



HAL
open science

Matière molle et microfluidique pour la mise en forme de métafluides acoustiques dans le domaine ultrasonore

Jacques Leng, Thomas Brunet, Olivier Mondain-Monval

► To cite this version:

Jacques Leng, Thomas Brunet, Olivier Mondain-Monval. Matière molle et microfluidique pour la mise en forme de métafluides acoustiques dans le domaine ultrasonore. Techniques de l'Ingénieur. Techniques d'Analyse, 2017. <hal-02901678>

HAL Id: hal-02901678

<https://hal.science/hal-02901678v1>

Submitted on 17 Jul 2020

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.



HAL Authorization

Matière molle et microfluidique pour la mise en forme de métafluides acoustiques dans le domaine ultrasonore

Soft Matter and Microfluidics for the Realisation of Ultrasonic Metafluids

par

Jacques LENG

Chargé de recherche au CNRS

Université de Bordeaux, Laboratoire du Futur, 178, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac, France

Thomas BRUNET

Maître de conférences à Bordeaux INP

Université de Bordeaux, Institut d'Ingénierie et de Mécanique, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France

Olivier MONDAIN-MONVAL

Professeur à l'Université de Bordeaux

Université de Bordeaux, Centre de recherche Paul-Pascal, 115, avenue du Docteur Schweitzer, 33600 Pessac, France

Résumé – Les techniques de la matière molle ont été largement utilisées depuis des décennies pour la réalisation de matériaux originaux, structurés sur une échelle allant du nanomètre au micromètre, et souvent hiérarchiques. Ici, des matériaux issus de ces techniques sont synthétisés par des voies microfluidiques et mis en forme pour modifier la façon dont une onde ultrasonore (de fréquence comprise entre 0.1 et 10 MHz) se propage. Spécifiquement, les matériaux sont constitués de matrices molles ensemencées d'inclusions *résonantes*, fabriquées à façon, de taille très inférieure à la longueur d'onde incidente, de sorte que le matériau puisse être considéré comme « effectif », c'est-à-dire homogène et que la modification de la propagation ultrasonore ne provienne que du caractère résonant des inclusions et non pas de leur éventuelle organisation périodique dans l'espace. L'article décrit la mise en œuvre d'inclusions résonantes (présentant des résonances dites de « Mie », appelées aussi résonances de « cavité ») puis leur ingénierie pour obtenir des résonateurs suffisamment efficaces pour que l'indice de réfraction ultrasonore du matériau ainsi développé puisse prendre des valeurs exotiques (positives, nulles, voire négatives) en fonction de la fréquence. Ces « métafluides » acoustiques peuvent être opérationnels dans une ou plusieurs bandes de fréquences selon les propriétés du matériau constituant les inclusions ainsi que leur polydispersité de taille.

Abstract: Soft Matter techniques have been used extensively for decades for the creation of original materials, structured on a scale ranging from nanometer to micrometer, and often with a strong hierarchy. Here, materials derived from these techniques have been synthesized using microfluidic techniques and shaped to modify the way an ultrasonic wave (of frequency between 0.1 and 10 MHz) propagates. Specifically, the materials are soft matrices seeded with custom-made resonant inclusions having a size much smaller than the wavelength of the incident wave, so that the material can be considered as "effective", that is to say homogeneous, and for which the modification of the ultrasonic propagation comes only from the resonant character of the inclusions and not from their eventual periodic organization in space. The article describes the implementation of resonant inclusions (having so-called "Mie" resonances, also known as "cavity" resonances) and their engineering to obtain resonators that are sufficiently efficient for the ultrasonic index of refraction of the materials to take exotic values (positive, zero, or even negative) as a function of frequency. These acoustic « metafluids » can be operated in one or more frequency bands according to the properties of the material constituting the inclusions as well as their size polydispersity.

Mots-clés : matière molle, microfluidique, métamatériaux acoustiques, résonance de type Mie

Keywords: *Soft Matter, Microfluidics, Acoustic Metamaterials, Mie-type Resonances*

Introduction

Le domaine des métamatériaux n'est plus tout à fait nouveau même s'il reste extraordinairement actif. Imaginé dès les années 60 par V. Veselago qui questionne la possibilité d'avoir un indice de réfraction négatif pour la propagation d'une onde électromagnétique, ce concept devient réalité au début des années 2000 grâce à J. Pendry et D. Smith qui imaginent et réalisent une structure spécifique pour laquelle, effectivement, l'indice de réfraction du matériau est négatif dans une petite gamme de fréquence du domaine des micro-ondes. La clé de ce développement repose sur l'introduction de micro-structures résonantes, très petites devant la longueur de l'onde incidente, si bien que l'onde perçoit un milieu qui lui semble homogène (dit effectif) mais dont les constituants entrent en résonance à une certaine fréquence. Pendry et Smith utilisent des circuits RLC d'échelle millimétrique fabriqués sur des circuits imprimés traditionnels et ouvrent ainsi un champ d'étude phénoménal, conceptuel, technologique et expérimental ; depuis, la course à la miniaturisation a conduit à la réalisation de métamatériaux jusqu'au domaine de l'optique visible. Quelques années plus tard le concept de métamatériaux a été généralisé à d'autres phénomènes propagatifs. Ainsi, qu'il s'agisse de phénomènes acoustiques, sismiques, thermiques, marins, etc., il est possible d'envisager des matériaux qui modifient considérablement la manière dont une « onde » s'y propage, et, en corollaire, des structures porteuses de promesses : absorbeurs parfaits, lentilles planes, fines et sans aberration, composants optiques ou acoustiques pour dépasser les limites de diffraction, mettre en forme des fronts d'onde, ou encore des structures de camouflage pour protéger par exemple les plateformes en mer des tsunamis.

Le domaine d'étude de cet article est volontairement très restreint : quelques exemples de réalisations de métamatériaux sont donnés pour le domaine de l'acoustique ultrasonore en milieu aqueux. Le principe est basé sur l'ensemencement d'une matrice par des inclusions de petite taille devant la longueur d'onde ultrasonore incidente. Ces inclusions sont capables de résonner « fortement » lorsque leur célérité du son est bien inférieure à celle de la matrice environnante ; ces résonances, de type Mie, modifient la vitesse de phase des ultrasons, phénomène à l'origine d'un indice de réfraction potentiellement négatif.

La preuve de concept est d'abord apportée par la réalisation de dispersions de gouttes d'une huile dite lente dans un gel aqueux. L'aspect très calibré des inclusions est apporté par l'outil microfluidique et l'huile est choisie pour avoir une célérité du son plus basse que dans le gel aqueux, si bien que les résonances de type Mie sont très marquées. Ainsi, les gouttes entrent en résonance de manière très piquée à des fréquences particulières correspondant aux résonances des différents modes de vibration des gouttes. Les matériaux les plus intéressants ont ensuite été réalisés par augmentation du contraste de célérité du son entre matrice et inclusion, grâce à l'utilisation de techniques d'émulsification et de microfluidique. Actuellement, les meilleurs résonateurs sont des particules poreuses (car le son s'y propage très lentement) et, de fait, avec 20 à 30% en volume de ces inclusions, le matériau composite possède un indice de réfraction qui varie fortement avec la fréquence et possède des valeurs négatives sur des bandes de fréquences d'étendues non négligeables.

Points clés

Domaine : Métamatériaux acoustiques (aux propriétés n'existant pas dans la nature)

Degré de diffusion de la technologie : Émergence

Technologies impliquées : Matière molle et microfluidique, spectroscopie ultrasonore

Domaines d'application : absorption, furtivité

Autres acteurs dans le monde : Ping Sheng (Hong Kong), John Page (Canada), Valentin Leroy (Paris)

Contact :

jacques.leng-exterieur@solvay.com; thomas.brunet@u-bordeaux.fr; mondain@crpp-bordeaux.cnrs.fr

1 Contexte

La problématique des métamatériaux a montré qu'il est possible d'envisager l'ingénierie puis la synthèse ou la fabrication de matériaux composites qui peuvent avoir des propriétés qui n'existent pas dans la nature [1], [2] et [AF3713, E6420]. C'est le cas d'un indice de réfraction négatif pour la propagation de la lumière par exemple. Dans cet article, nous parlerons naturellement d'*indice de réfraction*

acoustique, qui se conçoit de manière analogue à celui de la lumière en comparant deux vitesses de propagation, dans une phase porteuse et dans un matériau. Ici, les matériaux proposés ont pour vocation d'être opérationnels dans le domaine de l'acoustique ultrasonore et en milieu aqueux. Les applications potentielles concernent par exemple l'imagerie ultrasonore (échographie) ou encore la furtivité sous-marine.

2 Description technique de l'innovation

Ce projet a été soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche par les projets ANR METAKOUSTIK et BRENNUS, par l'US Air-Force, le LabEx AMADEus de Bordeaux, par la Région Aquitaine, l'Université de Bordeaux, le CNRS, SOLVAY et Bordeaux INP, et a conduit à la publications de 12 articles dans des revues internationales, 34 conférences internationales et 13 nationales, 4 articles de vulgarisation scientifique : Le Monde, le Journal du CNRS, Science & Vie, Industries & Technologies, 6 sites web en plus de ceux des partenaires : Nanowerk, Futura Sciences, Science 2.0, Science World Report, Next Big Future, Science Daily. Diffusion au travers des médias : communiqué de presse CNRS, reportage TV, émission Radio-Campus : Sciences à l'Antenne et film C-Your Mag de Cap Sciences. 1 brevet a été déposé.

2.1 Cahier des charges

Pour des raisons pragmatiques, nous nous limitons aux ultrasons dans un champ fréquentiel $\nu \sim 0.1 - 10$ MHz ; à ces fréquences, les longueurs d'onde dans l'eau sont typiquement comprises entre la dizaine de millimètres et la centaine de micromètres. Les matériaux sont réalisés par ensemencement d'une matrice de type gel aqueux – qui est un fluide « à seuil » se comportant comme un liquide aux faibles contraintes et comme un solide au-delà d'un certain seuil de contrainte – avec des inclusions *résonantes*. Plusieurs types d'inclusions résonantes ont été décrites dans la littérature [3] (bulle d'air \equiv résonance dite de *Minnaert* [4] ; structure cœur/écorce \equiv résonance de type masse/ressort [5]). C'est cependant la première fois que les résonances de type Mie décrites plus en détails dans cet article sont exploitées pour le contrôle de l'indice de réfraction acoustique.

Le critère essentiel pour l'émergence de ce type de résonances repose sur le fort contraste de célérité du son entre l'inclusion (~ 500 m.s⁻¹ ou moins) et la matrice aqueuse (~ 1500 m.s⁻¹). Les fréquences considérées ici (\sim MHz) nécessitent alors la fabrication d'objets de taille de l'ordre de la centaine de micromètres.

2.2 Technologie de fabrication des résonateurs

La technologie de fabrication de ces inclusions est également innovante, à savoir la microfluidique, une science et technologie permettant le contrôle des écoulements allant du micromètre au millimètre [6] et extrêmement utilisée en particulier pour la synthèse de particules de structures complexes à l'échelle de la centaine de micromètres [7]. Cette technologie est utilisée ici pour synthétiser les résonateurs acoustiques qui seront ensuite dispersés dans une matrice ; aucun ordre positionnel entre résonateurs n'est envisageable à court terme par cette méthode.

La microfluidique a émergé dans les années 1990-2000 et est devenue complètement mature depuis, et répandue dans de nombreux laboratoires. À très petite échelle (< 100 μ m), les effets surfaciques sont primordiaux et si l'on ajoute une extraordinaire ingéniosité et capacité à fabriquer des circuits fluidiques avancés, il est possible d'exploiter pleinement les écoulements laminaires, la réactivité chimique, et les effets de capillarité pour mettre en forme des patrons liquides qui servent à fabriquer des particules aux géométries très variées, sophistiquées, souvent impossibles à réaliser autrement. Une littérature vaste passe en revue régulièrement le potentiel de ces techniques pour la fabrication de particules microniques fonctionnelles, et nous renvoyons le lecteur aux nombreuses références incluses dans [7], [8], [9].

Il existe une très grande variété de technologies microfluidiques, partageant toutes

une taille caractéristique submillimétrique, et nécessitant des efforts technologiques de mise en œuvre très variables. Dans cet article, nous décrirons initialement une version simple de fabrication assistée par robotique d'émulsions acoustiquement actives (grâce à des *résonances de type Mie*) puis nous décrirons des technologies plus classiques de microfluidique pour la synthèse de particules poreuses, très actives acoustiquement parlant et conduisant *in fine* à la réalisation de « métafluides » à indice de réfraction négatif.

3 Mise en œuvre

La preuve de principe a initialement été faite sur des systèmes dits « d'huiles lentes » et a permis de valider la méthodologie expérimentale de synthèse et d'analyse ultrasonore, ainsi que la description par des modèles théoriques (§ 3.1). Par la suite, les matériaux ont été optimisés en augmentant le contraste de célérité entre phase porteuse et inclusions. Ces dernières sont fabriquées en matériaux poreux (§ 3.3), connus pour avoir des célérités du son potentiellement fort basses (§ 3.2).

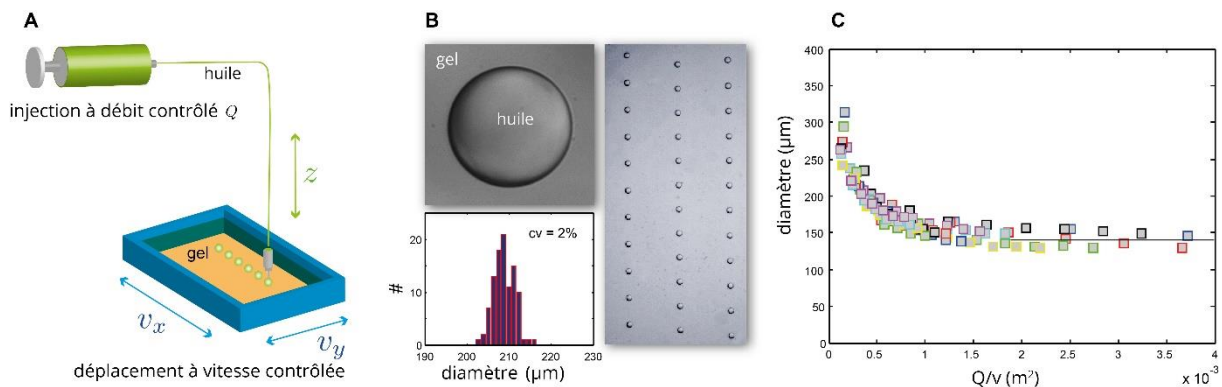


FIGURE 1 : Couplage robotique/fluidique pour la formation d'une émulsion calibrée : A. Schéma du dispositif d'injection à débit imposé Q d'une huile fluorée dans une cuve contenant un gel à seuil, cuve se déplaçant à vitesse linéaire imposée sur un bras robotisé à deux axes. Des trains de gouttes d'huile se forment par arrachement visqueux au niveau de l'aiguille d'injection positionnée dans le gel à une hauteur contrôlée z . B. Image de microscopie optique d'une goutte et des trains de gouttes ainsi formés pour un couple débit/vitesse fixé, et histogramme des tailles obtenues (ici diamètre moyen = $209 \pm 2 \mu\text{m}$). CV est l'indice de polydispersité en taille et est égal à la valeur moyenne du diamètre divisée par la largeur à mi-hauteur de la distribution. C. La taille des gouttes dépend seulement du débit d'injection et de la vitesse de déplacement de la cuve et il existe une relation maîtresse permettant de choisir la taille souhaitée en fonction du rapport débit sur vitesse Q/v (représentée ici par différentes couleurs pour un grand nombre de couples débit/vitesse).

3.1 Émulsions « lentes »

Pour simplifier à l'extrême la possibilité de mise en résonance d'un objet, ici une goutte liquide de taille R suspendue dans une matrice de gel aqueux, nous supposons que le matériau constitutif de la goutte est un liquide qui a une célérité du son c_{in} relativement faible devant celle de la matrice c_{out} . Ainsi, à fréquence donnée ν , la longueur d'onde dans la goutte se trouve « compactée » ($\lambda_{\text{in}} = c_{\text{in}}/\nu < \lambda_{\text{out}} = c_{\text{out}}/\nu$) et peut coïncider avec la taille de la goutte, engendrant une exaltation de la vibration, i.e., une résonance.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons choisi le couple huile lente/gel aqueux à seuil : le matériau à émulsifier est une huile fluorée (Fluorinert™ FC-40, 3M©) qui présente les caractéristiques suivantes : densité $\rho_{\text{in}} = 1.85 \text{ g.cm}^{-3}$, célérité du son (longitudinale, la seule dans un liquide) $c_{\text{in}} = 640 \text{ m.s}^{-1}$, coefficient d'atténuation $\alpha \approx 10^{-3} \text{ MHz}^{-2}.\text{mm}^{-1}$; ce liquide est à émulsifier dans une matrice de gel aqueux (Carbopol de chez Lubrizol© dans l'eau à pH contrôlé [10], formulé à une fraction massique de 0,125 % de façon à présenter un seuil de l'ordre de 10 kPa qui supprimera la sédimentation des gouttes d'huile) avec une densité $\rho_{\text{out}} = 1.005 \text{ g.cm}^{-3}$, célérité du son $c_{\text{out}} = 1492 \text{ m.s}^{-1}$, coefficient d'atténuation $\alpha_{\text{out}} \approx 10^{-4} \text{ MHz}^{-2}.\text{mm}^{-1}$.

La mise en œuvre du fluide à résonance de type Mie a été réalisée par une injection fluide d'huile fluorée assistée par un pousse-seringue à débit imposé Q et qui délivre le liquide par une aiguille (la buse d'injection du fluide fluoré) immergée dans la cuve de gel à profondeur ajustable z ; la cuve a un déplacement imposé sur deux axes x et y à vitesses v_x et v_y contrôlées, l'ensemble de ces déplacements étant pilotables et programmables par ordinateur (figure 1A). Par déplacement de la cuve lors de l'injection, des gouttes se détachent de l'aiguille, et il résulte de ce mode de production une distribution de taille de gouttes remarquablement resserrée (figure 1B) et parfaitement contrôlable par l'unique paramètre Q/v (à propriétés du gel et du liquide constantes), (figure 1C).

Les propriétés acoustiques de ces émulsions (figure 2A) ont été caractérisées par des techniques de spectroscopie ultrasonore qui permettent notamment de mesurer l'atténuation acoustique [11]. Comme illustré sur la figure 2B, l'atténuation présente des pics extrêmement sélectifs en fréquence, contrairement à ce qui est généralement observé dans les milieux homogènes pour lesquels l'absorption croît de manière monotone avec la fréquence. Ces « pics » sont imputables aux résonances acoustiques individuelles des gouttelettes d'huile. Lorsque chacune d'entre elles est excitée par une onde acoustique incidente, elle se met à osciller autour de sa position d'équilibre selon des déformations plus ou moins complexes. Ces déformations se décomposent selon différents modes de vibration des gouttelettes : le mode monopolaire ($n = 0$) correspond à une variation isotrope du volume de la goutte tandis que le mode dipolaire ($n = 1$) correspond à une oscillation de la position de son centre de masse sans variation de volume. Plus l'ordre n du mode de vibration considéré est élevé, plus la déformation de la gouttelette est complexe (forme de fleur à n pétales) comme illustré sur la figure 2B.

L'expression de chacun de ces modes propres de vibration des gouttes d'huile – toutes identiques – se fait alors dans des proportions variables selon la fréquence d'excitation, et de manière très marquée pour des fréquences particulières, appelées fréquences de résonance. Celles-ci dépendent du mode considéré, des caractéristiques physiques des gouttelettes et de leur taille. À titre d'exemple, le mode monopolaire d'une gouttelette d'huile fluorée de rayon $104.5 \mu\text{m}$ présente une résonance acoustique aux alentours de 2 MHz induisant un épaulement caractéristique vers cette fréquence pour une émulsion constituée de ces gouttelettes. Les modes dipolaire ($n = 1$) et quadrupolaire ($n = 2$) présentent eux des fréquences de résonance voisines de 3,2 MHz et 4,5 MHz respectivement. Il est à noter que le caractère très sélectif en fréquence de ces résonances tient au fort contraste de vitesse du son entre les gouttelettes d'huile fluorée ($\sim 500 \text{ m/s}$) et la matrice aqueuse environnante ($\sim 1500 \text{ m/s}$).

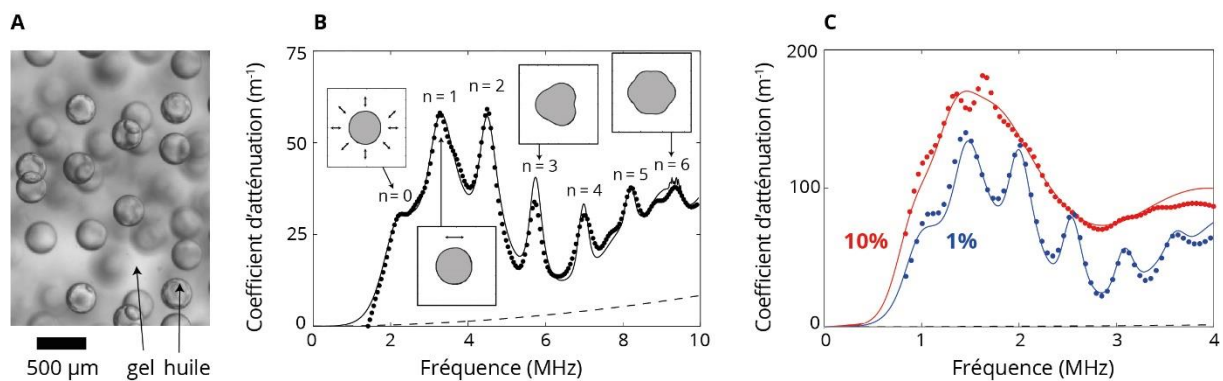


FIGURE 2 : Spectroscopie acoustique d'une émulsion résonante. A. Image de microscopie optique d'une émulsion initialement formulée avec le procédé de la figure 1 et désordonnée à dessein par mélange. B. Atténuation acoustique d'une telle émulsion (calibrée à $\sim 1\%$ en polydispersité de taille et à faible fraction volumique $\sim 0.25\%$ et de rayon environ $104 \mu\text{m}$) en fonction de la fréquence. Les points correspondent à la mesure, la ligne continue à une description théorique selon le modèle des diffuseurs indépendants (ISA pour *Independent Scattering Approximation* [12]), et la ligne discontinue représente

l'atténuation de la matrice seule, pour comparaison. Les inserts schématisent les variations géométriques des gouttes en fonction de leurs différents modes de vibration. C. Rôle de la polydispersité en taille de l'émulsion sur l'atténuation acoustique (fraction volumique de l'émulsion ~ 1% pour un rayon d'environ 170 μm et une polydispersité en taille indiqué en % sur les courbes).

Grâce à ces résonances marquées, il est alors possible de mesurer une distribution en taille pour une suspension d'objets « résonants » de propriétés acoustiques connues. À l'inverse, si la distribution en taille des objets est connue, cette méthode permet de déterminer les propriétés acoustiques des objets en suspension. Bien que souvent employées dans le monde industriel pour caractériser des suspensions colloïdales, ces techniques ultrasonores [13] présentent quelques limitations, liées notamment à un trop fort niveau d'absorption dans les systèmes étudiés ou à une trop faible régularité dans la forme des objets étudiés. À titre d'exemple, les phénomènes résonants mentionnés ci-dessus sont extrêmement sensibles à la dispersion en taille des particules suspendues. En comparant les spectres d'atténuation acoustique mesurés dans des émulsions présentant des distributions en taille différentes (pour des polydispersités de 1% et 10%), il apparaît clairement qu'une trop forte dispersion en taille tend à faire disparaître toute signature résonante dans la réponse acoustique de l'émulsion (figure 2C).

3.2 Propriétés acoustiques des matériaux poreux

Rappelons que la célérité longitudinale au sein d'un matériau est donnée par la relation suivante : $C_L = 1/\sqrt{\rho \cdot \chi}$ où ρ est la masse volumique du matériau considéré et χ sa compressibilité (compressibilité qui est égale à l'inverse du module élastique de compression isotrope K_0 : $\chi = \frac{1}{K_0} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$). Ainsi, un matériau présentant une célérité longitudinale faible devrait être tout à la fois dense et compressible, ce qui est souvent contradictoire. Certains liquides présentent cependant des caractéristiques telles que, pour une densité importante, leur compressibilité reste suffisamment grande pour que la célérité longitudinale soit de valeur assez faible. C'est notamment le cas des huiles fluorées [14], [15] – comme illustré au paragraphe 3.1 – qui présentent des célérités longitudinales typiquement comprises entre 500 et 600 m.s^{-1} notablement plus faibles que la plupart des liquides, généralement au-dessus de 1000 m.s^{-1} . Les gaz, et notamment l'air, présentent des célérités typiquement autour de 300 m.s^{-1} mais sont spécifiquement peu stables sous la forme de microbulles [16].

Les matériaux poreux constituent de fait un compromis très avantageux car ils peuvent présenter à la fois une compressibilité importante en raison de la présence potentielle d'un gaz tout en ayant une densité bien plus élevée que celle de l'air grâce à la présence d'un squelette solide, ce qui peut ainsi conduire à l'obtention de valeurs très faibles de la célérité longitudinale (jusqu'à quelques dizaines de m.s^{-1}) [17]. Notons cependant que la compressibilité de tels matériaux sera élevée à la condition que le squelette constituant la phase solide puisse être considéré comme suffisamment « mou », c'est à-dire présentant un module d'Young relativement faible.

Parmi les travaux effectués sur les propriétés acoustiques ultrasonores de matériaux poreux, on peut notamment citer les expériences réalisées sur les gels de silice. Ces matériaux sont réalisés par une synthèse de type sol-gel en milieu liquide [J5820 V1], suivie d'une étape de séchage qui peut être réalisée par un procédé en fluide supercritique (le matériau est alors appelé aérogel) ou par un simple séchage en atmosphère plus ou moins contrôlée (cas des xérogels) [18]. Les matériaux obtenus présentent des porosités variables pouvant aller jusqu'à 95 %, soit des masses volumiques de l'ordre de 100 kg.m^{-3} , ainsi que des modules d'Young pouvant atteindre des valeurs typiquement comprises entre 0,1 et 1 MPa. Les mesures de célérité longitudinale du son effectuées dans le domaine ultrasonore montrent que cette vitesse peut descendre jusqu'à des valeurs vraiment faibles, de l'ordre de 50 m.s^{-1} pour les matériaux les plus poreux (figure 3A). Ainsi, nous verrons dans le

paragraphe 3.3.2 que de tels systèmes pourront servir de base pour la fabrication de résonateurs acoustiques calibrés par voie microfluidique avec des propriétés différentes de celles obtenues pour les polymères silicones poreux décrits ci-dessous.

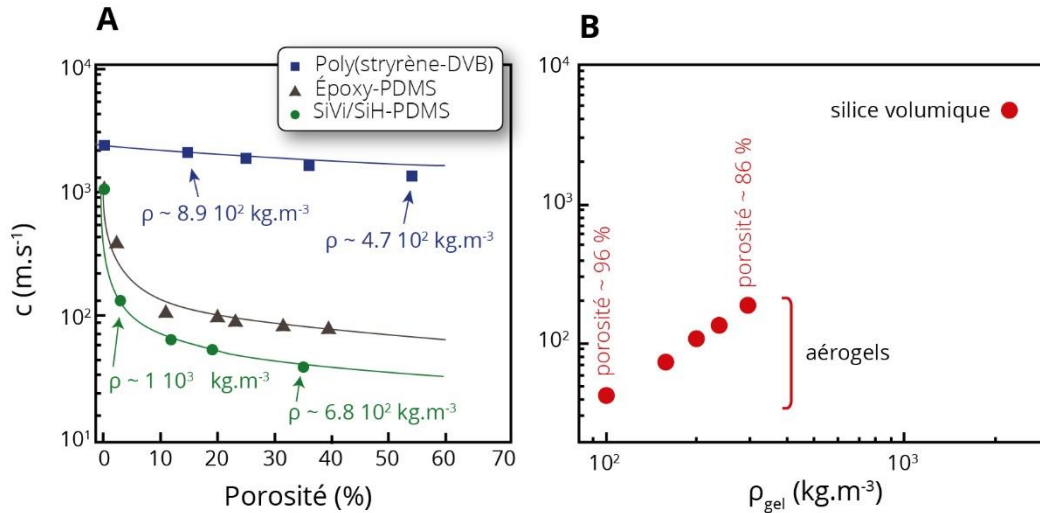


FIGURE 3 : A. Évolution de la célérité acoustique longitudinale, à une fréquence centrée autour de 50 kHz, en fonction de la porosité pour trois différentes matrices polymères (carrés : polymère dur poly(styrène-Divinyl Benzène) de densité $1050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de rapport $K_0/G_0 = 3.9$, G_0 étant le module de cisaillement du matériau ; triangles : époxy-PDMS photo-réticulable de densité $1004 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de rapport $K_0/G_0 = 1100$; cercles : PDMS thermo-réticulable de densité $1040 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de rapport $K_0/G_0 = 4140$). Les lignes continues sont issues du modèle de la référence [19] en utilisant les valeurs de K/G précédemment citées ; données adaptées d'après la référence [20]. B. Évolution de la célérité acoustique longitudinale en fonction de la densité ρ_{gel} d'un aérogel de silice (la fraction poreuse est estimée par $\phi = 1 - \rho_{gel}/\rho_{SiO_2}$) ; données adaptées d'après [21].

Il existe bien entendu de nombreux types de matériaux poreux parmi lesquels les matériaux polymères poreux fabriqués par moulage d'émulsions (*Emulsion Templating* en anglais). Cette technique très simple, développée au cours des années 80 (brevet EP 0060138B1) et [22], consiste à émulsifier une solution aqueuse (ou hydrophobe) dans un solvant liquide hydrophobe (ou aqueux) polymérisable et contenant un agent de surface adapté. L'émulsion obtenue est constituée de gouttelettes de diamètre généralement compris entre $0,1$ et $100 \mu\text{m}$ et leur fraction volumique peut être variée de façon continue de 0 à plus de 90% . La polymérisation de l'émulsion obtenue permet de solidifier la phase continue du système qui piège alors les gouttes de phase dispersée. L'évaporation de cette dernière par un procédé de séchage adapté (supercritique ou non) permet le remplacement des gouttes internes par du gaz et l'obtention d'un matériau polymère poreux. Lorsque les procédés de polymérisation et de séchage sont maîtrisés, le matériau final a une porosité de valeur égale à la fraction de phase dispersée introduite et la taille des pores est égale à celle des gouttes de l'émulsion initiale. Ce procédé de fabrication peut être couplé à des techniques d'émulsification contrôlée permettant la sélection d'une distribution de tailles des gouttes resserrée [23]. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux polymères poreux dont on peut contrôler à la fois, et de manière indépendante, la porosité et la taille des pores dans le domaine micrométrique, ce qui n'est en général pas facile à réaliser avec d'autres procédés de fabrication de mousses solides. Lorsque leur fraction poreuse est supérieure à 75% , ces matériaux sont appelés polyHIPES (pour *polymerized High Internal Phase Emulsions*). Par ailleurs, la formidable diversité de compositions offerte par la chimie des polymères permet la réalisation de matrices de propriétés mécaniques extrêmement étendues. Par exemple, le choix de monomères conduisant à des matériaux de température de transition vitreuse T_G faible (resp. élevée) permettra l'obtention de matrice polymère « molle » (resp. « dure ») à température ambiante. Les monomères à base de styrène ou de divinylbenzène (ST/DVB), qui furent

historiquement parmi les premiers utilisés [17], peuvent ainsi conduire à l'obtention d'une matrice poreuse dure à température ambiante (T_G typiquement de l'ordre de 100 °C). *A contrario*, des monomères à bases de silicone (e.g., poly(diméthylsiloxane), PDMS) conduiront à des matrices molles à température ambiante (T_G proche de -120 °C) [24]. Enfin, le mélange de monomères de natures chimiques différentes permet de sélectionner de façon totalement contrôlée la valeur de la température T_G (par exemple des mélanges de monomères d'acrylate et de styrène conduisent à une température T_G qui varie entre typiquement -60 °C et +100 °C dans ce cas précis [25]). Cette modulation de la température T_G conduit à une modulation des propriétés mécaniques [26] à une température donnée et, en conséquence, à un contrôle des propriétés acoustiques de la matrice.

Les mesures de vitesses ultrasonores réalisées sur ces matériaux polymères poreux peuvent être résumées sur la figure pour des matrices typiquement dures (ST/DVB) ou molles (PDMS) [20], [27].

3.3 Particules poreuses fabriquées par ingénierie microfluidique et matière molle

Comme décrit précédemment, les milieux poreux peuvent avoir une célérité du son potentiellement très basse, clé de voute pour la réalisation de résonateurs de type Mie extrêmement efficaces, pourvu qu'il soit possible de mettre en forme ces matériaux sous une géométrie adaptée, et nous envisageons ici uniquement la forme sphérique même si d'autres géométries tels que des cylindres, des disques, des cubes, etc., sont potentiellement intéressantes pour une plus grande variété des modes de résonances. La synthèse de résonateurs poreux est donc un enjeu majeur et des particules sphériques d'un rayon de l'ordre de la centaine de micromètres ont été synthétisées par microfluidique selon deux voies chimiques : le silicone macroporeux ou la silice nanoporeuse.

3.3.1 La technologie PolyHIPE pour les particules de silicone macroporeux

Les matrices polymères poreuses molles polyHIPEs évoquées dans le paragraphe 3.2 peuvent être mises en forme sphérique grâce au procédé en deux étapes décrit sur la figure 4. Une émulsion primaire d'eau dans du PDMS est introduite *via* un pousse-seringue dans un capillaire fin intégré dans un capillaire plus large de façon à créer une géométrie de type écoulement coaxial. Pour des valeurs précises du débit des fluides dans chacun des capillaires interne et externe [28], l'émulsion fluide se fragmente au niveau de la buse d'injection sous la forme d'objets sphériques de taille relativement calibrée dont la forme est figée par photo-polymérisation induite par rayonnement ultra-violet (UV). Les particules polymères sont ensuite lavées puis séchées ; l'eau initialement contenue dans l'émulsion primaire génère la porosité finale en s'évaporant. Ce procédé permet l'obtention de billes poreuses dont le diamètre peut être varié entre 100 μm et 1 mm environ. La porosité peut être comprise entre 0 et 60 % en fonction de la fraction volumique d'eau initialement introduite et la taille des pores internes est comprise entre 1 et 10 μm , ce qui correspond à la taille initiale des gouttes de l'émulsion primaire. Nous avons également systématiquement mesuré les propriétés des particules individuelles (diamètre \approx 320 μm , polydispersité en taille \approx 25 %, densité \approx 650 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, porosité \approx 35 %, module d'Young \approx 2 MPa) de manière à pouvoir corrélérer les propriétés acoustiques du matériau finalensemencé de ces particules (§ 3.3) aux propriétés mécaniques des particules individuelles.

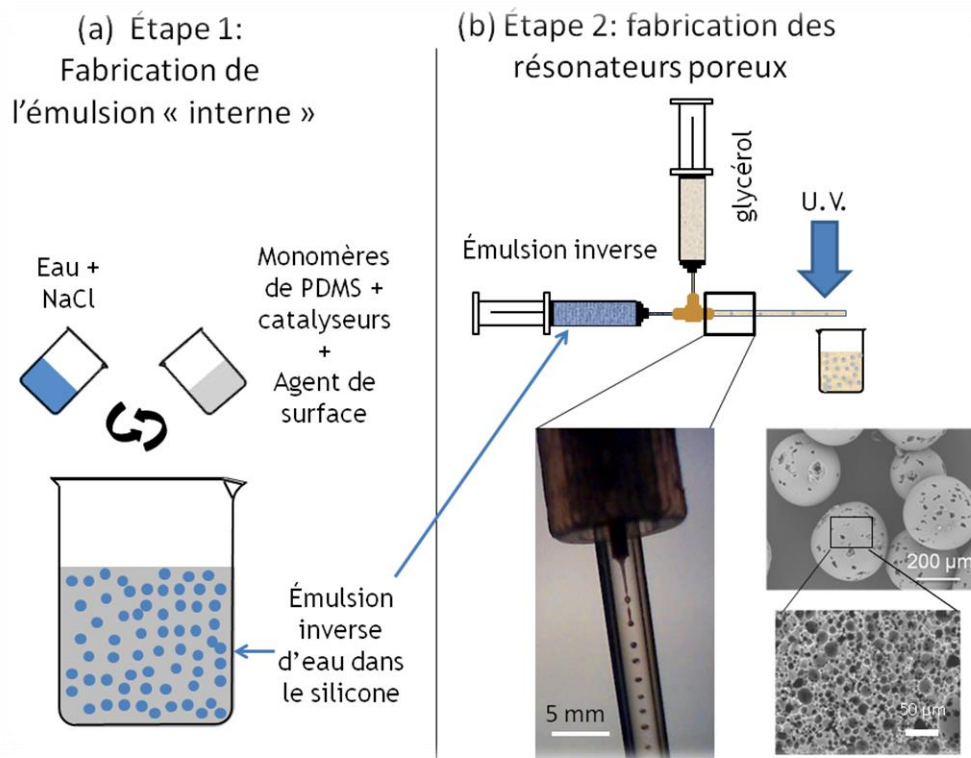


FIGURE 4 : Processus de fabrication des résonateurs polymères poreux à base de PDMS photo-réticulable. (a) Étape 1 : fabrication d'une émulsion primaire d'eau dans du PDMS liquide contenant un tensioactif ; (b) Étape 2 : l'émulsion est introduite dans une seringue dont le contenu est injecté via un pousse-seringue dans un flux de glycérol pur (voir la photo en bas à gauche du jet d'émulsion donnant naissance aux billes de structure double d'environ 300 µm de diamètre). Les gouttes circulant dans le canal sont ensuite polymérisées par UV puis récupérées, lavées et séchées à l'air libre. Photos de droite : clichés de microscopie électronique à balayage des billes de 300 µm de diamètre et de leur structure poreuse interne contenant des pores de 1 à 10 µm de diamètre.

3.3.2 Particules de silice nano-poreuses par technologie sol-gel

Une alternative séduisante, et issue de la littérature (§ 3.2), concerne la réalisation de gels de silice caractérisés par leur faible célérité du son, et leur mise en forme sphérique pour faire des résonateurs acoustiques. C'est un champ d'étude bien connu d'un autre domaine, la chromatographie, pour le garnissage de colonnes de séparation. Ici, nous reconsidérons la fabrication de ces particules poreuses de silice sous « l'œil acoustique » et nous adaptons la chimie sol-gel de la silice aux contraintes de la mise en forme microfluidique (essentiellement liées au temps de mélange des réactifs et du temps de résidence dans le réacteur pour assurer la gélification, figure 5).

De façon simplifiée (voir [29] par exemple), un précurseur de silice, ici le TEOS (*Tetra Ethyl Ortho Silicate* en anglais, orthosilicate de tétraéthyle en français), est préparé en le dissolvant dans de l'alcool, solvant dans lequel cette molécule est stable. Une fois mis en contact avec de l'eau, le précurseur s'hydrolyse puis se condense pour former des structures de silice dont la zoologie des morphologies (de gels fractals aux particules isolées monodisperses) dépend de nombre de paramètres tels que le pH ou la force ionique. Enfin, la cinétique de formation de ces structures varie de la microseconde au siècle...

C'est un domaine extraordinairement riche que nous abordons ici avec une contrainte forte de type *génie des procédés microfluidiques* : la mise en forme sphérique est réalisée par écoulement coaxial dans un fluide porteur inerte (une huile fluorée) et où les gouttes sont formées lors de la mise en contact du précurseur dans l'éthanol avec de l'eau. Ainsi, la cinétique doit être suffisamment lente pour ne pas boucher les buses d'injection et pour que le mélange des réactifs soit effectué avant le début de la réaction, mais suffisamment rapide pour prendre en gel durant la résidence dans le réacteur microfluidique.

Ainsi, nous choisissons une réaction catalysée en voie basique qui dure une dizaine de minute (caractérisée par spectrométrie Raman et UV-visible, et rhéologie [30]), temps raisonnable pour un réacteur tubulaire d'un mètre de long, et pour un temps de mélange de l'ordre de la dizaine de secondes.

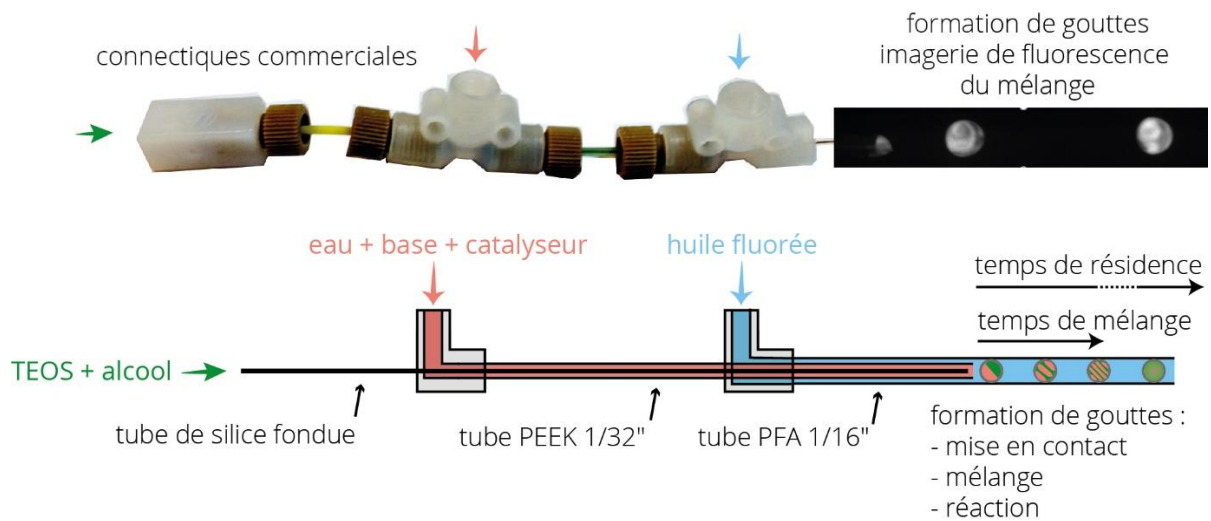


FIGURE 5 : Image et schéma du montage à base de modules commerciaux (IDEX™) agencés pour obtenir des capillaires imbriqués à 3 niveaux pour un écoulement coaxial réactif ; deux niveaux portent les réactifs qui se rencontrent à l'émergence du troisième niveau, injecteur de l'huile fluorée inerte qui permet la formation des gouttes. Les réactifs se mélangent en une dizaine de secondes pour ensuite réagir et former un gel de silice en solution hydro-alcoolique en une dizaine de minutes [30].

Ce procédé permet de générer des particules d'un gel de silice hydraté à un taux d'environ 1 à 10 particules par seconde. Ces particules sont collectées dans de l'alcool pour stopper la réaction d'hydrolyse, silanisées [HMDS, Bis(triméthylsilyl)amine] pour les rendre hydrophobes intérieurement, puis laissées au repos durant 24 à 48 h pour consolider le squelette de silice à base de nanoparticules partiellement frittées. Enfin, elles sont extraites, séchées à l'air libre, puis oxydées en surface par traitement plasma (à l'air) pour les rendre hydrophiles en surface et pouvoir *in fine* les disperser dans le Carbopol, l'aspect hydrophobe interne empêchant toute imbibition de l'eau dans la porosité des particules.

Ces particules (figure 6) sont caractérisées en taille avant et après séchage et sont extrêmement calibrées, environ 200 μm de diamètre au % près [30], leur densité est mesurée $\rho = 470 \pm 20 \text{ kg.m}^{-3}$, et la taille des pores de l'ordre de 10 nm est estimée par porosité BET (technique Brunauer, Emmett et Teller [J2730 V2]). Enfin, leur module d'Young est mesuré à l'échelle de la particule unique sur des dizaines de réalisations pour obtenir $E \approx 7 \pm 3 \text{ MPa}$ (nous donnons ici la valeur la plus basse obtenue, mais elle dépend très fortement de la formulation et des post-traitements).

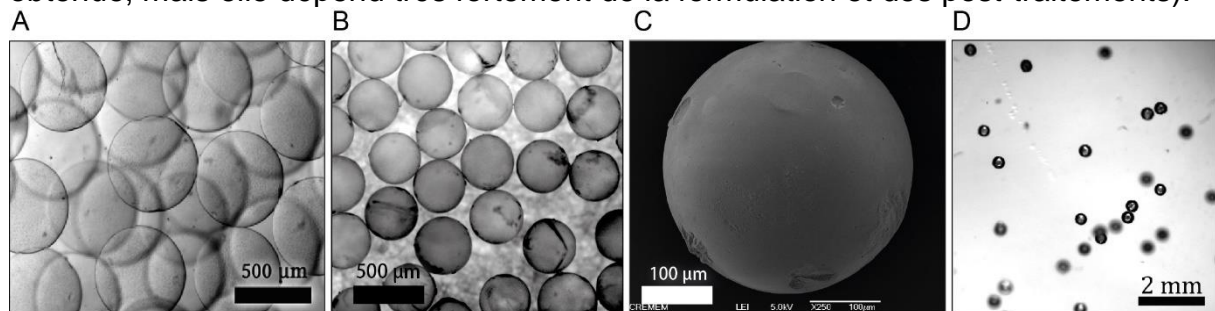


FIGURE 6 : Images des particules de silice issues du procédé sol-gel en continu. A. Particules hydratées en solution hydro-alcoolique (microscopie optique). B. Particules séchées et fonctionnalisées (microscopie optique). C. Vue au microscope électronique à balayage d'une particule unique. D. Dispersion de ces particules dans un gel aqueux (microscopie optique) [30].

3.4 Caractérisation et propriétés acoustiques

Dans les deux cas, les particules sont ensuite dispersées dans une phase porteuse, un gel aqueux qui empêche le crémage des particules solides. Un échantillon de gel chargé en inclusions est placé entre un émetteur et un récepteur ultrasonore et la différence de phase entre les impulsions acoustiques émises et reçues permet de remonter à la vitesse de phase de l'onde, et *in fine* à l'indice de réfraction acoustique. Dans le cas des particules de silicone poreux, l'augmentation de la fraction volumique en inclusions au-delà d'un certain seuil ($\sim 20\%$) conduit à l'apparition d'une bande fréquentielle pour laquelle l'indice de réfraction devient négatif. La même étude sur les particules de silice poreuse montre l'existence de deux bandes, essentiellement car ces particules sont plus rigides et plus calibrées. Ces résultats sont bien modélisés par des calculs de diffusion multiple en fonction des seuls paramètres matériels (matériaux, concentration et taille des inclusions).

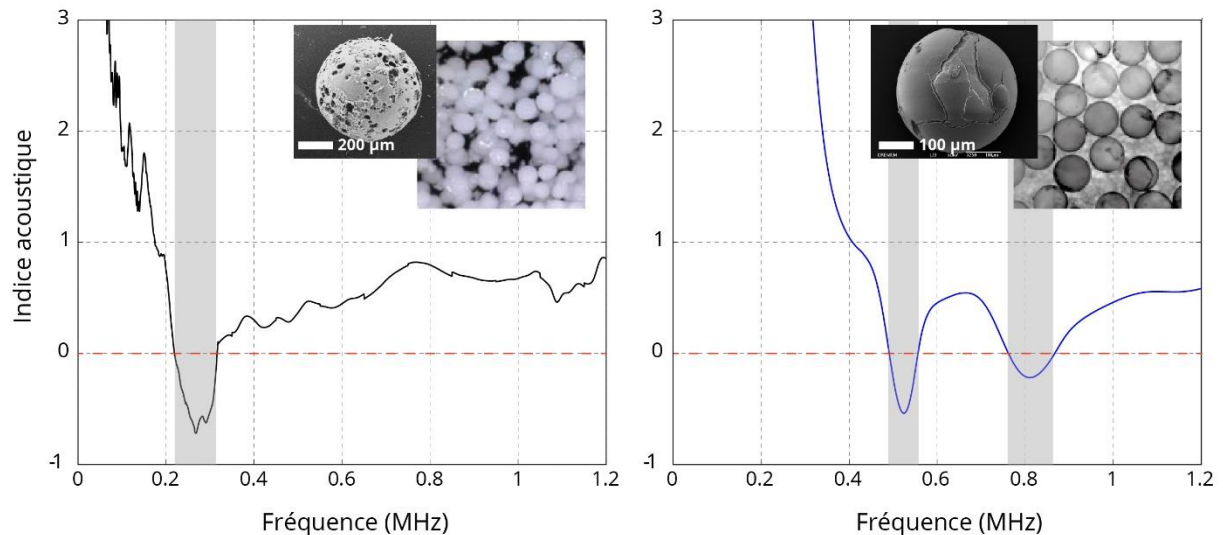


FIGURE 7 : Indice de réfraction acoustique dans des suspensions de particules de silicone poreux (gauche, valeurs mesurées) ou de silice poreuse (droite, valeurs calculées). Les zones grisées correspondent à des bandes fréquentielles pour lesquelles l'indice acoustique est négatif. Les inserts illustrent à nouveau la morphologie des particules (clichés de microscopie électronique à balayage) et leur état de dispersion dans le fluide porteur (microscopie optique).

Dans le cas des particules faites à base de silicone poreux [31], nos mesures ultrasonores ont révélé l'apparition d'une bande fréquentielle pour laquelle l'indice de réfraction acoustique est négatif (zone grisée dans la figure 7). La même étude sur les particules de silice poreuse montre l'existence de deux bandes négatives [30]. L'émergence de ces bandes à indice négatif a été anticipée au début des années 2000 dans des travaux théoriques (voir par exemple [32]) et a été attribuée aux résonances de type Mie pour des particules à très faible vitesse du son. Il a notamment été démontré que les résonances monopolaire ($n = 0$) et dipolaire ($n = 1$) de ces particules « hyper-lentes » sont à l'origine des bandes négatives que nous avons observées quelques années plus tard. Dans leurs études théoriques, les chercheurs considéraient à l'époque uniquement des particules résonantes *fluides* pour simplifier leurs calculs en ne prenant en compte que les ondes longitudinales. Cependant, nos particules résonantes sont ici, certes remplies d'air, mais *solides*. Elles supportent donc également la propagation d'ondes transversales en leur sein. Ces ondes, dont la polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation, sont à l'origine de la deuxième bande à indice négatif que nous avons observée avec les particules de silice poreuse. Il est à noter que deux conditions *sine qua non* sont requises pour voir émerger des bandes à indice négatif dans la réponse résonante d'une suspension de microbilles poreuses. Premièrement, les particules doivent être parfaitement calibrées (en forme et en taille) car les effets de polydispersité tendent à atténuer les phénomènes de résonance, comme évoqué précédemment (§ 3.1) ; deuxièmement, les matériaux poreux qui constituent les microbilles ne doivent pas

être trop absorbants sous peine d'atténuer les ondes acoustiques qui se propagent dans les particules et qui les font résonner.

4 Perspectives

Les métafluides dont nous venons de présenter une ingénierie spécifique ont des propriétés uniques en termes d'indice de réfraction. Ce dernier est contrôlable et modulable dans une vaste gamme, de positif à négatif en passant bien sûr par des valeurs nulles.

L'application directe de ces matériaux n'est pourtant pas immédiate. D'une part, il s'agit ici de solides « mous » se comportant comme des liquides à basse contrainte fluides, et non pas de solides au sens classique du terme, et donc leur mise en forme est délicate ; d'autre part, ils sont extraordinairement absorbants. C'est peut-être cet aspect qui est à la fois le plus limitant pour en faire des composants (e.g., lentille plane), mais qui est le plus intéressant à court terme, non pas réellement pour un indice négatif, mais parce qu'ils sont plus efficaces que les matériaux absorbants traditionnels pour des épaisseurs typiquement dix fois plus faibles (brevet WO2016174196 'Acoustic metamaterial for isolation and the production thereof ' (2016)).

Un autre attrait majeur concerne la manipulation de fronts d'onde, rendue possible grâce à une valeur (potentiellement) nulle de l'indice de réfraction et n'induisant donc aucun déphasage lors de la propagation de l'onde dans le matériau.

Enfin, l'anéchoïsme est également envisageable en structurant dans l'épaisseur d'un dépôt la concentration des inclusions résonantes, adaptant ainsi l'impédance d'une structure déposée et contribuant à la furtivité ou à l'isolation sous-marine.

Finalement, les matériaux poreux mous (sans inclusions, donc non résonants) sont également intéressants s'il est possible de moduler spatialement leur porosité de façon à moduler l'indice acoustique correspondant et d'apporter ainsi une fonctionnalité acoustique à ce matériau acoustique à gradient. Les techniques de mise en forme par impression 3D semblent très prometteuses en la matière.

Glossaire

L'auteur définira les termes ou expressions les plus importants de l'article. La traduction des termes en anglais est conseillée.

Exemples :

thermogravimétrie ; *thermogravimetry*

Technique permettant de mesurer, en fonction du temps ou de la température, la masse d'un échantillon chauffé ou refroidi selon un programme de température déterminé

ICP-MS (*inductively coupled plasma-mass spectrometer*)

Spectromètre de masse utilisé pour déterminer la nature d'un matériau, qui analyse les ions qui se forment lorsque les éléments d'un échantillon traversent un plasma à couplage inductif

Sigles, notations et symboles

Exemple :

Symbole	Description	Unité
A	Section d'écoulement de la soupape de sûreté	mm ²
C	Fonction du coefficient isentropique	-
K _b	Facteur de correction du débit théorique pour un écoulement sub-critique	-
K _d	Coefficient de débit certifié ^{a)}	-
K _{dr}	Coefficient de débit après abattement (K _d x 0,9) ^{a)}	-
...	...	-

Matière molle et microfluidique pour la mise en forme de métafluides acoustiques dans le domaine ultrasonore

par

Jacques LENG

Chargé de recherche au CNRS

Université de Bordeaux, Laboratoire du Futur, 178, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac, France

Thomas BRUNET

Maître de conférences à Bordeaux INP

Université de Bordeaux, Institut d'Ingénierie et de Mécanique, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France

Olivier MONDAIN-MONVAL

Professeur à l'Université de Bordeaux

Université de Bordeaux, Centre de recherche Paul-Pascal, 115, avenue du Docteur Schweitzer, 33600 Pessac, France

Sources bibliographiques

- [1] M. Wegener, "Materials science. Metamaterials beyond optics.," *Science*, vol. 342, no. 6161, pp. 939–40, Nov. 2013.
- [2] J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 3966–9, Oct. 2000.
- [3] T. Brunet, J. Leng, and O. Mondain-Monval, "Soft acoustic metamaterials," *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6156, 2013.
- [4] V. Leroy, A. Strybulevych, J. H. Page, and M. G. Scanlon, "Sound velocity and attenuation in bubbly gels measured by transmission experiments," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 123, no. 4, pp. 1931–1940, Apr. 2008.
- [5] Z. Liu *et al.*, "Locally Resonant Sonic Materials," *Science (80-.)*, vol. 289, no. 5485, 2000.
- [6] J. Wu and M. Gu, "Microfluidic sensing: state of the art fabrication and detection techniques," *J. Biomed. Opt.*, vol. 16, no. 8, p. 80901, 2011.
- [7] E. Kumacheva and P. Garstecki, *Microfluidic reactors for polymer particles*. Wiley, 2011.
- [8] B. Wang *et al.*, "Macroporous materials: microfluidic fabrication, functionalization and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 3, pp. 855–914, 2017.
- [9] X. Hou *et al.*, "Interplay between materials and microfluidics," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 5, p. 17016, Apr. 2017.
- [10] A. M. V Putz and T. I. Burghelca, "The solid-fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel," *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 6, pp. 673–689, 2009.
- [11] T. Norisuye, S. Sasa, K. Takeda, M. Kohyama, and Q. Tran-Cong-Miyata, "Simultaneous evaluation of ultrasound velocity, attenuation and density of polymer solutions observed by multi-echo ultrasound spectroscopy," *Ultrasonics*, vol. 51, no. 2, pp. 215–222, 2011.
- [12] P. Sheng, *Introduction to wave scattering, localization and mesoscopic phenomena*. Springer, 2011.
- [13] R. E. Challis, M. J. W. Povey, M. L. Mather, and A. K. Holmes, "Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions," *Reports Prog. Phys.*, vol. 68, no. 7, pp. 1541–1637, Jul. 2005.
- [14] E. M. Strohm and M. C. Kolios, "Sound velocity and attenuation measurements of perfluorocarbon liquids using photoacoustic methods," in *2011 IEEE International Ultrasonics Symposium*, 2011, pp. 2368–2371.
- [15] T. Brunet *et al.*, "Sharp acoustic multipolar-resonances in highly monodisperse emulsions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 1, p. 11913, Jul. 2012.
- [16] E. G. Schutt, D. H. Klein, R. M. Mattrey, and J. G. Riess, "Injectable Microbubbles as Contrast Agents for Diagnostic Ultrasound Imaging: The Key Role of Perfluorochemicals," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 42, no. 28, pp. 3218–3235, Jul. 2003.
- [17] K. Attenborough, "Acoustical characteristics of porous materials," *Phys. Rep.*, vol. 82, no. 3, pp. 179–227, Feb. 1982.
- [18] A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier, and P. Achard, "Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques," *Dry. Technol.*, vol. 21, no. 4, pp. 593–628, Jan. 2003.
- [19] G. T. Kuster and M. N. Toksoz, "Velocity and Attenuation of Seismic Waves in Two-Phase Media - 1, 2.," *Geophysics*, vol. 39, no. 5, pp. 587–606, Oct. 1974.

- [20] A. Kovalenko, M. Fauquignon, T. Brunet, and O. Mondain-Monval, "Tuning the sound speed in macroporous polymers with hard or soft matrix," *Soft Matter*, 2017.
- [21] T. Iino and K. Nakamura, "Density dependence of acoustic characteristics of silica nanofoam," *Acoust. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 4, pp. 132–136, 2011.
- [22] A. Mercier, R. Deleuze, and O. Mondain-Monval, "Émulsions inverses hautement concentrées pour la fabrication de polymères ultraporeux fonctionnalisés - L'Actualité Chimique," *Actual. Chim.*, vol. 10, no. 5, 2010.
- [23] G. Ceglia *et al.*, "Formulation and mechanical properties of emulsion-based model polymer foams," *Eur. Phys. J. E*, vol. 35, no. 4, p. 31, Apr. 2012.
- [24] K. Zimny, A. Merlin, A. Ba, C. Aristégui, T. Brunet, and O. Mondain-Monval, "Soft Porous Silicone Rubbers as Key Elements for the Realization of Acoustic Metamaterials," *Langmuir*, vol. 31, no. 10, pp. 3215–3221, Mar. 2015.
- [25] H. Tai, A. Sergienko, and M. S. Silverstein, "High internal phase emulsion foams: Copolymers and interpenetrating polymer networks," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1540–1552, Sep. 2001.
- [26] G. Ceglia, A. Merlin, P. Viot, V. Schmitt, and O. Mondain-Monval, "Porous materials with tunable mechanical properties," *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 903–912, Dec. 2014.
- [27] A. Ba, A. Kovalenko, C. Aristégui, O. Mondain-Monval, and T. Brunet, "Soft porous silicone rubbers with ultra-low sound speeds in acoustic metamaterials," *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 40106, Jan. 2017.
- [28] P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada, and A. Ajdari, "Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphasic Flows at Low Reynolds Numbers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 10, p. 104502, Sep. 2007.
- [29] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [30] S. Raffy, B. Mascaro, T. Brunet, O. Mondain-Monval, and J. Leng, "A Soft 3D Acoustic Metafluid with Dual-Band Negative Refractive Index," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 9, 2016.
- [31] T. Brunet *et al.*, "Soft 3D acoustic metamaterial with negative index," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. December, pp. 1–5, 2014.
- [32] J. Li and C. T. Chan, "Double-negative acoustic metamaterial," *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 5, p. 55602, Nov. 2004.

À lire également dans nos bases

[AF3713] DE LUSTRAC André *Métamatériaux électromagnétiques et optiques* (2016)

[E640] LHEURETTE Éric *Métamatériaux optiques* (2011)

[J5820 V1] AUDEBERT Pierre, MIOMANDRE Fabien *Procédé sol-gel de polymérisation* (2005)

[J2730 V2] SUN Lian-Ming, MEUNIER Francis, BRODU Nicolas, MANERO Marie-Hélène, *Adsorption- Aspects théoriques* (2016)

Brevets

Matières polymères poreuses réticulées à basse densité et leur production, D. Barby, Z. Haq, Patent EP 0060138B1 (1982)
 Acoustic metamaterial for isolation and the production thereof, O. Mondain-Monval, T. Brunet, A. Merlin, K. Zimny, A. Kovalenko, B. Mascaro, Patent WO2016174196 (2016)