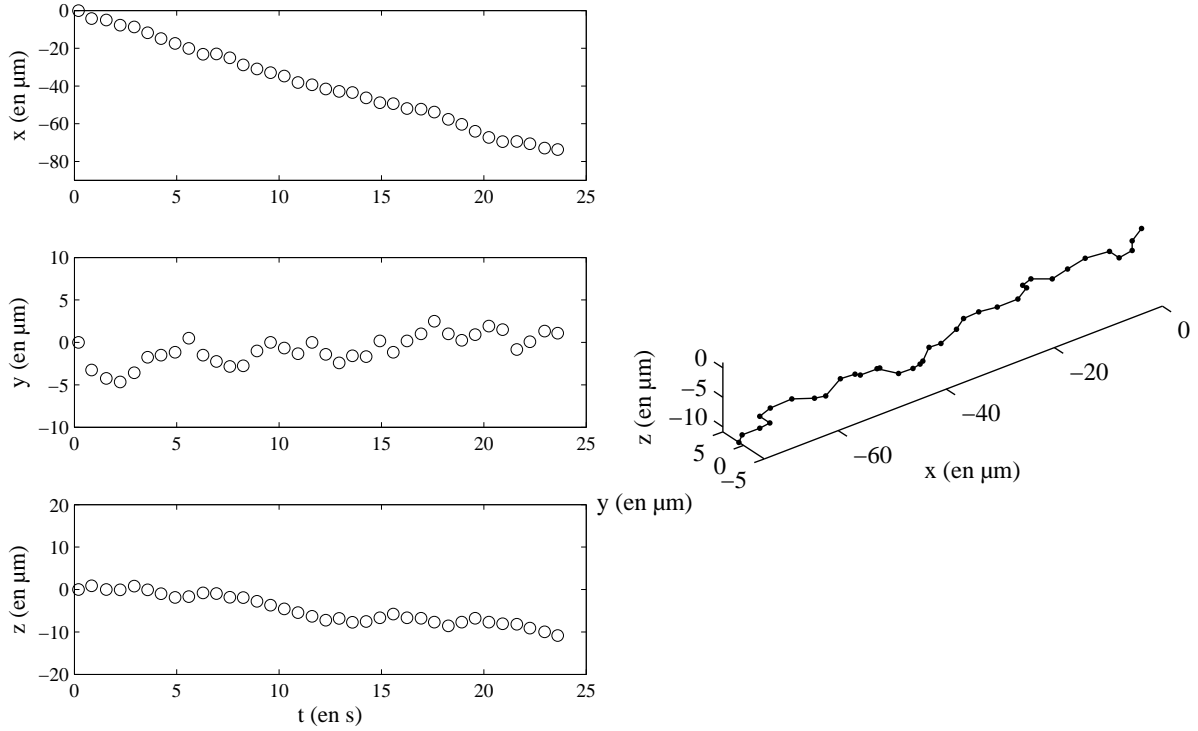


FIGURE 2.22 – Position d'un colloïde suivi dans un canal microfluidique. À gauche : position du colloïde dans chacune des directions au cours du temps. À droite : trajectoire de la particule en 3D.

Pour chaque altitude initiale  $z$ , une particule est suivie suffisamment longtemps pour estimer  $V_c$ , en prenant garde que son altitude  $z$  reste quasiment la même pour pouvoir estimer  $V_c(z)$ . Cette manipulation est réalisée pour différentes altitudes initiales  $z$  et à plusieurs positions initiales  $x$  le long du canal. Chaque point de mesure de la vitesse d'une particule  $V_c$  est reporté sur le graphe de la figure 2.23.(a). Selon  $z$ , le profil de vitesse obtenu est de type Poiseuille.  $V_c$  au milieu du canal varie de  $0.75$  à  $3.75 \mu\text{m/s}$  le long de l'évaporateur. Une vitesse moyenne  $V_c^m$  est calculée pour chaque position  $x$  le long du canal à partir de l'expression suivante :

$$V_c^m = \frac{1}{h} \int_h^0 v(z) dz \quad (2.6)$$

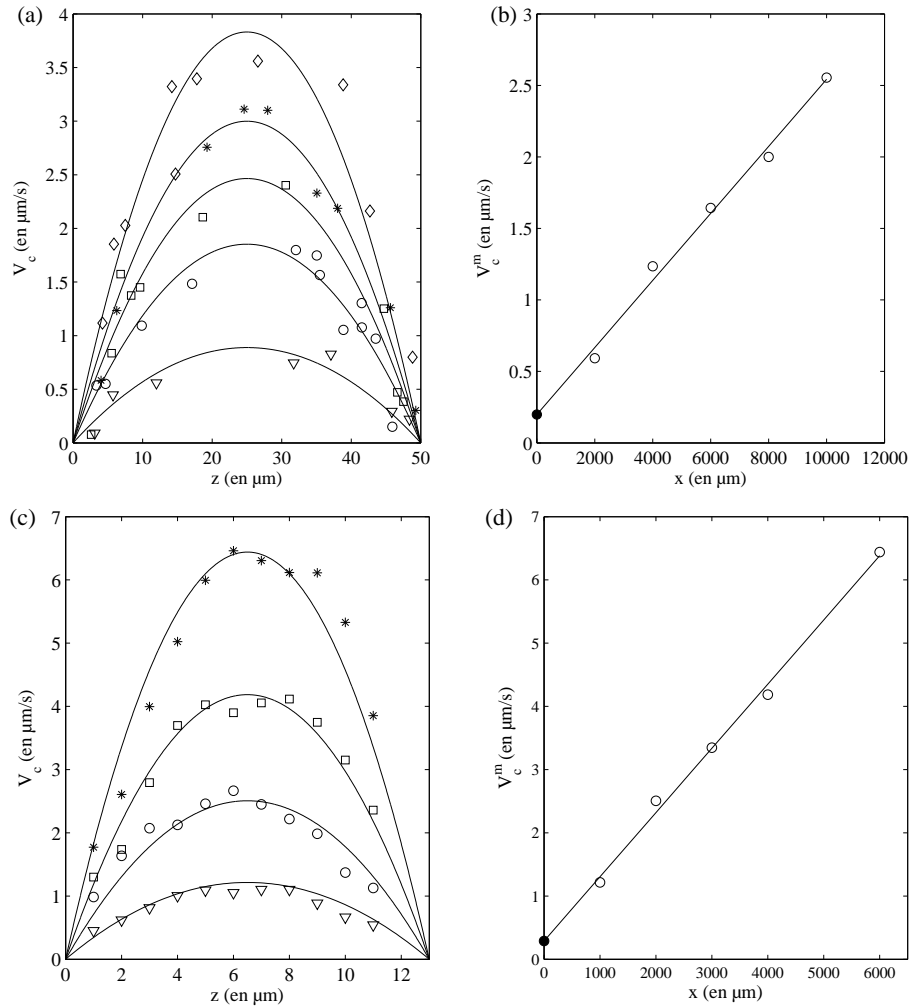


FIGURE 2.23 – (a) : Profils de vitesse obtenus pour différentes positions  $x$  le long du canal et à différentes altitudes par la méthode de suivi de colloïdes ( $x = : \nabla : 2000 \mu\text{m}$ ,  $\circ : 4000 \mu\text{m}$ ,  $\square : 6000 \mu\text{m}$ ,  $* : 8000 \mu\text{m}$ ,  $\diamond : 10000 \mu\text{m}$ ). Les lignes continues sont l'ajustement suivant une loi parabolique. (b) : Vitesses des colloïdes moyennées  $V_c^m$  sur l'altitude  $z$  en fonction de la position  $x$  le long du canal. Les  $\circ$  représentent les vitesses moyennes, la ligne continue est l'ajustement suivant une loi affine où le  $\bullet$  correspond à l'estimation de la vitesse de fuite. (c) Profil de vitesse obtenues pour des positions  $x$  le long du canal et à différentes altitudes par la méthode de PIV ( $x = : \nabla : 1000 \mu\text{m}$ ,  $\circ : 2000 \mu\text{m}$ ,  $\square : 4000 \mu\text{m}$ ,  $* : 6000 \mu\text{m}$ ). Les lignes continues sont l'ajustement suivant une loi parabolique. (d) : Vitesses des colloïdes moyennées  $V_c^m$  sur l'altitude  $z$  en fonction de la position  $x$  le long du canal.

$V_c^m$  est tracée sur la figure 2.23.(b).  $V_c^m$  évolue de façon affine le long de l'évaporateur, vaut environ  $2.5 \mu\text{m/s}$  à  $1 \text{ cm}$  de l'extrémité du canal et s'annule presque à cette extrémité



avec une valeur de 250 nm/s. Quelques explications seront données plus tard sur cette vitesse inattendue selon les conclusions données sur un microévaporateur idéal (§ 1.3.2 p.23).

#### 2.2.4.2 Vélométrie en microscopie confocale

Une deuxième méthode est utilisée pour mesurer les vitesses de particules dans le microévaporateur afin de valider les méthodes de calibration par suivi de ménisque. La technique utilisée est une méthode de vélocimétrie par microscopie confocale par fluorescence.

Le principe consiste à mesurer un déplacement de particule entre deux images successives prises dans un intervalle de temps  $\delta t$ . Le déplacement des particules est obtenu par une corrélation d'intensité entre ces deux images. L'outil utilisé pour établir ces profils de vitesse est un microscope confocal qui permet de balayer la hauteur d'un canal microfluidique et de n'observer que des tranches d'épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ .

Pour effectuer les expériences, le même type de microsystème que précédemment est utilisé, à savoir une puce sur verre, afin de pouvoir se servir d'un objectif à immersion à huile ayant une courte distance de travail. Ici aussi, une solution de billes de latex de 500 nm fluorescentes est choisie. La solution est diluée de sorte à avoir approximativement une centaine de particules dans le champ de vision du microscope.

À une position donnée le long du canal, l'épaisseur du microévaporateur est scannée en prenant une centaine d'images successives à chaque altitude  $z$ . Ensuite une corrélation qui détermine la longueur d'avancée des particules entre deux images consécutives est utilisée. Elle permet de calculer la vitesse de chaque particule, d'en faire une moyenne et d'obtenir ainsi des profils de vitesses dans le canal tels que ceux présentés sur le graphe 2.23.(c). Avec cette méthode les vitesses  $V_c$  obtenues sont du même ordre que celles obtenues avec la méthode précédente. Ainsi à 1 mm de l'extrémité du canal,  $V_c$  au centre vaut environ 1  $\mu\text{m/s}$  pour être à plus de 6  $\mu\text{m/s}$  à 6 mm de l'extrémité du canal. À partir de ces profils de vitesse, comme avec la méthode de suivi de colloïdes, une vitesse moyenne de colloïdes  $V_c^m$  est calculée à chaque position  $x$  le long du canal. Ces vitesses sont représentées sur le graphe 2.23.(d). Cette technique donne donc aussi des  $V_c^m$  suivant une loi affine le long du microévaporateur avec une vitesse de fuite toujours présente à l'extrémité de canal de l'ordre de 200 nm/s.

#### 2.2.4.3 Discussion

Tout d'abord, les résultats présentés sur le graphe 2.23.(b) et 2.23.(d) indiquent que la vitesse des particules  $V_c$  ne devient pas nulle à l'extrémité du canal, en  $x = 0$ , comme dans le cas d'un microévaporateur idéal. Ici, cette vitesse suggère qu'il existerait une vitesse pour un canal de longueur nulle. Cette vitesse résiduelle s'explique simplement par le fait que l'eau permée aussi à travers le bloc de PDMS et donc à l'extrémité du canal, comme schématisé sur la figure 2.24. Cette perméation induit donc un écoulement à l'extrémité du microcanal qui conduit les particules sur la paroi orthogonale à la longueur du canal avec une vitesse non nulle.

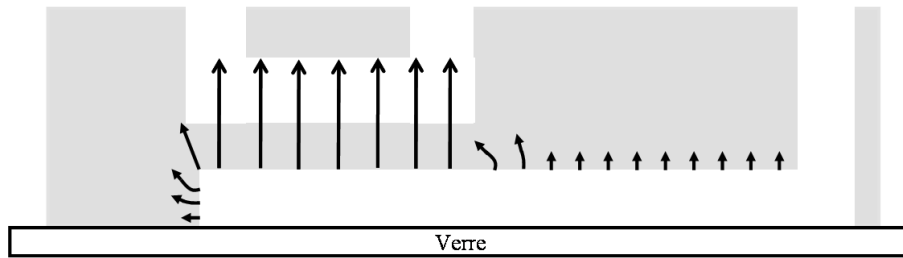


FIGURE 2.24 – Dessin d'un microévaporateur pour lequel est schématisée l'évaporation résiduelle ayant lieu dans le bloc de PDMS de quelques millimètres d'épaisseur ainsi qu'à l'extrémité du canal.

De plus, il faut noter que les profils de vitesse obtenus par suivi de colloïdes et par vélocimétrie confocale donne des profils de Poiseuille. Les profils obtenus par la technique de vélocimétrie donne un écart type plus petit, cette technique permettant d'avoir, pour chacun des points de mesure donnés sur le graphe 2.23, une vitesse moyennée sur une centaine de particules, alors qu'avec la technique de suivi de colloïdes, chaque point de mesure n'est fait que sur une seule bille de latex. La technique de vélocimétrie sur le microscope confocal permet donc d'avoir une bonne statistique sur la mesure de vitesse en un point du microcanal.

Ces profils de vitesse permettent donc de déterminer la vitesse d'entrée dans le microévaporateur telle que  $v(x = L_0) = V_0$ . Par conséquent, il est maintenant possible de comparer cette vitesse obtenue par suivi de colloïdes ou par vélocimétrie à la vitesse obtenue par la calibration faite par suivi de ménisque dans le microcanal. Des expériences de suivi de colloïdes sont réalisées dans des puces calibrées par la méthode du ménisque en canal. Les expériences sont réalisées dans 4 puces différentes et les résultats obtenus sont présentés dans le graphe 2.25. À chaque expérience correspond donc un  $V_0$  obtenu par suivi du ménisque ( $\circ$ ) et un  $V_0$  obtenu par suivi de colloïdes ( $\square$ ). L'écart type entre les deux  $V_0$  obtenus est de 0.2 à 5 %. Ainsi ces résultats montrent que la vitesse obtenue par la technique de suivi de ménisque d'eau est similaire à la vitesse des colloïdes en solution dans un microévaporateur. La technique de suivi de ménisque est donc une bonne méthode pour calibrer un microévaporateur.

## 2.2.5 Conclusions sur la calibration

En ce qui concerne le choix de la méthode de calibration, la technique en réservoir permet de ne pas souiller le microévaporateur en injectant de l'eau avant une expérience de concentration de soluté. Néanmoins, cette technique n'est utilisable que pour des microsystèmes composés de beaucoup d'évaporateurs. En effet, un dispositif ne comptant qu'un seul microcanal ne perd pas assez d'eau pour pouvoir déplacer suffisamment le ménisque dans le tube afin de mesurer sa vitesse. Pour une estimation aisée, le ménisque doit parcourir au moins 5 mm, c'est-à-dire évaporer un volume d'eau de  $0.5 \text{ mm}^3$ . Or, pour un canal de

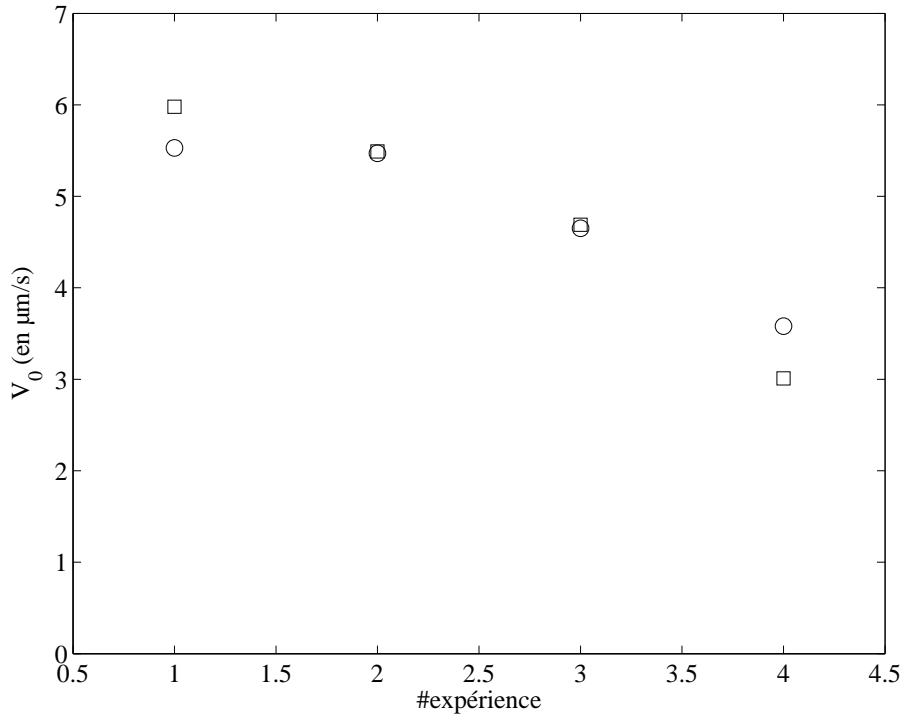


FIGURE 2.25 –  $V_0$  obtenu par suivi de colloïdes (□) et par suivi de ménisque (○) pour 4 puces d'évaporation différentes.

largeur  $50 \mu\text{m}$ , de hauteur  $15 \mu\text{m}$  et de longueur  $5 \text{ mm}$ , pour lequel le temps  $T_e$  pour le vider (temps d'évaporation) vaut  $200 \text{ s}$ , il faut un temps d'expérience de presque  $7 \text{ h}$  pour déplacer le ménisque de  $5 \text{ mm}$  dans le tube. Cette technique de calibration n'est donc pas utilisable pour tous les évaporateurs.

De plus, les débits obtenus en canal sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus en puce. Ces derniers sont eux, identiques à la méthode de détermination locale comme nous l'avons montré sur le graphe 2.25.

Notre choix s'est donc porté sur la méthode de calibration en microcanal, adaptée pour ne pas polluer les microsystèmes. Sur un dispositif composé de 8 microsystèmes comme présenté sur la figure 2.12.(b), un microsystème est dédié à la calibration en microcanal, les 7 autres pour des expériences de concentration de colloïdes. Plusieurs calibrations y sont faites et moyennées pour obtenir une vitesse d'évaporation pour toute la puce microfluidique. À titre d'exemple, la figure 2.26 montre des calibrations réalisées dans le même dispositif microfluidique d'une même puce pour divers  $L_0$ . L'ajustement des données donne ici une vitesse de fuite  $\beta = 200 \text{ nm/s}$ . La répétabilité de la mesure donne un écart type de  $3\%$  pour  $L_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $6\%$  pour  $L_0 = 4.75 \text{ mm}$ .

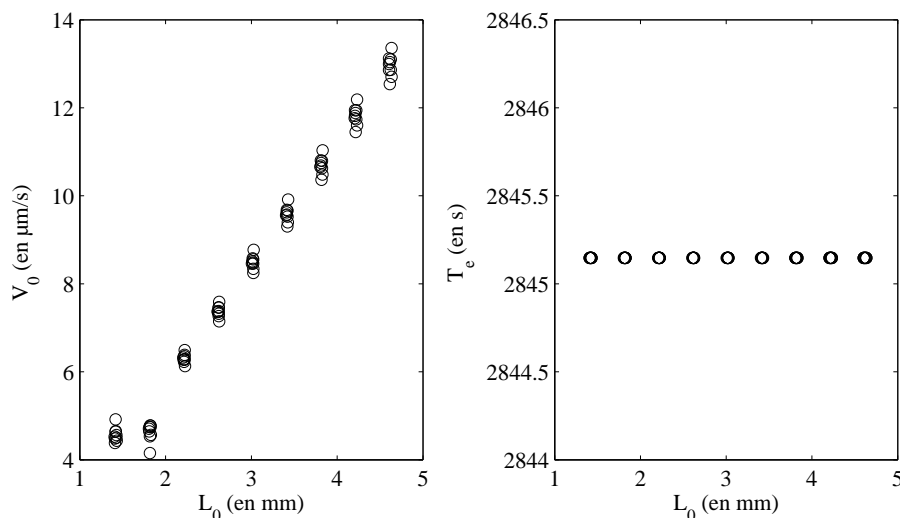


FIGURE 2.26 – Calibrations réalisées 8 fois dans le même dispositif microfluidique pour montrer la robustesse de la mesure dans un même microévaporateur.

## 2.3 Conclusions

Ce chapitre expose les bases techniques du travail réalisé pendant cette thèse. Tout d'abord, il a permis de présenter les différents outils utilisés en présentant les caractéristiques propres à chacun. Nous verrons dans les paragraphes suivants que chaque outil sera attaché à une technique d'analyse et que leurs spécificités présenteront à ce moment-là de précieux avantages pour faciliter les expérimentations.

Ce chapitre aborde aussi le détail des méthodes de calibration des microévaporateurs. Nous verrons par la suite que cette étape est primordiale pour assurer un contrôle précis du suivi de la concentration, de la nucléation et de la croissance. De plus, il a mis en évidence que l'outil de microévaporation permet, non seulement, d'utiliser et de mesurer simplement des débits de pervaporation à travers une membrane, mais aussi d'avoir la possibilité de contrôler des écoulements de l'ordre de quelques  $\mu\text{m/s}$ .

## Chapitre 3

# La croissance de matériaux denses de suspensions colloïdales par microévaporation

### Résumé

La microévaporation permet de mettre en forme des matériaux par concentration de solutés. En effet, dans le 1<sup>er</sup> chapitre nous avons vu que, dans un microévaporateur, la perméation à travers la membrane induit un écoulement dans le microcanal, du réservoir d'alimentation à l'extrémité de ce dernier. Cet écoulement permet de concentrer les espèces en solution en bout d'évaporateur et former ainsi un état dense de ce soluté.

Ce chapitre est dédié à l'étude de la croissance d'états denses formés par microévaporation à partir de microbilles de latex de 500 nm de diamètre. Plusieurs techniques sont utilisées pour suivre la formation de ces états denses ainsi que leur croissance. Tout d'abord, nous détaillons la technique par microscopie optique avec laquelle il est possible de suivre la croissance et l'organisation d'un état dense de microparticules afin de déterminer la densité finale du matériau formé. Puis ensuite, nous présentons une technique de microscopie confocale par fluorescence pour étudier des événements de réorganisation et compaction lors de la construction de l'état dense.

### 3.1 Vue générale sur la croissance

À partir d'un microévaporateur et d'une solution diluée de colloïdes, il est possible de former des états denses de colloïdes organisés à l'échelle micrométrique par concentration du soluté. Les solutions utilisées sont des solutions aqueuses de billes de latex de polystyrène de 500 nm de diamètre, commerciales et très monodisperses, concentrées à 8 % en masse (Molecular Probes). La surface de ces colloïdes est modifiée chimiquement par un groupement sulfate pour stabiliser la solution.

Le suivi de la formation et de la croissance de ces matériaux a été réalisé dans un 1<sup>er</sup> temps par des techniques d'imagerie optique, utilisant successivement une loupe binoculaire pour étudier la croissance des matériaux et un microscope optique ainsi qu'un microscope confocal à fluorescence, pour une observation plus locale de la formation des matériaux.

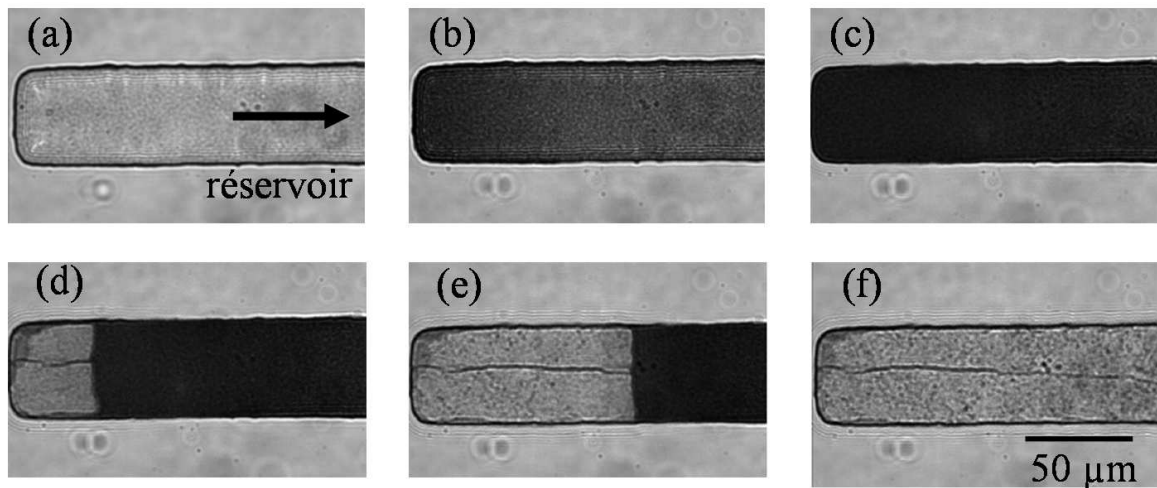


FIGURE 3.1 – Images de suivi de la concentration des particules colloïdales et de la croissance du milieu dense. (a) : 200  $\mu\text{m}$  d'un microévaporateur de 1.5 mm vu du dessus, rempli avec une solution de billes de latex à  $\phi_0 = 0.3\%$ . (b) : début de concentration des particules en bout de canal, il devient noir à l'extrémité. (c) : la concentration des particules force les 200  $\mu\text{m}$  du microévaporateur. (d) : apparition d'une phase qui transmet plus la lumière, correspondant à la nucléation d'un cristal colloïdal. (e et f) : croissance de la phase dense colloïdale le long du canal.

La figure 3.1 montre des images typiques de concentration de particules dans un microévaporateur. Sur la photo 3.1.(a), nous voyons 200  $\mu\text{m}$  d'un canal de microévaporation de 1.5 mm de long, vu du dessus (la membrane est dans le plan de la feuille). Il est rempli avec une solution aqueuse de billes de latex de 500 nm de diamètre, la concentration volumique de colloïdes vaut  $\phi_0 = 0.3\%$  dans le réservoir. Avant que la pervaporation ait commencée, le canal apparaît transparent. Lorsque l'évaporation commence, les colloïdes

se concentrent en bout de canal, comme on peut voir sur la photo 3.1.(b), et on constate un gradient de concentration de microbilles. La concentration des microbilles force le canal sur la totalité des 200  $\mu\text{m}$  sur la photo 3.1.(c). Lorsque la concentration devient suffisamment élevée pour former un matériau dense de microbilles, un front pousse le long du canal. Cette phase transmet la lumière et apparaît en clair sur la photo 3.1.(d), puis croît jusqu'à remplir le canal sur la photo 3.1.(f).

### Observations

La figure 3.2.(a) présente la photo, obtenue par microscopie optique à transmission, d'un microévaporateur de 100  $\mu\text{m}$  de largeur, rempli d'un état dense de particules. Quelques séances de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour regarder l'organisation des matériaux formés en microcanaux.

Afin d'observer l'organisation des structures, il est nécessaire d'ouvrir les dispositifs microfluidiques pour accéder directement à la surface des états denses. Pour cela il faut, soit décoller le bloc de PDMS de la lame de verre pour une « puce sur verre », soit décoller la membrane en PDMS de la matrice de 5 mm de PDMS pour une « puce sur membrane ».

Pour pouvoir détacher la membrane du bloc de PDMS, il est nécessaire d'avoir réalisé un collage par gradient de réticulant lors de la fabrication (cf. § 2.1.2 p.47). Après la formation des états denses de colloïdes, il faut coller la membrane sur une lame de verre par plasma afin de ce soit irréversible. Une fois que la puce adhère à la lame de verre ( $\approx 1$  h au four), le bloc peut être décollé de la membrane en tirant délicatement dessus, la membrane demeurant sur la lame de verre. L'état dense de billes de latex reste alors dans le canal microfluidique. Cependant, il peut arriver que quelques particules colloïdales restent collées sur la membrane ou la lame de verre.

Les figures 3.2.(b), (c) et (d) montrent des images de MEB réalisées sur le canal microfluidique rempli d'un état dense de billes de latex.

L'image 3.2.(b) montre l'état dense de colloïdes dans le canal microfluidique de 50  $\mu\text{m}$  de largeur. Les séances de microscopie étant réalisées sur les matériaux après séchage total de la puce microfluidique, toute l'eau contenue dans les canaux est évaporée, le séchage des états denses provoque alors des craquelures comme sur la photo (b).

Sur les photos (c) et (d), réalisées à plus fort grossissement, il est possible de distinguer les billes colloïdales indépendamment les unes des autres. Ainsi, sur la photo 3.2.(c), nous pouvons voir la surface d'un cristal colloïdal à la paroi du canal microfluidique. L'arrangement de billes est régulier et compact. Sur la photo 3.2.(d), nous observons la superposition de plusieurs couches colloïdales. À cause de la méthode d'acquisition (par rétro-diffusion des électrons), l'image paraît plate. Néanmoins, elle correspond à l'observation d'une fracture, qui laisse paraître plusieurs couches de colloïdes et pour laquelle nous pouvons voir un arrangement périodique dans le volume.

Une photo en couleur de microscopie optique à transmission donnée sur la figure 3.3.b (à droite) montre que lorsque l'on regarde cet état dense, il apparaît rosé et inhomogène. Miguez *et al.* [60] ont montré que ces couleurs observées par transmission de la lumière indiquent que le matériau formé est organisé : c'est un cristal colloïdal. L'inhomogénéité a



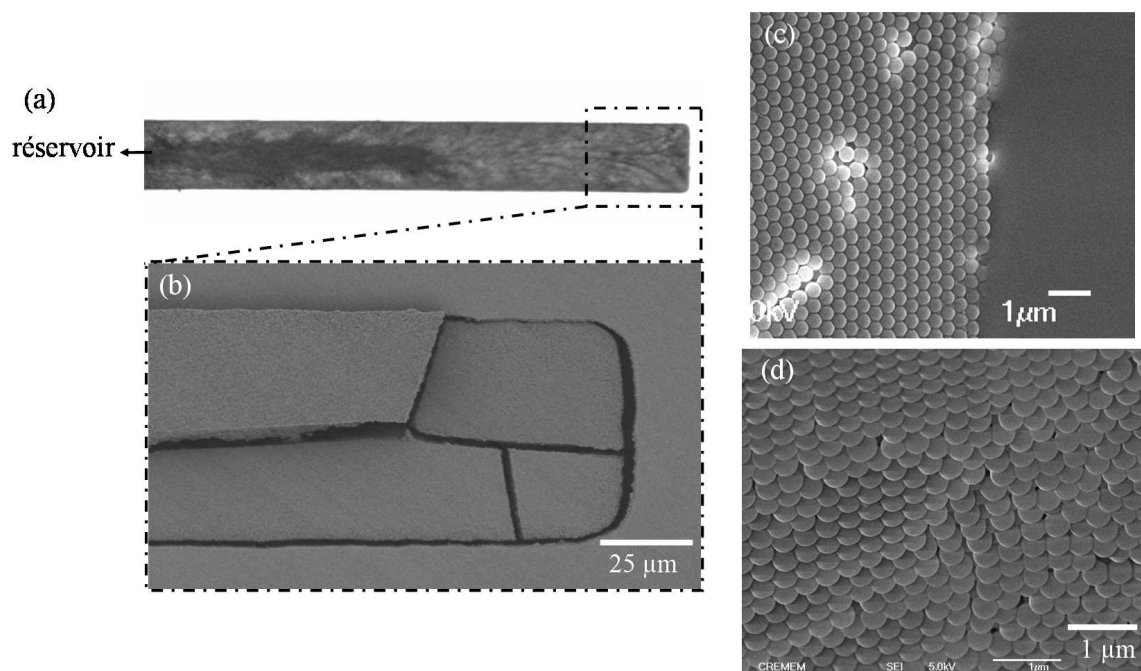


FIGURE 3.2 – (a) : Microévaporateur rempli d'un état dense de microbilles de latex. (b), (c) et (d) : Images de microscopie à balayage. (b) : Canal microfluidique rempli d'un cristal de particules de latex de 500 nm de diamètre. Les lignes noires sont des fractures apparues lors du séchage du matériau dense. (c) : Surface haute du cristal colloïdal à la paroi du microcanal. (d) : Tranche d'une fracture dans le cristal colloïdal.

été étudiée par Vekris *et al.* [61] qui ont expliqué que la délimitation des grains est donnée par des lignes de défauts dans le cristal. De plus, cet état dense formé en puce diffracte la lumière. En effet, en manipulant la puce sous différentes incidences de lumière blanche, nous pouvons voir apparaître des couleurs intenses caractéristiques des réseaux de Bragg dans les cristaux colloïdaux, comme sur la photo 3.4.(a) et (b).

La photo 3.3.(a) représente 4 canaux de même longueur d'évaporation  $L_0$  au cours du processus de concentration. Un état dense transmettant beaucoup la lumière a commencé à croître sur environ 3 mm. De façon surprenante mais typique de nos expériences de concentration, à un moment de la croissance, l'état dense transmet moins la lumière. Le grossissement du canal en couleur sur la figure 3.3.(b) montre que l'état dense apparaît alors marron et homogène.

Lors de l'observation de la croissance présentée sur la figure 3.1, nous pouvions voir que l'état dense transmet la lumière alors que la solution concentrée en amont ne la transmet presque pas. Nous pouvons donc supposer que l'état dense transmet la lumière grâce à son organisation colloïdale. Alors que la solution concentrée, qui est par définition inorganisée, ne transmet pas la lumière. La désorganisation des colloïdes diffuse la lumière aléatoirement

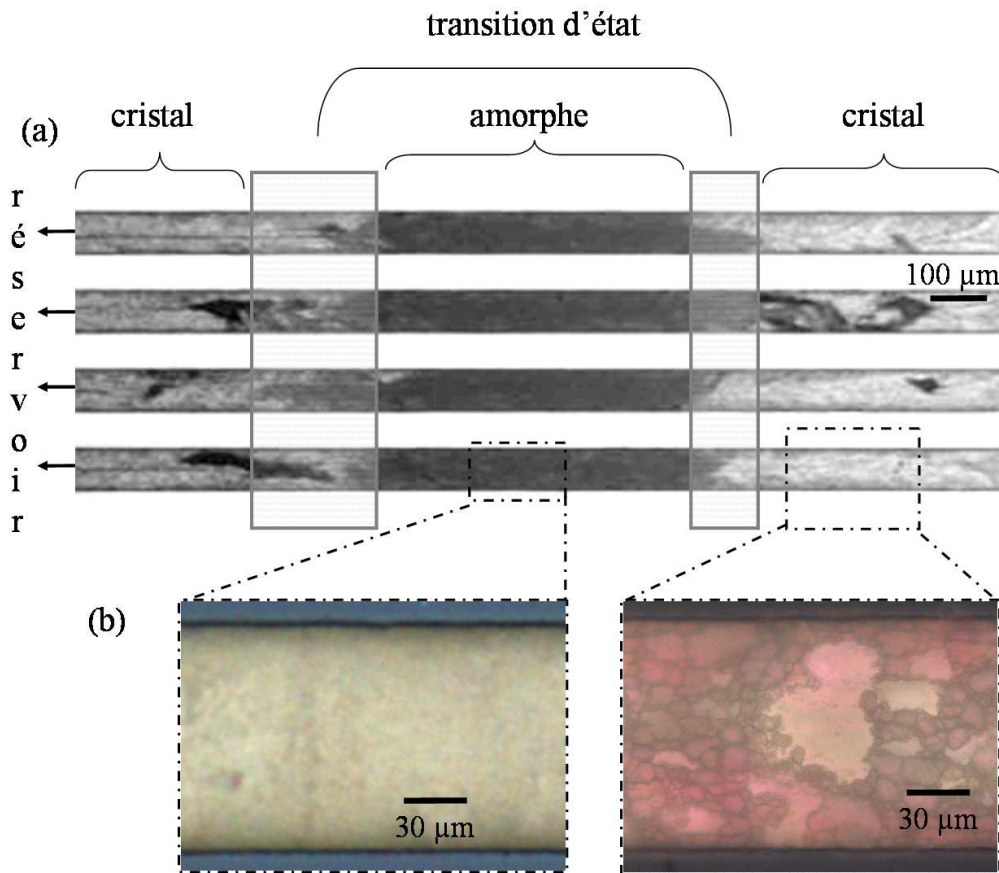


FIGURE 3.3 – (a) : 4 microévaporateurs identiques remplis d'états denses de colloïdes avec 2 transitions d'états : d'un état cristallin qui transmet la lumière et apparaît clair à un état amorphe qui ne transmet pas la lumière et apparaît noir, à un dernier état cristallin. (b) : Microévaporateur rempli d'un état dense de microbilles de latex. La zone qui transmet la lumière paraît rose sur l'image de microscopie couleur, avec des inhomogénéités. La zone qui ne transmet pas la couleur apparaît marron en couleur.

dans toutes les directions. Ainsi, sur la photo 3.3.(a), la transmission de la lumière indique que le matériau formé en bout de canal est un cristal colloïdal. Nous supposons maintenant que la phase qui transmet moins la lumière est, comme la solution concentrée, désorganisée.

Des images de microscopie électronique sont venues confirmer ces hypothèses. Sur la figure 3.5, des images de microscopie optique ont été corrélées à celle de microscopie électronique. Ainsi, en microscopie optique à transmission, les cristaux colloïdaux se distinguent par un mélange de grains colorés rosés comme sur la photo 3.5.(a). L'image de microscopie électronique 3.5.(d) montre que l'arrangement des billes colloïdales est ordonné avec un grand nombre de lignes de défauts qui délimitent les grains.

Avec nos expériences, nous voyons aussi en microscopie optique à transmission des zones

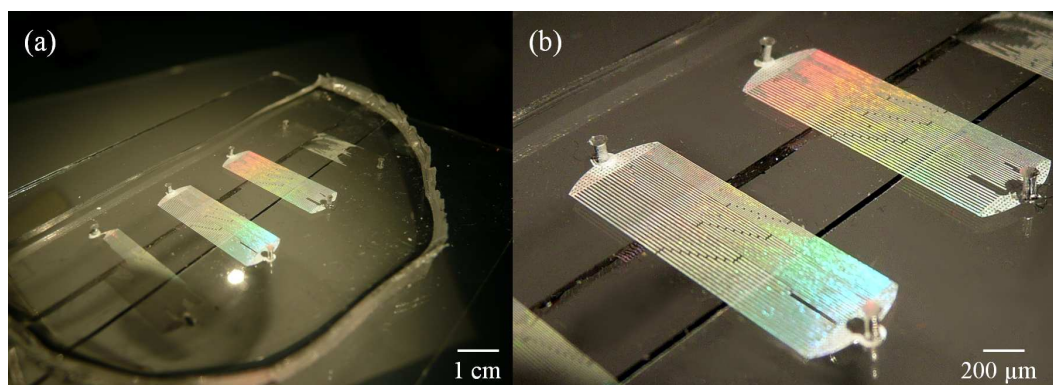


FIGURE 3.4 – (a) : Puce microfluidique composée de plusieurs dispositifs remplis avec des cristaux colloïdaux diffractant la lumière blanche. (b) : Zoom sur les états denses de colloïdes.

plus homogènes, de couleur marron comme sur la photo 3.5.(c). La microscopie électronique permet de voir que l'arrangement des billes est désorganisé (cf. photo 3.5.(f)).

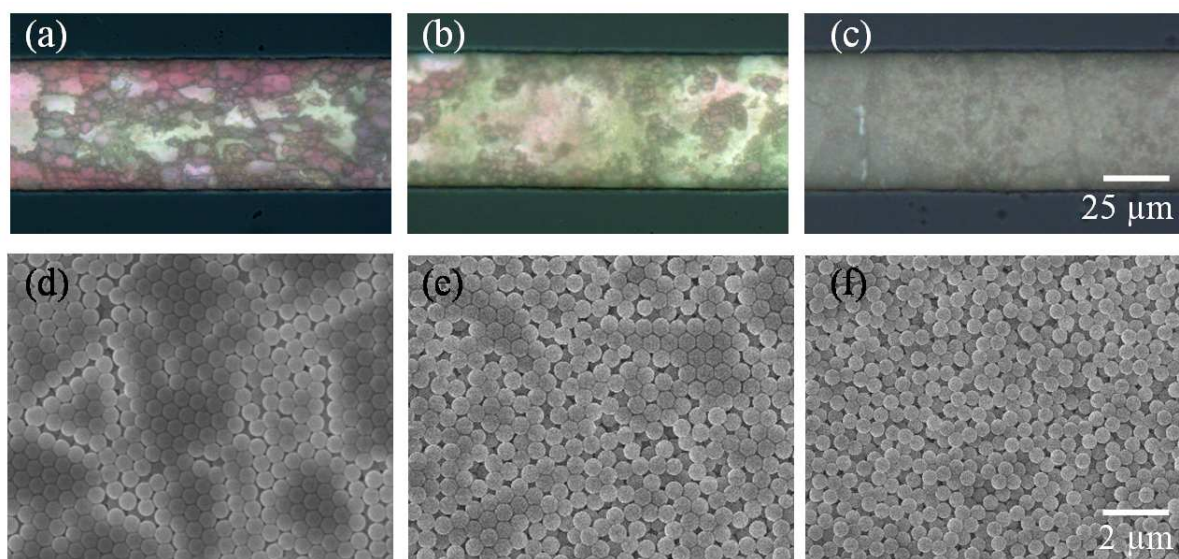


FIGURE 3.5 – (a), (b) et (c) : Images de microscopie optique à transmission. (a) : Cristal colloïdal. (b) : Transition entre une phase cristalline et un amorphe de colloïdes. (c) : Phase amorphe d'un état dense de billes colloïdales. (d), (e) et (f) : Images de microscopie électronique à balayage correspondant aux images du dessus, prises en microscopie optique.

Enfin, la transition entre la phase cristalline et l'amorphe présente un mélange de grains rosés et de zones homogènes marrons comme le montre la figure 3.5.(b). L'image de mi-

croscopie électronique montre que l'état dense est alors composé de zones organisées et désorganisées de billes de latex.

Et de façon encore plus surprenante que la transition entre une phase cristalline et une phase amorphe, après une croissance de plus de 7 mm de matériau désorganisé dans le cas de la photo 3.3.(a), nous pouvons voir, au cours de la croissance, l'apparition d'une 3<sup>ème</sup> phase qui transmet à nouveau la lumière. La concentration des microbilles de latex permet d'alterner une phase organisée et une phase amorphe pour reformer à nouveau un matériau organisé. Des pistes d'interprétations seront données par la suite.

### 3.1.1 Criblage des paramètres de concentration

Le travail réalisé pour le suivi de croissance des matériaux colloïdaux a été effectué sur une loupe binoculaire permettant d'observer un champ de 25 mm<sup>2</sup> à 100 cm<sup>2</sup>. Des films ont été réalisés tout au long des expériences de microévaporation afin de suivre les cinétiques de concentration et de formation des états denses.

En utilisant les capacités haut débit auxquelles la microfluidique donne accès, un dispositif de microévaporation appelé « puce de criblage » a été développé. Le but d'une telle puce est de balayer un grand nombre de paramètres en une seule expérience. Ainsi, nous avons développé une puce qui permet d'étudier l'influence de la variation de la hauteur, de la largeur et/ou de la longueur du canal sur la cinétique de concentration et de formation des états denses. En effet, nous avons vu dans le § 1.3.3 (p.28) que le taux de concentration est dépendant du nombre de Péclet, il dépend donc de la longueur d'évaporation  $L_0$  et du débit d'évaporation  $Q_e$ .

#### 3.1.1.1 La puce de criblage

La puce de criblage a été brièvement présentée lors du § 2.2.1.2 (cf. p.56) sur la calibration. Comme précisé précédemment, cette puce contient des canaux ayant plusieurs longueurs d'évaporation puis si besoin, plusieurs largeurs ou épaisseurs de canaux. Le dessin d'un dispositif est donné sur la figure 3.6.(a). Sur cet exemple, le dispositif dispose de 3 lots de 13 canaux connectés à un même réservoir. Chaque lot se distingue par une largeur de canaux différentes ( $w_1 = 50 \mu\text{m}$ ,  $w_2 = 75 \mu\text{m}$ ,  $w_3 = 100 \mu\text{m}$ ) et pour chacun des lots, la distance qui sépare les canaux est la même que la largeur des canaux.

Notons aussi la géométrie du réservoir. Sa forme large et jalonnée de plots en PDMS a été optimisée pour permettre au soluté d'emprunter un grand nombre de trajectoires. Ainsi, si quelques colloïdes s'aggrégaient pour former un bouchon, il existerait toujours d'autres trajectoires pour permettre l'apport de microbilles dans les microévaporateurs. De plus, la forme arrondie du réservoir a été dessinée selon les optimisations définies dans le chapitre de la calibration (cf. § 2.2.3.3 p.63) et éviter la pervaporation résiduelle.

La puce de criblage est une puce de type « puce sur membrane » détaillée au § 2.1.2.1 (cf. p.47). Nous rappelons que, pour ce type de puce, les canaux sont fermés par la membrane de microévaporation comme sur la figure 3.7 et que la disposition de la lame de verre définit la longueur de microévaporation. Sur le zoom de la figure 3.6.(a), nous pouvons



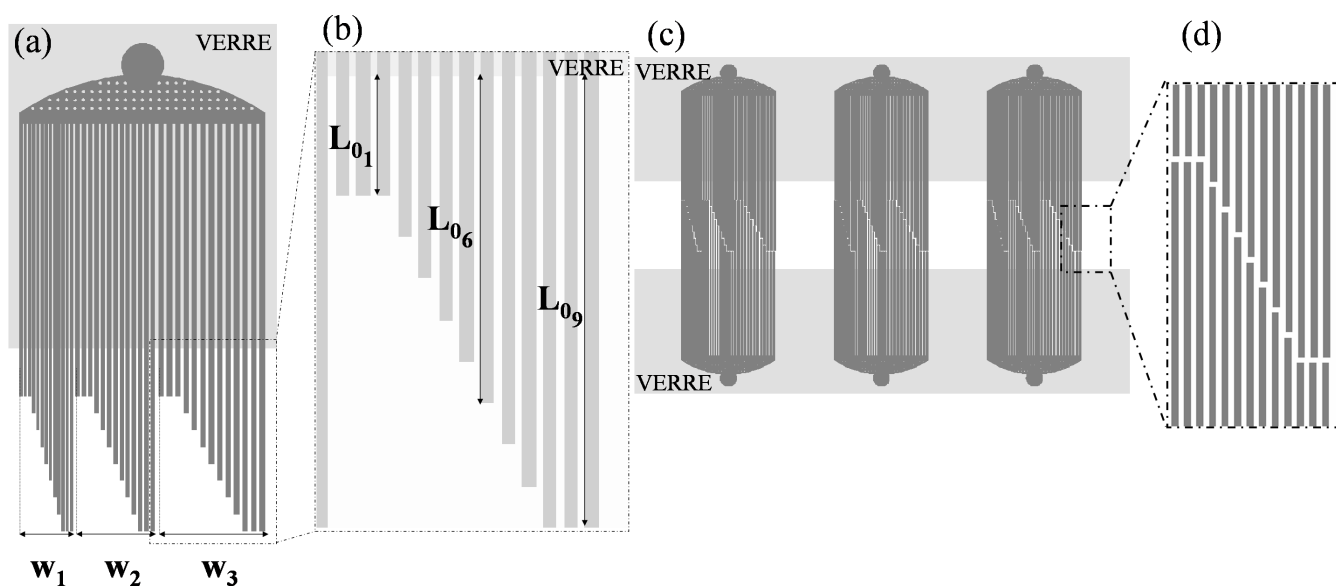


FIGURE 3.6 – (a) : Géométrie d'une puce de criblage composée de 3 lots de largeurs de canaux  $w$  différentes.  $w_1 = 50 \mu\text{m}$ ,  $w_2 = 75 \mu\text{m}$ ,  $w_3 = 100 \mu\text{m}$ . (b) : Chaque lot est composé de 13 canaux de longueurs différentes. Le canal le plus court et le plus long sont accompagnés de 2 canaux de même longueur servant de canaux « tampons ». Les longueurs vont de  $L_{01} < 1 \text{ mm}$  à  $L_{09} \approx 5 \text{ mm}$ . (c) : Puce complète de criblage, composée de 6 dispositifs déposés sur deux lames de verre espacées de sorte de laisser des zones d'évaporation.

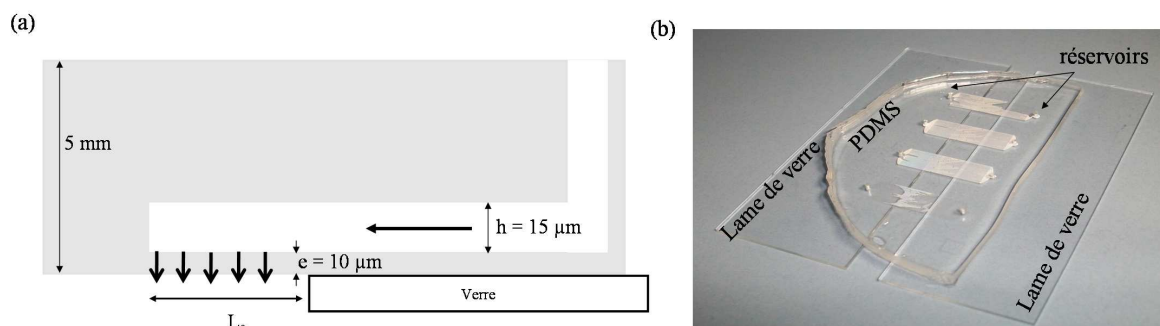


FIGURE 3.7 – (a) : Puce de criblage vue de côté, de type puce sur membrane. Le canal de hauteur  $h = 15 \mu\text{m}$  est fermé par une membrane d'épaisseur  $e$ . Une lame de verre permet de définir la longueur d'évaporation  $L_0$ . (b) : Photo d'une puce de criblage.

voir, tout d'abord, que pour chaque lot de canaux il y a 9 longueurs de microévaporateurs ( $L_{01} < 1000 \mu\text{m}$ ,  $L_{09} \approx 5000 \mu\text{m}$ ) mais aussi, que pour le plus petit et le plus long

évaporateur, il y a trois canaux de la même longueur. Il s'agit en fait de 2 canaux tampons qui *absorbent* la communication entre canaux comme expliqué au § 2.2.3.2 (p.62).

Enfin, la puce de criblage complète, composée de 6 à 8 dispositifs comme ceux présentés préalablement, est schématisée sur la figure 3.6.(c) et présentée sur la photo de la figure 3.7.(b). La puce de criblage est donc formée par 2 lignes de 3 dispositifs, les 2 lignes se faisant face. Le zoom de la figure 3.6.(d) montre 2 puces face à face. Cette disposition face à face permet de filmer 2 expériences au même moment. Ainsi en concentrant des solutions à 2 concentrations initiales en colloïdes différentes, nous criblons un domaine de taux de concentration encore plus important qu'avec seulement la variation des longueurs d'évaporation.

Il est aussi possible de réaliser un moule avec 3 lots de canaux d'épaisseurs différentes pour cribler des temps d'évaporation différents en une seule expérience. Ces moules spécifiques ont été réalisés par alignement de différents masques et dépôts successifs de couches de résines photosensibles. Pour des facilités de compréhension, les expériences présentées par la suite sont réalisées sur une puce de criblage ayant des canaux de longueur et largeur variables, mais de hauteur  $h = 15 \mu\text{m}$  fixe.

### 3.1.1.2 Le suivi de la croissance et de la nucléation

#### La calibration

La calibration permet de déterminer le temps d'évaporation  $T_e$  d'un microévaporateur. Pour ne pas souiller un dispositif avant de réaliser une expérience de concentration, la détermination du temps d'évaporation est réalisée à partir de 6 à 10 expériences de calibrations effectuées sur un microsystème dédié, sur une puce en contenant 6. Pour chaque calibration réalisée, une vitesse  $V_0$  est obtenue pour chaque longueur d'évaporation  $L_0$ . Une vitesse moyenne en fonction de  $L_0$  est tirée de toutes ces calibrations (cf. 2.2.5, p.73). Les temps d'évaporation  $T_e$  en fonction des longueurs d'évaporateur  $L_0$  sont alors calculés par le rapport de la moyenne des vitesses  $V_0$  par les longueurs expérimentales  $L_0$ .

#### Le principe expérimental

À partir de la puce de criblage, il est possible de suivre un grand nombre de mises en forme d'états denses de colloïdes en même temps, en criblant un large domaine de taux de concentration de microbilles. Le principe de ces expériences est de suivre le processus de concentration, la nucléation et la croissance en faisant varier les paramètres influant sur le taux de concentration. La puce nous permet de le faire varier grâce aux différentes longueurs d'évaporation. L'autre paramètre à faire varier est la concentration initiale en particules de la solution injectée dans le microévaporateur. Il faut donc réaliser plusieurs expériences en faisant varier la concentration initiale en colloïdes pour balayer un domaine plus large de taux de concentration. Ainsi, à partir de la solution initiale de microbilles de sulfate latex de 500 nm à 8% massique, plusieurs solutions à différentes concentrations ont été préparées par dilutions réalisées avec de l'eau Millipore ultrapure.

Lorsque 2 solutions sont prêtes, elles sont injectées dans 2 puces se faisant face. Ensuite de l'air asséché est envoyé sous la membrane pour contrôler le taux d'humidité. Puis un

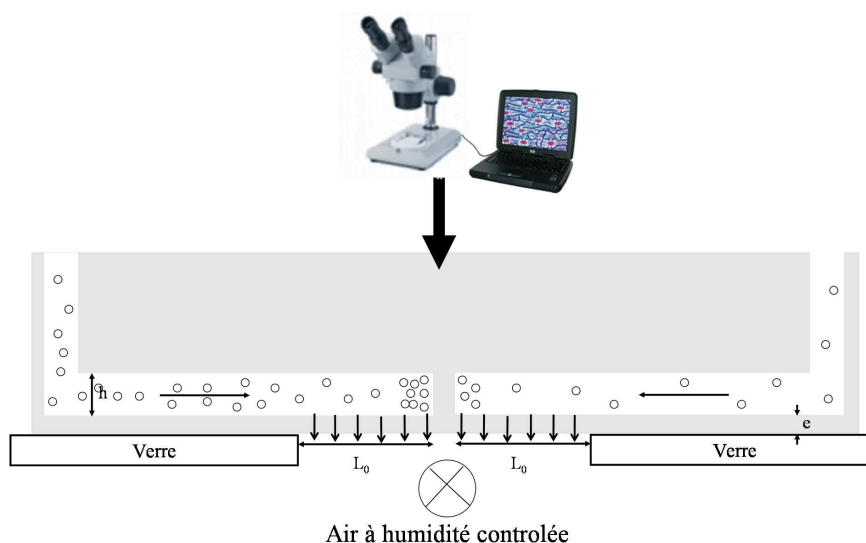


FIGURE 3.8 – Schéma d’une expérience de criblage. Deux puces se faisant face sont remplies par une solution colloïdale ; au cours de la croissance ; le processus de concentration est filmé à travers une loupe binoculaire.

relevé de température est effectué. Lorsque toute l’expérience est prête, une acquisition vidéo est réalisée pour observer la concentration de particules. Un schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure 3.8. Une expérience typique correspond à 60 taux de concentration différents grâce à la puce de criblage qui permet de cribler 2 concentrations initiales  $\phi_0$ , 10 longueurs d’évaporation  $L_0$  et 3 largeurs  $w$  simultanément, soit réaliser 60 observations en une expérience. Avec une durée typique expérimentale de 1 à 10 h, les films présentant généralement plusieurs centaines d’images, la puce de criblage permet de faire gagner beaucoup de temps d’expérience.

### L’analyse d’image

Une fois l’expérience terminée et le film finalisé, il faut traiter les images pour en sortir des données quantitatives sur la concentration des colloïdes dans les microévaporateurs.

Le début de l’analyse est similaire à celle de la calibration. Après avoir déterminé la conversion pixel/distance avec une règle très précise dessinée au micron près, il est nécessaire de calculer précisément la longueur d’évaporation de tous les microcanaux. Le principe consiste à mesurer combien de pixels font le plus petit et le plus grand canal à partir d’une photo et d’utiliser le taux de conversion pour obtenir leur longueur. Ensuite, par ajustement linéaire, il est possible de déterminer la longueur des 7 canaux intermédiaires.

La deuxième étape consiste à déterminer manuellement la position de l’extrémité des canaux sur le film de concentration des particules comme illustré sur la figure 3.9. Les lignes jaunes correspondantes représentent les lignes d’études. L’analyse consiste ensuite à déterminer la position du front de croissance de l’état dense à partir de la variation d’inten-



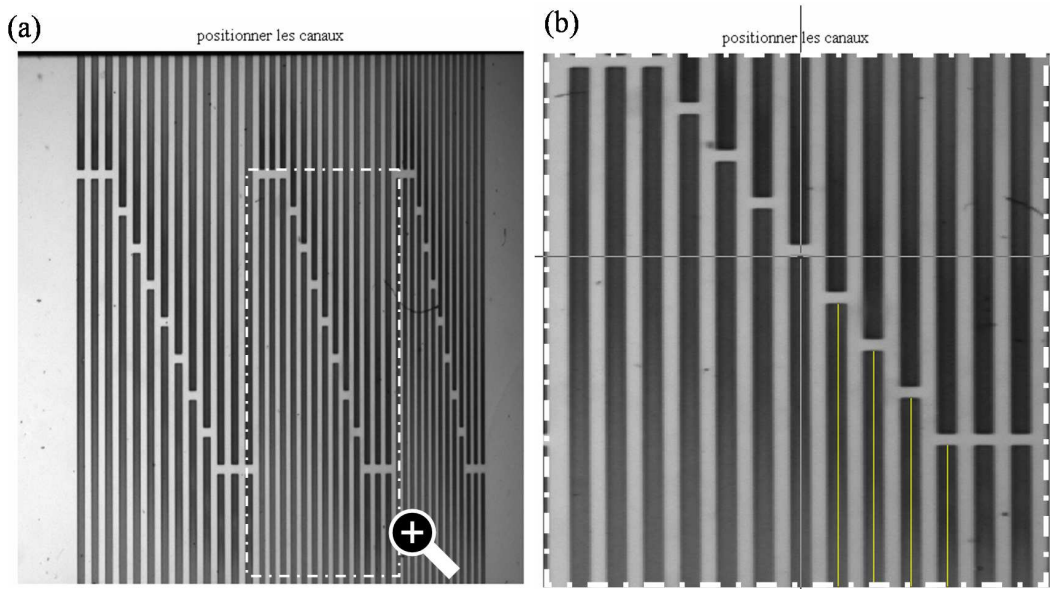


FIGURE 3.9 – Image typique d’une acquisition d’image pendant une expérience de concentration. Lors du traitement d’image, la position des canaux est déterminée manuellement.

sité le long des lignes d’études. La figure 3.10.(a) représente l’intensité de la ligne d’étude du plus petit canal à chaque moment de l’expérience sous forme de diagramme spatio-temporel  $I(t, x)$  directement issu de la mesure de l’intensité  $I$  sur une ligne de mesure. Pour les premiers moments de l’expérience, l’intensité du canal évolue progressivement sur sa longueur. Un peu avant 1000 s d’expérience, l’intensité de la ligne d’étude se scinde en 2 niveaux de gris distincts. Ce temps correspond à l’apparition du cristal colloïdal.

À chaque instant de l’expérience, le maximum du gradient de l’intensité est déterminé. Le maximum correspond ici à la position du front de croissance  $x_f$ . Bien que le gradient soit efficace pour déterminer la position du front, le profil d’intensité faisant une marche, les données sont parfois très bruitées. Plusieurs filtres automatiques et manuels sont alors utilisés pour déterminer la position du front au cours du temps. Le gradient est tracé sur le graphe de la figure 3.10.(b) et le maximum est localisé par un  $\bullet$ . La position de ce maximum, normalisée par la longueur d’évaporation  $L_0$ , est tracée sur la figure 3.10.(c) en fonction du temps normalisé par le temps d’évaporation  $T_e$ . Ainsi nous pouvons voir, qu’après un temps nécessaire  $t_N \approx 2.5 T_e$  pour atteindre la nucléation, le front croît de façon non linéaire aux temps courts puis sa vitesse diminue pour faire évoluer la position du front linéairement dans le temps. Nous détaillerons ce point un peu plus tard. De plus, quelques points expérimentaux ne sont pas pris en compte dans l’ajustement. Ces points correspondent à la position du maximum du gradient avant même la formation d’un état dense, ils ne correspondent donc pas à la position du front.

Ainsi la position du front est déterminée à chaque instant de l’expérience dans le canal. Cette procédure est réalisée pour tous les autres canaux et donne le graphe de la

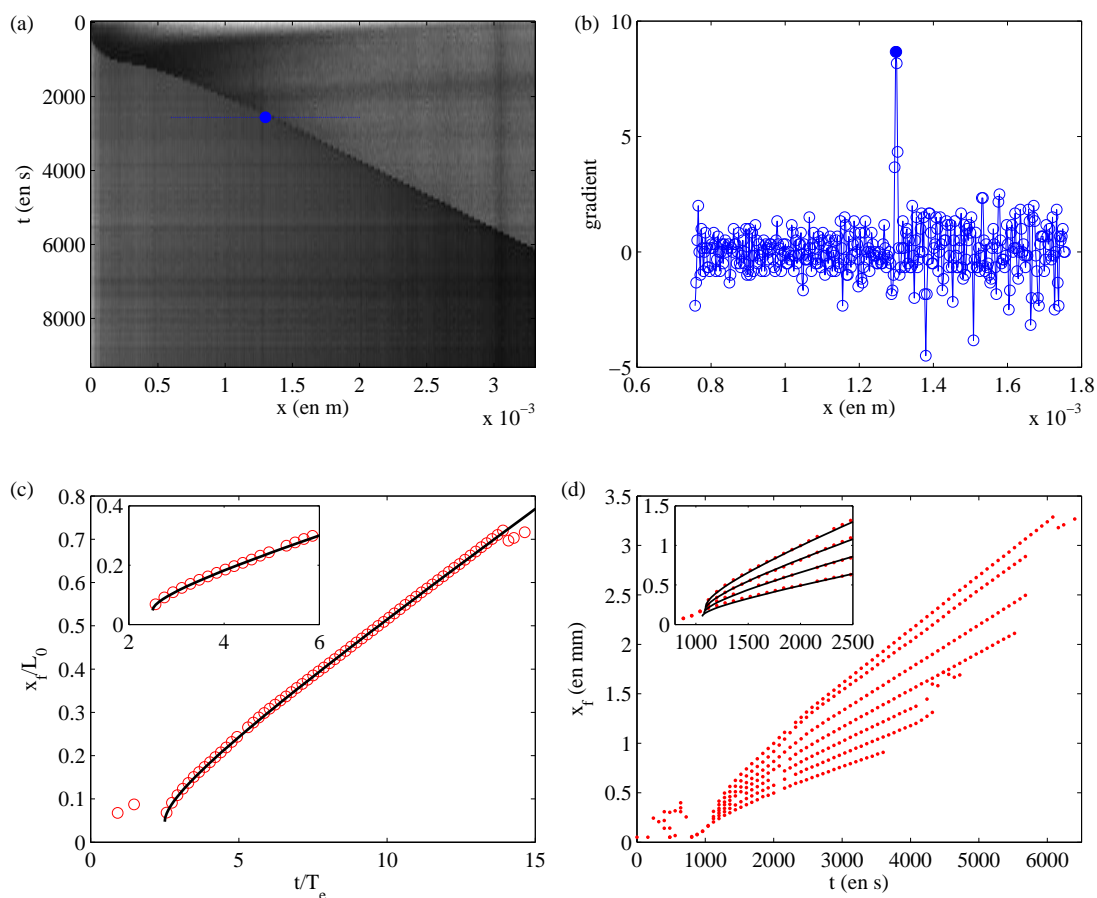


FIGURE 3.10 – Analyse d’une expérience de concentration d’une solution colloïdale à  $\phi_0 = 3\%$ . (a) : Image reconstituée de la ligne d’étude d’un canal à chaque instant (chaque image). La position du front se distingue par une différence du niveau de gris. (b) : Gradient du niveau de gris d’une ligne d’étude. Le maximum permet de positionner le front. (c) : Evolution de la position du front  $x_f$  au cours du temps. La ligne continue représente l’ajustement par le modèle présenté par l’équation (3.6) p.88 pour  $\phi_d = 63\%$ . Encadré : zoom sur la croissance aux temps courts. (d) : Evolution de la position du front  $x_f$  au cours du temps pour toutes les longueurs d’évaporation  $L_0$ . Encadré : zoom sur la croissance aux temps courts avec en ligne continue, l’ajustement avec le modèle de la croissance pour  $\phi_d = 63\%$ .

figure 3.10.(d). où la position du front  $x_f$ , pour chaque longueur d’évaporation, est tracée en fonction du temps  $t$ . Dans cette expérience, le front parcourt de 1 à 3.5 mm en 2 h pour des microévaporateurs mesurant de 1.3 à 4.5 mm.

### 3.1.1.3 Analyse des résultats expérimentaux

#### La croissance

Nous avons vu sur la figure 3.10.(c) au cours du paragraphe précédent que la croissance d'un état dense est rapide aux temps courts et linéaire aux temps longs. Nous pouvons, à partir d'un modèle simple, déterminer l'évolution de la position du front  $x_f$  au cours du temps grâce à la conservation de la matière. En effet, en considérant que la diffusion est négligeable au niveau du front de croissance et grâce à un bilan de flux de particules, il est possible de déterminer l'évolution de la position d'un état dense au cours du temps.

Dans la vision simple du microévaporateur idéal (cf. § 1.3.3 p.28), le nombre de Péclet  $Pe$  des colloïdes vaut typiquement  $Pe = V_0 L_0 / D \approx 10^4 - 10^5$ , la convection est prépondérante dans le microcanal. En effet, la zone d'accumulation pour les billes de latex de 500 nm de diamètre s'étend uniquement sur une longueur  $p \approx 15 - 30 \mu\text{m}$ , soit moins de 1% du plus petit des microévaporateurs. Nous faisons donc le modèle suivant où les colloïdes se concentrent selon (en négligeant la diffusion) :

$$\partial_t \phi = \frac{V_0}{L_0} (x \partial_x \phi + \phi) \quad (3.1)$$

jusqu'à former un état dense à une concentration  $\phi_d$ . Nous supposons aussi que l'état dense est incompressible, soit que  $\phi_d$  est constant. La solution à ce modèle est simplement :

$$\phi(x, t) = \phi_0 \exp\left(\frac{t}{T_e}\right) \text{ si } t < -T_e \ln(x/L_0) \quad (3.2)$$

$$\phi(x, t) = \phi_0 \frac{L_0}{x} \text{ sinon,} \quad (3.3)$$

jusqu'à ce que la concentration atteigne  $\phi_d$  au temps  $t_N = T_e \ln(\phi_d/\phi_0)$ . La conservation de la matière permet ensuite de déterminer la position du front de cette phase dense.

Sur la figure 3.11, nous avons schématisé l'évolution de la concentration à différents instants. Sur le schéma 3.11.(a), la concentration dans le microévaporateur est celle de la solution initiale  $\phi_0$ . Sur le schéma 3.11.(b), le processus de concentration a commencé et le profil suit la rampe hyperbolique  $1/x$ . Sur la figure 3.11.(c), la concentration en colloïde est suffisante pour qu'un état dense commence à croître. La position du front  $x_f(t_1)$  évolue dans un profil de concentration hyperbolique. Sur la figure 3.11.(d), l'état dense atteint la position  $x_f(t_2)$ .

La conservation de la matière, la matière ne s'évaporant pas, veut que le flux de particules entrant dans le microévaporateur  $j_0 = \phi_0 V_0$  pendant un temps  $\delta t = t_2 - t_1$  permette de faire croître l'état dense de colloïdes. Le flux de particules faisant croître le cristal colloïdal de densité  $\phi_d$ , à une vitesse  $V_f$ , entre le temps  $t_1$  et  $t_2$  vaut  $\phi_d V_f \delta t$  (schématisé en grisé sur la figure 3.11.(d)) auquel il faut déduire les particules déjà présentes dans la rampe hyperbolique entre  $t_1$  et  $t_2$  :  $\delta t \phi_0 L_0 / x_f$  (en grisé sur la figure 3.11.(c)). Le bilan de matière s'écrit alors :

$$V_f \left( \phi_d - \frac{\phi_0 L_0}{x_f} \right) \delta t = \phi_0 V_0 \delta t. \quad (3.4)$$

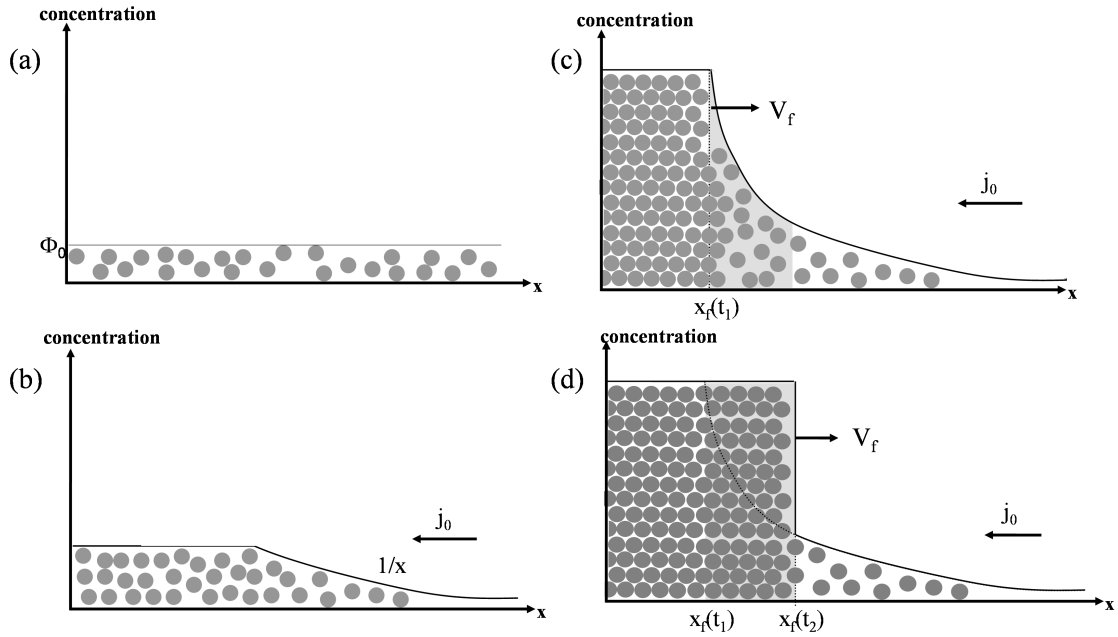


FIGURE 3.11 – Schéma représentant l'évolution de la concentration le long de l'évaporateur pendant la croissance d'un cristal colloïdal.

La vitesse du front dans ce modèle s'écrit donc :

$$V_f = \frac{\phi_0 V_0}{\phi_d - \phi_0 L_0 / x_f}. \quad (3.5)$$

En intégrant l'équation précédente, il est alors possible de déterminer la cinétique de la position du front  $x_f$  :

$$\frac{\phi_d x_f}{\phi_0 L_0} - 1 - \ln \frac{\phi_d x_f}{\phi_0 L_0} = \frac{V_0}{L_0} (t - t_N). \quad (3.6)$$

Ce modèle simple permet de reproduire correctement l'évolution du front  $x_f$  au cours du temps en ajustant  $\phi_d$  et  $t_N$ . En effet, sur le graphe représentant la position du front  $x_f$  au cours du temps de la figure 3.10.(c), nous avons vu une légère courbure aux premiers instants de la croissance puis, aux plus longs temps, une évolution linéaire de la croissance dans le temps. Les points rouges étant expérimentaux et la ligne continue noire représentant l'expression (3.6) pour une concentration finale en colloïdes  $\phi_d = 63\%$ . Ce modèle est en accord avec les résultats expérimentaux pour toutes les longueurs d'évaporation  $L_0$  comme nous pouvons le voir dans l'encadré de la figure 3.10.(d).

Nous utilisons l'évolution linéaire de la position du front aux temps longs pour calculer une vitesse de croissance  $v'_f$ . En effet, nous supposons ici qu'aux temps longs, la dépendance logarithmique de la position avec le temps est quasi nulle. Ainsi à l'aide d'un ajustement

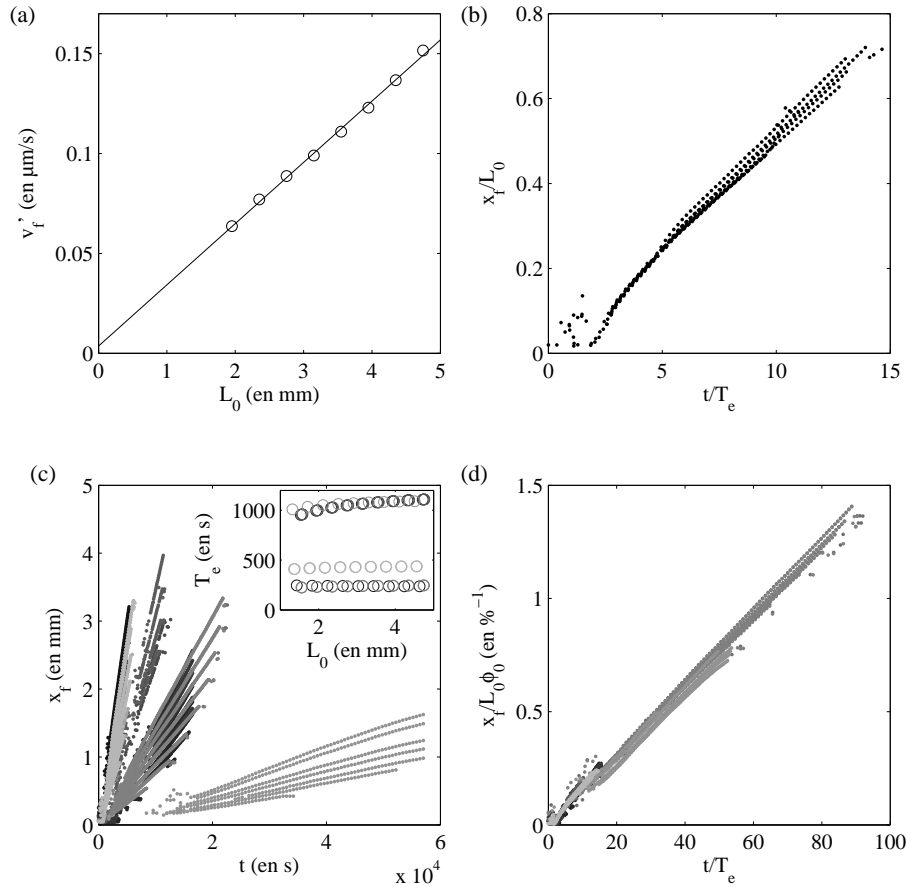


FIGURE 3.12 – (a) : Evolution de la vitesse moyenne du front  $v'_f$  (mesurée au temps longs) en fonction de la longueur d'évaporation  $L_0$ . La ligne continue représente un ajustement affine de  $v'_f$  avec  $L_0$ . (b) : Normalisation de la position du front avec  $L_0$  en fonction de  $t/T_e$ . (c) : Evolution de la position du front de croissance  $x_f$  au cours du temps pour 10 expériences différentes variant de 0.5 à 4%. Encadré : Temps d'évaporation  $T_e$  pour les 10 expériences dont les résultats sont donnés sur (c) et (d). (d) : Normalisation de la position du front de croissance  $x_f$  par la longueur d'évaporation  $L_0$  et la concentration initiale  $\phi_0$  ainsi que du temps par le temps d'évaporation  $T_e$ .

linéaire de la position aux temps longs, nous obtenons les vitesses de croissance  $v'_f$  tracée sur la figure 3.12.(a) en fonction de la longueur d'évaporation. L'ajustement représenté par une ligne continue indique que l'évolution de la vitesse de croissance dans le temps suit une loi affine avec  $L_0$ , ce qui suggère qu'un matériau dense pousserait avec une vitesse de 10 nm/s dans un microévaporateur de longueur nulle. Une fois encore, cette vitesse résiduelle est probablement due à la vitesse de fuite causée par la pervaporation de l'eau dans le bloc en PDMS (cf. p.71).

De plus, nous avons vu sur la figure 3.10.(d) que l'évolution de la position du front

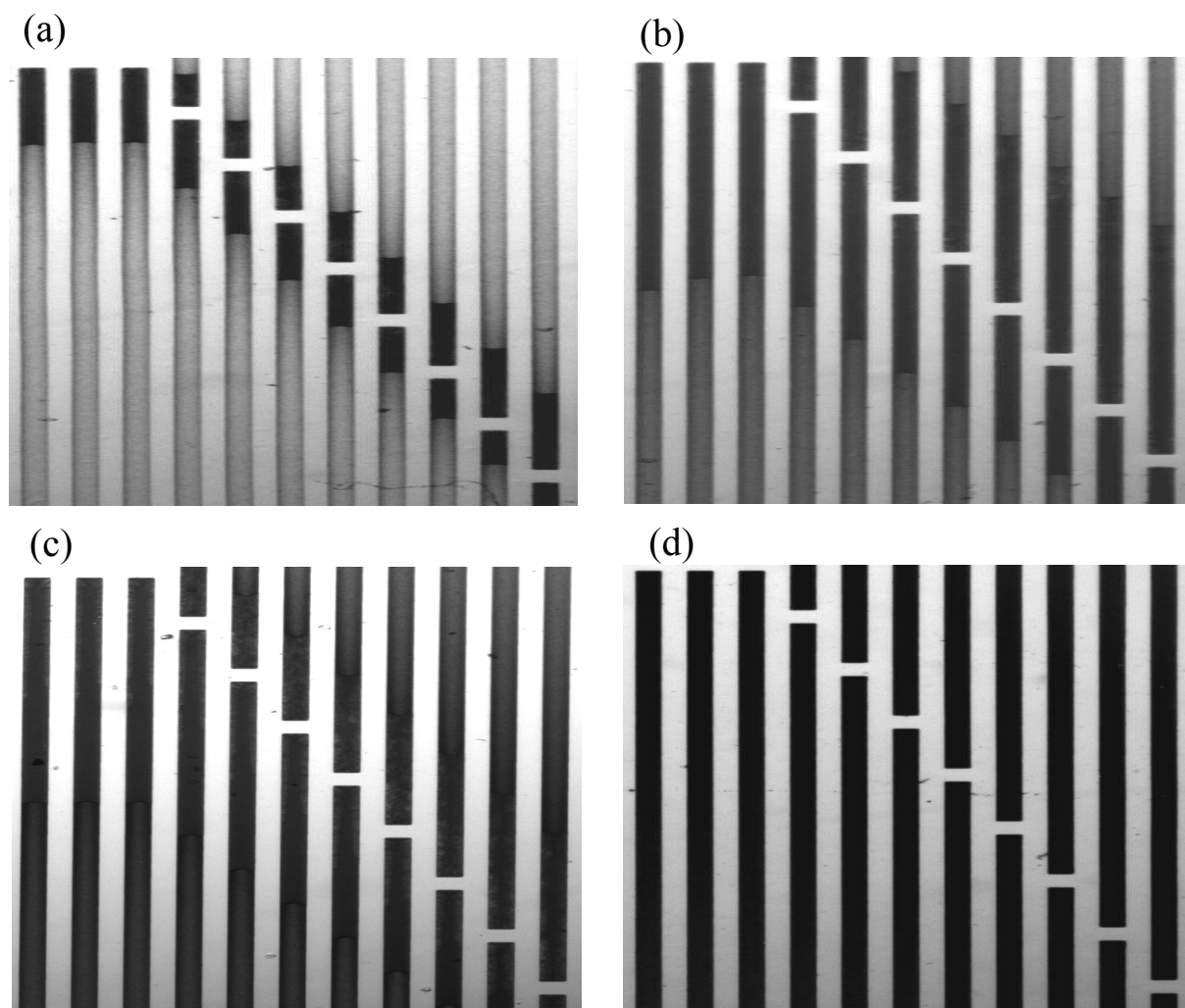


FIGURE 3.13 – Images expérimentales de la croissance d'états denses à partir de solutions à différentes concentrations initiales  $\phi_0$ . (a) :  $\phi_0 = 0.5\%$ , (b) :  $\phi_0 = 2\%$ , (c) :  $\phi_0 = 3\%$ ,  $\phi_0 = 4\%$ .

$x_f$  au cours du temps dépend de la longueur d'évaporation. Nous pouvons alors voir sur la figure 3.12.(b) que lorsque l'on normalise la position du front de croissance avec la longueur d'évaporation  $L_0$  et le temps avec le temps d'évaporation  $T_e$ , toutes les courbes se superposent.

Enfin, plusieurs expériences ont été menées pour des concentrations initiales variant de 0.5 à 4%. Afin de limiter les temps d'expériences, la concentration initiale minimale est fixée à 0.5%. En effet, plus la solution de départ est diluée et plus le remplissage d'un microévaporateur avec un état dense de particules colloïdales sera long.

Les expériences ont été faites sur des microsystèmes différents, ayant donc des membranes différentes et par conséquent des temps d'évaporation  $T_e$  différents.  $T_e$  est tracé en



fonction de  $L_0$  pour chaque puce sur l'encadré de la figure 3.12.(c). Les temps d'évaporation des puces utilisées varient d'un facteur 5 d'une puce à une autre, plusieurs puces ayant les mêmes temps d'évaporation. Nous pouvons noter qu'il existe une faible dépendance de  $T_e$  avec la longueur d'évaporation  $L_0$  due à la vitesse de fuite, comme nous l'avons vu au § 2.2.1.2 p.57.

Pour chaque expérience et chaque longueur d'évaporation, l'évolution de la position du front au cours du temps est tracée sur la figure 3.12.(c), le dégradé de gris différenciant les différentes expériences. L'évolution du front dépend de la longueur d'évaporation  $L_0$  et de la concentration initiale. En normalisant la position  $x_f$  par  $L_0\phi_0$  ainsi que le temps par  $T_e$ , on obtient le graphe 3.12.(d). Les courbes de chaque expérience se superposent pour n'en donner qu'une seule. Ceci suggère que la croissance d'états denses, après leur nucléation, est régie par la concentration initiale de la solution  $\phi_0$ , le temps d'évaporation  $T_e$  du microsystème et la longueur d'évaporation  $L_0$ . Le modèle simple de la microévaporation prédit cette superposition dès que  $\phi_0 \ll \phi_d$ .

Les données brutes sont initialement très bruitées. Ceci est dû à un problème de détection pendant l'analyse. En effet, sur la figure 3.13, nous observons 4 microsystèmes remplis d'une solution de colloïdes à différentes concentrations initiales  $\phi_0$ . Plus  $\phi_0$  augmente et moins la solution transmet la lumière dans le microcanal. La détection automatique du front est alors plus difficile avec l'augmentation de  $\phi_0$ .

### Le temps de nucléation

Les temps de nucléation de cristaux colloïdaux ont été déterminés à partir de plusieurs expériences pour lesquelles la concentration initiale  $\phi_0$  varie de 0.5 à 4%. Pour chaque expérience de concentration, nous avons déterminé le temps pour lequel un cristal colloïdal commençait à pousser pour chaque longueur d'évaporation  $L_0$ , de 2 manières. Manuellement en déterminant sur le film à quel temps un état dense commence à apparaître puis, à partir de l'ajustement des données expérimentales par le modèle de la croissance présenté par l'équation (3.6). Le temps de nucléation dépendant très faiblement de la longueur d'évaporation  $L_0$ , un temps de nucléation moyen  $t_N$  a été déterminé pour chaque expérience. Ces temps de nucléation  $t_N$ , normalisés par le temps d'évaporation  $T_e$ , sont tracés sur la figure 3.14 en fonction de la concentration initiale en colloïdes  $\phi_0$ .

Selon le modèle présenté p.87 (cf. équations (3.2)-(3.6)), un état dense de colloïdes commence à croître à la position  $x_f = L_0\phi_0/\phi_d$  au temps de nucléation  $t_N$ , donnée par  $\exp(t_N/T_e) = \phi_d/\phi_0$ , soit :

$$t_N = T_e \ln \frac{\phi_d}{\phi_0}. \quad (3.7)$$

La dépendance du temps de nucléation  $t_N$  avec la concentration initiale en colloïde  $\phi_0$  est logarithmique. Les points expérimentaux sont tracés sur la figure 3.14 et correspondent à la détection manuelle du temps de nucléation ( $\square$ ) et aux temps déterminés par l'ajustement des données expérimentales à partir du modèle ( $\bullet$ ). Les lignes continues représentant l'évolution logarithmique de la concentration finale  $\phi_d$  normalisée par  $\phi_0$  pour 3 concentrations finales :  $\phi_d = 50, 60$  et  $70\%$ , les résultats expérimentaux suivent raisonnablement le



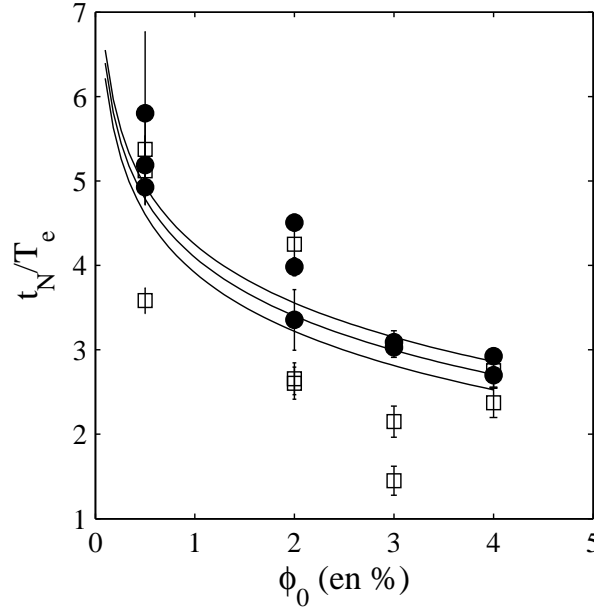


FIGURE 3.14 – Evolution du temps de nucléation  $t_N$  normalisé par le temps d'évaporation  $T_e$  en fonction de la concentration initiale en colloïde  $\phi_0$ . Les  $\square$  sont les temps de nucléation déterminés manuellement. Les  $\bullet$  sont les temps de nucléation déterminés à partir de l'ajustement des données expérimentales. Les lignes continues représentent l'évolution logarithmique de la concentration finale  $\phi_d$  normalisée par  $\phi_0$  pour 3 concentrations finales :  $\phi_d = 50, 60$  et  $70\%$ .

modèle de l'équation (3.7) qui prédit une dépendance logarithmique du temps de nucléation  $t_N$  avec la concentration initiale  $\phi_0$ .

Néanmoins, nous pouvons voir que l'estimation du temps de nucléation par la détection manuelle est moins précise que par l'ajustement des données expérimentales. En effet, la détection à l'oeil est difficile et nécessite de saturer les images au préalable pour pouvoir détecter la formation et croissance d'un front dense.

### La détermination de la densité moyenne de l'état dense

Au paragraphe détaillant l'analyse des résultats (p.84), nous avons vu qu'il était possible d'obtenir l'évolution de la position du front  $x_f$  au cours du temps. Ainsi à partir des mesures obtenues expérimentalement par suivi spatio-temporel ajustées par le modèle :

$$\frac{\phi_d x_f}{\phi_0 L_0} - 1 - \ln \frac{\phi_d x_f}{\phi_0 L_0} = \frac{V_0}{L_0} (t - t_N), \quad (3.8)$$

il est possible de déterminer la densité finale  $\phi_d$  du matériau formé par microévaporation.

Pour des expériences réalisées sur différentes puces microfluidiques, avec différents temps d'évaporation  $T_e$  et à des concentrations initiales variant de  $0.5$  à  $4\%$ , les densités moyennes estimées pour les différentes longueurs d'évaporation  $L_0$  sont données sur le

graphe 3.15.(a). Sur toutes les expériences réalisées, nous remarquons que la concentration finale vaut  $\phi_d = (63 \pm 3)\%$ . Avec l'étude de la calibration, nous estimons l'erreur de mesure sur  $V_0$  à 10 %. La densité de l'état dense vaut donc  $\phi_d = (63 \pm 6)\%$ .

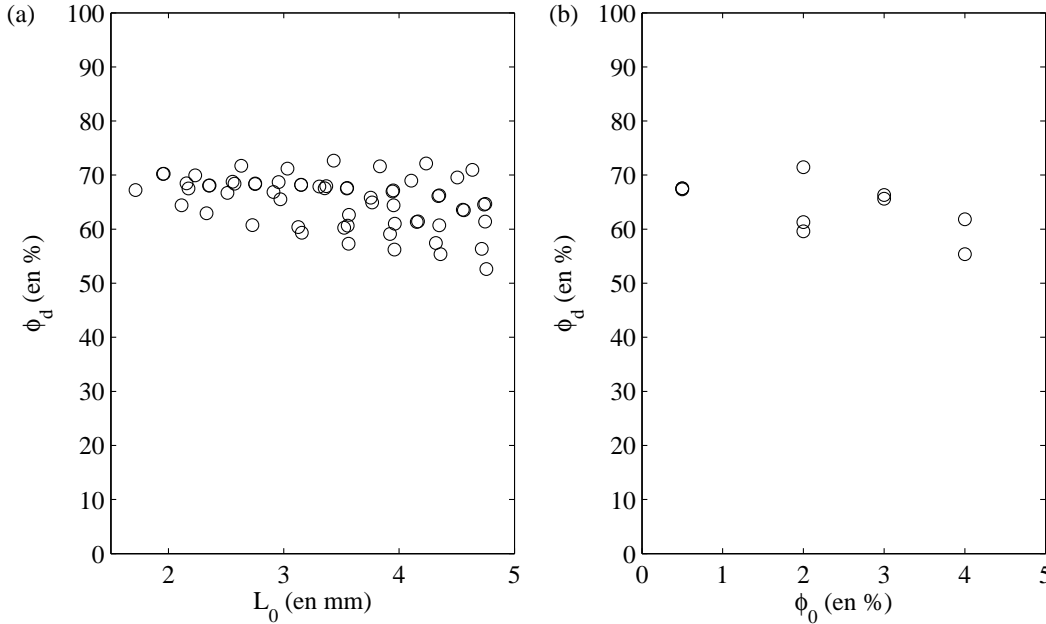


FIGURE 3.15 – (a) : Densité moyenne  $\phi_d$  des états denses en fonction de la longueur d'évaporation  $L_0$  pour plusieurs expériences réalisées avec une solution de billes de latex concentrée à  $\phi_0 = 0.5, 2, 3$  et 4%. (b) : Densité moyenne d'états denses  $\phi_d$  formés à partir de solutions à différentes concentrations initiales  $\phi_0$ .

La figure 3.15.(b) montre la concentration finale moyennée  $\phi_d$  sur toutes les longueurs d'évaporation  $L_0$  pour chaque expérience, en fonction de la concentration initiale  $\phi_0$  de la solution. La dispersion sur la concentration finale s'explique par l'erreur faite sur l'estimation du temps d'évaporation  $T_e$ . Le temps d'évaporation est calculé à partir de la moyenne de plusieurs calibrations réalisées sur un dispositif différent de celui de l'expérience de concentration. Le temps d'évaporation moyen peut alors être légèrement différent du temps d'évaporation de la puce au moment de l'expérience de concentration. Cette erreur sur le temps d'évaporation, évaluée à 10%, explique la dispersion observée. L'étude poussée de la calibration prend ici toute son importance pour s'assurer d'estimer précisément la densité de la phase dense, à partir de la détermination de  $V_0$  par la calibration.

### 3.1.2 Transition du milieu dense : d'un état cristallin à un amorphe

Nous avons vu précédemment l'existence typique de transition d'états cristallins à des états amorphes lors de la construction du milieu dense de colloïdes par microévaporation. La figure 3.16 représente une photo de 4 microévaporateurs similaires, remplis d'états

denses de microbilles de latex. Nous notons que les milieux denses se distinguent par 2 phases transmettant plus ou moins la lumière. La croissance d'un état organisé de colloïdes par microévaporation, transmettant la lumière, transite ensuite sur une phase inorganisée qui ne transmet plus la lumière pour reformer plus tard un cristal colloïdal.

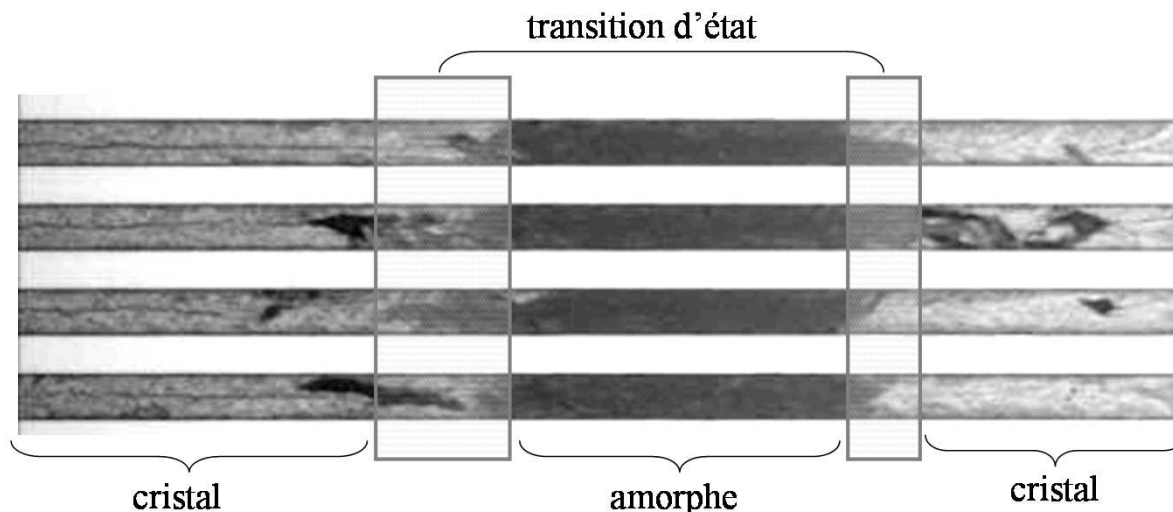


FIGURE 3.16 – Photos de 4 microévaporateurs identiques remplis avec un état dense de colloïdes sur lesquels nous pouvons distinguer deux transitions : d'un état organisé qui transmet la lumière à un amorphe puis d'un amorphe à un cristal colloïdal.

Il existe plusieurs pistes pour expliquer l'apparition de la transition d'un cristal à un amorphe. La plus commune est la prépondérance de la convection des colloïdes sur leur diffusion lors de la formation du cristal. Les particules arrivent alors à une vitesse trop importante pour qu'elles aient le temps de s'organiser en entrant dans l'état dense. Ce phénomène est connu dans la formation de cristaux colloïdaux par sédimentation [9].

Il est possible d'estimer cet effet grâce au nombre de Péclet local d'une bille de latex dans un microévaporateur. Le nombre de Péclet local compare les phénomènes de convection et de diffusion par la relation :

$$Pe = \frac{Rv(x_f)}{D}, \quad (3.9)$$

où  $R$  est le rayon d'une particule,  $R = 250$  nm, et  $D$  son coefficient de diffusion dans l'eau,  $D = 4 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s. Avec les gammes de vitesses de particules au niveau du front  $v(x_f)$  dans le microsystème de criblage, le Péclet local est typiquement inférieur à 1. La diffusion est donc plus importante que la convection des particules dans ce cas. De plus, cette hypothèse n'expliquerait pas le phénomène de *réentrance* que nous constatons. Nous observons en effet une seconde transition d'un état amorphe à un état cristallin alors que, lors de la croissance du milieu dense, le front avance vers les grandes vitesses de l'écoulement. L'argument « convectif » n'est donc pas le bon.

Notre seconde supposition consiste en une déstabilisation électrostatique de la solution pendant la concentration des particules colloïdales. En effet, si la suspension n'est plus stable lors de l'avancée du front, les colloïdes deviennent collants et forment un état dense désorganisé. Il faut alors étudier l'influence de la force ionique de la solution sur l'organisation de l'état dense afin d'infirmer ou confirmer cette hypothèse.

### 3.1.2.1 Le principe avec les mains

Dans un microévaporateur, l'écoulement induit par la pervaporation conduit les solutés à se concentrer en bout de canal. Or, si la solution est constituée de microbilles de latex, elle contient aussi de faibles quantités de sel d'azote  $N_3$  ( $C_{N_3} = 2$  mmol/L) utilisé comme agent conservateur. Les microbilles de latex sont stabilisées par leurs charges de surface et la solution est stable en présence d'électrolyte univalent tant que la concentration est inférieure à 200 mmol/L (données de la documentation commerciale).

Or, dans un microévaporateur, la pervaporation induit la convection des microbilles de latex du réservoir à l'extrémité du microcanal, mais l'écoulement conduit aussi à la concentration des ions en solution à l'extrémité du canal. Au § 1.3.3 (cf. p.28) sur la physique microévaporatrice, nous avons vu que le taux de concentration dépend de la concentration initiale en soluté et de la mobilité des solutés selon la relation :

$$\partial_t \phi \sim \phi_0 D^{-1/2}.$$

Le taux de concentration des microbilles de latex est donc très différent de celui des électrolytes dans le microévaporateur, ceci étant dû à la différence de taille des espèces, ainsi qu'à la différence de la concentration dans la solution injectée.

Nous proposons donc le scénario suivant, comme l'indique le schéma 3.17. Il existe une concentration dynamique croisée, où par moment, la concentration locale en électrolyte dépasse la concentration de stabilité seuil et provoque par conséquent, une déstabilisation temporaire de la solution. Sur le schéma 3.17.(a) est tracée la concentration initiale en colloïdes (en noir) ainsi que la concentration initiale en sel (en gris). La longueur des zones d'accumulation des microbilles de latex et du sel, respectivement  $p_L$  et  $p_{sel}$ , dépend du temps d'évaporation du microévaporateur ainsi que de la taille des solutés telle que :

$$\frac{p_{sel}}{p_L} = \sqrt{\frac{D_{sel}}{D_L}} \approx 50.$$

Sur le schéma 3.17.(b) et 3.17.(c), les billes colloïdales se concentrent plus vite que le sel car elles se concentrent sur une zone plus petite. De plus, le taux de concentration dépend de la concentration initiale.

Sur le schéma 3.17.(d), la concentration en billes colloïdales a atteint la concentration nécessaire à la nucléation du cristal colloïdal, le cristal de billes a commencé à croître. La concentration en sel qui augmente est encore inférieure à la concentration critique  $C_c$  pour laquelle la solution de billes de latex est déstabilisée. Les microbilles se concentrent alors sous forme cristalline.

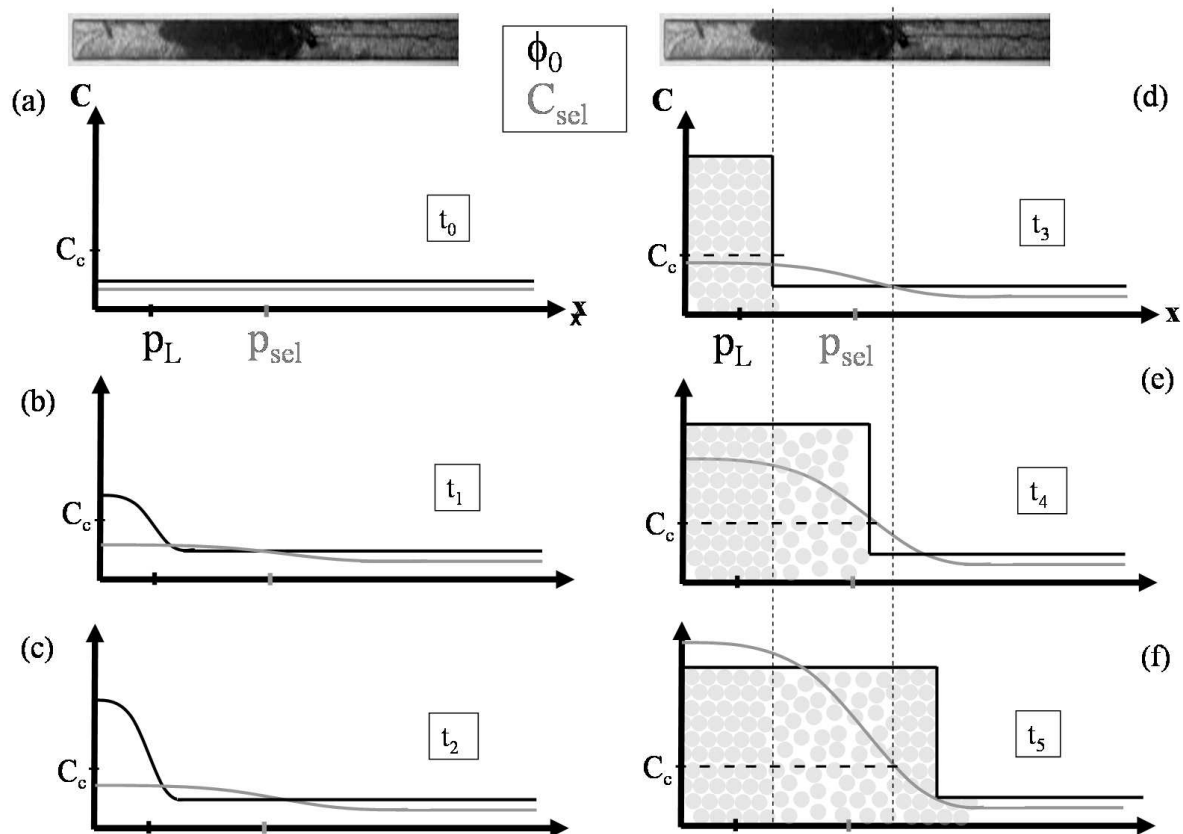


FIGURE 3.17 – Schéma du scénario de concentration dynamique croisée d'une solution de colloïdes contenant du sel. (a) : à  $t_0$ , le microévaporateur est rempli d'une solution concentrée à  $\phi_0$  en colloïdes et  $C_{sel}$  en sel. (b) et (c) : Début de concentration dans la zone d'accumulation propre à chaque espèce de longueur  $p_L$  pour les colloïdes et  $p_{sel}$  pour les électrolytes. (d) : Croissance d'un cristal colloïdal dans un environnement où la concentration en sel est inférieure à la concentration de déstabilisation  $C_c$ . (e) : Croissance de l'état dense dans une zone où la concentration en sel est supérieure à  $C_c$ , formation d'un amorphe. (f) : L'état dense croît au-delà de  $p_{sel}$ , la concentration en sel est à nouveau inférieure à  $C_c$ , l'état dense est organisé.

Sur le schéma 3.17.(e), l'état dense de billes colloïdales continue à croître, la concentration en sel est alors supérieure à la concentration critique  $C_c$ . La solution colloïdale n'étant alors plus stabilisée par les charges de surfaces des billes, les particules colloïdales deviennent collantes et l'état dense n'est plus organisé. On forme de ce fait un matériau amorphe qui ne transmet plus la lumière.

Sur le schéma 3.17.(f), la croissance de l'état dense se poursuit et la position du front atteint la zone où la concentration en sel est à nouveau inférieure à  $C_c$ , i.e. où la position du front est au-delà de la zone d'accumulation du sel :  $x_f > p_{sel}$ . L'état dense redevient alors à nouveau cristallin.

La différence des dynamiques de concentration des 2 solutés peut donc induire 2 transitions d'organisation dans un même microévaporateur. Précisons néanmoins, qu'expérimentalement, nous n'observons pas de variations de la vitesse de croissance, ni par conséquent de densité finale lors de transitions cristal/amorphe/cristal.

### 3.1.2.2 Le principe expérimental

Le principe du travail réalisé sur ce problème est de vérifier que la transition se produit pour une concentration saline  $C_c$  donnée, invariante en fonction de la longueur d'évaporation ou bien des concentrations initiales en solutés pour montrer que la transition cristal/amorphe est due à des effets électrostatiques.

Pour réaliser les expériences, nous utilisons les capacités haut débit de la puce de criblage. En effet, ce dispositif permet de cribler un grand nombre de taux de concentration en une seule expérience. Ainsi avec 2 puces microfluidiques qui se font face, nous allons faire varier les taux de concentration grâce aux différentes longueurs d'évaporation  $L_0$  d'une puce et par les 2 concentrations des solutions injectées dans les deux puces face à face.

Ensuite le principe est de faire varier la densité initiale en microbilles de latex  $\phi_0$  de la solution injectée, ainsi que la concentration initiale en sel pour étudier la variation de la longueur des phases cristallines et de la phase amorphe ainsi que leur temps d'apparition.

Enfin, à partir d'un modèle numérique de la concentration en sel dans un microévaporateur, nous allons chercher à estimer la concentration critique en sel à partir de mesures expérimentales de la position de la transition et du temps expérimental d'apparition de cette transition.

### La mise en place des expériences

Ici, le paramètre clé des expériences est la présence d'électrolytes. L'importance de la propreté des différents échantillons est donc essentielle. Nous apportons alors une attention particulière au nettoyage des différents contenants utilisés lors de la préparation des échantillons. Chaque contenant est nettoyé méticuleusement plusieurs fois avec de l'eau millipore avant chaque utilisation.

Les solutions sont préparées à partir d'une solution mère de microbilles de latex à 8 % massique en colloïdes et une solution de azoture de sodium dont la concentration varie en fonction de la concentration en sel désirée.

Lorsque les deux solutions sont prêtes, elles sont injectées dans deux microsystèmes face à face. Les puces sont filmées comme lors du suivi de la concentration présenté au § 3.1.1.2 p.83.

Lorsque des états denses de microbilles sont formés dans les microévaporateurs, la dernière étape expérimentale consiste à prendre des images de la succession des phases pour pouvoir déterminer la position exacte de la transition cristal/amorphe.

### 3.1.2.3 Les simulations numériques

Au chapitre 1.3.3 (p.28), nous avons établi l'équation adimensionnée de la microévaporation :

$$\partial_t c = \frac{1}{Pe} \partial_x^2 c + x \partial_x c + c \quad (3.10)$$

avec comme conditions aux limites, un flux nul en  $x = 0$ , ainsi qu'un flux imposé en  $x = 1$  :

$$\begin{aligned} j(x=0) &= -D \partial_x c = 0 \\ j(x=1) &= -\frac{1}{Pe} \partial_x c + c = 1. \end{aligned}$$

Avec une discrétisation spatio-temporelle et par une approximation d'ordre  $dx^2$  des dérivées spatiales, il est possible de déterminer le profil de concentration adimensionné dépendant uniquement du nombre de Péclet  $Pe$ .

En supposant que le sel se concentre dans le microévaporateur, de façon idéale suivant les équations de microévaporation établies précédemment, les profils de concentration pour un mélange d'azoture de sodium initialement concentré à  $C_{sel} = 2$  mM sont tracés en bleu sur la figure 3.18 pour un nombre de Péclet  $Pe_{sel} = 10$  et pour  $t/T_e = 10, 35, 60$  et  $85$ . Pour illustrer la concentration dynamique croisée des 2 espèces chimiques, les mêmes calculs ont été faits pour les colloïdes avec  $Pe_L = 10000$  (en les supposant idéaux) et avant la nucléation du cristal colloïdal pour  $t/T_e = 10$ . Puis la concentration maximale a été fixée à 65% au-delà de laquelle un état dense commence à croître pour  $t/T_e = 35, 60$  et  $85$ .

### 3.1.2.4 Quand la pratique rejoint la théorie

À partir des images obtenues après les expériences, le principe est d'estimer les positions auxquelles les transitions de la phase cristalline à la phase amorphe apparaissent. Sur la figure 3.19, la transition se distingue par la différence de clarté entre la première partie de l'état dense qui apparaît claire et la seconde qui est presque noire. Nous déterminons manuellement la position de la transition  $L_c$  à partir de cette image.

Cependant, il est nécessaire de travailler chaque image avant de réaliser cette manipulation. En effet, afin de faciliter la détection de la position de la transition, il faut saturer les images pour accentuer le contraste entre les 2 phases. Pour chaque longueur d'évaporation  $L_0$ , on détermine alors la position pour laquelle la transition a lieu. De plus, nous pouvons voir sur l'image 3.19 que la transition n'est pas franche et est donc difficile à positionner précisément.



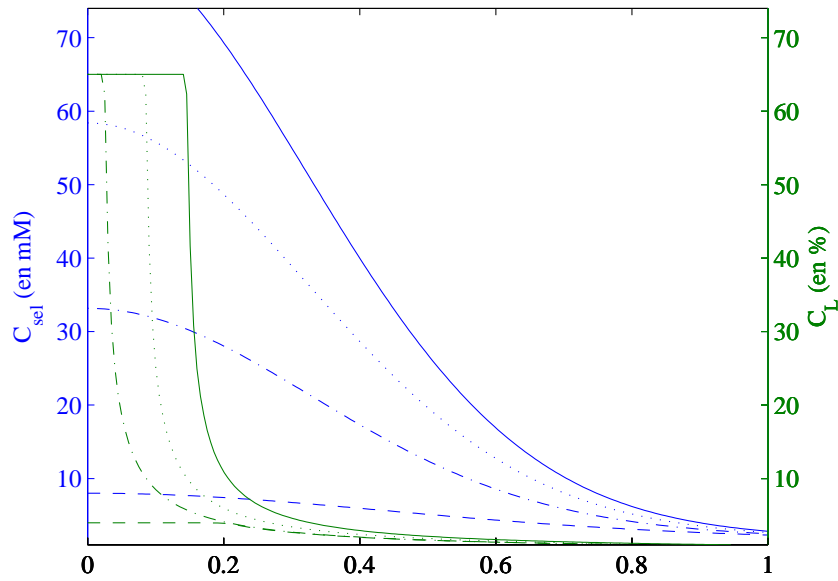


FIGURE 3.18 – Evolution de la concentration dans un microévaporateur obtenue par simulation numérique pour  $t/T_e = 10, 35, 60$  et  $85$ . En bleu : concentration du sel (nombre de Péclet  $Pe_{sel} = 10$ ) . En vert : profil de concentration des colloïdes ( $Pe_L = 10000$ ).

Ensuite, le principe est de déterminer, sur le film expérimental, à quel instant  $t$  le front a atteint la position  $L_c$ . Le temps d'apparition de la transition  $t_c$  est alors le temps  $t$  auquel il faut ajouter le temps  $t_0$  de mise en place de l'expérience entre le moment du remplissage du microévaporateur et le départ du film.

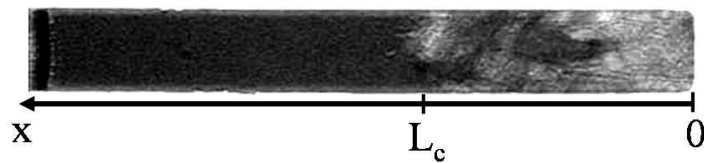


FIGURE 3.19 – Photo d'une transition cristal/amorphe apparaissant à la position  $L_c$  après la formation d'une phase organisée de longueur  $L_c$ .

Puis à partir du modèle numérique de la concentration dans un microévaporateur, on détermine la concentration en sel dans le microcanal, à la position  $L_c$  et au temps expérimental  $t_c$  d'apparition de la transition.

Les expériences ont été réalisées pour différentes concentrations initiales en billes colloïdales et en azoture de sodium. Nous avons vu précédemment que le temps expérimental et les problèmes de détection limitaient l'utilisation de solution à une concentration comprise entre 0.5 et 4%. La concentration en sel est bornée par la limite de stabilité de la solution colloïdale. Les concentrations en sel et billes de latex sont données sur la figure 3.20.(a), chaque point correspond à une expérience et donc, 9 longueurs d'évaporation  $L_0$  différentes et de largeur  $w = 50 \mu\text{m}$ .

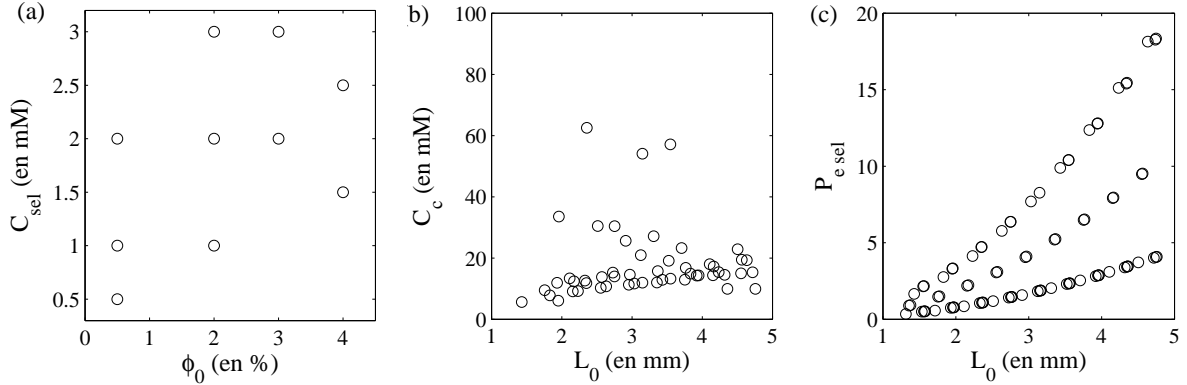


FIGURE 3.20 – (a) : Les  $\circ$  représentent les concentrations en sel  $C_{sel}$  et en colloïdes  $\phi_0$  pour les expériences donnant les résultats présentés sur les figures (b) et (c). (b) : Concentration saline critique  $C_c$  déterminée à partir de la simulation et des positions et temps d'apparition de la transition cristal/amorphe. (c) : Evolution du nombre de Péclet  $Pe_{sel}$  en fonction de  $L_0$  pour les expériences présentées sur la figure (b).

Les expériences ont été menées dans des systèmes microfluidiques différents pour lesquels les temps d'évaporation ont varié et présentent des nombres de Péclet pour le sel  $Pe_{sel}$  différents.  $Pe_{sel}$  est donné sur la figure 3.20.(c) pour chaque longueur d'évaporation et pour chaque microsystème.

À partir du modèle de simulation numérique du profil de concentration dans le microévaporateur, la concentration en sel à laquelle apparaît la transition cristal/amorphe est déterminée en fonction du nombre de Péclet et de la concentration initiale en sel. Bien qu'il y ait un coefficient 10 pour les  $Pe_{sel}$ , les expériences de concentrations réalisées indiquent que la concentration en sel à laquelle la transition cristal/amorphe a lieu, est située autour de 13 mM, avec deux expériences donnant des valeurs supérieures. Une fois encore, la difficulté de la mesure de  $L_c$  permet d'expliquer pourquoi, pour certaines expériences, la concentration saline critique déterminée n'est pas très précise et donne quelques valeurs aberrantes.

De plus, nous remarquons une légère dépendance de la concentration critique en sel  $C_c$  avec la longueur d'évaporation  $L_0$ . Ceci pourrait s'expliquer par la faible dépendance du temps d'évaporation  $T_e$  avec  $L_0$  qui ne devrait pas être présente dans le cas d'un microévaporateur idéal. La vitesse de fuite évoquée à plusieurs reprises peut expliquer la

dépendance de la concentration critique en sel avec  $L_0$ .

De plus, avec le modèle utilisé, nous considérons uniquement la concentration de la solution saline. Or, dans notre cas, le sel se concentre dans un milieu où, dans un premier temps, des particules colloïdales se concentrent et pour lesquelles les interactions changent. Puis dans un second temps, la solution saline se concentre dans un milieu poreux où le volume d'eau n'est plus le volume du canal mais le volume des pores entre les billes. La concentration de sel évolue alors certainement différemment. Ceci peut expliquer que nous trouvions une concentration critique en sel différente et inférieure à celle donnée par le fournisseur (200 mM).

Néanmoins, nous avons fait comme hypothèse initiale que la déstabilisation de la solution devait se produire à une concentration saline fixée par les interactions électrostatiques, amenant donc la déstabilisation à devenir indépendante du processus de concentration des colloïdes et du sel. Et nous trouvons, à quelques exceptions près, une déstabilisation de la solution à une concentration de  $\approx 13$  mM. Pour vérifier que la transition est bien régie par la stabilité de la solution colloïdale, il aurait été intéressant de vérifier expérimentalement que la présence de sel rendait les particules instables. L'expérience serait de fabriquer un état dense de colloïdes organisé et d'inverser le flux de pervaporation à travers la membrane. Ceci revient à imposer un flux de l'extérieur du canal vers l'intérieur pour voir si l'état dense de colloïdes se *dissout*. Puis une seconde manipulation consisterait à réaliser la même procédure avec un matériau amorphe pour voir si ce dernier pourrait se dissoudre. Dans ce cas, les interactions qui auraient formé le matériau amorphe seraient irréversibles et dues à la présence de sel.

Il serait aussi possible de suivre la stabilité des colloïdes en flacons en fonction de l'ajout de sel mais cette expérience serait réalisée qu'en milieu dilué, milieu différent de nos expériences.

### 3.1.3 L'influence de la présence d'états denses sur l'évaporation

Suite au travail réalisé sur la compréhension des phénomènes globaux de concentration et de croissance dans le microévaporateur, nous nous intéressons maintenant à ces phénomènes d'un point de vue plus local.

Tout d'abord, nous avons considéré au début de ce travail que l'évaporation n'était en rien modifiée lors de la construction d'états denses de billes micrométriques. Si cette affirmation se trouve appuyée par les considérations thermodynamiques présentées p.38, nous allons vérifier que la formation d'un milieu poreux de billes de 500 nm de diamètre ne change pas la pervaporation à travers la membrane par une méthode locale de suivi de colloïdes dans le microévaporateur. La méthode est détaillée page 66. Elle consiste à suivre la position d'un colloïde dans les 3 dimensions  $x$ ,  $y$  et  $z$  de l'espace et de déterminer sa vitesse le long du microévaporateur.

#### Le principe expérimental

Pour étudier l'influence de la présence d'un milieu poreux sur l'évaporation, un microsystème a été calibré par suivi de colloïdes en microscopie de fluorescence (cf. figure 3.21.(a)),

pour ensuite y former un milieu dense de particules colloïdales en bout de canal. En utilisant un microsystème avec un réservoir à ciel ouvert (cf. chapitre 2.1.2.3, p.53), il suffit de changer la solution utilisée pour la calibration du microévaporateur à l'aide d'une pipette, en la remplaçant par la solution de colloïdes à concentrer comme schématisé par la figure 3.21.(b), de faire croître un état dense de ces colloïdes puis de remplacer à nouveau cette solution par de l'eau dans le réservoir. L'eau qui continue à perméer à travers la membrane convecte tous les colloïdes contenus dans le réservoir à l'extrémité du canal (cf. figure 3.21.(c)). Lorsque toutes les microbilles ont été convectées jusqu'au milieu poreux

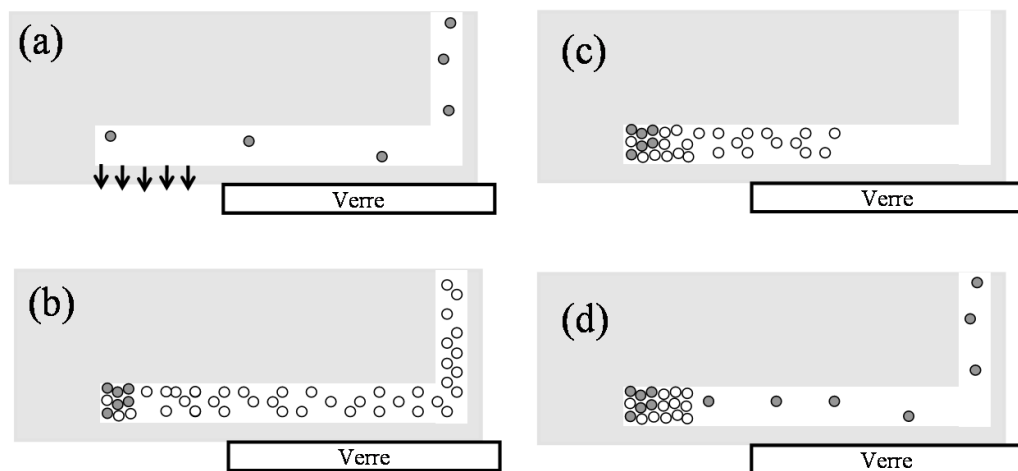


FIGURE 3.21 – Schéma expérimental de suivi de traceurs fluorescents pendant la formation d'un cristal colloïdal. (a) : Suivi de traceurs fluorescents. (b) : Concentration de colloïdes pour former un cristal. (c) : Remplissage du réservoir à l'eau pour convecter tous les colloïdes en extrémité de canal. (d) : Suivi de traceurs fluorescents avec un état dense dans le microévaporateur.

formé, il faut remplacer l'eau du réservoir par la solution de billes fluorescentes, comme pour la calibration, et tel qu'il est présenté sur le schéma 3.21.(d).

Le but est alors, à nouveau, de suivre les colloïdes fluorescents le long du microévaporateur et de déterminer leur vitesse dans le canal. Lors des expériences de suivi de colloïdes pour la calibration, une particule était suivie à plusieurs hauteurs  $z$  dans le canal. Tout au long du microévaporateur, le profil de l'écoulement selon la hauteur  $z$  suit alors une parabole. Ici, pour simplifier l'expérience, nous suivons plusieurs fois un colloïde à mi-hauteur  $z = h/2$ , à une position  $x$  dans le canal, puis une vitesse moyenne est déterminée pour cette position dans le canal. Cette manipulation est répétée tout au long du microévaporateur. Ainsi, nous obtenons la vitesse maximale (à mi-hauteur) moyennée  $V_{moy}$  dans le microévaporateur.

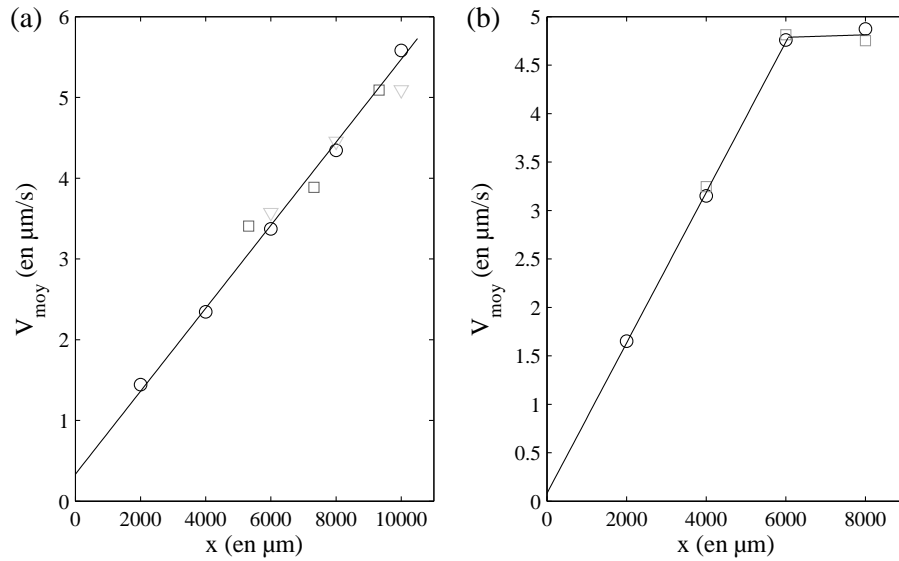


FIGURE 3.22 – Vitesse moyenne des colloïdes fluorescents le long de deux microévaporateurs. (a) : Mesures de vitesses effectuées dans la zone de pervaporation. (b) : Mesures effectuées dans la zone de pervaporation et dans le réservoir. En noir : microévaporateurs vides. En gris : microévaporateurs contenant des états denses de 1 à 4 mm.

### Les résultats

$V_{\text{moy}}$  en fonction de la position dans le microcanal est représentée sur la figure 3.22.(a) et (b). Les deux graphes correspondent à deux microsystèmes différents. En  $\circ$  sont tracées les vitesses obtenues par suivi de colloïdes dans le même microévaporateur, mais vide. Sur le graphe 3.22.(a), la vitesse évolue de manière affine, de 1.5 à 5.5  $\mu\text{m/s}$  pour des positions dans le canal allant de 2000 à 10000  $\mu\text{m}$ , et avec une ordonnée à l'origine (qui correspond à une vitesse de fuite) de 300 nm/s. Sur le graphe 3.22.(b), la longueur d'évaporation du microévaporateur vaut  $L_0 = 6000$   $\mu\text{m}$ . Deux mesures de vitesses ont donc été faites dans le réservoir. Le long du microévaporateur, la vitesse évolue de manière affine, de 1.5 à 4.5  $\mu\text{m/s}$ , avec une vitesse de fuite de 100 nm/s. La vitesse dans le réservoir est constante à 4.75  $\mu\text{m/s}$  sur 2000  $\mu\text{m}$ .

La même expérience a été réalisée dans les deux microsystèmes après la formation d'un état dense de microparticules de 1.5 mm pour le graphe 3.22.(a) et 3 mm pour le graphe 3.22.(b). Ces expériences correspondent aux  $\square$ . Les vitesses obtenues sont similaires à celles obtenues sans milieu poreux avec une erreur moyenne de 2% pour le graphe 3.22.(a).

Une troisième série de mesures a été menée pour le microévaporateur de la figure 3.22.(a) après une deuxième croissance d'un milieu poreux d'une longueur totale de 4 mm. Les vitesses obtenues sont représentées par les  $\nabla$ . Avec cet état dense plus long, les vitesses mesurées restent similaires à celles obtenues dans le microévaporateur vide avec une fois encore, une erreur moyenne de 2%.

La formation d'un état dense de microparticules ne modifie donc pas l'hydrodynamique dans le microévaporateur. Ainsi nous avons mis en évidence que la présence de l'état dense de colloïdes ne semble pas altérer la pervaporation de l'eau à travers la membrane de PDMS et la convection des particules reste constante tout le long de la formation de l'état dense. Notre affirmation faite lors du premier chapitre est ainsi vérifiée quant au fait que la présence de l'état dense dans le microévaporateur ne modifie pas la pervaporation de l'eau à travers la membrane.

## 3.2 Observations locales : zoom sur le front

Dans le travail présenté jusqu'à maintenant, les observations ont été faites d'un point de vue global, en observant la croissance et la formation d'états denses sur un grand nombre de canaux, et ce simultanément. Dans ce paragraphe, nous nous pencherons un peu plus précisément sur la croissance de l'état dense ainsi que sur sa construction en utilisant des techniques de microscopies plus poussées, notamment dans le but de regarder le processus de diffusion des colloïdes, négligé jusqu'à maintenant, ainsi que l'organisation des particules lors de la construction de l'état dense.

### 3.2.1 À l'état stationnaire

Lors de la pervaporation de l'eau à travers la membrane en PDMS, les particules colloïdales sont convectées du réservoir à l'extrémité du canal. Dans un microévaporateur idéal, il existe une compétition entre les effets de convection de particules et de diffusion qui définit une longueur caractéristique  $p$  d'accumulation des particules. Ainsi, lors de la nucléation de l'état dense, mais aussi lors de sa croissance, il existe un front de concentration et de croissance diffusif que nous avons négligé jusqu'à maintenant. Le but de ce paragraphe est d'observer cette diffusion au front lors de la construction de l'état dense.

Le principe expérimental consiste à concentrer une solution de billes colloïdales dans une puce de criblage sur lamelle avec un réservoir à ciel ouvert pour pouvoir se placer à l'état stationnaire. Cela signifie, qu'après l'injection de la solution dans le dispositif microfluidique, la concentration des colloïdes et la formation d'un état dense à l'extrémité du canal (cf. schémas 3.23.(a) et (b)), la solution dans le réservoir est remplacée par de l'eau comme sur le schéma de la figure 3.23.(c). Ainsi, la totalité des particules contenue dans le canal est convectée à son extrémité, où elle reste grâce à l'écoulement constant de l'eau dans le canal. Il est donc possible d'observer la diffusion des particules au niveau du front de l'état dense.

De plus, en utilisant la puce de criblage présentée p.81, il est possible, en une seule expérience, d'observer la diffusion au niveau du front pour plusieurs longueurs d'états denses et donc, pour plusieurs vitesses dans le microcanal  $v(x)$ . En effet, les différentes longueurs d'évaporation  $L_0$  permettent à un même instant d'avoir des longueurs d'états denses variables. Plus  $L_0$  est grand et plus le taux de concentration est important. Donc, plus le microévaporateur est grand et plus l'état dense croît vite. La puce de criblage

permet de réaliser en une seule expérience, à un même instant, l'équivalence du suivi d'une expérience de concentration de colloïdes à plusieurs moments de la formation de l'état dense comme schématisé sur la figure 3.23.(c) et (d).

Ainsi, à plusieurs moments de la construction de l'état dense, il s'agit de prendre des images à fort grossissement du front de concentration, à l'état stationnaire, puis de regarder la variation de l'intensité lumineuse au niveau du front dans le canal. Chaque image est en réalité une moyenne de 100 images prises en 5 s.

Sur la figure 3.24.(a), la photo d'un canal de microévaporation est présentée à la position du front de l'état dense. Le canal microfluidique de  $100\ \mu\text{m}$  de large est pris en photo avec un objectif à immersion de  $60\times$ . Nous remarquons que le front de l'état dense présente une courbure selon la largeur du canal. Nous observons également en amont de ce front une zone concentrée de la solution de colloïdes. Cette zone de diffusion est délimitée par les 2 lignes continues blanches. Pour obtenir le profil d'intensité le long du canal, représenté par la ligne rouge sur la photo, une moyenne de 20 lignes (au milieu du canal) a été faite. Le profil de l'intensité le long du canal est tracé sur la figure 3.24.(b). L'intensité est normalisée pour qu'elle soit maximum et égale à 1 dans la solution.

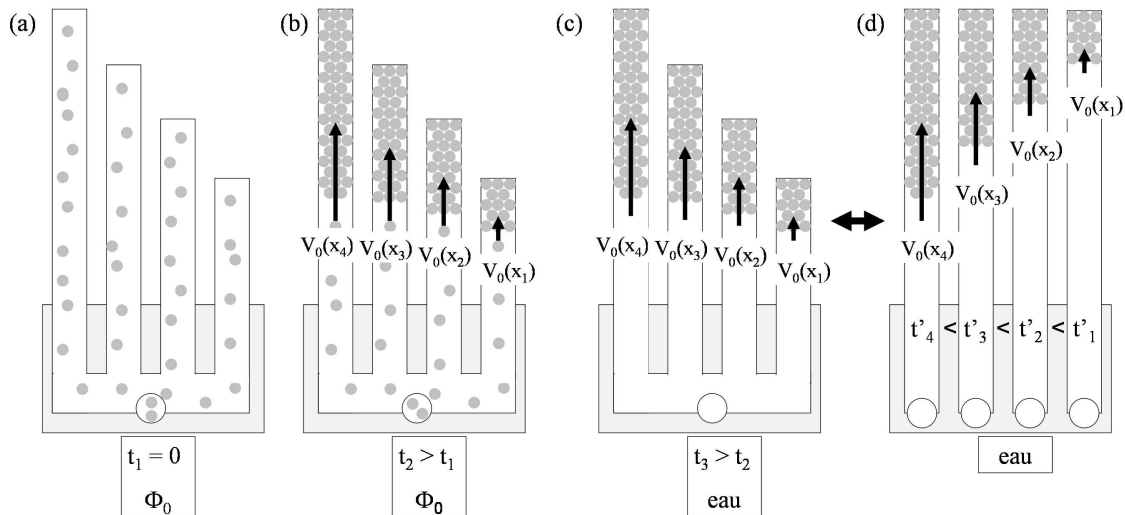


FIGURE 3.23 – (a),(b) et (c) : Schéma de la concentration de colloïdes dans un dispositif composé de 4 microévaporateurs de longueurs d'évaporation différentes. (a) : Injection à  $t_1 = 0$  d'une solution de billes colloïdales concentrée à  $\phi_0$ . (b) : Formation d'un état dense par concentration des billes colloïdales. (c) : La solution du réservoir est remplacée par l'eau pour concentrer tous les colloïdes en bout de canal et se placer à l'état stationnaire. (d) : Equivalence du schéma (c) pour montrer que la variation de longueur d'évaporation revient à étudier un même microévaporateur à différents moments de la croissance.



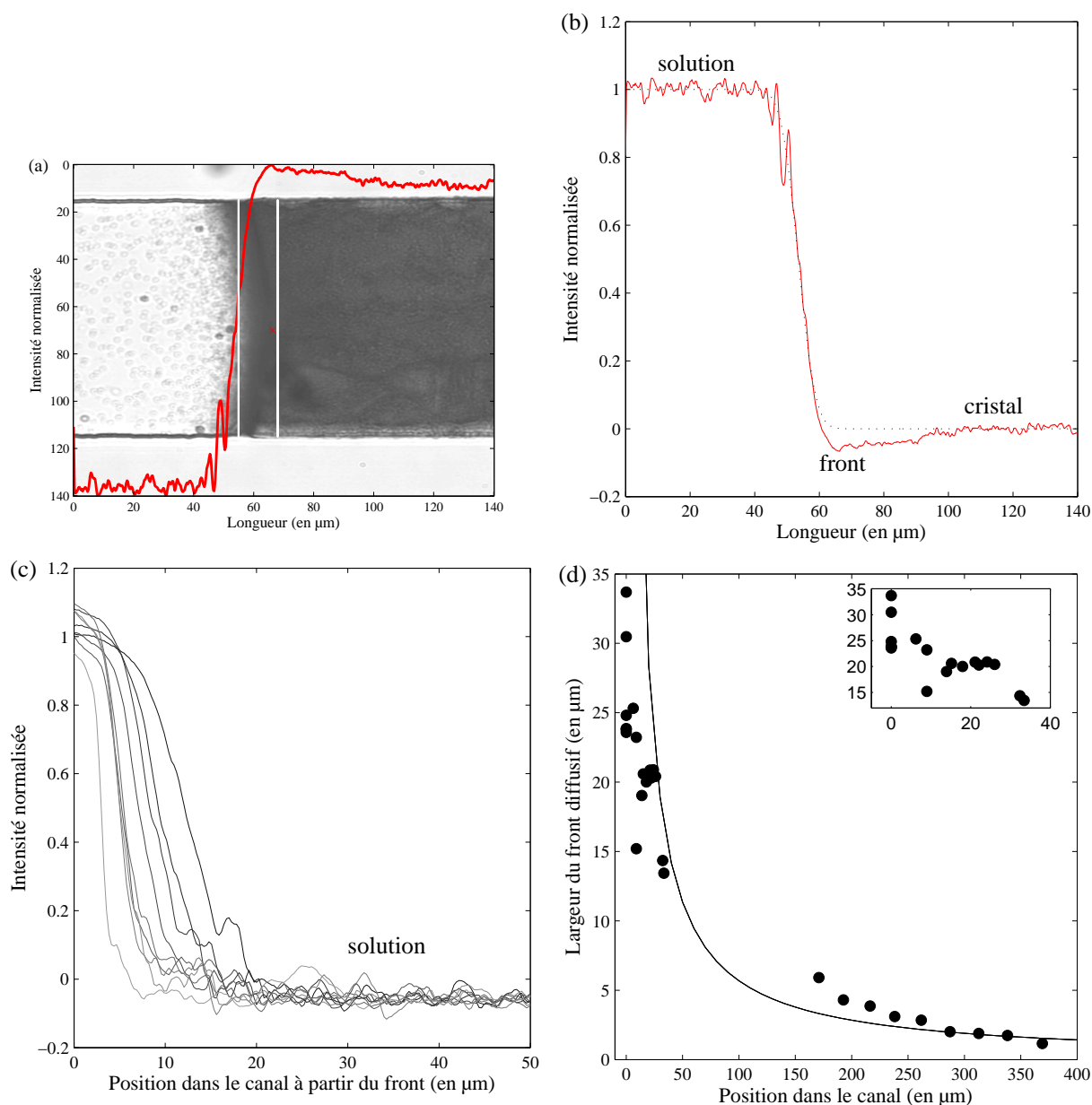


FIGURE 3.24 – (a) : Photo du front de croissance d’un cristal colloïdal. La ligne rouge correspond à l’évolution de l’intensité (moyennée sur 20 lignes au niveau de la croix rouge) le long du canal. Les lignes discontinues blanches correspondent à la largeur du front diffusif à mi-largeur  $w/2$ . (b) : Intensité, moyennée sur 20 lignes (à mi-largeur) et normalisée, du niveau de gris le long du canal. La ligne en pointillés correspond à l’ajustement du profil d’intensité par une fonction erreur (cf. équation (3.11)). (c) : Profils d’intensité au niveau du front pour différentes positions dans le canal, le front étant la position 0 et les  $x$  positifs étant dans la solution. Plus la ligne est foncée et plus  $x_f$  est petit. (d) : Largeur du front de diffusion en fonction de la position dans le canal. La ligne continue correspond à  $DT_e/x$ . Encadré : zoom sur les faibles  $x$ .

Sur le graphe 3.24.(c), les profils d'intensité normalisés sont représentés pour chaque longueur d'évaporation. Plus la ligne est foncée et plus  $L_0$  est petit. Nous observons que, plus la position du front est avancée dans le canal, moins la zone de diffusion est étendue.

Afin de déterminer la largeur  $\delta$  de la zone de diffusion, un ajustement du profil d'intensité a été fait par une fonction erreur de type :

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - x_f}{\delta} \right) \right). \quad (3.11)$$

Cette fonction est tracée en pointillés noirs sur la figure 3.24.(b).

À partir de cet ajustement et d'images réalisées aux temps très courts ainsi qu'aux temps plus longs, nous obtenons donc le graphe présenté sur la figure 3.24.(d), où la largeur  $\delta$  est tracée en fonction de la position du front dans le canal, les  $\bullet$  étant les points expérimentaux. Plus la position du front est avancée et plus la largeur est fine.

Dans un microévaporateur idéal, le flux est régi par l'équation :

$$j(x) = -D\partial_x\phi - \phi v(x_f) = 0, \quad (3.12)$$

et il est nul à l'état stationnaire. Le flux diffusif  $D\partial_x\phi$  est alors proportionnel à la vitesse de l'écoulement à la position du front  $v(x_f)$ . En amont du front, la concentration évolue donc comme :

$$\phi \sim \exp \left( -\frac{x}{\tilde{x}} \right), \quad (3.13)$$

où  $\tilde{x} = DT_e/x_f$ , en supposant que la vitesse est constante sur toute l'étendue de cette zone de diffusion. La ligne continue noire tracée sur le graphe de la figure 3.24.(d) représente cette évolution. Nous pouvons voir, bien que lors de cette analyse, l'intensité soit assimilée à la concentration, que la largeur de la zone de diffusion  $\delta$  suit bien la tendance du modèle simple présenté précédemment (équilibre convection/diffusion).

### 3.2.2 La dynamique de construction de l'état dense

Au cours des études présentées lors de l'observation générale de la croissance, nous avons réalisé des images avec une loupe binoculaire permettant d'avoir un champ de vision assez large pour observer une trentaine de canaux au même instant. Cette vision de la croissance nous a montré qu'un état dense de billes poussait à vitesse constante et nous avons ainsi supposé que la croissance des états denses se faisait à concentration constante. Or, en examinant à plus fort grossissement la croissance par imagerie optique à transmission, nous notons une compaction de l'état dense ainsi que des réorganisations au niveau du front, tout au long de la construction. La figure 3.25 schématise ces déplacements. Nous pouvons voir qu'une particule A se déplace légèrement dans le cas de la compaction de l'état dense et qu'elle se déplace bien plus lors de réorganisation.

Pour tenter de mettre en évidence ces mouvements dans l'état dense, nous avons utilisé une technique de microscopie confocale afin d'observer une tranche de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur dans le volume de l'état dense, comme schématisé sur la figure 3.26.(a). Ainsi, c'est en

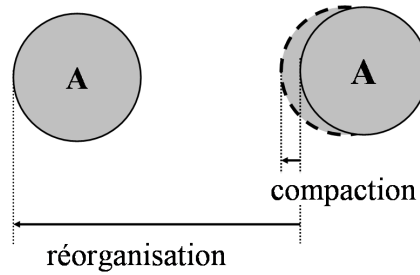


FIGURE 3.25 – Schéma des deux déplacements possibles d’une particule lors de la croissance.

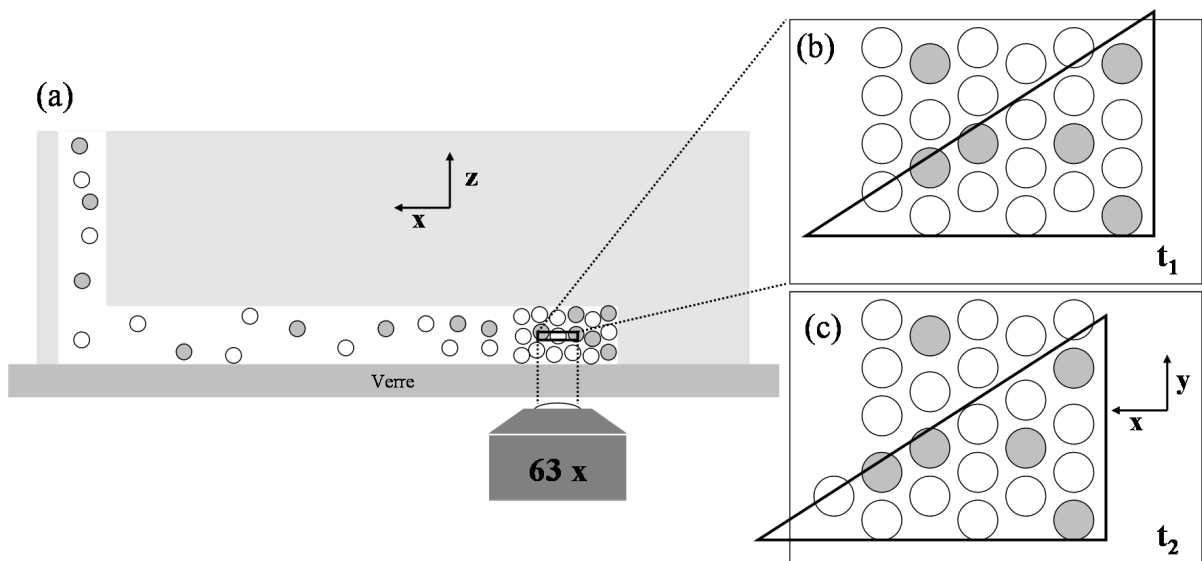


FIGURE 3.26 – (a) : Schéma de l’observation de la croissance de l’état dense. La microscopie confocale permet d’observer une tranche d’épaisseur de  $1\ \mu\text{m}$  sur la hauteur du canal. (b) et (c) : Schéma d’une tranche d’un cristal colloïdal. Le triangle permet de visualiser le glissement d’un grain structuré contre un autre.

concentrant une solution de billes de latexensemencées de quelques particules fluorescentes de même diamètre, que ces dernières peuvent être utilisées pour suivre les mouvements de l’état dense, agissant comme des traceurs. Pour cela, une puce de type « puce sur verre » a été choisie, avec une lamelle de  $170\ \mu\text{m}$  pour permettre l’utilisation d’un objectif  $63\times$  à immersion à huile. La hauteur des canaux pour toutes les expériences est de  $h = 10\ \mu\text{m}$ .

Deux images typiques de ces expériences apparaissent sur la figure 3.27 à deux instants différents de la croissance. Sur chacune des deux photos, nous voyons toute la largeur d’un canal ( $w = 50\ \mu\text{m}$ ). L’état dense est formé sur la gauche, où la concentration des traceurs est la plus importante. Le réservoir est en amont de la solution diluée, à  $5\ \text{mm}$  sur la droite.

### 3.2.2.1 La réorganisation au front

En conséquence, c'est en observant la croissance à fort grossissement que nous pouvons voir au niveau du front, et jusqu'à quelques centaines de micromètres dans l'état dense, des événements de réorganisations. Ces réorganisations peuvent être des glissements de grains

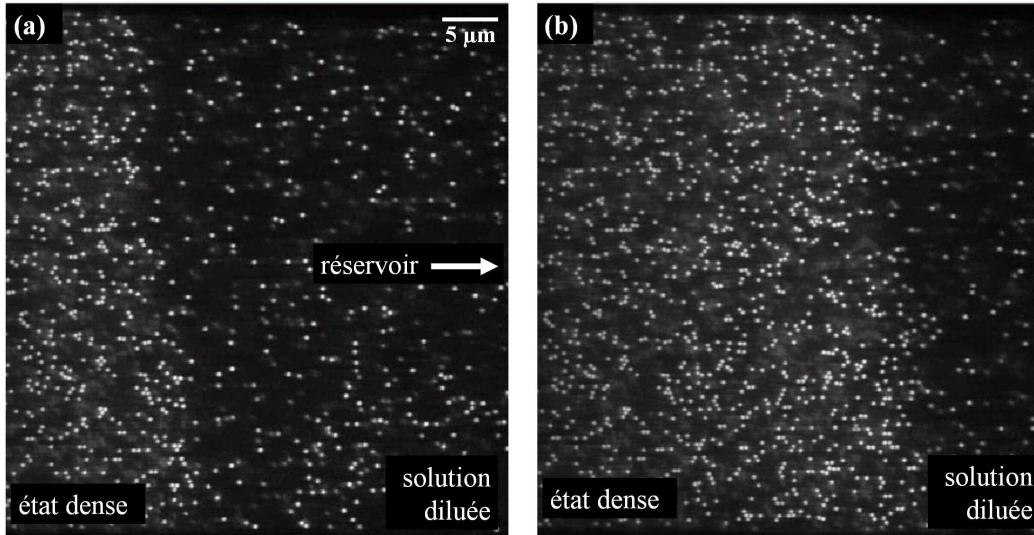


FIGURE 3.27 – Images de microscopie confocale par fluorescence d'un état dense de colloïdes en train de croître. La solution colloïdale est constituée de billes de latex de 500 nm ensemencées par quelques billes de latex fluorescentes de même diamètre (points blancs sur les images).

les uns contre les autres, comme schématisé sur les figures 3.26.(b) et (c), mais aussi des rotations de grains sur eux-même. L'utilisation de traceurs fluorescents permet donc de suivre la position de quelques billes de l'état dense au cours du temps et ainsi de voir qu'il existe des zones où un grain cristallin peut glisser ou tourner légèrement sur lui-même.

Afin de pouvoir mettre en évidence la réorganisation des particules, nous filmons l'état dense juste après que le front soit sorti de la zone de visualisation, pendant  $\approx 20$  s, le temps entre chaque image étant de 0.5 s, à une position donnée  $x_1$  dans le canal. Puis, comme indiqué sur le schéma 3.28, après ce premier film, nous nous déplaçons le long du canal pour filmer les réorganisations à une deuxième position  $x_2$  puis une troisième, etc...

Ensuite, l'analyse d'image consiste à étudier la différence entre 2 images successives. Ceci permet d'observer les changements entre 2 instants de l'expérience. La différence entre 2 images successives donne donc des pixels noirs quand rien n'a bougé entre les 2 images et des pixels gris lorsqu'il y a eu un changement au niveau des pixels. Avec un filtre adapté pour éliminer le bruit, il est possible de ne faire apparaître que les traceurs ayant bougé entre 2 images. À chaque fois que nous détectons un mouvement des traceurs fluorescents, nous le comptons comme un événement. Avec cette méthode, nous ne mesurons pas le signal des mouvements de compaction. En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe

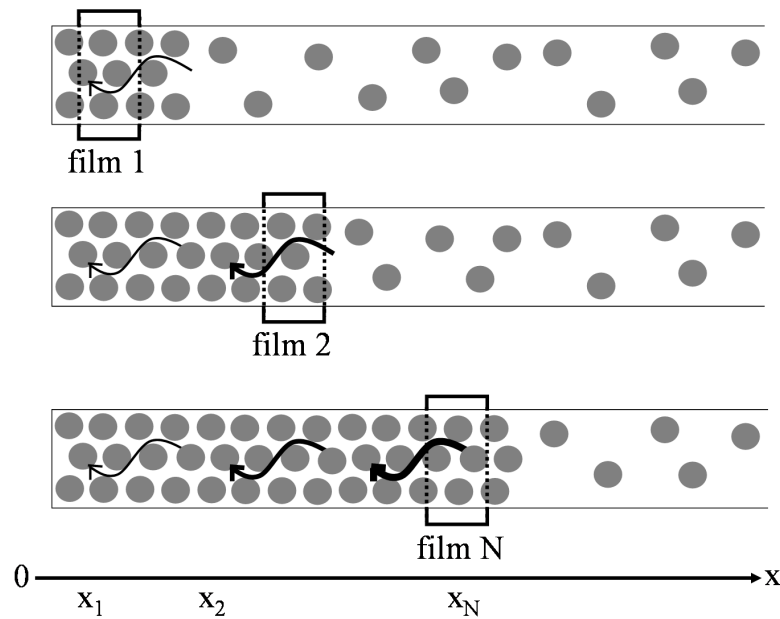


FIGURE 3.28 – Schéma expérimental d'étude des événements lors de la croissance. Un premier film est réalisé à une position donnée  $x_1$  dans le canal puis un deuxième est obtenu à une deuxième position  $x_2$ , etc...

suivant, la vitesse des traceurs due à la compaction est très faible, les traceurs n'ont alors presque pas bougé entre 2 images.

Le graphe de la figure 3.29 montre le nombre d'événements (ou mouvements) détectés par seconde lors de la croissance du front, à différentes positions  $x$  dans le canal. Nous voyons vers  $x \approx 1000 \mu\text{m}$  que le nombre d'événements est très faible en comparaison de l'état dense avant  $1000 \mu\text{m}$  et après  $2000 \mu\text{m}$ . Il s'agit ici d'une zone où l'état dense est amorphe. Les colloïdes étant instables, et donc collants, ils ne peuvent plus se réorganiser les uns par rapport aux autres. En revanche, dans les première et seconde zones cristallines, nous notons qu'il existe des réorganisations toutes les 0.2 à 1 s. De plus, les résultats obtenus sur le nombre d'événements montrent que, sans tenir compte de la zone amorphe, plus l'état dense est grand et le front avancé dans le microévaporateur, moins le nombre de réorganisations est important.

Des images de microscopie confocale, obtenues lors de la croissance d'un état dense de colloïdes formé uniquement avec des particules fluorescentes, sont données sur la figure 3.30. Nous observons la formation des états denses sur la gauche des images puis la solution diluée sur la droite.

Cette technique permet d'examiner les 3 premières couches de l'état dense à partir du bas du canal. Ces images montrent la différence de l'organisation entre un cristal colloïdal et un état dense devenant amorphe. Nous notons aussi les lignes de défauts dans le cristal colloïdal qui délimitent les grains colorés observés par microscopie optique par transmission comme l'ont fait remarquer Vekris *et al.* [61].

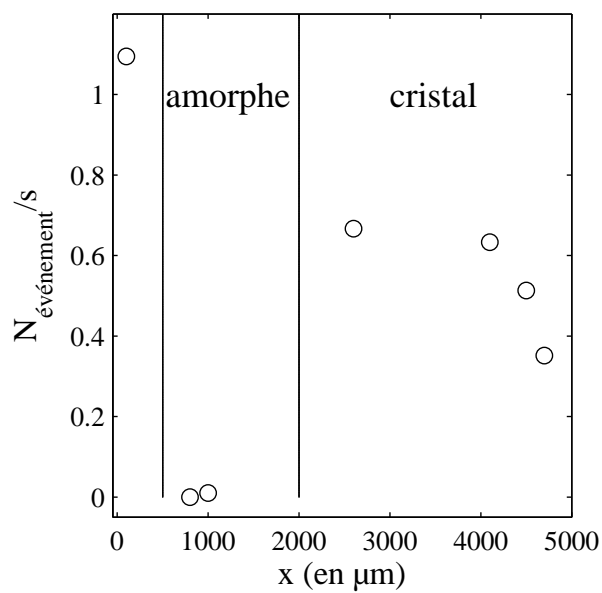


FIGURE 3.29 – Nombre de réorganisation  $N_{\text{événement}}$  par seconde le long du microévaporateur.

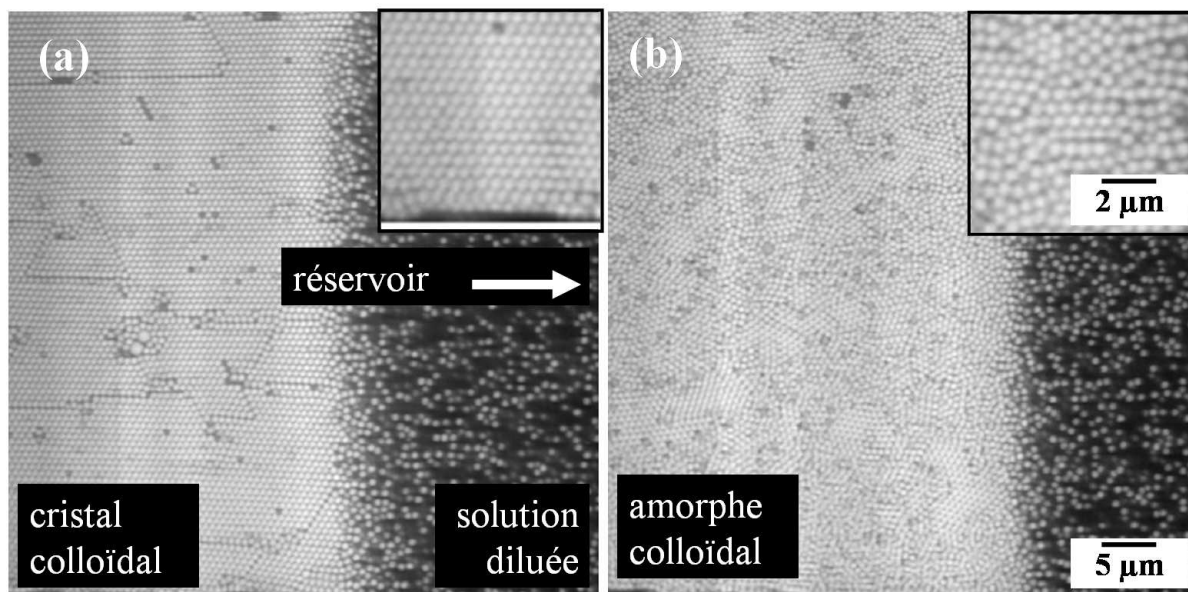


FIGURE 3.30 – Images de microscopie confocale d'un état dense de colloïdes en train de se former. (a) : Etat organisé. (b) : Etat de transition entre un cristal et un amorphe. Encadrés : zoom des images de microscopie confocale.



### 3.2.2.2 La compaction de l'état dense

Lors du suivi du front de croissance d'un état dense par microscopie optique, nous pouvons voir 2 phénomènes : des réorganisations de particules que nous venons de montrer, mais aussi une compaction de l'état dense.

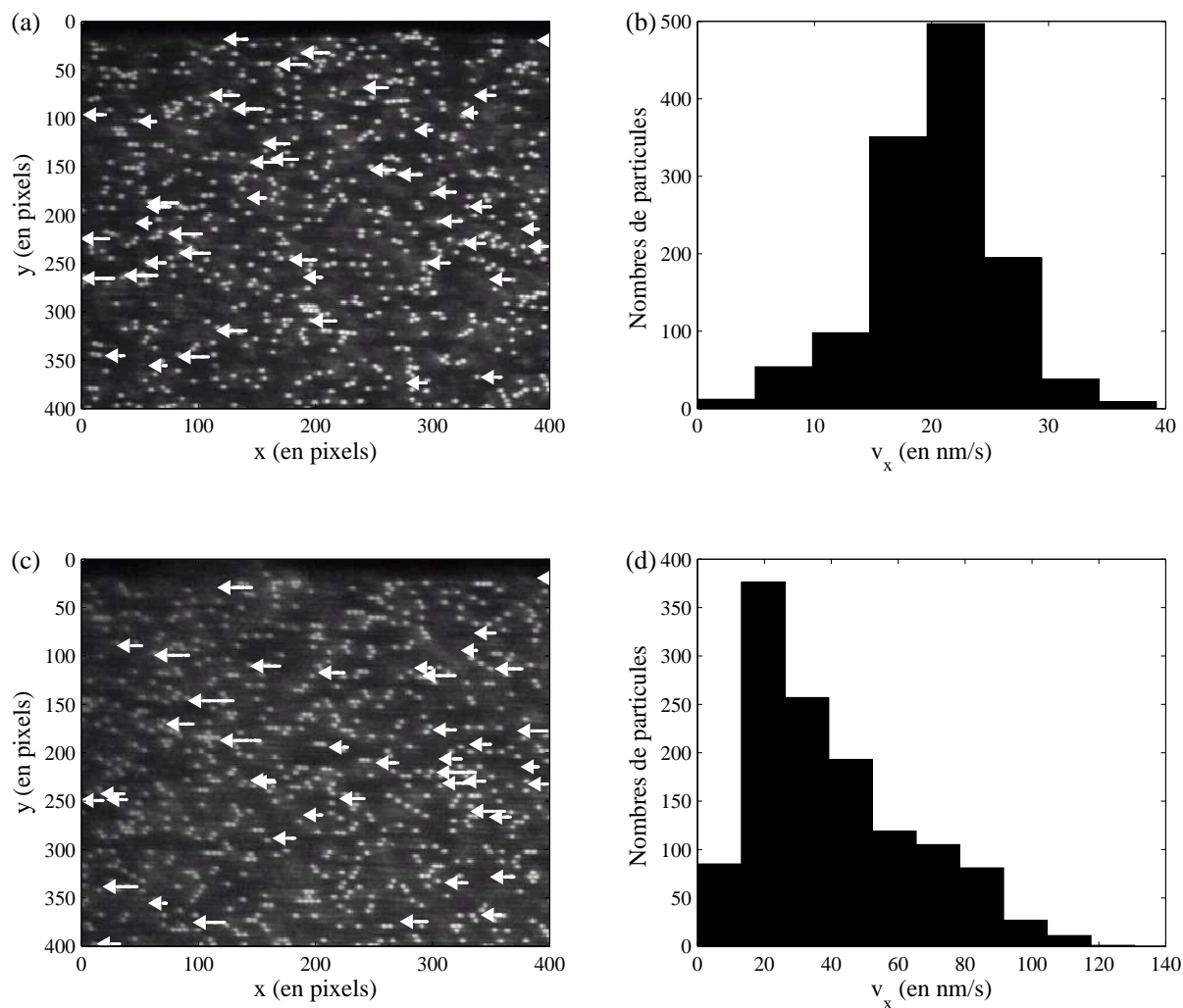


FIGURE 3.31 – (a) et (c) : Images de microscopie confocale par fluorescence sur lesquelles sont tracées quelques trajectoires de traceurs fluorescents au cours du temps. (b) et (d) : Histogramme de la vitesse des traceurs fluorescents. (a) et (b) : Les mesures sont réalisés dans un matériau amorphe. (b) et (c) : Les mesures sont effectuées dans un matériau cristallin.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons étudié des images obtenues pendant la croissance d'un matériau amorphe. En effet, il a été remarqué que des événements de réorganisation des billes se produisent lorsqu'un cristal croît. Or ces réorganisations n'ont



pas lieu lors de la formation d'un état dense amorphe. Ainsi lorsqu'un amorphe croît dans le canal, les mouvements détectables ne sont dus qu'à la compaction de l'état dense.

Le principe consiste donc à filmer l'état amorphe quand le front de croissance sort du champ d'observation et suivre la position des traceurs fluorescents au cours du temps. Pour analyser ces images, un programme de tracking de particules développé par une équipe de Georgetown [62] a été utilisé, afin de déterminer la vitesse des particules dans l'état dense au cours de sa formation. Le principe consiste donc à suivre des traceurs au cours du temps puis de reconstituer leurs trajectoires à partir de la détection de chaque particule et d'une fonction de corrélation qui lie les particules d'une image  $i$  à celle de l'image  $i + 1$  afin de déterminer l'évolution de leur position.

Ainsi nous avons suivi la trajectoire des traceurs dans l'état dense. La photo de la figure 3.31.(a) représente un état dense amorphe de billes formé sur toute la longueur d'observation de la caméra, le réservoir étant sur la droite à plusieurs millimètres. Quelques trajectoires de traceurs fluorescents ont été tracées sur la photo. Nous remarquons que la trajectoire des particules se fait suivant la direction de l'écoulement. De plus, sur le graphe 3.31.(b), le déplacement des particules se fait à vitesse très faible, de l'ordre de 20 nm/s en moyenne.

À titre de comparaison, nous avons réalisé la même expérience avec un état cristallin dans lequel il existe des réorganisations. Le même traitement d'image a donc été fait sur ces images (cf. figure 3.31.(c)) et donne le graphe tracé sur la figure 3.31.(d). Pour cet état cristallin, il existe aussi un déplacement d'un grand nombre de particules à une vitesse de  $\approx 20$  nm/s mais il existe aussi des déplacements de particules à des vitesses 3 fois plus grandes que le domaine des vitesses obtenues pour un matériau amorphe. Ces ordres de grandeurs sont systématiques pour cette expérience. Ces vitesses doivent correspondre aux vitesses des particules qui se réorganisent.

### 3.2.2.3 Discussions

Ce paragraphe a permis de mettre en évidence 2 phénomènes de mouvement de particules, proches du front de croissance, lors de la formation de l'état dense. Nous avons vu qu'il est possible d'éliminer les phénomènes de compaction lorsque l'on étudie les mouvements de réorganisation. En effet, avec une vitesse de déplacement d'environ 20 nm/s lors de la compaction de l'état dense, le déplacement d'un traceur fluorescent est de 10 nm entre deux images prises à 0.5 s d'intervalle. Ce déplacement est alors inférieur à la longueur d'un pixel qui lui, mesure 100 nm. La compaction n'est donc pas visible entre 2 images successives, espacées de 0.5 s. En revanche, nous avons vu que l'inverse est plus compliqué. En regardant les phénomènes de compaction, nous ne pouvons nous abstraire de la réorganisation dans l'état dense si ce dernier est cristallin.

Néanmoins, ces résultats permettent de montrer de manière qualitative ce qui se passe des événements réorganisationnels lors de la construction d'un état dense de particules colloïdales. Il pourrait maintenant être intéressant de regarder ces phénomènes dynamiques de la construction plus quantitativement afin de comprendre quels sont les mécanismes qui permettent d'observer de tels changements et quels sont leurs effets en fonction de, par

exemple, la position du front dans le canal. En effet, nous supposons que les phénomènes de compaction et réorganisation sont dus aux écoulements présents dans le milieu dense. La pervaporation de l'eau à travers la membrane induit un écoulement dans le microcanal. L'état dense formé étant poreux, l'eau continue à s'écouler entre les particules lors de la formation de l'état dense. De plus, les billes étant chargées, elles ne sont pas au contact dans le milieu poreux, ce qui leur permet de bouger les unes par rapport aux autres pour se réorganiser. Nous pouvons alors assimiler une particule à un ressort que l'écoulement comprime. D'autre part, au fur et à mesure que le milieu poreux croît, les particules nouvellement arrivées dans l'état dense, agissent sur les particules précédemment présentes dans le poreux, en appliquant une pression supplémentaire. Et ceci est d'autant plus vrai que lorsque le milieu croît, il parcourt des vitesses de plus en plus élevée, qui pressent d'autant plus fort le milieu dense. De même, nous pourrions regarder si ces effets sont toujours aussi marqués quelque soit leur distance au front.

Enfin, une étude intéressante serait de regarder si la compaction et la réorganisation sont couplées. Nous avons vu que dans un état dense amorphe, il n'existe pas de réorganisation. Ceci doit être dû aux interactions entre les billes, qui les ont rendues collantes. L'absence de réorganisation n'est alors pas surprenante. Cependant, dans ce milieu amorphe, nous observons de la compaction. Il faut alors savoir si cette compaction a réellement lieu dans l'état amorphe ou si cette compaction est celle du cristal formé au début de la croissance avant la transition cristal/amorphe. Pour cela, il suffit de former un état dense complètement amorphe et regarder si, la pression à laquelle il est soumis, compacte le milieu.

### 3.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons regardé en détail le processus de concentration de billes colloïdales dans un microévaporateur. Avec des observations globales sur la croissance d'états denses de colloïdes sphériques, nous avons montré que le modèle de la microévaporation détaillé au chapitre 1 permet, non seulement de prédire des cinétiques de concentrations, mais aussi de déterminer la densité de matériaux formés dans un microévaporateur.

De plus, ce chapitre a permis de montrer la force du microévaporateur pour former à façon des matériaux organisés aux échelles micrométriques et d'en comprendre les mécanismes de formation. En effet, nous vu que le microévaporateur permet de former, au choix, des états denses structurés ou amorphes et qu'encore une fois, le modèle de la microévaporation permettait d'en comprendre la formation.

Aussi, dans ce chapitre, nous avons exposé rapidement les effets plus locaux en présence dans le microévaporateur lors de la formation de cristaux colloïdaux. Après les observations faites sur la construction d'un point de vue macroscopique, nous avons donc fait des observations microscopiques au niveau du front de l'état dense. Ces observations ont montré que la compréhension des mécanismes physiques du microévaporateur est assez complète pour expliquer l'évolution du front de l'état dense lors sa formation. De plus, nous avons remarqué que le microévaporateur permet d'observer très précisément la structuration de colloïdes par des techniques de microscopie confocale. Or, même si ce travail ne présente

que brièvement les événements ayant lieu lors de la formation d'un état dense, il ouvre des possibilités d'études sur la structuration de cristaux colloïdaux.

Pour finir, nous pouvons conclure que la microfluidique a beaucoup apporté aux différentes expériences présentées dans ce chapitre. En effet, la capacité de la microfluidique à fabriquer des outils multicanaux a contribué à faciliter la réalisation d'un grand nombre d'expériences ainsi qu'à obtenir beaucoup de résultats expérimentaux en peu de temps.



## Chapitre 4

# La microévaporation pour former des nanomatériaux

### Résumé

Après l'étude de la concentration de colloïdes pour former des états denses structurés à l'échelle micrométrique, ce chapitre est consacré à l'utilisation du microévaporateur pour former des états denses de nanoparticules. Nous présentons dans ce dernier chapitre, une seconde technique de suivi de cinétique de concentration et de croissance de matériaux formés par microévaporation basée sur la diffraction des rayons X aux petits angles. À partir d'une solution de nanobilles de silice, nous montrons que la microévaporation est une technique adaptée et simple pour former des états denses de nanoparticules, et que la technique de diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de leur concentration dans le temps et dans l'espace. Cette méthode de séchage microfluidique permet de former des structures organisées de nanocolloïdes, états denses difficilement façonnables par des techniques classiques telles que la centrifugation.

## 4.1 L'ESRF et ID13

Un synchrotron peut être défini comme un super-microscope qui permet d'aller sonder la matière jusqu'à l'échelle du nanomètre. L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) est spécialisé dans la production de rayons X d'énergie variant de 5 à 100keV et correspondant à des longueurs d'ondes de l'angström au nanomètre. Ce synchrotron se compose de près de 50 lignes de lumière, toutes spécialisées soit par un domaine de recherche, soit par une technique.

La ligne ID13 a pour but de mettre à disposition un faisceau microfocalisé [63] afin d'étudier la diffraction de matériaux nanostructurés. Cette ligne offre un rayonnement très brillant, la brillance qualifiant l'intensité et la focalisation, qui permet d'étudier des échantillons de petits volumes et de montrer une organisation nanométrique [64].

La spécificité de ID13 ne réside pas seulement dans la microfocalisation du faisceau. L'instrumentation de la ligne est automatisée et dotée d'une platine de micropositionnement ainsi que d'un microscope qui permet de réaliser des études in-situ, en microfluidique notamment.

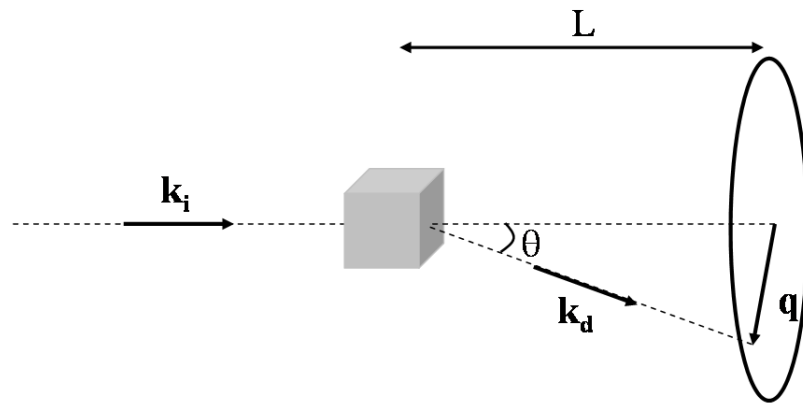


FIGURE 4.1 – Schéma du principe de la diffraction des rayons X. Une onde incidente arrive sur un échantillon avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$ , une partie du rayonnement est absorbée, une autre est transmise et une dernière est diffusée avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d$  et un angle de diffusion  $\theta$ .

C'est dans ce cadre que nous avons réalisé des études de suivi de concentration par microévaporation directement en microcanal. À partir d'une solution de nanoparticules de silice commerciale de 13 nm de rayon, nous avons réalisé une expérience de microévaporation telles que celles présentées au chapitre précédent, suivie par diffraction des rayons X aux petits angles.

Le principe de cette méthode d'analyse consiste à irradier un échantillon avec une radiation monochromatique de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde incidente  $\mathbf{k}_i$ . Comme schématisé sur la figure 4.1, lors de la radiation, une partie est absorbée par

l'échantillon, une partie le traverse sans modification et une autre partie interagit avec l'échantillon et est diffusée avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d$ . La diffusion est élastique, c'est-à-dire qu'elle s'effectue sans perte d'énergie de sorte que :  $\|\mathbf{k}_d\| = \|\mathbf{k}_i\|$ . Le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  s'écrit alors :  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$ , et sa norme vaut :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.1)$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion. Le capteur collecte alors l'intensité  $I(\mathbf{q}, t)$  diffusée dans le temps et l'espace.

Dans notre cas, le diamètre du faisceau mesure  $1.5 * 1.5 \mu\text{m}^2$  et sa longueur d'onde vaut  $\lambda = 0.994 \text{ \AA}$ . Pour accéder à la diffusion de rayons X aux petits angles, le détecteur CCD est placé à  $L = 50 \text{ cm}$  de l'échantillon et permet d'accéder à des angles de diffraction :  $\theta = 0.2 - 5^\circ$  et aux gammes de  $q = 0.24 - 6 \text{ nm}^{-1}$ .

Une photo de la ligne ID13 est donnée sur la figure 4.2 [63] sur laquelle le faisceau de rayons X arrive par la droite sur l'échantillon. Le microscope, en position basse sur cette photo, permet de positionner l'échantillon à  $50 \text{ nm}$  près grâce à la platine motorisée xyz. Lorsque l'échantillon est en place, le microscope est relevé et le capteur CCD, à gauche sur la photo, enregistre le signal de diffraction.

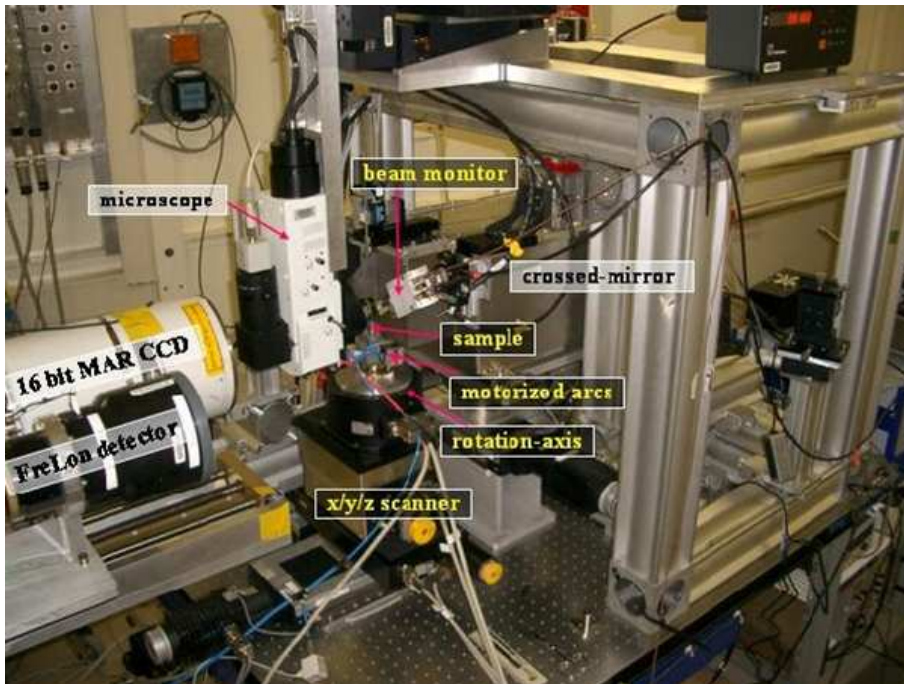


FIGURE 4.2 – Photo de la ligne ID13.



## 4.2 Les contraintes expérimentales

Le défi technologique consistait à effectuer des mesures dans un microévaporateur compatible avec l'utilisation d'un faisceau de rayons X. En effet, l'énergie du faisceau de rayons X peut provoquer des altérations des matériaux scannés comme l'a constaté Xiao *et al.* [65], jusqu'à complètement le dégrader.

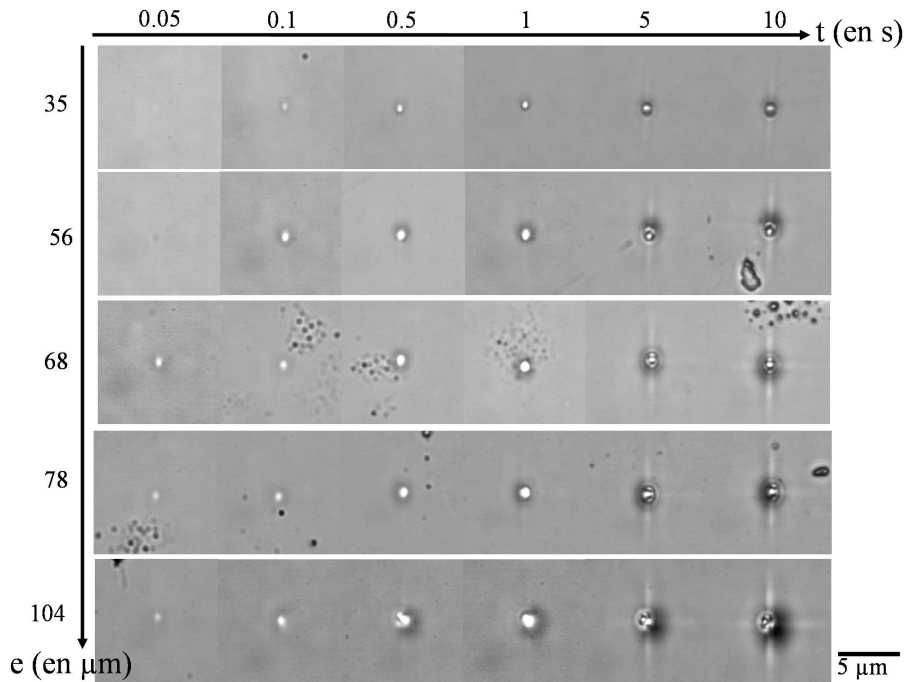


FIGURE 4.3 – Image de microscopie optique de l'endommagement de membrane de PDMS après l'irradiation par un faisceau de rayons X. De la gauche vers la droite, le temps d'irradiation augmente :  $t = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5$  et  $10$  s. De haut en bas, l'épaisseur de la membrane de PDMS augmente :  $e = 35, 56, 68, 78$  et  $104$   $\mu\text{m}$ .

### 4.2.1 Caractérisation par microscopie

Ainsi, plusieurs études préliminaires de détérioration du PDMS par le faisceau de rayons X ont été effectuées. Tout d'abord, nous avons irradié des membranes en PDMS de différentes épaisseurs  $e$ , variant de  $35$  à  $104$   $\mu\text{m}$ . La figure 4.3 montre des photos de microscopie optique à transmission de 5 membranes irradiées, leur épaisseur  $e$  variant de  $35$  à  $104$   $\mu\text{m}$ . Chaque membrane a reçu un impact de rayons X de durées variables allant de  $0.05$  à  $10$  s. Les photos représentent la position de l'impact, le temps d'exposition augmentant de gauche à droite et l'épaisseur de la membrane de haut en bas. Nous pouvons remarquer

que plus l'épaisseur du PDMS traversée est importante et plus le PDMS paraît détérioré. Et ceci est d'autant plus vrai que le temps d'impact du faisceau est long.

La photo encadrée de l'image 4.4.(c) représente une image de 20 impacts de 10 s sur une membrane de 104  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'impact a une forme de croix très marquée et le PDMS semble troué. Cependant, nous pouvons voir sur l'image de la figure 4.4.(c), une photo de microscopie électronique de cette membrane, après métallisation, laissant paraître une surface peu impactée. La corrélation entre la photo de microscopie optique et celle de microscopie électronique laisse supposer que le PDMS est détérioré mais uniquement dans le volume, sa surface reste quasi-intacte. Il est peu probable, en effet, que la métallisation effectuée lors de la séance de microscopie électronique est rebouchée le trou dans le PDMS.

### 4.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans un second temps, des expériences ont été réalisées pour estimer le temps d'exposition nécessaire pour détériorer le PDMS sous un faisceau de rayons X. Une membrane en PDMS de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été irradiée 100 fois pendant 0.1 s, le temps cumulé étant de 10 s et 100 fois pendant 0.5 s avec un temps cumulé de 50 s. Une photo en microscopie optique à transmission est donnée sur la figure 4.4.(b). Nous pouvons y voir 2 gros impacts en forme de croix ainsi que 6 petits impacts ronds correspondant respectivement à 50 et 10 s d'impact de faisceau, cumulées.

Le but de l'expérience est de comparer chaque spectre de diffraction de rayons X à celui de la première irradiation et de détecter une détérioration du PDMS par une modification du spectre. Techniquement, le premier spectre est soustrait à tous les autres, si le PDMS est détérioré à un moment de l'expérience, le spectre *différence* (spectre d'étude - spectre initial) doit contenir un signal. Nous avons tracé l'intégrale du signal pour chacun des spectres *différence* obtenu, normalisé par l'intensité du premier spectre, sur la figure 4.4.(a). Nous pouvons voir sur ce graphe que la différence entre le premier et le deuxième spectre contient un signal, qui signifie que le PDMS est impacté. Pour une membrane de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la technique de diffraction de rayons X détecte une altération du PDMS dès l'irradiation de 0.2 s cumulée par un faisceau de rayons X.

### 4.2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman

Pour compléter cette étude, des mesures en spectroscopie Raman ont aussi été réalisées sur l'impact correspondant aux 100 coups de 0.1 s. Des spectres Raman ont été réalisés à différentes positions  $x$  sur la membrane, le long de l'impact comme l'indique la photo de la figure 4.5.a. Ces spectres, représentés sur la figure 4.5.d, se superposent au spectre du PDMS qui n'a pas subi de radiation. Malgré un impact visible en microscopie optique, peut être juste dû à une déformation de la membrane, ces résultats montrent qu'une couche de PDMS de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ne semble pas subir de modification chimique détectable par spectroscopie Raman pendant une irradiation cumulée de 10 s.

Une étude de spectroscopie Raman a aussi été menée sur les impacts plus importants, correspondant aux 100 coups de 0.5 s de rayons X. Des spectres Raman ont été acquis

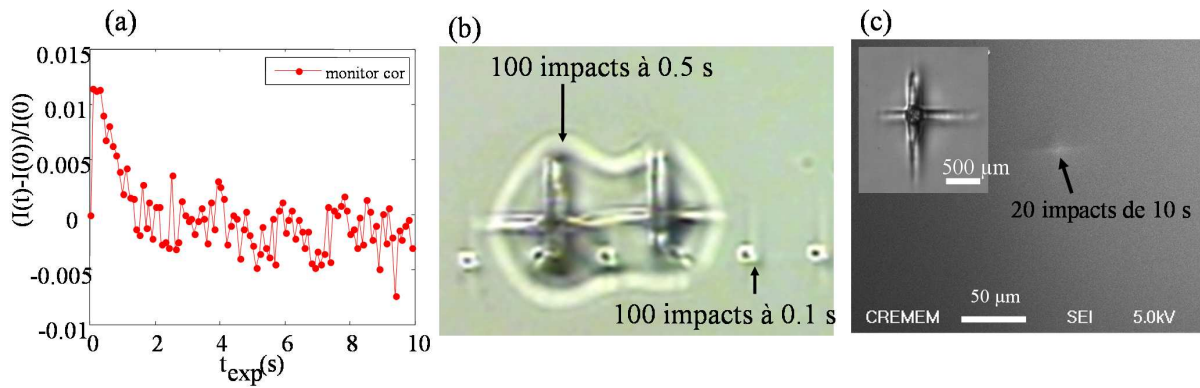


FIGURE 4.4 – (a) : Intégrale du spectre *différence* normalisé à chaque exposition au faisceau de rayons X. (b) : Image de microscopie optique d’impacts de faisceau de rayons X sur une membrane de 30  $\mu\text{m}$  d’épaisseur. (c) : Image de microscopie électronique d’un impact dont l’image optique est donnée en encadré.

le long de l’impact (suivant  $x$ ) et dans la profondeur de la membrane. La figure 4.5.b représente l’intégrale des spectres effectués le long de l’impact et sur une profondeur de 40  $\mu\text{m}$ . Elle montre que le signal Raman du PDMS est modifié au centre de l’impact, sur toute l’épaisseur de la membrane. De plus, le graphe de la figure 4.5.(c) montre que le spectre Raman effectué au centre de l’impact (en vert) a une ligne de base penchée. Cette inclinaison de la ligne de base indique l’apparition de fluorescence. Afin de pouvoir comparer, un spectre Raman a été effectué à côté de l’impact sur une zone non-irradiée, en bleu sur ce graphe. La différence entre les deux spectres indique que les liaisons chimiques du PDMS ont subi des modifications pendant l’irradiation avec le faisceau de rayons X.

Malgré une détérioration du PDMS détectée par microscopie optique et par diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman ne permet pas de déceler une modification chimique du matériau lorsqu’une membrane de 30  $\mu\text{m}$  d’épaisseur est irradiée pendant 10 s cumulées. Nous pensons donc que le PDMS est détérioré de manière très locale. Si par exemple, les chaînes de polymère sont coupées par endroit, la spectroscopie Raman ne peut pas révéler cette modification, néanmoins le PDMS est en partie dégradé. Quoi qu’il en soit, pour éviter tout problème de détérioration trop importante du PDMS pendant une expérience de microévaporation, il faut toujours déplacer la puce microfluidique entre chaque impact de faisceau de rayons X.

### 4.3 La puce microfluidique

La puce microfluidique a été développée spécifiquement pour réaliser des expériences de diffraction de rayons X. L’enjeu était de fabriquer une puce robuste et facilement manipulable, en PDMS mais pour laquelle le faisceau n’aurait à traverser que quelques dizaines de microns de PDMS au-delà du microcanal.

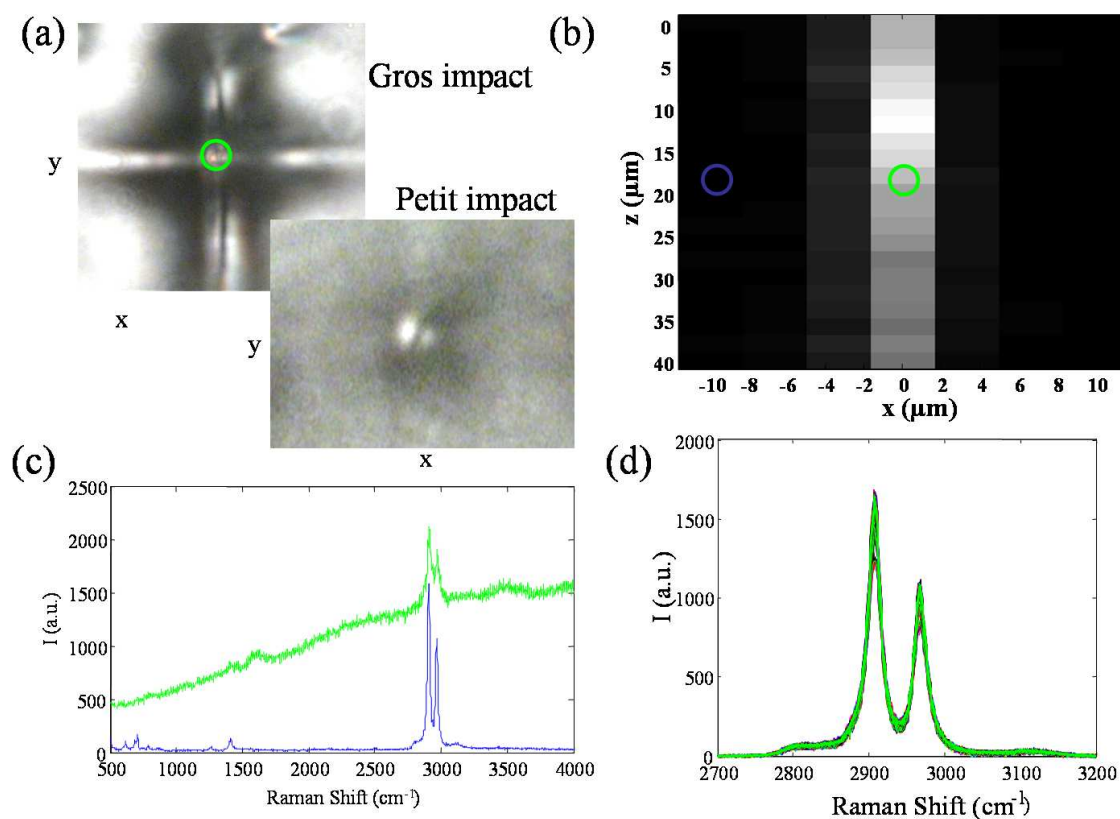


FIGURE 4.5 – (a) : Images de microscopie des deux impacts de faisceau de rayons X sur une membrane de  $50\ \mu\text{m}$  étudiés par spectroscopie Raman. Le gros impact correspond à une irradiation de 50 s, le petit à une irradiation de 10 s. (b) : Image reconstituée de l'intégrale des spectres Raman réalisés sur la largeur  $x$  du gros impact ainsi que dans la profondeur  $z$  de la membrane. (c) : Spectres Raman de la membrane de PDMS impactée. Le spectre bleu correspond à une zone hors impact (symbolisée par un  $\circ$  bleu sur la figure (b)). Le spectre vert correspond au centre de l'impact, schématisé par un  $\circ$  vert sur les figures (a) et (b). (d) : Spectres Raman réalisés le long du petit impact.

Le principe de la fabrication est donc de mouler un microcanal dans une membrane en PDMS comme lors de la fabrication de la puce sur verre, puis de refermer le canal par une deuxième membrane. Avec cette technique de fabrication est née la puce à double membrane, détaillée au chapitre 2 (p.51), pour laquelle le canal microfluidique d'étude, de hauteur  $h = 52\ \mu\text{m}$  et de largeur  $w = 350\ \mu\text{m}$ , est pris entre deux membranes d'épaisseur  $e_1 = 20$  et  $e_2 = 23\ \mu\text{m}$ . Pour la rendre manipulable, la puce est posée sur un timbre de 5 mm d'épaisseur de PDMS troué de sorte que l'extrémité du canal soit à l'air libre de chaque côté des membranes. Une photo de la puce de microévaporation est donnée sur la figure 4.6.b. La calibration de la puce, réalisée avant l'expérience de concentration des

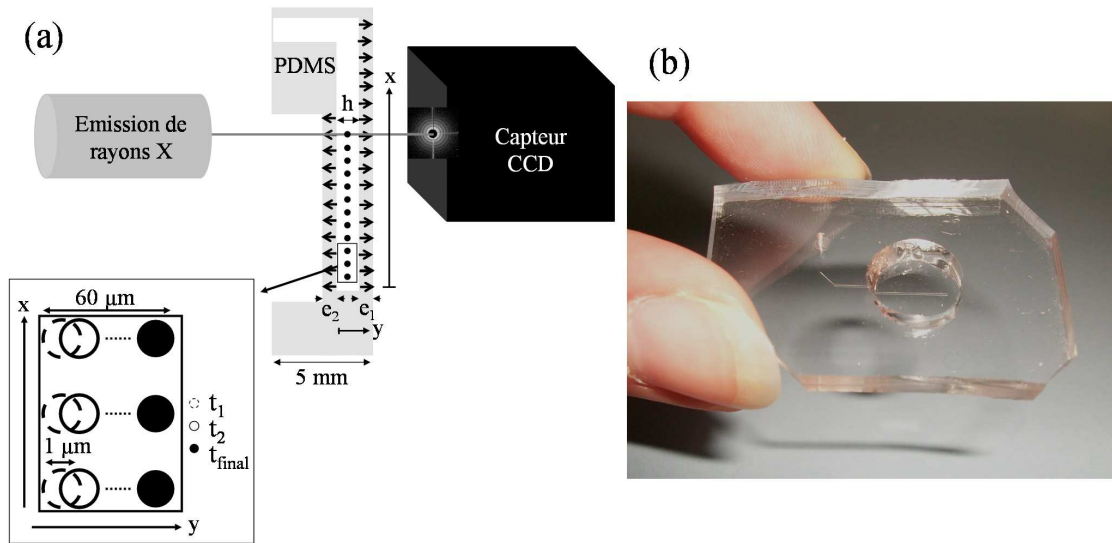


FIGURE 4.6 – (a) : Dispositif expérimental. La puce microfluidique est positionnée sur le chemin du faisceau de rayons X. Le signal diffracté est collecté par un capteur CCD. Encadré : le faisceau impacte le canal microfluidique sur toute la longueur au temps  $t_1$ , puis un nouveau balayage est réalisé au temps  $t_2$  lorsque la puce est décalée de  $0.5 \mu\text{m}$  sur la largeur. (b) : Photo de la puce microfluidique.

billes de silice, par la méthode du ménisque en microcanal, donne une vitesse d'entrée dans le microévaporateur  $v_0 = 5.5 \mu\text{m/s}$ .

Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure 4.6.a. La puce est positionnée sur le chemin de rayons X grâce à la platine motorisée xyz, l'observation se faisant avec le microscope déporté et mobile monté sur la ligne ID13. Le rayonnement diffracté est récupéré sur le capteur CCD.

## 4.4 Les expériences de diffraction de rayons X

Le but de l'expérience est de suivre la concentration et la croissance d'un état dense de nanoparticules de silice, dans un microévaporateur en PDMS, par diffusion de rayons X aux petits angles. Le principe consiste à effectuer des spectres le long du microévaporateur dans le temps. Ainsi, il est possible d'avoir un suivi spatio-temporel de la concentration.

Après avoir rempli le canal avec une solution de nanoparticules de silice de  $13 \text{ nm}$  de diamètre (LUDOX AS-40), concentrée à  $1.41\%$  en volume, la puce est positionnée pour placer le canal au point focal du faisceau de rayons X. Ensuite, un balayage spatial, le long du canal, est réalisé pour obtenir 81 spectres sur  $4 \text{ mm}$  de longueur de canal comme schématisé sur la figure 4.6.(a). Ce balayage se fait en  $160 \text{ s}$  et il est renouvelé pendant

$\approx 5$  h en se déplaçant de  $0.5 \mu\text{m}$  sur la largeur du canal (selon  $y$ ) pour ne pas impacter le PDMS au même endroit et le préserver de la détérioration. Le déplacement total sur la largeur du canal est donc de  $60 \mu\text{m}$  comme l'indique l'encadré du schéma 4.6.(a).

Avec une mise en place expérimentale longue, pour positionner le canal microfluidique afin d'effectuer un balayage spatial sur  $4 \text{ mm}$  de longueur et  $60 \mu\text{m}$  de largeur de canal pendant  $5 \text{ h}$ , les premières mesures de diffraction ont été réalisées  $49 \text{ min}$  après le remplissage du microcanal. De plus, une seconde puce jumelle, c'est-à-dire aux géométrie et fabrication identiques, a été utilisée afin d'obtenir le signal du PDMS et de l'eau dans la puce. Ainsi, en déduisant le signal diffracté obtenu dans la puce jumelle à celui de l'expérience, nous obtenons uniquement le signal des nanobilles de silice.

## 4.5 Les résultats

Cette expérience étant un travail réalisé à plusieurs niveaux par différentes personnes, l'analyse des résultats est donnée sous forme d'un article en cours de rédaction.



## Time-resolved microfocused small angle X-ray scattering investigation of the microfluidic concentration of charged nanoparticles

A. Merlin, J. Angly, L. Daubersies, C. Madeira, J. Leng, and J.-B. Salmon  
 LOF, UMR 5258 Rhodia-CNRS-Bordeaux 1,  
 178 avenue du Docteur Schweitzer,  
 F-33608 Pessac cœdex – FRANCE

Self-assembly of nanoparticles (NPs) in 3D ordered structures at the 5-50 nm scale shows recently a flourish interest due to the possible bottom-up formation of meta-materials or plasmonic nanostructures [1, 2]. However, in most cases, self-assembly occurs during the evaporation of a droplet of an organic NP solution on a substrate, and 2D structures only are often observed, emphasizing the crucial role of particle-interface interactions [3]. Moreover, few studies show in-situ measurements of the formation of such NPs ordered structures in evaporating droplets [4, 5]. Such investigations are indeed difficult since both the NPs concentration and their possible ordering have to be measured in space and time. Fundamental information are also tricky to extract from such measurements because of the complex modeling of the evaporating droplet [6].

In the present Letter, we show how microfluidic evaporation [7] coupled to Small-Angle X-ray Scattering (SAXS), overcomes the above mentioned difficulties and thus leads to quantitative information about the NPs concentration up to 3D ordered structures. Microevaporation is based on the pervaporation of the water through a thin PDMS membrane from an aqueous solution in an underlying microfluidic channel (see Fig. 1). The continuous pervaporation leads to a net flow, and builds up concentration profiles of the solute. This technique is similar to classical sedimentation/centrifugation or ultrafiltration experiments for extracting thermodynamic and dynamic properties of mixtures [8], but importantly it also allows to concentrate precisely NP in solution, up to possible dense states, thanks to the benefits due to the microfluidic control.

Thanks to in-situ microfocused SAXS experiments performed on the microfluidic evaporation of an aqueous solution of monodisperse charged silica NPs, we measure both their concentration and structure, in space and time with a  $\mu\text{m}$  resolution. Upon concentration, we observe the nucleation and growth of a solid state at  $\phi \approx 30\%$ , characterized by strong spatial correlations. Finally and interestingly, the microfocused SAXS resolution also allows us to identify unambiguously well-defined ordered 3D structures with typical dimensions of several micrometers. This is to our knowledge the first evidence of ionic colloidal crystals with such small elementary building blocks (13 nm).

Setup and Experiments – Figure 1 sketches our setup and experiments. We manufacture a microevaporator using standard soft lithography. The main channel (width and height  $w \times h = 350 \times 52 \mu\text{m}^2$ ) is embedded in

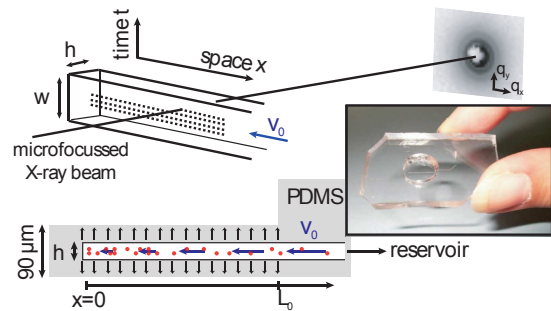


FIG. 1: Bottom: cross-section view of our microevaporator and picture of the real device. The microchannel (height  $\times$  width  $h \times w = 52 \times 350 \mu\text{m}^2$ ) is connected to a reservoir containing the NPs solution. Pervaporation occurs through the thin PDMS walls on the length  $L_0 = 6.2 \text{ mm}$ . Top: sketch of the microfocused SAXS experiments. The X-ray beam is focused on the main channel (focal spot  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ , and 2D patterns are collected on a CCD camera at  $\approx 50 \text{ cm}$  from the sample. Space-time acquisition is performed on a  $x$ -grid with  $50 \mu\text{m}$  steps, on different lines displaced in the  $y$ -direction by  $0.5 \mu\text{m}$  to avoid beam damage. The temporal resolution is  $\approx 160 \text{ s}$  between each consecutive measurement at a given  $x$ -position.

a thin PDMS membrane (total thickness  $\approx 90 \mu\text{m}$ ), and stucked on a thicker PDMS stamp for mechanical stability (see photo of Fig. 1). The main channel is connected to a long tube containing a dilute aqueous solution of negatively charged silica NPs (Ludox AS40, volume fraction  $\phi_0 = 1.4\%$ ). Pervaporation occurs through the thin PDMS membranes (on a distance  $L_0 = 6.2 \text{ mm}$ ), and thus induces a net stationary flow, that concentrates the charged NPs at the tip of the microevaporator with an incoming flux  $\phi_0 v_0$ . The value of the incoming velocity  $v_0 = 5.5 \mu\text{m/s}$  is estimated from a preliminary calibration step using deionized water. We simply monitor the velocity of the air/water meniscus directly in the microevaporator when the latter empties out due to water pervaporation [7].

We performed in-situ SAXS measurements with a high brilliance microfocused beam at ID13 beamline, ESRF. The incoming synchrotron X-ray beam ( $\lambda = 0.994 \text{ \AA}$ , focal spot  $1.5 \mu\text{m}^2$ ) is focused on the PDMS chip mounted on a  $x$ - $y$  stage, and 2D SAXS patterns are collected with an acquisition time of 1 s with a CCD detector placed at 492 mm from the sample, thus covering the  $0.24\text{--}6 \text{ nm}^{-1}$



q-range. To monitor in space and time the NP concentration profile, measurements are done on x-lines (81 points on 4.2 mm in  $\approx 160$  s), with small displacements in the y-direction between each line (0.5  $\mu\text{m}$ ) to avoid significant beam damage (see Fig. 1). We also checked carefully using electronic microscopy and Raman confocal spectroscopy (data not shown) that such thin PDMS membranes were neither punched nor significantly chemically affected by one shot of 1 s of such an intense focused X-ray beam. To perform a quantitative analysis, we also subtract from the measurements, reference patterns collected on an identical microchannel containing only pure water and microfabricated in the same PDMS chip as the microevaporator.

Results – Figure 2(a) summarizes the concentration process of the charged NPs in space and time, thanks to a composite image of the 2D patterns. Due to experimen-

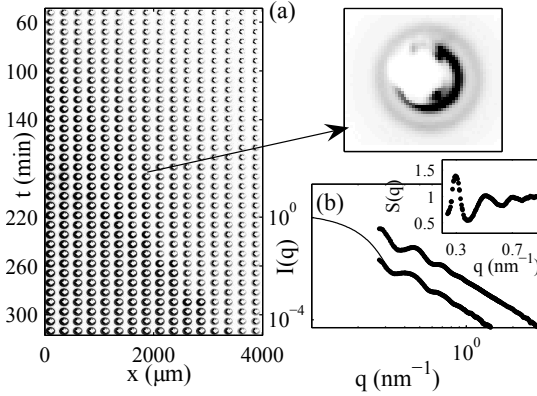


FIG. 2: (a) Space-time composite image of the 2D SAXS patterns. (b) Azimuthal average  $I(q)$  for the first measured spectra ( $x = 4$  mm,  $t = 49$  min), the continuous line is the best fit by the form factor of polydisperse spheres ( $R = 13 \pm 1.7$  nm). The second spectra corresponds to a typical measured  $I(q)$  ( $t = 290$  min,  $x = 350$   $\mu\text{m}$ ). Both the concentration  $\varphi(x, t)$  and the corresponding structure factor  $S(q)$  (see insert) are estimated from this data.

tal constraints, first measurements were only done 49 min after the filling of the microevaporator with the solution. We performed azimuthal averaging of these data to get  $I(q)$  at each x-t positions [Fig. 2(b)]. The first measured curve ( $x = 4$  mm,  $t = 49$  min) is well-fitted by the form factor of polydisperse spheres  $P(q)$ , with radius  $R = 13 \pm 1.7$  nm and a Schultz distribution [9]: at this low (but unknown) concentration  $\varphi_i$ , the SAXS curve only depends on the form of the NPs. At longer time scales and thus at higher concentrations  $\varphi$ , we model the curves according to  $I(q) \propto \varphi S(q) P(q)$ , where  $S(q)$  is the structure factor corresponding to the NPs organization [9]. We thus estimate both  $S(q) = I(q) / (\varphi P(q))$ , and the relative concentrations  $\varphi / \varphi_i$  thanks to the constraint  $S(q) \rightarrow 1$  at large  $q$  (we here implicitly assume that the height  $h$  of the microchannel is constant).

At high concentrations, structure factors display well-defined oscillations as shown in the inset of Fig. 2(b), thus indicating local ordering of the NPs. The mass conservation  $\partial_t \int_0^{L_0} dx \varphi = \varphi_0 v_0$ , combined with the value of the incoming velocity  $v_0$  helps us to determine the absolute concentration field  $\varphi(x, t)$ .

Figure 3 displays the NPs concentration  $\varphi(x, t)$  during the evaporation process. At small time scales ( $t <$

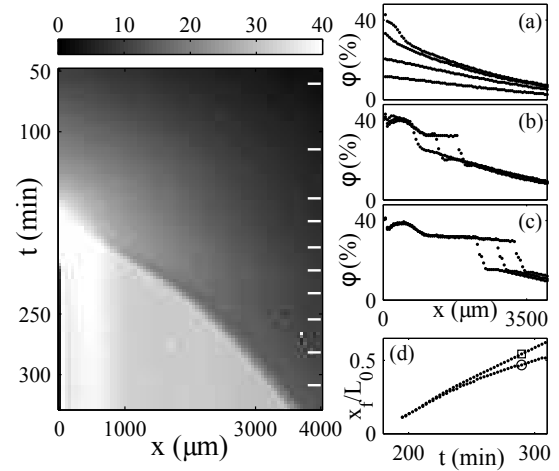


FIG. 3: Left: space-time plot of the concentration  $\varphi$ . (a)-(c) show some concentration profiles at the times indicated by white ticks on the space-time plot. (d) measured position of the front  $x_f$  against time ( $\circ$ ), and its estimation from the solute conservation ( $\square$ , see text).

170 min), NPs slowly concentrate at the tip of the microevaporator and concentration profiles show only smooth spatial gradients [Fig. 3(a)]. At  $t \approx 170$  min, the concentration reaches a maximal value at  $x = 0$  of  $\varphi \approx 40\%$ , and a front separating a dilute phase from a denser one, starts propagating in the microevaporator as pervaporation still leads to an incoming flux of NPs. Figure 3(d) displays the position of the front  $x_f$  as a function of time: the growth velocity of the dense state is not constant, and decreases from 500 to 250 nm/s.

Figures 3(b) and (c) show that concentration profiles in the dense state are almost stationary, but a slight hump in the  $x = 0-1$  mm range is clearly visible. Figures 3(b) and (c) also show that for  $t < 230$  min, concentration fields in the dilute phase (fore the front), are almost stationary, but that for longer time scales, concentration profiles seem to translate in the x-direction, and the transition between the two states occurs between fixed values [ $\varphi \approx 15$  to 30%, Fig. 3(c)]. For  $t < 230$  min, we can thus assume that the incoming flux  $j_0 = \varphi_0 v_0$  is conserved up to the dense state, its growth velocity  $v_f$  should thus verify the conservation of solute, i.e.  $\varphi_0 v_0 = \Delta \varphi v_f$ , where  $\Delta \varphi$  is the jump of solute concentration at the front. This is clearly demonstrated in Fig. 3(d) where we estimate

the front position  $x_f$  from the measurements of  $\Delta\phi$  and the knowledge of  $\phi_0 V_0$ . The estimation of  $x_f$  deviates significantly from the measured one for  $t > 230$  min, as concentration profiles for the front are not stationary anymore.

Figure 4 now presents structure factor measurements, thanks to three typical  $S(q)$ . For low concentrations

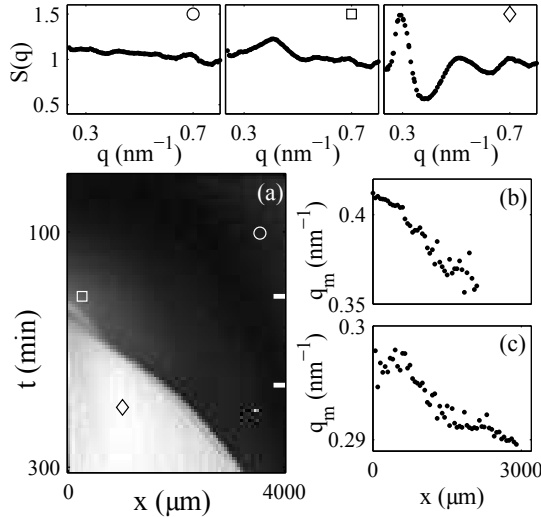


FIG. 4: Top: three typical measured  $S(q)$  at the positions indicated by the symbols in (a). (a) Space-time plot of the standard deviation of  $S(q)$ . (b-c): positions of first peak against  $x$  at the time indicated by the white ticks on (a). (b) corresponds to the liquid state at  $t = 155$  min, (c) to the solid one at  $t = 230$  min.

( $\phi \leq 20\%$ ),  $S(q)$  are almost constant in our investigated  $q$ -range. For  $\phi > 20\%$ , a slight peak appears at  $\approx 0.38 \text{ nm}^{-1}$  indicating ordering between the charged NPs. In the dense state, structure factors show strong oscillations, with a first peak located at  $\approx 0.29 \text{ nm}^{-1}$ . The space-time plot displayed in Fig. 4 corresponds to the standard deviations of the measured  $S(q)$  coded using a gray level. These data clearly demonstrate again the sharp transition from two differently organized states, that we now refer as a liquid state, and a denser solid organized state.

We can also estimate precisely the position  $q_m$  of the first peak of the  $S(q)$ 's. Interestingly as shown in Fig. 4(b)-(c),  $q_m$  slightly decreases both in the liquid state, and in the solid one indicating slight but noticeable compressibility of these states, due to the flow of water through them [10]. The typical distances associated with the main peak  $2\pi/q_m$  vary from 15 to 17 nm for the liquid state, and from 21 to 22 nm in the dense state. Our data demonstrate that the observed transition associated with the jump in  $\phi$ , corresponds to a structural transition from a liquid state towards an organized solid state at  $\phi \approx 30\%$ .

We now turn to the 2D SAXS patterns measured in the dense state. Interestingly, some of these patterns show azimuthal modulations of the scattered intensity as shown in Figure 5. More precisely, Fig. 5 presents pat-

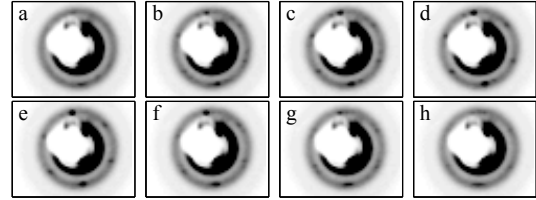


FIG. 5: SAXS patterns measured at positions  $x = 400 \mu\text{m}$  and at different times  $t$ , corresponding to different  $y$ -positions. The spatial resolution between two successive images is  $0.5 \mu\text{m}$ . The patterns (b)-(g) shows well-defined azimuthal modulations, as compared to (a) and (h). These images thus indicate the presence of an organized grain of about  $3 \mu\text{m}$ .

terns measured at  $x = 400 \mu\text{m}$  and at different times  $t$ , thus corresponding to different  $y$ -positions along the channel width (see Fig. 1). As the distance between two successive patterns is  $0.5 \mu\text{m}$ , the size of the region where these well-defined modulations are observed is about  $3 \mu\text{m}$ . The microfocussed resolution thus reveals the presence of crystallites of typical size ( $1-3 \mu\text{m}$ ) in the dense state. We cannot assess with certainty the structure of such small colloidal crystals (as done in Ref. [11] for instance), first because our  $q$ -range is too limited, but also because their finite sizes lead to a complex interpretation of the peaks, that requires further investigations [12].

Discussions – Our experiments are similar to the classical sedimentation experiments of colloids leading to the growth of dense (and possibly crystallized) sediments, as suggested theoretically [8]. Importantly, microevaporation permits to concentrate NPs that would not sediment easily without strong centrifugation. Before the growth of the dense state [see Fig. 3(a)], concentration profiles are characterized by smooth spatial gradients, with typical spatial extensions of  $p \approx 3 \text{ mm}$ . Such spatial gradients arise from the competition between diffusion and convection by the evaporation-induced flow, and for dilute and ideal solutions,  $p^2 = DL_0/V_0$  where  $D$  is the diffusivity of the solute [7, 8]. Our observed values of  $p$  lead to estimations of the diffusivity 250 times higher than the NP coefficient diffusion  $D_0$  ( $D_0 = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  using Stokes-Einstein formula). This stresses the crucial role played by the electrostatic interactions on the mutual diffusivity of the NP suspension, and therefore on their transport in a flow. Such observations also recall the extended sedimentation profiles observed for charged colloids [13, 14], and more recently in consolidation experiments [15]. For the case of sedimentation, a one-component description is sufficient to explain the observed sedimentation profiles [16]. In our case how-

ever, external forces on the counterions are not negligible (ions are not sensitive to gravity, but have a finite diffusivity), and a complete description taking into account also the concentration process of the ion is missing. We also believe, that theoretical attempts done in Ref. [15], in a similar problem to our experiments (filtration vs. microevaporation), use theoretical assumptions that may not be truly valid to describe charged suspensions [16]. Interestingly, our combined measurements of  $S(q)$  and  $\phi(x, t)$  may give new insights in the comprehension of such dynamics of charged suspensions upon consolidation, especially if  $S(q)$  may lead to estimations of the osmotic compressibility (our limited  $q$ -range does not allow us such measurements).

Finally, as for the case of sedimentation of colloids, we observe upon concentration the nucleation and growth of a dense organized phase, but at a relatively low concentration  $\phi \approx 30\%$  compared to the case of hard-spheres ( $\phi_c \approx 50\%$ ), as it is well-known for the case of charged suspensions [17]. However, our SAXS microfocussed res-

olution permits to evidence crystalline grains inside this dense state with small sizes (1–3  $\mu\text{m}$ ) that may have not been identified previously in SAXS investigations of phase diagrams of charged colloids [18]. We also expect, as for the case of sedimentation, to enhance the crystallinity of the dense state, by playing with the concentration rate. We hope to build in such a way well-defined lattices of NPs that may be good candidate of complex nanostructures such as metamaterials working in the visible range.

#### Acknowledgments

This work has been done within the LTP SC2267 at ESRF. We acknowledge the important participation of M. Burghammer, S. Schoeder, and F. Nallet for fruitful discussions. We also thank Région Aquitaine, the university Bordeaux 1, Rhodia, and CNRS for fundings.

- 
- [1] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, and C. B. Murray, *Nature* 439, 55 (2006).
- [2] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso, *Science* 328, 1135 (2010).
- [3] T. P. Bigioni, X. M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* 5, 265 (2006).
- [4] S. Narayanan, J. Wang, and X. M. Lin, *Phys. Rev. Lett.* 93, 135503 (2004).
- [5] S. V. Roth, T. Autenrieth, G. Grübel, C. Riekel, M. Burghammer, R. Hengstler, L. Schulz, and P. Müller-Buschbaum, *Appl. Phys. Lett.* 91, 091915 (2007).
- [6] R. D. Deegan, M. Balkanski, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. Witten, *Nature* 389, 827 (1997).
- [7] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.* 96, 084503 (2006).
- [8] M. Schindler and A. Ajdari, *Eur. Phys. J E* 28, 27 (2009).
- [9] P. Lindner and T. Zemb, eds., *Neutron, X-rays & light: scattering methods applied to soft condensed matter* (North-Holland Delta Series, 2002).
- [10] Water still pervaporates as the chemical potential of water is probably not significantly affected by the presence of the colloidal assembly. Indeed, a rough estimation of the change in water chemical potential  $\Delta\mu$  (the driving force of pervaporation) is of the order of  $\Delta\mu/kT = Z(\phi)v_m/v_c$  for a colloidal suspension with  $Z(\phi)$  its osmotic compressibility, and  $v_m/v_c$  the ratio of the volumes of water molecules over the colloid one. For our suspension,  $v_m/v_c \approx 3 \cdot 10^{-6}$  and  $\Delta\mu/kT$  is negligible. This argument also applies to assess that the decrease of the pressure  $P$  due to the flow through the NPs dense state does not affect pervaporation, as now  $\Delta\mu = v_m \Delta P$ , and pervaporation only decreases significantly for  $\Delta P = kT/v_m \approx 1.4$  kBar.
- [11] S. Hu, Y. Men, S. V. Roth, R. Gehrke, and J. Rieger, *Langmuir* 24, 1617 (2008).
- [12] S. Forster, A. Timmann, C. Schellbach, A. Fromsdorf, A. Kornowski, H. Weller, S. V. Roth, and P. Lindner, *Nat. Mater.* 6, 888 (2007).
- [13] R. Piazza, T. Bellini, and V. Gegiorgio, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4267 (1993).
- [14] M. Rasa and A. P. Philipse, *Nature* 429, 857 (2004).
- [15] A. Sarkar and M. S. Tirumkudulu, *Langmuir* 25, 4945 (2009).
- [16] L. Belloni, *J. Chem. Phys.* 123, 204705 (2005).
- [17] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions* (Cambridge University Press, 1989).
- [18] E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, and Y. Fujii, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1524 (1989).

## 4.6 Discussions

Grâce à la technique de diffraction des rayons X aux petits angles, nous avons mesuré plusieurs grandeurs propres au système physico-chimique mais nous avons aussi étudié les mécanismes de la microévaporation par l'analyse de l'intensité diffractée des rayons X, à différents instants de l'expérience. Ces mesures ont été réalisées directement dans un dispositif microfluidique en PDMS et ont permis d'obtenir des données quantitatives de la concentration de nanoparticules.

Tout d'abord, les premières mesures de diffraction des rayons X ont permis de déterminer la taille et le degré de polydispersité des particules de silice. En effet, aux premiers instants de la concentration, pour  $x = 4000 \mu\text{m}$ , les mesures sont effectuées dans un régime dilué de solution de nanobilles de silice. L'intensité diffractée s'écrit  $I(q) \sim \phi P(q)S(q)$  où le facteur de structure  $S(q)$  vaut 1 dans la solution diluée. Ainsi, en ajustant les données de  $I(q)$  par le facteur de forme  $P(q)$  de sphères polydisperses (distribution de Schultz), la détermination du rayon des nanobilles de silice donne  $R = 13 \pm 1.7 \text{ nm}$ .

Dans un deuxième temps, ce travail a permis, non seulement de suivre une dynamique de concentration de nanoparticules en microcanal, mais aussi de déterminer de manière quantitative l'évolution de cette concentration. Aux temps longs et au bout du canal (pour des  $x$  petits), l'étude de l'intensité diffractée permet d'accéder au facteur de structure dont les oscillations typiques suggèrent un ordre structural de la matière sondée. De ce fait, la formation d'un état dense de nanocolloïdes a été mis en évidence. Aussi, en plus du suivi de la concentration indiquant la formation d'un état dense de colloïdes, l'analyse de l'intensité diffractée a permis de quantifier l'évolution de la concentration pour indiquer qu'elle atteint une valeur maximale de 40% en passant par deux paliers distincts dans la croissance. La solution diluée de nanobilles de latex se concentre donc pour former un état corrélé liquide de colloïdes pour lequel le facteur de structure est différent de 1 et, cet état transite vers une phase encore plus dense et structurée.

Cette approche quantitative du suivi de la concentration dans le microévaporateur montre aussi que la concentration joue un rôle particulièrement important sur le coefficient de diffusion dans le cas des nanoparticules chargées. Effectivement, à partir des grandeurs caractéristiques du microévaporateur, il est possible d'estimer la mobilité des nanoparticules lors de leur concentration dans le microévaporateur. Or, ce coefficient de diffusion estimé est 250 fois plus important que celui estimé théoriquement par l'équation de Stokes-Einstein. Cette observation met en évidence l'importance des interactions électrostatiques sur les phénomènes de transports de nanoparticules.

Enfin, ce suivi spatio-temporel de la concentration fait ressortir la formation de grains structurés lors de la construction de l'état dense de nanocolloïdes. En effet, certains spectres de rayons X mesurés dans l'état dense ont laissé apparaître des modulations azimuthales du signal de diffraction à plusieurs positions  $x$  le long du canal. Ces observations typiques ont eu lieu, notamment, pour une position  $x = 400 \mu\text{m}$  dans le canal et pour 5 balayages successifs, révélant un grain cristallin de nanobilles de silice d'environ  $2/3 \mu\text{m}$ . Malheureusement, la gamme de  $q$  utilisée lors de cette expérience ne permet pas d'étudier la structure de ce cristallite.

Pour conclure, ce travail montre que d'une part, la technique de SAXS a permis de sonder une solution de nanoparticules dans un dispositif microfluidique en PDMS, et d'autre part, que la microévaporation couplée à la diffraction des rayons X est une approche qui permet de déterminer quantitativement l'évolution spatio-temporelle de la concentration dans un microcanal. Enfin cette étude présente la microévaporation en tant qu'outil pertinent pour former des matériaux structurés à l'échelle nanométrique.



# Conclusions et perspectives vers la mise en forme de matériaux originaux

Le travail effectué au cours de cette thèse aborde trois points distincts pour la mise en forme de matériaux colloïdaux structurés : la compréhension et la validation des processus de concentration et de mise en forme d'états denses dans un microévaporateur, la mise en place de trois méthodes de caractérisation du suivi de la concentration de solutions par séchage microfluidique et enfin, le développement d'outils afin de s'adapter aux contraintes expérimentales de ces différentes techniques de caractérisation.

L'étude globale de la croissance d'états denses par microévaporation valide, dans un premier temps, la compréhension des mécanismes physiques en présence dans un microévaporateur pour prédire l'évolution spatio-temporelle de la concentration de colloïdes. En effet, après une étude de validation du modèle (simplifié pour les solutions idéales) de la microévaporation pour la mise en forme de matériaux colloïdaux, une seconde étude plus complexe a été menée avec une solution colloïdale aqueuse en présence d'électrolytes. Cette dernière étape a permis d'étudier la concentration dynamique croisée et indépendante de deux constituants en solution par microévaporation. De plus, ces expériences permettent d'estimer les temps de nucléation ou encore la concentration finale des états denses formés.

Ensuite une étude plus locale a approuvé l'utilisation du modèle simplifié de la microévaporation à partir de l'étude de l'évolution du front lors de la croissance des états denses. Cette technique a également mis en évidence différents types de réorganisations des colloïdes. En effet, grâce à l'utilisation de la microscopie confocale, nous avons mis en évidence la compaction de l'état dense pendant sa formation mais aussi des événements de réorganisation au niveau du front de croissance. Ces études très préliminaires méritent d'être approfondies afin d'en comprendre les mécanismes pour ensuite tenter d'en contrôler les effets.

Cependant, les résultats obtenus au cours de ces études ont été fortement dépendants de l'étude approfondie de la calibration. Si les différentes méthodes de calibrations exposées au premier chapitre sont parfois redondantes, elles affirment que l'estimation des grandeurs caractéristiques d'un microévaporateur  $T_e$ ,  $V_0$  ou encore  $V_e$ , est précise. Nous pouvons alors être assurés d'étudier les processus de concentration dans des conditions de pervaporation contrôlées.

Au cours de ces études, les avantages haut-débit de la microfluidique ont été cruciaux. En effet, la possibilité d'effectuer une trentaine d'expériences en une, nous a permis d'ob-



tenir, la plupart du temps, un grand nombre de résultats en peu de temps.

Aussi, le développement des outils et leurs adaptations aux techniques d'analyses ont été des points clé de cette thèse, non seulement pour faire évoluer les dispositifs afin d'accélérer la recherche, mais aussi par l'évolution de la fabrication pour s'adapter aux contraintes expérimentales des différentes techniques, parfois exigeantes, de caractérisation de suivi de la concentration en microcanal.

Suite aux compréhensions et validations expérimentales des processus de concentration du microévaporateur pour les solutions de billes colloïdales, l'une des voies à suivre pour les perspectives de ce travail est axée sur la réalisation de matériaux originaux. En effet, le microévaporateur s'avère être un outil simple à utiliser pour organiser des particules. Si le travail présenté dans ce manuscrit s'oriente essentiellement vers la formation d'états denses organisés ou non, de billes colloïdales, nous avons vu aussi que le microévaporateur permet de réaliser des structures organisées à l'échelle nanométrique. En effet, lors d'expériences de concentration de nanobilles de silice, un suivi de la concentration par diffraction de rayons X aux petits angles a mis en valeur la formation de grains micrométriques structurés.

Le séchage microfluidique est donc être une méthode intéressante pour former des matériaux structurés simplement. Le contrôle sur le processus de concentration d'espèces dans des géométries confinées en fait un outil particulièrement pertinent pour imaginer la fabrication d'autres types de matériaux, plus complexes, plus originaux et structurés à différentes échelles. Quelques pistes ont ainsi été explorées pour montrer la capacité du microévaporateur à façonner différents types de matériaux, toujours de manière simple, auxquels il serait possible de trouver des applications directes.

## Quand l'opale se transforme en composite

Lors de l'introduction de ce travail, nous avons présenté différentes applications nécessitant le contrôle sur la structure de matériaux lors de leur formation. Nous avons alors évoqué ces matériaux structurés périodiquement en plein essor depuis quelques années, étudiés pour leurs propriétés optiques particulières : les cristaux photoniques. Cependant, ces propriétés optiques si attractives nécessitent, notamment, de contrôler le contraste d'indice de réfraction entre le matériau structuré et son environnement. Ainsi une méthode présentée par Meseguer *et al.* [66] pour obtenir cette propriété est de fabriquer des cristaux colloïdaux inversés. Cela revient à former des structures micrométriques à partir de colloïdes, les infiltrer par un matériau propice pour obtenir les propriétés optiques adéquates et calciner les colloïdes. Le matériau final est alors le négatif d'un cristal colloïdal.

Le microévaporateur peut permettre de former ce type de matériau. En effet, nous avons exploré une méthode de fabrication de matériaux composites par infiltration de cristaux colloïdaux grâce à la microévaporation. Dans un microévaporateur à réservoir à ciel ouvert, le principe de l'infiltration consiste à changer la solution contenue dans le réservoir une fois qu'un cristal colloïdal est formé dans le canal. Ainsi en changeant la solution colloïdale par une solution aqueuse de polymère : alcool polyvinylique ou PVA, de masse molaire  $M_w = 195 \cdot 10^3$  g/mol et concentrée à 1% massique, la solution polymérique infiltre le cristal

colloïdal et se concentre en bout de canal. La figure 4.7 illustre cette manipulation. Avant

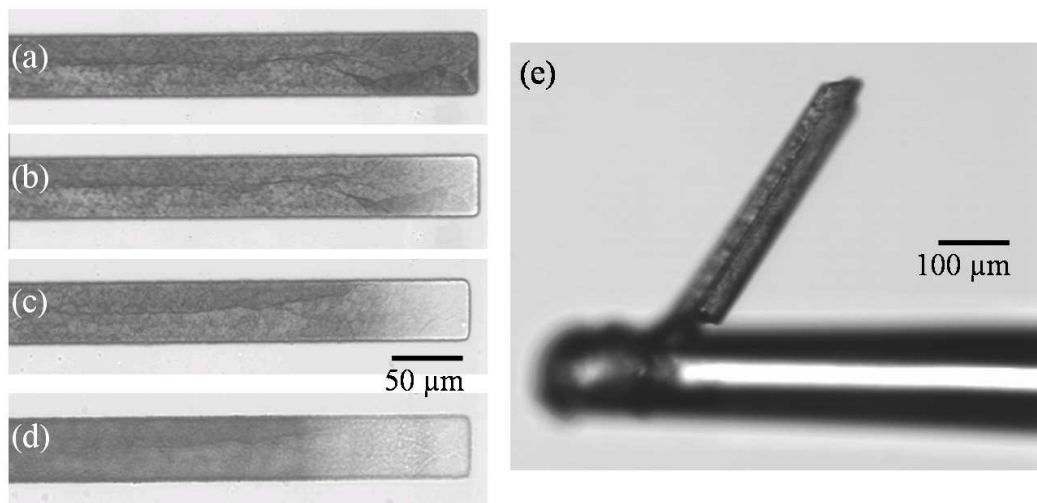


FIGURE 4.7 – (a) : Canal microfluidique rempli d'un cristal de billes de latex. (b), (c) et (d) : Infiltration du cristal colloïdal avec du PVA à différents instants de la concentration du PVA. (e) : Bâtonnet rigide d'un cristal colloïdal infiltré avec du PVA, collé à l'extrémité d'un capillaire en verre étiré.

l'infiltration, le microévaporateur est rempli avec un cristal colloïdal (cf. photo 4.7.(a)). Ces images (b), (c) et (d) montrent que la solution de PVA s'infiltré au bout du cristal colloïdal et qu'il se concentre le long du milieu poreux. Les images sont données pour différents temps de concentration de la solution de PVA.

Ainsi le microévaporateur permet d'infiltrer complètement le cristal colloïdal avec un polymère, de le concentrer dans les pores jusqu'à en avoir une phase pure et d'en obtenir ainsi un bâtonnet de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  de section sur 2 mm de longueur. Cette méthode d'infiltration semble alors être un bon moyen de créer des cristaux colloïdaux inversés comme dans le travail de Meseguer *et al.* [66]. En effet, ils expliquent que le succès de la fabrication de ces matériaux est très dépendant de la connexion entre chaque sphère. Ici, nous pourrions alors découper le bâtonnet en tranche pour vérifier le degré d'infiltration par le polymère.

Néanmoins, sans cette vérification, nous sommes capables d'affirmer que le matériau est suffisamment infiltrée pour obtenir un bâtonnet avec une cohésion et donc manipulable. Un état dense de colloïdes n'a pas de cohésion, ce qui empêche toute manipulation. Or, après l'infiltration avec le polymère, il est possible de désincruster le cristal colloïdal dont les pores sont remplis de PVA. Le matériau a alors une cohésion qui permet de le manipuler délicatement et de le coller sur un capillaire en verre étiré comme le montre la photo 4.7.(e). Il est alors possible de réaliser des tests de résistance mécanique de ces bâtonnets par étirement et d'étudier leurs propriétés. Il est également réalisable d'analyser

les bâtonnets formés en les coupant pour observer la section en microscopie électronique et de voir l'arrangement des colloïdes, ou bien de les analyser par des techniques de spectroscopie ou diffraction sans traverser la matrice polymérique en PDMS dans laquelle les bâtonnets ont été formés.

## Sur la route de la pépite de nanoparticules d'or

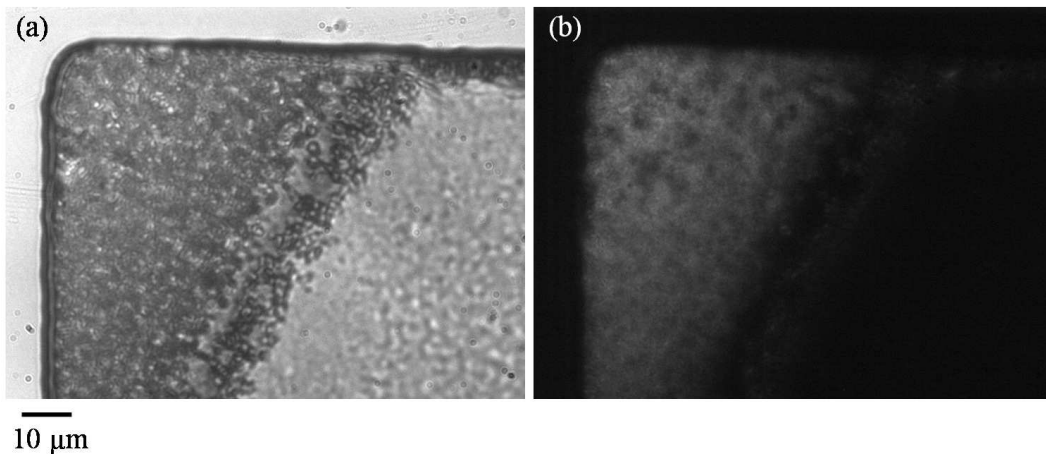


FIGURE 4.8 – Image de microscopie optique de la concentration de nanoparticules d'or dispersées dans une solution aqueuse de PVA, dans un microévaporateur de  $5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. (a) : En lumière blanche. (b) : En biréfringence.

Nous avons réalisé quelques expériences exploratoires de structuration de nanoparticules dans une matrice de polymère, à partir d'une solution de nanoparticules d'or (NPAu), de rayon  $R_{NPAu} = 6\ \text{nm}$ , concentrée à  $\approx 8 \cdot 10^{-5}\%$  volumique, dans une solution aqueuse de PVA à 1% et de masse moléculaire  $M_w = 195 \cdot 10^3\ \text{g/mol}$ .

Lors de la concentration de cette solution dans un microévaporateur, nous observons que la solution passe de transparente au début de l'expérience à *granuleuse* au cours de la concentration. Au bout de 3 h d'expérience, nous pouvons voir l'apparition de quelques grains de taille inférieure au micron. À la fin de l'expérience, la concentration de grains (approximativement de même taille) a augmenté pour donner les images de la figure 4.8. Nous pouvons y voir l'extrémité du microévaporateur contenant une phase à la texture granuleuse (photo (a)) légèrement biréfringente sous une lumière polarisée (photo (b)), ce qui laisse supposer l'existence de grains organisés.

Parfois, la concentration de solution aboutit à un bâtonnet homogène de PVA ensemencé de nanoparticules d'or et quelquefois ce bâtonnet se retrouve formé de couches successives, comme nous pouvons le noter sur la photo 4.9.(a). La dynamique de formation de ces couches semble due à des transitions de phases qui passent d'une phase homo-

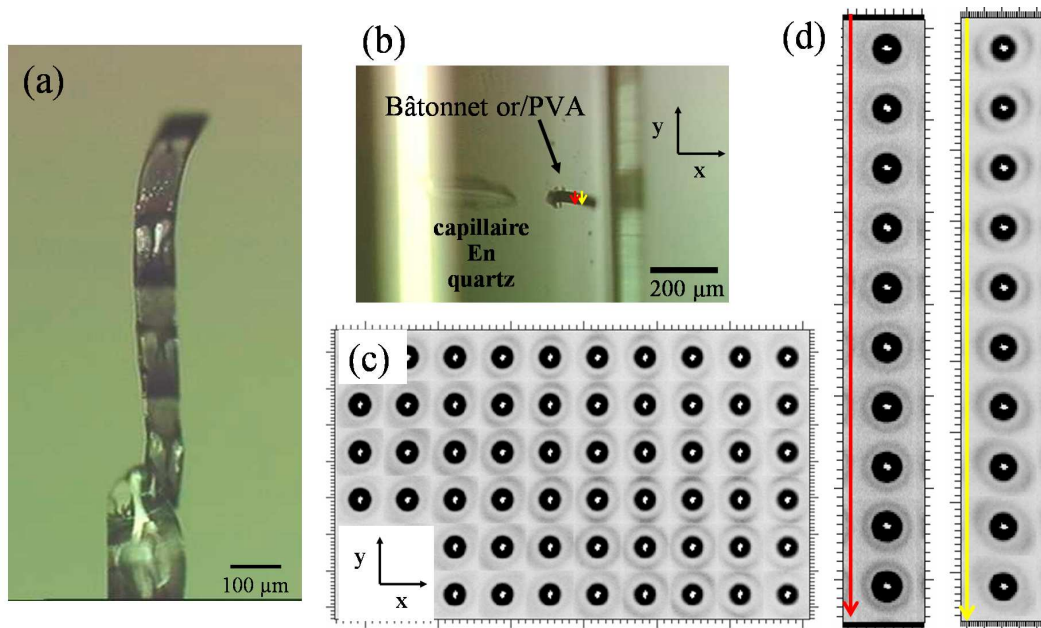


FIGURE 4.9 – (a) : Bâtonnet de NP Au/PVA collé sur un capillaire en verre étiré. (b) : bâtonnet de NP Au/PVA dans un capillaire en quartz d'épaisseur de paroi de  $10\ \mu\text{m}$  adapté pour des expériences de diffraction de rayons X. (c) : Cartographie en spectre de diffraction des rayons X aux petits angles du bâtonnet NP Au/PVA. (c) et (d) : Zoom de la cartographie.

gène de solutions de PVA/NP Au à deux phases : une phase riche en nanoparticules d'or (couches roses) et l'autre riche en PVA (couches transparentes). Cette technique est alors pertinente pour former des états denses de nanoparticules. Ces matériaux sont particulièrement convoités depuis quelques années avec les nombreuses recherches effectuées sur les métamatériaux.

En outre, la concentration de ce mélange NP Au/PVA dans un microévaporateur autorise, ici aussi, l'obtention d'un bâtonnet cohésif. Grâce à la tenue mécanique de ces matériaux, il est possible de les désincruster des canaux microfluidiques pour les poser sur un support : sur un capillaire étiré comme sur la photo 4.9.(a) ou dans un capillaire en quartz (cf. photo 4.9.(b)), d'une épaisseur de paroi ultra-fine ( $10\ \mu\text{m}$ ) et ce, afin de scanner les matériaux par un faisceau de rayons X pour sonder leur organisation. Ces expériences prospectives de diffraction des rayons X aux petits angles ont été accomplies sur la ligne ID13 à l'ESRF (présentée dans ce manuscrit lors de l'étude de la concentration de nanobilles de silice).

En conséquence, grâce à la maniabilité de ces matériaux, nous avons réalisé des cartographies de spectres de diffraction de rayons X de bâtonnets complets de PVA contenant des nanoparticules d'or, comme sur la figure 4.9.(c). Cette figure représente les spectres de diffractions des rayons X obtenus par le balayage du bâtonnet présenté sur la figure 4.9.(b).

Nous pouvons y distinguer des spectres légèrement modulés qui suggèrent un arrangement structuré de nanoparticules. En scannant plus précisément les 2 zones indiquées par les flèches rouge et jaune, nous constatons sur les reconstitutions par les spectres sur la figure 4.9.(d), qu'il existe des zones où les spectres de diffraction de rayons X sont modulés (suivant la flèche jaune) voisines de zones contenant des nanoparticules d'or non-organisées qui donnent des anneaux homogènes typiques de la présence de nanoparticules d'or.

Le microévaporateur est un outil grâce auquel nous avons la possibilité de former des matériaux organisés à souhait, puis de les traiter pour leur donner une propriété nouvelle. La puissance de ce dispositif dépasse alors le contrôle de la concentration d'espèces chimiques pour en faire un véritable outil de fabrication de matériaux complets [67].

L'énumération de ces différents types de matériaux ouvre la possibilité d'élaborer des structures complexes et multi-échelles afin d'en étudier leurs propriétés. De plus, avec la facilité de mise en forme des cristaux colloïdaux dans des géométries confinées par microévaporation, il est alors envisageable de créer des matériaux aux géométries de croissance spécifiques telles que des géométries courbes, ou encore autour d'obstacles pour constituer des matériaux manipulables après traitement ou bien directement utilisables en puce microfluidique.

# Annexe A

## Microévaporation de solution eau/glycérol par spectroscopie Raman confocale.

Nous cherchons à voir si la concentration du glycérol modifie la pervaporation à travers la membrane et par conséquent la convection des molécules dans un microévaporateur. Nous avons donc réalisé une expérience de concentration d'un mélange eau/glycérol par

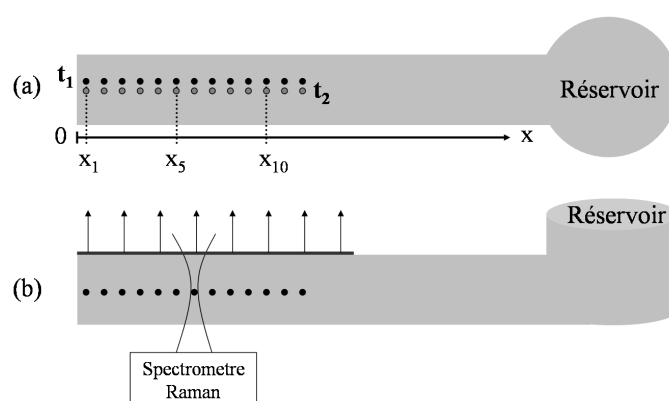


FIGURE A.1 – Schéma d'un microévaporateur dans lequel est réalisé un suivi spatio-temporel de la concentration par analyse Raman. (a) : Vue du dessus, (b) : Vue de côté.

microévaporation. Plus précisément nous avons utilisé une puce sur verre détaillée au chapitre 3, p. 49 adaptée pour l'utilisation à forte ouverture numérique. Le suivi de la cinétique de concentration du glycérol se fait par spectroscopie Raman grâce à un microscope confocal et un laser argon. Le microscope Raman confocal permet de réaliser des cartographies spatio-temporelles de l'intérieur d'un canal microfluidique. Le principe est d'injecter une solution eau/glycérol concentrée à 1% dans un microévaporateur et de laisser l'eau pervaporer de sorte que le glycérol se concentre à l'extrémité du canal. Comme indiqué sur le

schéma A.1, il s'agit alors de réaliser un balayage du canal bien défini dans le temps et dans l'espace. Pour cela, nous acquérons des spectres de la solution sur toute la longueur du canal, au temps  $t_1$ . Un second balayage identique est effectué le long du canal au temps  $t_2$ , etc... Ceci jusqu'à la fin de l'expérience de concentration afin de pouvoir suivre l'évolution de la concentration en glycérol au cours du temps et tout au long du microévaporateur.

## A.1 Le principe de l'analyse

Le but de l'expérience est de suivre l'évolution de la concentration en glycérol dans un microévaporateur. À partir des spectres Raman réalisés lors de la concentration de la solution, il s'agit maintenant d'analyser les données afin de déterminer la concentration en glycérol en chaque point du microévaporateur étudié.

Le traitement des données consiste à effectuer une première étape de correction des spectres afin de pouvoir ensuite les comparer à des tables réalisées préalablement en flacon, à partir de solutions aqueuses à différentes concentrations en glycérol. Cette méthode a été adaptée de la référence [20], où les auteurs ont suivi l'interdiffusion de l'eau et du glycérol dans un canal microfluidique en PDMS jusqu'à des concentrations en glycérol de 40%. L'analyse présentée dans les paragraphes suivants utilise cette même technique pour mesurer des concentrations jusqu'à 100%.

### A.1.1 Les corrections d'un spectre

Avant d'analyser un spectre Raman, il est nécessaire de le corriger afin de pouvoir le comparer à un autre spectre. La correction d'un spectre consiste, tout d'abord à redresser sa ligne de base. Sur les spectres de nos expériences, la fluorescence des lamelles de verre traversées a tendance à incliner la ligne de base. De plus, il est important de centrer les spectres sur le même domaine de nombre d'onde  $\nu$  en utilisant une interpolation des données. Pour finir, nous normalisons les spectres par leur maximum.

### A.1.2 Détermination de la concentration en glycérol de la solution dans le microévaporateur

Les 3 étapes de corrections détaillées précédemment sont réalisées pour chacun des spectres mesurés. Le principe de l'analyse pour déterminer la concentration en glycérol d'un spectre est de comparer ce spectre d'étude aux différents spectres des tables.

#### A.1.2.1 Tables de spectres eau/glycérol

Au préalable, il faut réaliser des tables de spectres pour différents mélanges eau/glycérol. Pour obtenir ces tables de concentration, une dizaine de mélange eau/glycérol, à différentes concentrations comprises entre 0 et 100 % en glycérol, sont préparés dans des flacons et passés au spectromètre Raman pour en obtenir leur spectre. Les spectres obtenus, corrigés



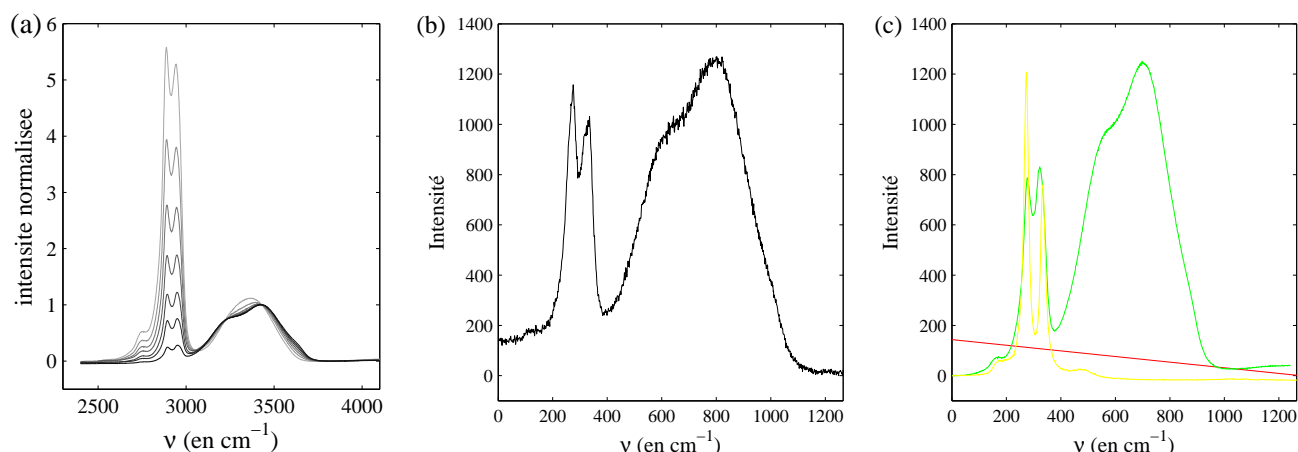


FIGURE A.2 – (a) : Spectres Raman, normalisés par l'intensité de l'eau, de différentes solutions eau/glycérol à concentration en glycérol comprises en 10 et 100%. (b) : Spectre brut d'un mélange eau/glycérol mesuré dans un microévaporateur. (c) : Spectres constituant le spectre brut représenté sur la figure (b). En vert, spectre eau/glycérol à la même concentration en glycérol que le spectre (b). En Jaune : spectre du PDMS. En rouge : ligne de base du spectre brut.

et normalisés par le pic de l'eau sont tracés sur le graphe A.2.a. En spectroscopie Raman, l'intensité des pics est proportionnelle au nombre de liaison vibrant suite à l'excitation du laser. Sur les spectres des tables normalisés, l'intensité du pic du glycérol passe de 0.5 à presque 6 lorsque la concentration en glycérol augmente de 10 à 100 %. Pour l'analyse des données de concentration, une interpolation des spectres tracés sur le graphe A.2.a permet de déterminer les spectres pour chaque pourcent de concentration en glycérol, de 0 à 100 %.

#### A.1.2.2 Analyse pour la détermination de la concentration en glycérol

Le principe général de l'analyse est de mesurer un spectre de la solution contenue dans le microévaporateur puis de le comparer aux différents spectres des tables de concentration. Celui pour lequel la différence est la plus petite permet de déterminer la concentration de la solution dans le microcanal. Techniquement, l'analyse comporte un peu plus d'étapes pour pouvoir s'affranchir de la présence du PDMS.

La première étape consiste à déduire du spectre à étudier, chaque spectre normalisé des tables comme schématisé sur la figure A.3.(a), pour obtenir autant de spectres *différence* que de spectres tabulés. À ces spectres *différence* sont déduit le spectre du PDMS (cf. schéma A.3.(b)). Les spectres obtenus sont alors analysés afin de déterminer pour quelle concentration l'aire sous la courbe est la plus petite.

Le détail des étapes, schématisé sur la figure A.3, est aussi donné sur le graphe (c) de la figure A.2. Le graphe (b) correspond à un spectre expérimental mesuré en microcanal en cours d'expérience. Le graphe c représente les différentes corrections et étapes de l'analyse.

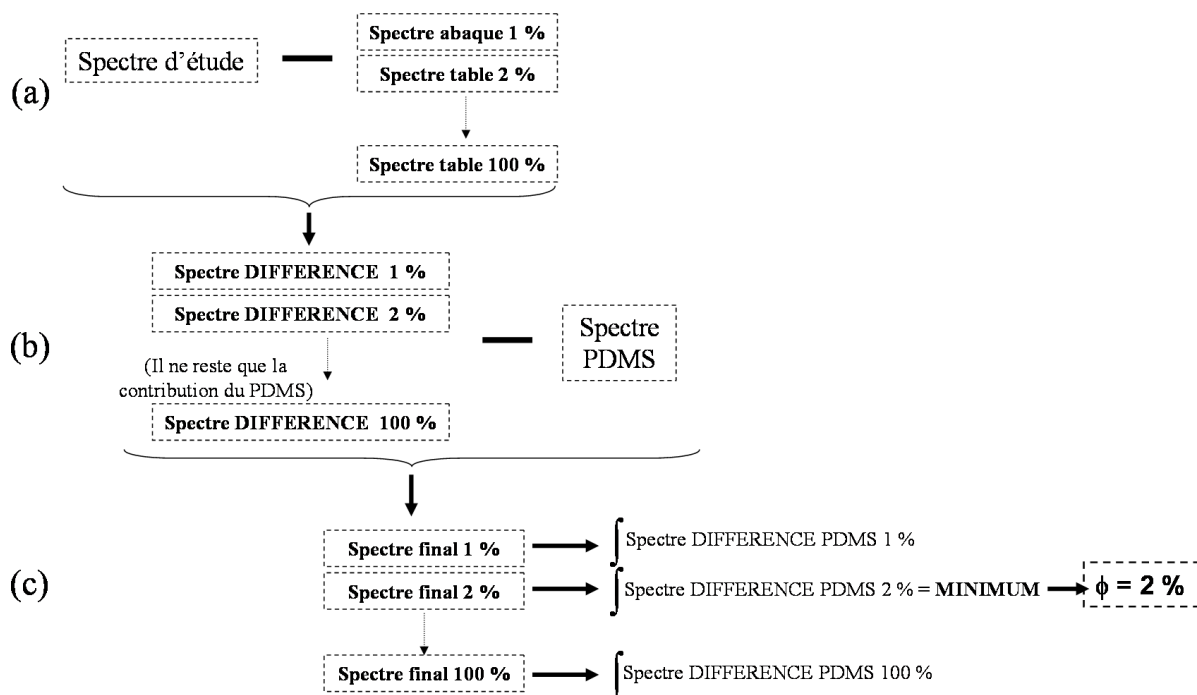


FIGURE A.3 – Schéma des différentes étapes à réaliser pour déterminer la concentration en glycérol correspondant à un spectre d'étude.

En effet, le spectre vert correspond au spectre de la table pour lequel la différence entre le spectre étudié moins le spectre de la table et le spectre du PDMS est la plus petite. Le spectre jaune correspond au spectre du PDMS et enfin, la ligne rouge correspond à la ligne de base. Ainsi, par élimination des différentes composantes de spectre d'étude (fluorescence du verre, mélange eau/glycérol et PDMS), nous pouvons déterminer la concentration de la solution à tout moment de l'expérience de concentration.

## A.2 Résultats

Pour plusieurs positions le long du canal, un suivi temporel a été effectué par spectroscopie Raman. L'analyse a permis de déterminer l'évolution de la concentration en glycérol de la solution pour chacune des positions, dans le temps. Cette évolution spatio-temporelle de la concentration est tracée sur le graphe de la figure A.4.c. À l'extrémité du canal, en  $x = 0$ , la concentration en glycérol augmente au cours du temps jusqu'à saturer à 100%. Plus on avance dans le microévaporateur et plus la concentration en glycérol augmente lentement jusqu'à atteindre 100%.

Ici nous cherchons à voir si la concentration du glycérol modifie la pervaporation à travers la membrane et la convection des molécules. Nous avons vu dans le paragraphe 1.3.3

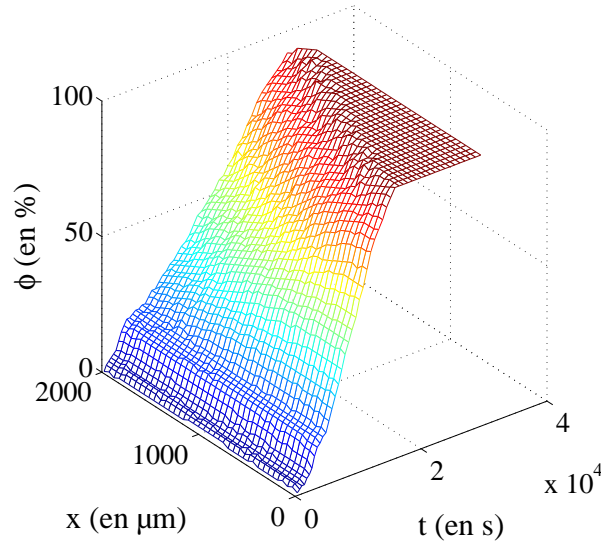


FIGURE A.4 – Evolution de la concentration en glycérol dans un microévaporateur, le long du canal et en fonction du temps.

(p.28) que la concentration en soluté dans un microévaporateur augmente linéairement dans le temps. Il faut donc regarder sur ces expériences si la concentration en glycérol évolue aussi linéairement dans le temps. Nous avons suivi l'évolution de la position de l'état concentré à 100% au cours du temps. C'est-à-dire que nous avons extrait du graphe de la figure A.4.c, la position dans le canal à laquelle la concentration était à 100 % dans le temps, ce suivi spatial de la concentration de glycérol est tracé sur le graphe A.5.a. Les points obtenus suggèrent que la position de la concentration n'évolue pas linéairement dans le temps mais exponentiellement (cf. encadré de la figure A.5.(a)). Ce résultat est cohérent avec les arguments de Schindler *et al.* [48] qui montrent que la position de l'état concentré  $x_\phi$  évolue selon :

$$\frac{x_\phi}{L_0} = 1 - \exp - \frac{t - t_N}{T_e}, \quad (\text{A.1})$$

lorsque la pervaporation est annulée par la concentration du soluté et où  $t_N$  est le temps d'apparition de la phase à 100%.

De plus, sur le graphe A.6.(a), nous pouvons voir l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau dans un mélange eau/glycérol, en fonction de la concentration en eau [68]. Nous pouvons noter que lorsque la concentration en glycérol augmente, la pression de vapeur de l'eau diminue. L'évolution de la concentration en glycérol dans le microévaporateur change donc le potentiel chimique de l'eau dans le canal et modifie bien la pervaporation de l'eau à travers la membrane.

Enfin, le graphe A.5.b représente l'évolution de la concentration en glycérol le long du microévaporation pour  $t = 340, 4400, 9640, 15800$  et  $23000$  s. Nous pouvons y voir qu'il n'existe pas de zone d'accumulation  $p$  dans ce cas. Or,  $p$  dépend de la mobilité des par-

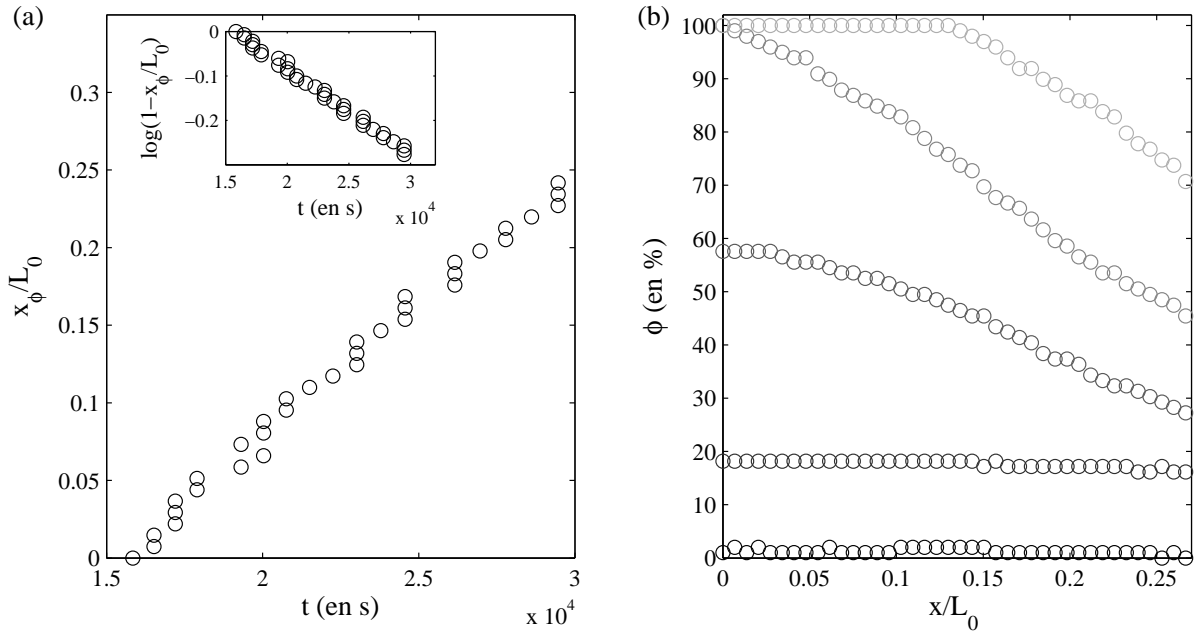


FIGURE A.5 – (a) : Evolution de la position  $x_\phi$  de la concentration en glycérol à  $\phi = 100\%$ , normalisée par la longueur d'évaporation  $L_0$ , au cours du temps  $t$ . Encadré :  $\log 1 - x_\phi/L_0$  vs  $t$ . (b) : Evolution de la concentration en glycérol en fonction de la position  $x$  dans le canal, normalisée par la longueur d'évaporation  $L_0$  pour  $t = 340, 4400, 9640, 15800$  et  $23000$  s.

ticules, si le coefficient de diffusion n'évolue pas avec la concentration,  $p$  reste constant. Les résultats suggèrent donc que le coefficient de diffusion du mélange eau/glycérol évolue avec la concentration. Sur la figure A.6.(b), l'évolution de la viscosité d'un mélange eau/glycérol est tracée en fonction de la concentration en glycérol. Nous pouvons constater que l'augmentation de la concentration influe sur la viscosité donc certainement aussi sur l'interdiffusion.

Les quelques résultats présentés montrent d'ores et déjà que le mélange eau/glycérol est un système compliqué pour étudier des cinétiques de concentration par microévaporation avec la variation d'un grand nombre de propriétés physico-chimiques du mélange avec la concentration. Ces propriétés en font un système non-idéal dans le cas de la microévaporation.

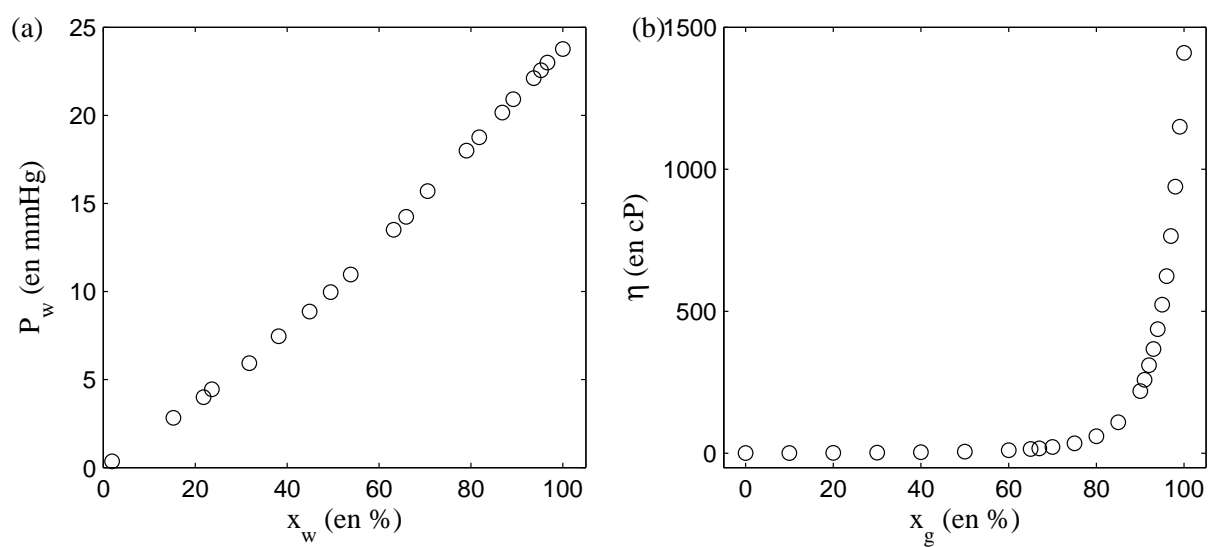


FIGURE A.6 – (a) : Evolution de la pression de vapeur saturante de l'eau dans un mélange eau/glycérol en fonction de la fraction molaire en eau [68]. (b) : Evolution de la viscosité d'un mélange eau/glycérol en fonction de la fraction massique en glycérol dans le mélange.



# Annexe B

## Les différences potentielles entre les méthodes de calibration

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour tenter d'expliquer la différence des résultats obtenus par les deux méthodes de calibration. Celles expliquées dans cette annexe donnent des différences négligeables pour des solutions aqueuses concentrées dans des microévaporateurs en PDMS. Néanmoins, il est intéressant de les retenir pour des cas différents où par exemple, le solvant de la solution serait différent ou bien si le matériau utilisé pour la puce devait changer.

### B.1 L'évaporation dans le tube

La première source d'erreur à envisager sur la calibration en tube est l'évaporation à la surface de la colonne d'eau en haut du réservoir.

En effet, comme le montre la figure B.1, le déplacement du ménisque tient compte du déplacement dû à la perméation de l'eau à travers la membrane mais aussi celui dû à l'évaporation de l'eau contenue dans le réservoir. L'expression de la vitesse du ménisque  $V_m$  vaut donc :

$$V_m = V_{\text{membrane}} + V_{\text{tube}}$$

où  $V_{\text{membrane}}$  est la vitesse du ménisque due à la perméation de l'eau à travers la membrane et  $V_{\text{tube}}$  la vitesse du ménisque due à l'évaporation à la surface de la colonne d'eau.

La contribution de l'eau évaporée à la surface de la colonne sur la vitesse totale du ménisque peut être simplement estimée, en supposant que l'air à la surface de la colonne dans le tube est saturé en eau et qu'il est à la pression de vapeur saturante  $P_s$ . Il est alors possible de calculer une quantité de molécule d'eau dans l'air  $n_s$ , à cette interface à partir du modèle des gaz parfaits.

$$n_s = \frac{P_s}{k_B T} \tag{B.1}$$



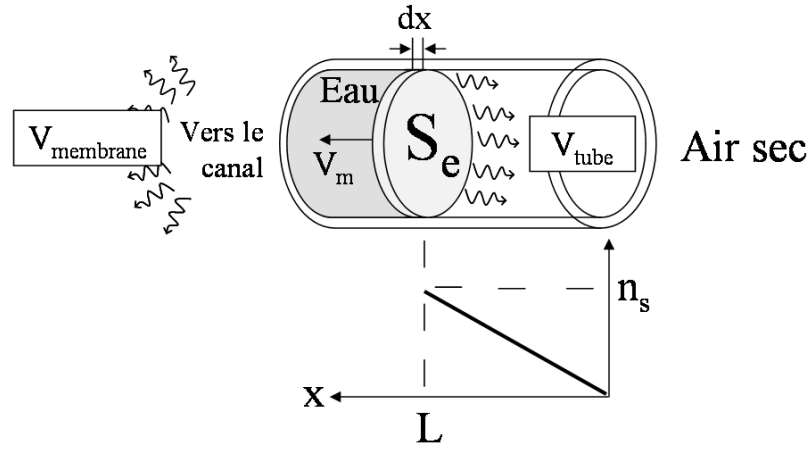


FIGURE B.1 – Tube utilisé comme réservoir, connecté à un microévaporateur (vers la gauche), rempli d’eau. L’eau s’évapore à la surface eau/air dans le tube. La variation du nombre de molécules d’eau contenue dans l’air est représentée le long du tube.

La variation de volume, due à l’évaporation de l’eau, est une variation du nombre de molécule d’eau et est égale au flux d’eau évaporé  $j_e$  à travers la surface  $S_e$  par unité de temps, ce qui donne l’équation B.2 où  $\rho_e$  est la densité de l’eau liquide (en molécules par  $m^3$ ) :

$$dN = dx S_e \rho_e = j_e S_e dt \quad (\text{B.2})$$

Ainsi, à partir de l’équation du flux d’évaporation tirée de l’équation de Fick, dans le cas quasi-stationnaire et de l’équation B.2, il est possible d’écrire la vitesse du ménisque due à l’évaporation de l’eau dans le réservoir  $V_{tube}$  :

$$V_{tube} = \frac{dx}{dt} = -\frac{D_e n_s}{\rho_e L} \quad (\text{B.3})$$

où  $n_s$  est le nombre de molécule d’eau contenue dans l’air saturé et  $L$  la longueur de la colonne d’air au-dessus de la surface d’eau. En utilisant l’expression de  $n_s$  de l’équation B.1, l’expression finale de la vitesse du ménisque due à l’évaporation de l’eau de la colonne dans le tube devient :

$$V_{tube} = -\frac{D_e}{\rho_e L} \frac{P_s}{k_B T} \quad (\text{B.4})$$

Il est maintenant possible d’estimer la vitesse du ménisque due à l’évaporation avec les valeurs suivantes :

- le coefficient de diffusion de l’eau dans l’air  $D_e = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

- la pression de vapeur saturante de l'eau  $P_s = 31.7$  mBar à  $25$  °C
- la densité moléculaire de l'eau liquide  $\rho_e = \rho N_a / M_{eau} = 3.3 \cdot 10^{28}$  molécules/m<sup>3</sup>

Le ménisque eau/air avance de  $V_m = 5$  nm/s pour  $L = 10$  cm d'air. Ce phénomène d'évaporation est négligeable si quelques centimètres d'air tampons sont laissés au dessus de la colonne de solution.

## B.2 La perméation de l'eau à travers le tube

Une deuxième suggestion qui expliquerait la différence des vitesses d'évaporation est la perméation d'eau à travers le tube utilisé. L'estimation d'une quantité d'eau perdue à travers un tube cylindrique, représenté sur la figure B.2, d'une longueur  $H$ , de rayon interne  $r_1$  et d'épaisseur de paroi de  $e$ , rempli d'eau et dans un environnement totalement sec est la suivante. Les concentrations interne et externe sont définies sur la figure B.2.

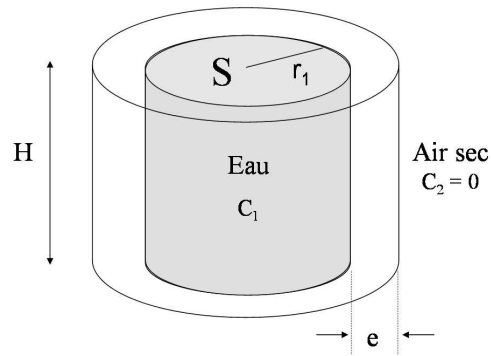


FIGURE B.2 – Schéma d'un tube de longueur  $H$ , de rayon interne  $r_1$  et de section  $S$  rempli d'eau dans un environnement totalement sec. L'eau perméée à travers sa paroi d'épaisseur  $e$ .

À l'état quasi-stationnaire et en coordonnées cylindriques, l'équation de diffusion des molécules d'eau vaut :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{B.5})$$

où  $C$  est la concentration molaire en eau dans la paroi.

À partir de l'équation de Fick et l'équation (B.5), l'expression du flux total  $J$  d'eau perméant à travers la paroi du tube devient :

$$J = -2\pi H D \frac{C_1}{\ln \frac{r_1}{r_1+e}} \quad (\text{B.6})$$

Avec

$$DC_1 = K\Delta P \quad (\text{B.7})$$

où  $K$  est la perméabilité de la paroi du réservoir et  $\Delta P$  la différence de pression entre les deux côtés de la paroi. La pression à l'extérieur du tube est nulle et la pression à la paroi intérieure est à la pression de vapeur saturante. Donc  $\Delta P = P_{sat}$ .

Il est maintenant possible de déterminer l'expression de la vitesse d'avancée du ménisque  $V_m$  due à la perméation de l'eau à travers le tube :

$$V_m = \frac{dx}{dt} = \frac{J}{S_e} = -\frac{HK\Delta P}{r_1^2} \frac{1}{\ln\left(\frac{r_1}{r_1+e}\right)} \frac{M}{\rho_e} \quad (\text{B.8})$$

- $\Delta P = P_{sat} = 3000$  Pa
- la hauteur du tube  $H = 20 \cdot 10^{-2}$  m
- la masse molaire de l'eau  $M_{eau} = 18$  g/mol
- la masse volumique  $\rho = 1000 \cdot 10^3$  g/m<sup>3</sup>
- le rayon interne du réservoir  $r_1 = 0.19 \cdot 10^{-3}$  m
- le tube utilisé pour le réservoir est en polyéthylène, sa perméabilité vaut  $K = 12$  Barrer =  $40 \cdot 10^{-16}$  mol m/m<sup>2</sup> s Pa

La vitesse du ménisque due à la perméation à travers le tube vaut alors  $V_m = 1$  nm/s. La perméation à travers le tube est donc négligeable.

# Bibliographie

- [1] G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin. Chemical strategies to design textured materials : From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102(11) :4093–4138, 2002.
- [2] S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and F. F. Lange. Synthesis of spherical polymer and titania photonic crystallites. *Langmuir*, 21(15) :6669–6674, 2005.
- [3] B. Y. Cheng et al. More direct evidence of the fcc arrangement for artificial opal. *Optics Communications*, 170(1-3) :41–46, 1999.
- [4] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. H. Fan. Photonic crystals. *Solid State Communications*, 102(2-3) :165–173, 1997.
- [5] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, and C. B. Murray. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 439(7072) :55–59, 2006.
- [6] G. E. Fernandes, D. J. Beltran-Villegas, and M. A. Bevan. Spatially controlled reversible colloidal self-assembly. *Journal of Chemical Physics*, 131(13), 2009.
- [7] L. C. K. Liao and Y. K. Huang. Effects of influential factors on sedimentation self-assembly processing of photonic band gap crystals by relative humidity-controlled environments. *Chemical Engineering and Processing*, 47(9-10) :1578–1584, 2008.
- [8] T. Okubo. Sedimentation and drying dissipative patterns of colloidal silica (560 nm in diameter) suspensions in a glass dish and a watch glass. *Colloid and Polymer Science*, 285(13) :1495–1503, 2007.
- [9] K. E. Davis, W. B. Russel, and W. J. Glantschnig. Settling suspensions of colloidal silica : Observations and x-ray measurements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991.
- [10] Y. D. Yin and Y. N. Xia. Growth of large colloidal crystals with their (100) planes orientated parallel to the surfaces of supporting substrates. *Advanced Materials*, 14(8) :605–608, 2002.
- [11] Y. N. Xia, Y. D. Yin, Y. Lu, and J. McLellan. Template-assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Advanced Functional Materials*, 13(12) :907–918, 2003.
- [12] A. S. Dimitrov and K. Nagayama. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 12(5) :1303–1311, 1996.

- [13] G. Berteloot, C. T. Pham, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat. Evaporation-induced flow near a contact line : Consequences on coating and contact angle. *Europhysics Letters*, 83(1), 2008.
- [14] M. Bardosova, M. E. Pemble, I. M. Povey, and R. H. Tredgold. The langmuir-blodgett approach to making colloidal photonic crystals from silica spheres. *Advanced Materials*, 22(29) :3104–3124, 2010.
- [15] R. D. Deegan et al. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E*, 62 :756–765, 2000.
- [16] T. Okubo, K. Kimura, and A. Tsuchida. Drying dissipative patterns of colloidal crystals of silica spheres on a cover glass at the regulated temperature and humidity. *Colloid and Polymer Science*, 286(6-7) :621–629, 2008.
- [17] H. Mao, T. Yang, and P. S. Cremer. A microfluidic device with a linear temperature gradient for parallel and combinatorial measurements. *Journal of the American Chemical Society*, 124(16) :4432–4435, 2002.
- [18] P. Laval, N. Lisai, J. B. Salmon, and M. Joanicot. A microfluidic device based on droplet storage for screening solubility diagrams. *Lab on A Chip*, 7 :829, 2007.
- [19] J. Atencia and D. J. Beebe. Controlled microfluidic interfaces. *Nature*, 437 :648–655, 2005.
- [20] J. Dambrine, B. Geraud, and J. B. Salmon. Interdiffusion of liquids of different viscosities in a microchannel. *New Journal of Physics*, 11, 2009.
- [21] H. Becker and L. E. Locascio. Polymer microfluidic devices. *Talanta*, 56 :267, 2002.
- [22] J. C. McDonald et al. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21(1) :27–40, 2000.
- [23] D. J. Beebe, G. A. Mensing, and G. M. Walker. Physics and applications of microfluidics in biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 4 :261–286, 2002.
- [24] H. Miguez, S. M. Yang, and G. A. Ozin. Colloidal photonic crystal microchannel array with periodically modulated thickness. *Applied Physics Letters*, 81(14) :2493–2495, 2002.
- [25] M. Ishii, H. Nakamura, H. Nakano, A. Tsukigase, and M. Harada. Large-domain colloidal crystal films fabricated using a fluidic cell. *Langmuir*, 21(12) :5367–5371, 2005.
- [26] M. Mastrangeli et al. Self-assembly from milli-to nanoscales : methods and applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(8), 2009.
- [27] S. K. Lee, G. R. Yi, and S. M. Yang. High-speed fabrication of patterned colloidal photonic structures in centrifugal microfluidic chips. *Lab on A Chip*, 6(9) :1171–1177, 2006.
- [28] S. M. Yang, H. Miguez, and G. A. Ozin. Opal circuits of light - planarized microphotonic crystal chips. *Advanced Functional Materials*, 12 :425, 2002.

- [29] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams. *Physical Review Letters*, 96(8), 2006.
- [30] R. Clement. Etat de l'art sur la pervaporation et permeation de vapeur (<http://www2.ademe.fr>). 1999.
- [31] R. Atra, G. Vatai, and E. Bekassy-Molnar. Ethanol dehydration by pervaporation. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 27(2) :143–147, 1999.
- [32] R. Atra, G. Vatai, and E. Bekassy-Molnar. Isopropanol dehydration by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*, 38(2) :149–155, 1999.
- [33] R. W. Baker. Separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Mrs Bulletin*, 24(3) :50–53, 1999.
- [34] Z. Chen and J. Q. Liu. Study on pervaporation mass transfer model of volatile organic components removal from water. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 227 :154–IEC, 2004.
- [35] C. Lipski and P. Cote. The use of pervaporation for the removal of organic contaminants from water. *Environmental Progress*, 9(4) :254–261, 1990.
- [36] Dr. Metz. *Water vapor and gas transport through polymeric membranes*. PhD thesis, University of Twente, 2003.
- [37] G. C. Randall and P. S. Doyle. Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(31) :10813–10818, 2005.
- [38] J. M. Watson and M. G. Baron. The behaviour of water in poly(dimethylsiloxane). *Journal of Membrane Science*, 110(1) :47–57, 1996.
- [39] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan. Permeation-induced flows : Consequences for silicone-based microfluidics. *Europhysics Letters*, 68(3) :412–418, 2004.
- [40] E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguygen, R. Clement, and J. Neel. Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes - a transport analysis. *Journal of Membrane Science*, 92(2) :169–184, 1994.
- [41] S. R. Quake and A. Scherer. From micro- to nanofabrication with soft materials. *Science*, 290(5496) :1536–1540, 2000.
- [42] M. A. Unger, H. P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, and S. R. Quake. Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science*, 288(5463) :113–116, 2000.
- [43] J. Goulpeau, D. Trouchet, A. Ajdari, and P. Tabeling. Experimental study and modeling of polydimethylsiloxane peristaltic micropumps. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 2005.
- [44] J. Leng, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microfluidic exploration of the phase diagram of a surfactant/water binary system. *Langmuir*, 23(5) :2315–2317, 2007.

- [45] J. B. Salmon and J. Leng. Application of microevaporators to dynamic exploration of the phase diagram. *Journal of Applied Physics*, 107(8), 2010.
- [46] M. Joanicot, J. Leng, A. Ajdari, and P. Tabeling. Microfluidic evaporators and process for determining physical and/or chemical compounds and mixtures of chemical compounds. Brevet USPO rhodia Recherches et Technologies/CNRS 60/724 - 127, 2005.
- [47] P. Moreau, J. Dehmoune, J. B. Salmon, and J. Leng. Microevaporators with accumulators for the screening of phase diagrams of aqueous solutions. *Applied Physics Letters*, 95 :033108, 2009.
- [48] M. Schindler and A. Ajdari. Modeling phase behavior for quantifying micro-pervaporation experiments. *European Physical Journal e*, 28(1) :27–45, 2009.
- [49] M. Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, 6(2) :162–170, 1951.
- [50] R. Simha and T. Somcynsk. Viscosity of concentrated spherical suspensions. *Journal of Colloid Science*, 20(3) :278, 1965.
- [51] I. E. Zarraga and D. T. Leighton. Shear-induced diffusivity in a dilute bidisperse suspension of hard spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243(2) :503–514, 2001.
- [52] D. M. Heyes, M. J. Cass, J. G. Powles, and W. A. B. Evans. Self-diffusion coefficient of the hard-sphere fluid : System size dependence and empirical correlations. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(6) :1455–1464, 2007.
- [53] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23) :4974–4984, 1998.
- [54] Y. N. Xia and G. M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28 :153–184, 1998.
- [55] P. Amirfeiz, S. Bengtsson, M. Bergh, E. Zanghellini, and L. Borjesson. Formation of silicon structures by plasma-activated wafer bonding. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(7) :2693–2698, 2000.
- [56] A. K. Reinhardt and W. Kern. *Handbook of silicon wafer cleaning technology*. 2008.
- [57] P. Vulto et al. Microfluidic channel fabrication in dry film resist for production and prototyping of hybrid chips. *Lab on A Chip*, 5(2) :158–162, 2005.
- [58] M. A. Eddings and B. K. Gale. A pdms-based gas permeation pump for on-chip fluid handling in microfluidic devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16 :2396, 2006.
- [59] X. Noblin et al. Optimal vein density in artificial and real leaves. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(27) :9140–9144, 2008.
- [60] H. Miguez, S. M. Yang, and G. A. Ozin. Optical properties of colloidal photonic crystals confined in rectangular microchannels. *Langmuir*, 19(8) :3479–3485, 2003.



- [61] E. Vekris, V. Kitaev, D. D. Perovic, J. S. Aitchison, and G. A. Ozin. Visualization of stacking faults and their formation in colloidal photonic crystal films. *Advanced Materials*, 20(6) :1110–+, 2008.
- [62] D. Blair and E. Dufresne. The matlab particle tracking code repository. <http://www.physics.georgetown.edu/matlab/index.html>, 2010.
- [63] <http://www.esrf.eu/usersandscience/experiments/softmatter/id13>.
- [64] R. J. Davies, M. Burghammer, and C. Riekel. An overview of the esrf’s id13 microfocus beamline. *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 5(1-2), 2006.
- [65] H. Y. Xiao, C. D. Li, D. Z. Yang, X. J. Li, and S. Y. He. Optical degradation of polydimethylsiloxane under 150 keV proton exposure. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(6) :4060–4064, 2008.
- [66] F. Meseguer et al. Synthesis of inverse opals. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 202(2-3) :281–290, 2002.
- [67] M. T. Demko, J. C. Cheng, and P. Albert. High-resolution direct patterning of gold nanoparticles by the microfluidic molding process. *Langmuir*, to be published.
- [68] A. N. Kirgintsev and A. V. Luk’yanov. Water vapor pressure in a water-glycerin system at 25°C. *Russian Chemical Bulletin*, 11(8) :1393–1394, 1962.