



HAL
open science

Modélisation de la vaporisation acoustique de gouttelettes micro- ou nano-métriques encapsulées par des coques hyperélastique ou des tensio-actifs

Thomas Lacour

► **To cite this version:**

Thomas Lacour. Modélisation de la vaporisation acoustique de gouttelettes micro- ou nano-métriques encapsulées par des coques hyperélastique ou des tensio-actifs. Acoustique [physics.class-ph]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT: . tel-02924864v1

HAL Id: tel-02924864

<https://hal.science/tel-02924864v1>

Submitted on 25 Nov 2019 (v1), last revised 28 Aug 2020 (v2)

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



SORBONNE UNIVERSITÉ, ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES MÉCANIQUES,
ACOUSTIQUE, ELECTRONIQUE ET ROBOTIQUE DE PARIS (ED 391)

—
INSTITUT JEAN LE ROND d'ALEMBERT

MODÉLISATION DE LA VAPORISATION ACOUSTIQUE DE GOUTTELETTES MICRO- OU NANO-MÉTRIQUES ENCAPSULÉES PAR DES COQUES HYPERÉLASTIQUES OU DES TENSIO-ACTIFS

Thomas Lacour

Thèse de doctorat, soutenance prévue le 23 Novembre 2018 devant le jury composé de :

M. Michaël Baudoin, Professeur des universités, Université de Lille, *Rapporteur*

M. François Coulouvrat, Directeur de recherche, CNRS, *Directeur de thèse*

M. Olivier Couture, Chargé de recherche, CNRS, *Examineur*

M. Emmanuel Delangre, Professeur, LadHyX, *Examineur*

M. Philippe Marmottant, Directeur de recherche, CNRS, *Rapporteur*

M. Corrado Maurini, Professeur des universités, Sorbonne Université, *Examineur*

Mme. Anne-Virginie Salsac, Directrice de recherche, CNRS, *Examineur*

M. Tony Valier-Brasier, Maître de conférences, Sorbonne Université, *Co-encadrant*

Institut Jean le Rond d'Alembert
UMR 7190
4, Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05



TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	5
1.1	Motivations	5
1.2	Contexte et applications médicales	6
1.3	Les nanoparticules de PerFluoroCarbures	9
1.4	Vaporisation acoustique de gouttelettes	12
1.5	État de l'art de la modélisation	14
1.6	Objectif de la thèse	16
1.7	Organisation de la thèse	16
2	DYNAMIQUE D'UNE BULLE DE VAPEUR DANS UNE GOUTTELETTE	19
2.1	Modèle théorique	19
2.1.1	Géométrie et hypothèses	20
2.1.2	Équation de Rayleigh-Plesset généralisée	22
2.1.3	Champ de contraintes et conditions aux interfaces	26
2.1.4	Champ de température et conditions de continuité	29
2.1.5	Synthèse des équations et des hypothèses	32
2.1.6	Choix du milieu	33
2.2	Schéma numérique	34
2.2.1	Adimensionnement de l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée	34
2.2.2	Discretisation du champ de température	35
2.2.3	Conditions initiales	37
2.2.4	Paramètres numériques et convergence	39
2.3	Dynamique de la bulle confinée dans sa goutte	43
2.3.1	Vaporisation spontanée sans acoustique	43
2.3.2	Régimes sous champ acoustique	47
2.3.3	Comparaison avec des dynamiques expérimentales	51
2.4	Discussions	55
3	ENCAPSULATION PAR UNE COQUE ÉLASTIQUE NON LINÉAIRE	57
3.1	Rappels de mécanique des milieux continus	58
3.1.1	Cinématique et déformation	58
3.1.2	Invariants de la transformation	61
3.2	Élasticité non linéaire	63

2 TABLE DES MATIÈRES

3.2.1	Loi de comportement	63
3.2.2	Énergie de déformation élastique	66
3.2.3	Interprétation du paramètre non linéaire	71
3.3	Modèle à quatre phases	73
3.3.1	Retour sur l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée	73
3.3.2	Réponse élastique de la coque	75
3.3.3	Consistance avec l'élasticité linéaire	77
3.4	Influence de l'élasticité sur la vaporisation	79
3.4.1	Choix des paramètres	79
3.4.2	Dynamique de la bulle dans sa goutte encapsulée	81
3.5	Discussions	83
4	MODÉLISATION DE L'ENCAPSULATION PAR DES TENSIOACTIFS	87
4.1	Généralités	88
4.2	Modélisation	88
4.2.1	Retour sur l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée	88
4.2.2	Tension de surface dynamique	91
4.2.3	Analogie de coque fine	99
4.3	Étude statique	100
4.4	Dynamique de la bulle dans une goutte avec tensioactifs	102
4.5	Discussions	104
5	DIAGRAMME DE PHASE ET SEUIL DE VAPORISATION DIRECTE	107
5.1	Diagramme de phase	107
5.2	Seuil de croissance	110
5.3	Seuil de vaporisation directe	113
5.3.1	Définition	113
5.3.2	Influence de la géométrie	114
5.3.3	Influence de l'encapsulation	117
5.3.4	Influence de la tension de surface liquide/vapeur	121
5.3.5	Expressions approchées	123
5.4	Comparaison avec la littérature expérimentale	126
5.4.1	Dépendance fréquentielle	126
5.4.2	Dépendance géométrique	131
5.5	Discussions	132

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	133
-----------------------------	-----

A	RAPPELS DE MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS	139
A.1	De la forme globale à la forme locale	139
A.1.1	Dérivée matérielle	139
A.1.2	Théorème du transport de Reynolds	139
A.2	Équations de conservation	140
A.2.1	Conservation de la masse	140
A.2.2	Conservation de la quantité de mouvement	141
A.2.3	Conservation de l'énergie	142
A.3	Système de coordonnées sphériques et symétrie radiale	143
A.4	Cas des phases denses : milieu incompressible	143
A.5	Cas de la vapeur : gaz parfait	144
B	SCHÉMAS NUMÉRIQUES	145
B.1	Système d'équations non linéaires	145
B.2	Champ de température	145
B.2.1	Couche de liquide interne	146
B.2.2	Liquide semi-infini	147
B.2.3	Continuité des flux de chaleur	149
B.3	Équation du mouvement	151
C	RÉPONSE ÉLASTIQUE DE LA COQUE	153
	BIBLIOGRAPHIE	155

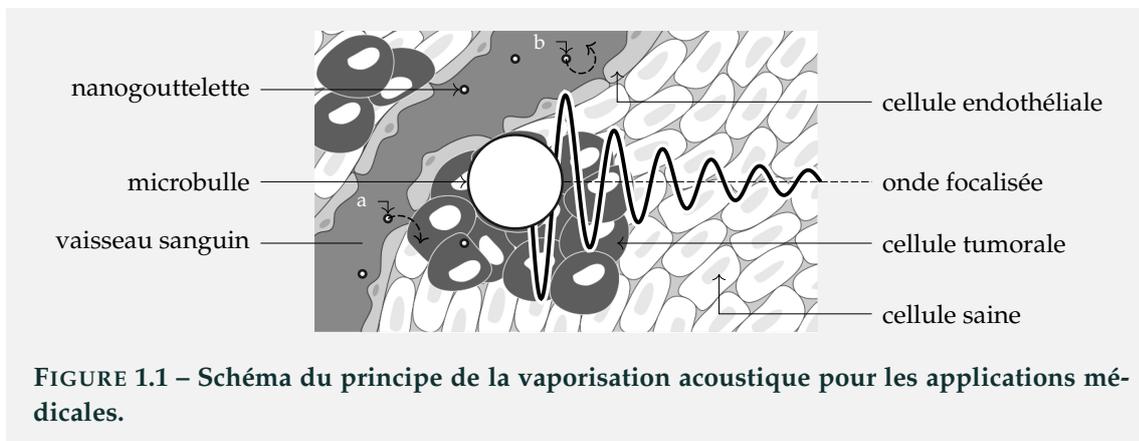
INTRODUCTION

1.1 MOTIVATIONS

Une tumeur maligne (ou *cancer*) est une pathologie qui est la conséquence d'une prolifération cellulaire anormalement importante. Même si son origine reste mal connue, des facteurs génétiques, environnementaux ou même comportementaux pourraient toutefois être les précurseurs de la majorité des cancers, dont le nombre est en augmentation à l'échelle mondiale [1]. Parmi les traitements disponibles, certains peuvent agir globalement (chimiothérapie, hormonothérapie, ...) et d'autres localement (chirurgie, radiothérapie, ...). Ces différents outils peuvent alors être utilisés de manière indépendante ou combinée selon les cas. Dans le cas de la chimiothérapie, bien que les cytotoxiques montrent une activité curative pouvant ralentir voire permettre la rémission des patients malades, leur circulation répétée dans le système vasculaire peut gravement nuire aux organes sains et induire des effets secondaires [2]. Rendre l'administration des médicaments ciblée et spécifique représente un effort indispensable pour augmenter l'efficacité des thérapies tout en réduisant leur toxicité à l'égard des tissus non malades.

L'introduction de cytotoxiques dans les cellules tumorales est un processus biologique complexe qui se heurte à la résistance médicamenteuse souvent large spectre des cellules tumorales [3, 4]. Plusieurs mécanismes bien connus sont en cause : instabilité du génome, dérégulation du métabolisme des cytotoxiques, pression interstitielle trop élevée ou encore absence de drainage lymphatique [5]. Par ailleurs, les cellules endothéliales qui tapissent l'intérieur des vaisseaux sanguins constituent une population homogène, beaucoup plus stable et donc moins propice à une résistance [6]. En outre, la vasculature issue de l'angiogénèse tumorale est particulièrement incontrôlée et engendre un réseau hétérogène et désordonné. Cette structure irrégulière est nécessaire à la croissance des tumeurs (apport suffisant d'oxygène et de nutriments) et contribue à l'élimination des déchets tout comme à la prolifération métastatique [7]. Une particularité de la paroi vasculaire des tumeurs est d'être perméable à de larges particules (protéines du plasma et macromolécules), de 100 nm à 1,2 µm selon le type de tumeurs [8, 9] tandis qu'un canal vasculaire normal est perméable à des molécules en-dessous de la dizaine de nanomètres. Ce phénomène biologique s'appelle l'effet EPR, en anglais "Enhanced Permeability and Retention" [4, 10].

La perméabilité locale de la barrière endothéliale séparant les vaisseaux des tissus motive l'utilisation de nanoparticules comme vecteur spécifique de médicaments [11–14]. Les nanogouttelettes sont de bons candidats pour transporter les principes actifs au plus près de la tumeur, tout en préservant l'intégrité des cellules saines environnantes. La focalisation d'un champ ultrasonore dans les gammes de fréquences et d'amplitudes standards des outils échographiques permettrait alors l'activation des fonctions thérapeutiques ainsi qu'une utilisation diagnostique des particules. La vaporisation de particules liquides par focalisation d'une onde ultrasonore est le processus connu sous le nom de *vaporisation acoustique*, ADV en anglais pour "Acoustic Droplet Vaporization" [15, 16]. La Fig. 1.1 schématise le principe de la vaporisation acoustique dans le contexte de potentielles applications médicales.



En résumé, les nanoparticules sont introduites dans le sang, certaines parviennent à extravasaser pour s'accumuler au niveau des interstices par effet EPR (Fig. 1.1, repère a). D'autres en revanche ne peuvent franchir la barrière endothéliale des tissus sains (Fig. 1.1, repère b). Une onde focalisée sur la zone cancéreuse induit alors un changement de phase du cœur liquide et produit des microbulles échogènes aux ultrasons. Selon l'application envisagée, la vaporisation acoustique de gouttelettes peut être utilisée à des fins thérapeutiques ou de diagnostics [17, 18]. Lorsque diagnostic et thérapie sont utilisés conjointement, on parle également de théragnostic.

1.2 CONTEXTE ET APPLICATIONS MÉDICALES

Le diagnostic est une identification d'un état biologique d'après un ensemble de symptômes. Pour émettre un diagnostic, un professionnel de santé dispose entre autres de l'échographe à ultrasons parmi ses outils d'imagerie médicale. Le

principe de l'échographie est de propager une perturbation acoustique depuis une cellule piézoélectrique dans les organes du corps humain pour analyser les échos réfléchis et reconstruire une image de la zone ciblée. L'introduction d'agents de contraste (bulles de gaz encapsulées) change localement l'impédance acoustique de l'organe pour augmenter le contraste de l'image ultrasonore. Les particules à cœur liquide peuvent être activées par les ultrasons et changer d'état pour se transformer en bulles de gaz. Elles vont ainsi accroître localement l'échogénicité de l'organe dans lequel elles circulent [19] ou même corriger certaines aberrations inhérentes à l'imagerie par ultrasons [18, 20]. Un exemple d'image obtenue par échographie est reproduite sur la Fig. 1.2.

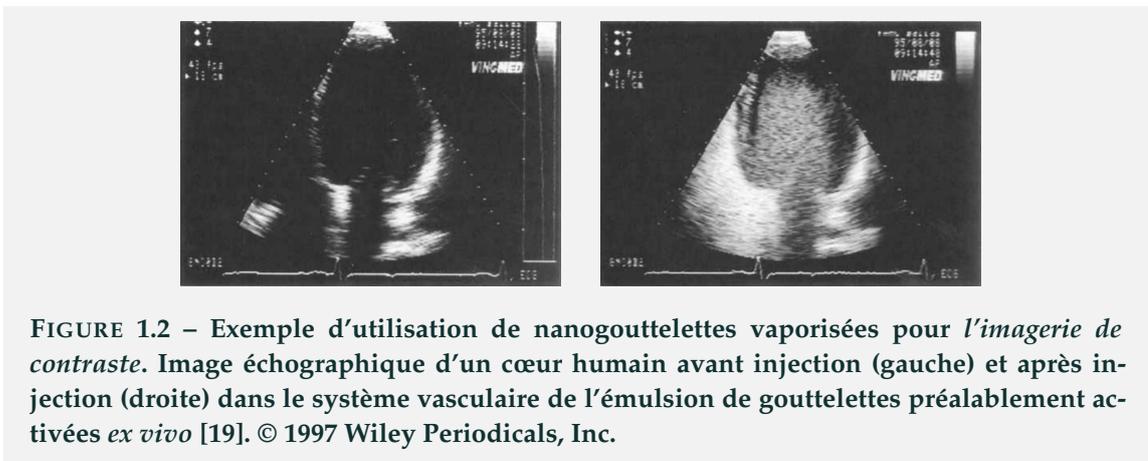


FIGURE 1.2 – Exemple d'utilisation de nanogouttelettes vaporisées pour l'imagerie de contraste. Image échographique d'un cœur humain avant injection (gauche) et après injection (droite) dans le système vasculaire de l'émulsion de gouttelettes préalablement activées *ex vivo* [19]. © 1997 Wiley Periodicals, Inc.

En l'absence de particules, le ventricule droit (zone centrale) est complètement opaque aux ultrasons. Les agents de contraste sont fabriqués sous la forme de nanogouttelettes (beaucoup plus stables) de 300 nm de diamètre qui sont vaporisées avant injection (par détente mécanique). Après injection des particules gazeuses, les organes diffusent davantage d'énergie acoustique et les zones de l'image les plus sombres s'éclaircissent au profit d'une structure interne du ventricule plus contrastée.

L'ADV rend possible l'imagerie des tumeurs [10, 13, 21], inaccessible aux agents de contraste classiques beaucoup trop volumineux. En effet, avec les procédés de fabrication actuels, l'un des intérêts principaux des gouttelettes est l'obtention de particules nanométriques. Cette taille (de l'ordre de la centaines de nanomètres) est un atout majeur pour circuler dans les capillaires les plus fins et notamment dans les vaisseaux résultants de l'angiogénèse pathologique des tumeurs. Le changement de phase engendre une augmentation importante du volume de la particule et peut alors ralentir, voire stopper le flux sanguin qui alimente la tumeur par occlusion vasculaire [18, 22] : on parle alors d'embolothérapie. Une image échographique de l'écoulement du flux sanguin dans un rein de lapin est reproduite sur la Fig. 1.3,

illustrant cette asphyxie d'un organe cible engendrée par la formation de bulles à l'issue de la vaporisation acoustique.

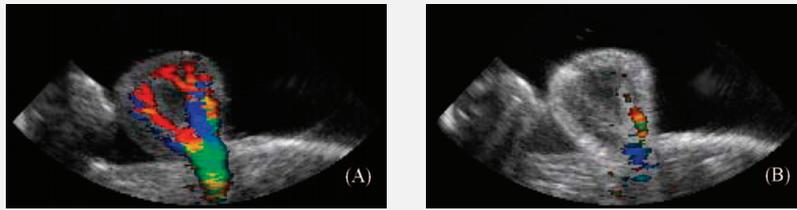


FIGURE 1.3 – Illustration du principe de l'embolothérapie (reproduit depuis la Ref. [23]). Vitesse relative de l'écoulement artérielle dans le rein d'un lapin (en couleur) superposée à une image échographique classique (en niveau de gris) avant (A) et après ADV (B). © 2005 IEEE.

Sans le mécanisme de vaporisation, l'artère rénale demeure visible depuis son entrée jusqu'aux ramifications pénétrant la surface de l'organe (Fig. 1.3.A). Après activation des nanogouttelettes, une réduction importante du flux sanguin est observée (Fig. 1.3.B).

Une autre application thérapeutique non invasive est le traitement par ultrasons focalisé (en anglais High Intensity Focalized Ultrasound ou HIFU) pour l'ablation de tissus malades. Un exemple de cette utilisation de la vaporisation acoustique est illustré sur la Fig. 1.4.

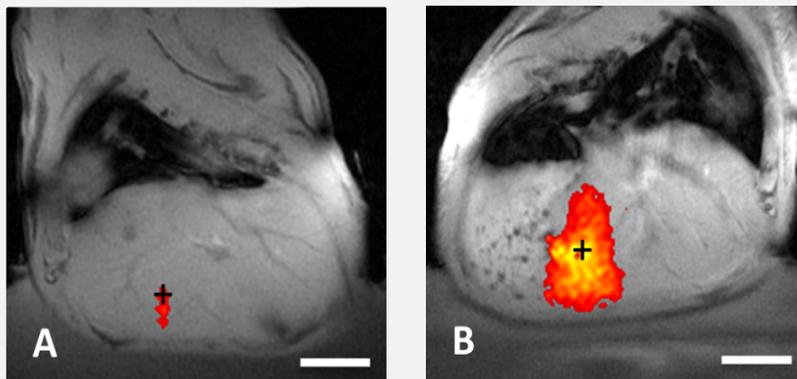


FIGURE 1.4 – Principe de focalisation d'ultrasons de haute intensité. Image par résonance du profil des échauffements supérieurs à 15°C, superposée à une image par résonance magnétique du foie d'un rat. La barre blanche indique l'échelle 1 cm et la croix noire la localisation de la zone cible. Extrait de la Ref. [24].

Les nanogouttelettes sont des sites favorables de nucléation et leur vaporisation réduit fortement le seuil de cavitation (naissance et effondrement brutale de bulles de gaz) nécessaire à la sollicitation mécanique des tissus. La présence de

nanogouttelettes corrige en outre la préfocalisation trop importante induite par les microbulles [24] tout en intensifiant localement la température. Cet échauffement localisé précipite l'apoptose des cellules ciblées [25–27]. Le traitement par HIFU permet aussi la thrombolyse de caillots obstruant les vaisseaux sanguins [28]. Imagerie et HIFU peuvent bien entendu être combinés.

La diffusion et l'accumulation de particules au niveau du tissu malade est également une approche thérapeutique appelée délivrance ciblée de médicaments. Elle repose notamment sur l'effet EPR décrit précédemment. Des essais précliniques *in vitro* ont d'ailleurs validé sous forme de preuve de concept la vaporisation pour la délivrance ciblée de cytotoxiques [29]. Néanmoins, malgré de très nombreuses études, les bénéfices réels en termes cliniques restent encore à démontrer. En effet, la délivrance ciblée par effet EPR est contrariée par certains des mécanismes de résistance évoqués précédemment (hautes pressions interstitielles, vascularisation irrégulière et mauvais drainage lymphatique). En outre, les modèles de tumeurs animales peuvent différer fortement des tumeurs humaines, notamment en ce qui concerne l'effet EPR [30]. Cependant, les résultats sur les modèles animaux (par exemple sur la souris) sont encourageants et montrent une limitation significative de la croissance d'une tumeur, après injection de microbulles chargées en principe actifs et exposition aux ultrasons (voir Fig. 1.5 extraite de la Ref. [14]).

Enfin, l'interaction combinée des cellules de la paroi endothéliale avec les ultrasons et avec les particules pourrait aussi réduire l'étanchéité des cellules par sonoporation et ainsi stimuler le largage médicamenteux [31–33]. Les nanogouttelettes peuvent alors être confectionnées comme des liposomes multifonctionnels transportant des médicaments ou même du matériel génétique. Elles pourraient également permettre le marquage non invasif de tissus en chirurgie pré-opératoire [34].

Toutes ces fonctionnalités sont examinées avec attention depuis le début des années 2000 et les nanoparticules à cœur liquide se positionnent comme un moyen prometteur tant pour la compréhension que pour le traitement du cancer [35].

1.3 LES NANOPARTICULES DE PERFLUOROCARBURES

Les protocoles de fabrication actuels permettent d'obtenir des nanogouttelettes généralement sous forme d'émulsion stabilisée [12, 13, 36]. Les composés organiques utilisés dans la conception des particules (noyau et coque) doivent être choisis pour être tolérés par l'organisme hôte, en particulier être biocompatibles avec le corps humain. Une vue schématique d'une nanogouttelette encapsulée avec fonctionnalisation de la coque est représentée sur la Fig. 1.6.

Les nanoparticules sont des objets initialement sphériques organisés comme

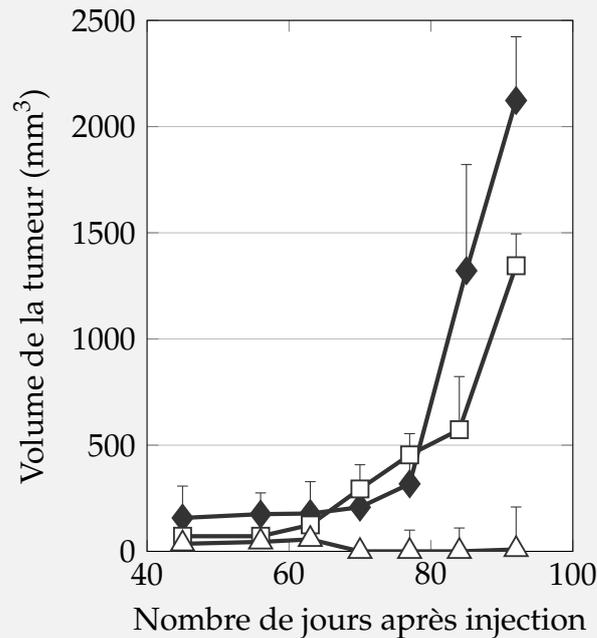


FIGURE 1.5 – Effet des ultrasons sur la croissance en fonction du temps de tumeurs de souris traitées avec de la doxorubicine véhiculée par microbulles encapsulées. Losanges noirs : souris témoins non-traitées, carrés blancs : souris traitées sans exposition aux ultrasons et triangles blancs : souris traitées avec expositions aux ultrasons. Reproduit depuis la Fig. 3 de la Ref. [14].

un assemblage de couches concentriques. Pour le noyau, les PerFluoroCarbures (PFCs) sont largement employés. Ce sont des composés synthétiques halogénés, de formule générale C_nF_m , faisant intervenir des atomes de Carbone saturés en liaison covalente simple avec des atomes de Fluor. Leurs propriétés physico-chimiques remarquables sont entre autres : une forte capacité de dissolution de gaz et de molécules thérapeutiques en leur sein, une faible réactivité chimique, une bonne biocompatibilité et un point d'ébullition relativement bas pour les espèces les plus légères [37, 38]. Les PFCs les plus courants avec les abréviations, les formules chimiques, les masses molaires M_{mol} et les températures d'ébullition T_{ebu} correspondantes sont consignés dans le Tab. 1.1.

Du fait de leur petite masse volumique et de leur température d'ébullition faible, les PFCs les plus légers interviennent notamment dans la fabrication d'agents de contrastes commerciaux (C_3F_8 pour Definity® et Optison™). Les composés les plus lourds restant liquides à la température du corps humain, ils sont généralement le vecteur adéquat pour des fonctions spécifiques (voir Ref. [39] pour diverses applications des nanogouttelettes). Une espèce chimique est particulièrement attrayante pour sa température d'ébullition en-deçà mais proche de celle du corps humain : le DodécaFluoropentane ou simplement PerfluoroPentane (PFP).

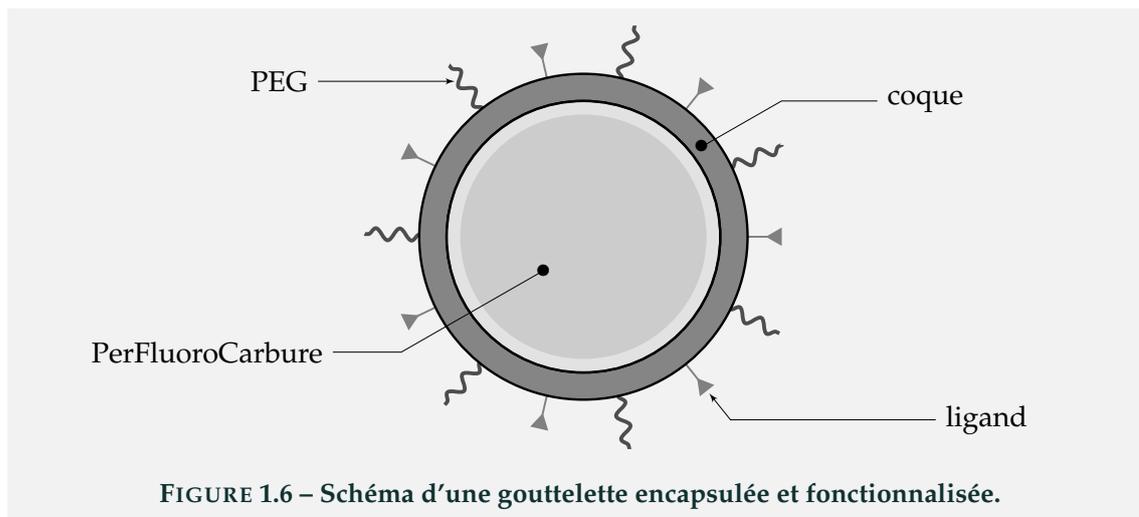


FIGURE 1.6 – Schéma d'une gouttelette encapsulée et fonctionnalisée.

TABLE 1.1 – Tableau regroupant quelques exemples de perfluorocarbures avec leur formule, leur masse molaire et leur température d'ébullition respectives (voir Ref. [39] ou <http://fluoromed.com>, <http://www.sigmaaldrich.com> et <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).

Nom	abv	formule	M_{mol} (g/mol)	T_{ebu} (°C)
Tétrafluorure de carbone	PFM	CF ₄	88	-127,8
Héxafluoroéthane	PFE	C ₂ F ₆	138,01	-78,2
Octafluoropropane		C ₃ F ₈	188,02	-36,7
Décafluorobutane	PFB	C ₄ F ₁₀	238,02	-1,7
Dodécafluoropentane	PFP	C ₅ F ₁₂	288,03	29,65
Tétradécafluorohexane	PFH	C ₆ F ₁₄	338,04	57,2
Perfluoroheptane		C ₇ F ₁₆	388,05	82
Perfluorohexyl bromide		C ₆ F ₁₃ Br	398,95	97
Perfluorooctane	PFO	C ₈ F ₁₈	438,05	103
Perfluorononane	PFN	C ₉ F ₂₀	488,06	125
Bromure de perfluorooctyle	PFOB	C ₈ F ₁₇ Br	498,96	142
Perfluorodécaline	PFD	C ₁₀ F ₁₈	462,07	144,2
Éther 15-couronne-5	PFCE	C ₁₀ F ₂₀ O ₅	580,07	146
Perfluorotributylamine	PFTBA	C ₁₂ F ₂₇ N	671,09	178 °C

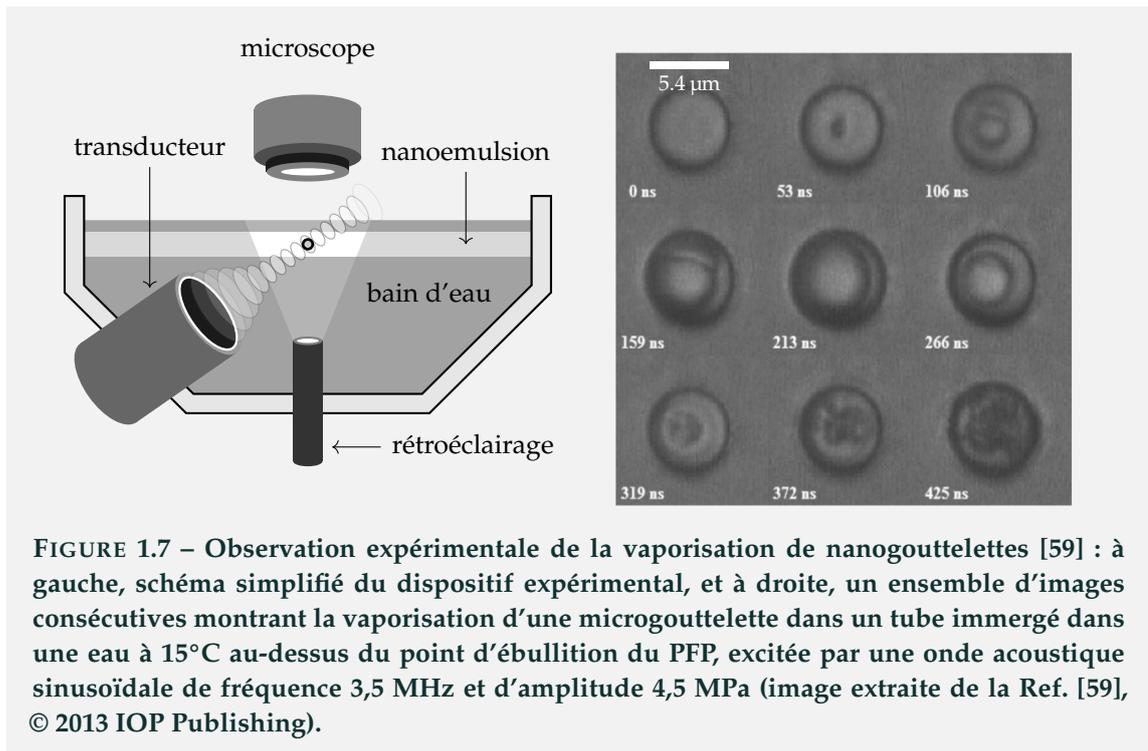
L'encapsulation des nanoparticules permet de garantir une stabilité accrue et elle prévient par exemple les phénomènes de coalescence ou de dissolution pouvant compromettre l'intégrité de l'émulsion. Les processus de synthèse favorisent généralement l'utilisation d'albumine [22, 40], de coques en polymère [12, 41], de phospholipides [42] ou de tensioactifs fluorés [43]. Les propriétés de l'encapsulation ont par ailleurs une influence notable sur la compressibilité des capsules et donc sur leur réponse acoustique [44, 45]. La migration depuis les vaisseaux vers les tissus (aussi appelé l'extravasation), peut être accentuée en fonctionnalisant la surface externe des particules avec des ligands et/ou des marqueurs spécifiques

[46, 47]. En outre, l'utilisation de PolyEthyleneGlycol (PEG) à l'avantage d'inhiber la reconnaissance et la phagocytose par les macrophages [48], augmentant la rétention dans le système vasculaire [49] et leur utilisation clinique [39]. Actuellement, la préparation des particules permet d'obtenir des capsules de rayons moyens compris entre 70 nm et 6 μm avec un rapport épaisseur/rayon allant de 0.2 à 1 [50], pour les coques en polymère d'acide poly(lactique-co-glycolique) (PLGA). De plus petites épaisseurs sont atteintes avec les tensioactifs fluorés (FTAC) dont l'affinité avec les PFCs est plus élevée [51, 52]. Ceci permet la fabrication d'émulsions hautement stabilisées [53], biocompatibles [54] et dont la taille nanométrique est très bien contrôlée [55]. Notons que l'encapsulation de gouttes liquides par des "armures" de particules solides est également possible, au moins pour des tailles beaucoup plus grandes [56, 57].

1.4 VAPORISATION ACOUSTIQUE DE GOUTTELETTES

La vaporisation acoustique est le phénomène par lequel une goutte liquide se transforme en une bulle de vapeur. Pour être stable thermodynamiquement, le noyau liquide des particules doit être soumis à une pression supérieure à celle de la pression de vapeur saturante. La présence d'une pression de Laplace supplémentaire à la surface de la goutte peut accentuer sa stabilité, même pour des températures supérieures au point d'ébullition : le liquide est alors dans un état qualifié de métastable. En induisant une diminution de la pression, par exemple avec un champ acoustique, le processus de vaporisation peut être enclenché dès lors que la pression dans le liquide devient inférieure à la pression de vapeur saturante. Quelques observations expérimentales directes de la dynamique de vaporisation sont disponibles dans la littérature [40, 42, 58, 59]. Les dispositifs utilisés permettent généralement une observation directe par caméra ultrarapide, mais la stimulation acoustique est généralement réalisée sur des solutions confinées en volume (tube ou boîte). Un exemple de dispositif expérimentale [59] est schématisé sur la Fig. 1.7.

Les nanogouttelettes se présentent sous la forme d'une solution piégée entre deux lames de verre immergées dans un bain d'eau thermostaté. Un transducteur ultrasonore focalisé insonifie l'émulsion au point focal du microscope (Fig. 1.7 de gauche), puis les images de la dynamique sont capturées par le réseau Bandaris de caméras ultrarapides (de l'ordre de la dizaine de millions d'images par seconde) permettant d'avoir à la fois une forte résolution spatiale et temporelle [60]. Des images consécutives obtenues dans la Ref. [59] sont reproduites sur la Fig. 1.7 de droite. Une bulle de vapeur a nucléée dans une goutte sphérique (avant 53 ns) et



elle enchaîne des phases de croissance et de condensation successives sous l’effet de la modulation du champ de pression dans le liquide par le champ acoustique.

Les images suggèrent la richesse du mécanisme de changement de phase. Celui-ci se heurte notamment au processus stochastique de nucléation, c’est-à-dire à la naissance du germe de vapeur [17, 61, 62], dont la visualisation est limitée par la résolution spatiale du système d’acquisition par exemple optique. De plus, la vaporisation acoustique est un phénomène transitoire en lien avec la succession de phases de surpression et de dépression de l’excitation ultrasonore. La géométrie du germe de vapeur peut aussi évoluer lors de la vaporisation (perte de la symétrie sphérique) et la position est parfois décentrée par rapport à la goutte. Enfin, la nature même du champ acoustique excitateur au niveau de la goutte est souvent complexe : focalisation dans les gouttes micrométriques [62], génération d’harmoniques par propagation non linéaire [62], éventuellement interactions avec les parois d’un tube [63, 64] ou avec d’autres gouttes, ...). Pour comprendre le processus de vaporisation acoustique de gouttelettes, l’aspect modélisation est incontournable tant pour la conception des nanoparticules que pour l’optimisation des paramètres acoustiques. Dans ce cadre, il est nécessaire de s’affranchir de certains mécanismes et de ne considérer la dynamique que d’une seule gouttelette pour discriminer séparément les différents facteurs conduisant à la réalisation de la vaporisation.

Un grand nombre d’études expérimentales sont également dédiées à déterminer

le seuil de vaporisation acoustique (pour une revue relativement exhaustive, voir le Tab. 1 de la Ref. [65]). Une vaste gamme de paramètres acoustiques (fréquence, ou temps d'exposition [66]), rhéologiques (élasticité de la coque, élasticité des tissus) ou encore géométriques (taille de la goutte) a été explorée. Cependant, toutes ces études ne sont pas conduites sur des gouttelettes isolées, les conditions sont très variables d'une référence à l'autre (par exemple la taille des particules va de 180 nm à 27 microns et la fréquence de 740 kHz à 15 MHz) et aucun consensus ne se dégage véritablement quant à l'évolution rigoureuse du seuil de vaporisation. Or, la compréhension du seuil de vaporisation et sa dépendance aux paramètres est une nécessité en vue des potentielles applications cliniques.

1.5 ÉTAT DE L'ART DE LA MODÉLISATION

La modélisation de la dynamique de vaporisation est intimement liée à la dynamique d'une bulle de gaz sphérique. Le premier mode d'oscillation radiale d'une particule sphérique est décrit par *l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée*. Le comportement dynamique d'une cavité sphérique est un problème mathématique initialement traité de manière purement analytique par Besant [67] équilibrant effets d'inertie et de pression, avant d'être appliqué par Lord Rayleigh à l'effondrement d'une bulle de cavitation (milieu vide) [68]. Cette modélisation élémentaire est par la suite généralisée pour introduire différents mécanismes : la tension de surface par Plesset [69], la viscosité [70], la compressibilité du solvant [71] ou la diffusion thermique au sein du gaz [72].

Le cas d'une bulle de vapeur dans son liquide est abordé par Plesset et Zwick, considérant l'influence de la vaporisation sur les processus thermiques *via* la chaleur latente, mais sans tenir compte du flux de masse à l'interface liquide/vapeur [73]. L'étude théorique des oscillations et des propriétés acoustiques d'une bulle de vapeur est aussi un problème récurrent de la cavitation dans les liquides cryogéniques : des modèles sont développés intégrant cette fois la diffusion thermique dans la phase liquide [74, 75]. En revanche le flux de masse n'est considéré que pour les effets thermiques. L'expression exacte de la vitesse de l'interface de la bulle intégrant le flux de masse est pris en compte dans la Ref. [76], étudiant la propagation d'onde dans un fluide en ébullition. Une correction supplémentaire est apportée par Prosperetti [72] concernant la conservation de la quantité de mouvement à l'interface. Une implémentation numérique de la dynamique d'une bulle de vapeur d'eau sphérique est réalisée plus tard par Hao et Prosperetti [77] intégrant l'ensemble des effets y compris la thermique dans la phase vapeur. Leurs simulations sont comparées à un modèle isotherme ou quasi-isotherme (dans la

bulle), précisant la validité de celui-ci.

Depuis les années 90, l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée est aussi régulièrement appliquée à la modélisation de la dynamique d'agents de contraste. Plusieurs degrés de sophistication pour l'encapsulation sont ainsi proposés (voir les revues très complètes des Refs. [78, 79]). Les modèles analytiques sont généralement au service de la caractérisation acoustique des différents agents de contraste commercialisés, en régime d'oscillations linéaires [80–86]. Pour une bibliographie plus détaillée, le lecteur est renvoyé aux chapitres 3 et 4.

Ainsi la combinaison de ces deux systèmes (dynamique de vaporisation d'une bulle de vapeur et encapsulation des agents de contraste) forme le point de départ de la modélisation de la dynamique de vaporisation d'une bulle de vapeur confinée dans une gouttelette (encapsulée ou non).

Concernant l'influence du confinement dans un tube lors de la vaporisation acoustique, à notre connaissance, les premières modélisations de la croissance rectifiée par acoustique de microbulles ont été proposées par Ye et Bull dans le cadre de l'embolothérapie, en considérant le canal sanguin comme un tube rigide [63], puis flexible [64]. An travers de simulations numériques, ils observent l'évolution des déformations de la paroi du tube et l'écoulement du flux sanguin dans celui-ci, et montrent comment l'embolothérapie parvient à provoquer l'occlusion des vaisseaux, voire permettre leur rupture [87]. Plus les dimensions initiales sont petites, plus la déformation de la paroi et l'étalement de la bulle sont significatifs. Toutefois, le processus de changement de phase n'est pas pris en compte dans ces modèles. Une approche analytique par l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée est également proposée par Qamar *et al.* [88], en tenant compte de l'influence de la paroi sur le mouvement radial de la particule et ce en supposant le taux d'évaporation constant. Les simulations numériques de ce modèle parviennent à reproduire, avec un bon accord qualitatif, les mesures expérimentales de vaporisation de gouttelettes DodecaFluoroPentane (DDFP) réalisées par Wong *et al.* [58]. La description du flux de chaleur et la dépendance de l'évaporation avec le champ de température ont été implémentées par Shpak *et al.* [89], en prenant aussi en compte l'influence de gaz dissous [59], sur la base de la dynamique d'une bulle de vapeur en espace infini initialement décrite analytiquement par Hao et Prosperetti [77]. Cette modélisation plus précise concorde avec leurs mesures par caméra rapide de vaporisation acoustique de gouttelette. Doinikov *et al.* [90] ont quant à eux retenu la taille finie de la gouttelette dans leur modèle, en accord avec la dynamique de vaporisation mesurée pour deux perfluorocarbures : le DDFP [59] ou l'OctaFluoroPropane (OFP) [90]. L'encapsulation, est elle aussi fondamentale, est considérée par Guédra *et al.* [91], avec une loi de comportement linéaire pour l'élasticité de la coque.

La littérature est ainsi riche de nombreux modèles, tant sur la dynamique d'une bulle avec changement de phase, que sur la rhéologie des agents de contraste. Certains modèles sont éprouvés (changement de phase), mais d'autres doivent encore être améliorés (encapsulation) pour répondre pleinement à la complexité du mécanisme de vaporisation d'une gouttelette. C'est dans cette perspective de modélisation avancée de la vaporisation acoustique d'une gouttelette encapsulée que s'inscrit le présent travail.

1.6 OBJECTIF DE LA THÈSE

L'analyse bibliographique précédente montre notamment que deux points restent à explorer du point de vue de la modélisation, pour appréhender plus en profondeur l'ADV : l'influence de l'encapsulation d'une part, et d'autre part la sensibilité du seuil de vaporisation aux différents paramètres du problème. Pour la problématique liée à l'encapsulation, un seul modèle est disponible actuellement [91], mais est restreint à une hypothèse d'élasticité linéaire *a priori* peu adéquate dans le cas de la vaporisation où le système subit une grande déformation (un facteur 5 en rayon, dans le cas du PFP). Par ailleurs, les processus de synthèse les plus prometteurs favorisent plutôt l'emploi de tensioactifs, mieux modélisés par une tension de surface, à nouveau non linéaire. Enfin, aucune étude systématique par modélisation du seuil de vaporisation balayant une large gamme de paramètres n'existe à notre connaissance. Une telle étude constitue le second objectif de cette thèse, et intégrera également l'influence de l'encapsulation modélisée auparavant.

1.7 ORGANISATION DE LA THÈSE

À ce premier chapitre introductif succèdent quatre chapitres pour le corps du texte et un chapitre de conclusion. Les trois premiers chapitres sont majoritairement dédiés aux aspects modélisation (gouttelette seule Chap. 2, avec encapsulation Chap. 3 et 4) et le suivant est une synthèse de l'ensemble de résultats numériques portant sur la notion de seuil de vaporisation (Chap. 5).

CHAPITRE 2 : Ce chapitre s'attache à la modélisation de la dynamique d'une bulle de vapeur dans une gouttelette de sa phase liquide, le tout étant immergé dans l'eau. Les différentes hypothèses du modèle sont posées et une formulation théorique est proposée, couplant la dynamique radiale de la bulle avec la description du champ de température dans les différentes couches. Le schéma numérique est ensuite décrit puis validé. La dynamique de la bulle au cours du processus de

vaporisation est alors simulée, mettant en avant différents régimes de comportement selon l'excitation acoustique. Certains de ces régimes sont comparés avec la littérature expérimentale.

CHAPITRE 3 : Le troisième chapitre reprend la modélisation du Chap. 2 et ajoute une coque viscoélastique autour de la goutte pour incorporer la rhéologie de l'encapsulation dans le modèle. Pour tenir compte de la grande déformation subit par la coque, l'élasticité de la coque est modélisée par une loi de comportement non linéaire. L'influence des paramètres mécaniques de la coque sur la dynamique de vaporisation est ensuite étudiée.

CHAPITRE 4 : Le quatrième chapitre est également consacré à la modélisation de l'encapsulation mais pour la situation particulière où la surface de la gouttelette est recouverte de tensioactifs. Différents modèles théoriques de tension de surface sont regroupés dans une formulation unique et l'influence de la présence de cette membrane élastique sur la dynamique de la bulle est analysée.

CHAPITRE 5 : Ce dernier chapitre fait une synthèse des différents régimes de la bulle sous la forme d'un diagramme de phase et examine plus précisément la notion de seuil de croissance de la bulle et de seuil pour la vaporisation directe et complète de la gouttelette liquide. Il explore ensuite l'influence de l'ensemble des paramètres introduits précédemment (géométriques et rhéologiques) sur le seuil de vaporisation. Ce dernier est alors approché par une expression empirique tenant compte de certains paramètres de la modélisation et il est finalement comparé à plusieurs données expérimentales disponibles dans la littérature.

DYNAMIQUE D'UNE BULLE DE VAPEUR DANS UNE GOUTTELETTE

Le problème du changement de phase d'un liquide (ébullition ou vaporisation) est intrinsèquement lié à celui de la croissance d'une bulle de vapeur. Cette croissance pouvant être soit spontanée soit forcée, elle résulte de la compétition entre plusieurs phénomènes physiques, dans lesquels sont impliquées la pression et la température. La dynamique d'une bulle de vapeur est fondamentale pour comprendre le mécanisme de vaporisation acoustique d'une gouttelette.

Ce premier chapitre présente le modèle théorique associé à cette dynamique, notamment introduit dans les Ref. [90, 91] dans le contexte de la vaporisation acoustique. En bref, le déplacement radial de la bulle couple l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée (résolue numériquement par un schéma itératif) avec l'équation de la chaleur (discrétisée spatialement). Les hypothèses majeures de cette modélisation sont les suivantes : (a) conservation de la symétrie sphérique, (b) incompressibilité des phases denses, (c) pression homogène et en condition de saturation dans la bulle de vapeur et (d) acoustique en régime de grande longueur d'onde. La symétrie sphérique suppose *a priori* la goutte en champ libre loin de toute paroi. En présence de parois, l'interaction entre le champ acoustique et la goutte peut être infiniment plus complexe, avec par exemple des phénomènes de déplacement de la goutte par onde de surface [92]. Plusieurs régimes de comportement bien distincts pour la vaporisation de la bulle dans sa gouttelette sont obtenus, selon les valeurs de la fréquence et l'amplitude de l'excitation acoustique choisies.

2.1 MODÈLE THÉORIQUE

Une bulle de vapeur s'apparente de façon élémentaire à une cavité sphérique incluse dans un milieu de volume infini. Lorsque cette cavité conserve sa sphéricité à chaque instant, alors son rayon $R(t)$ satisfait à l'équation suivante [68]

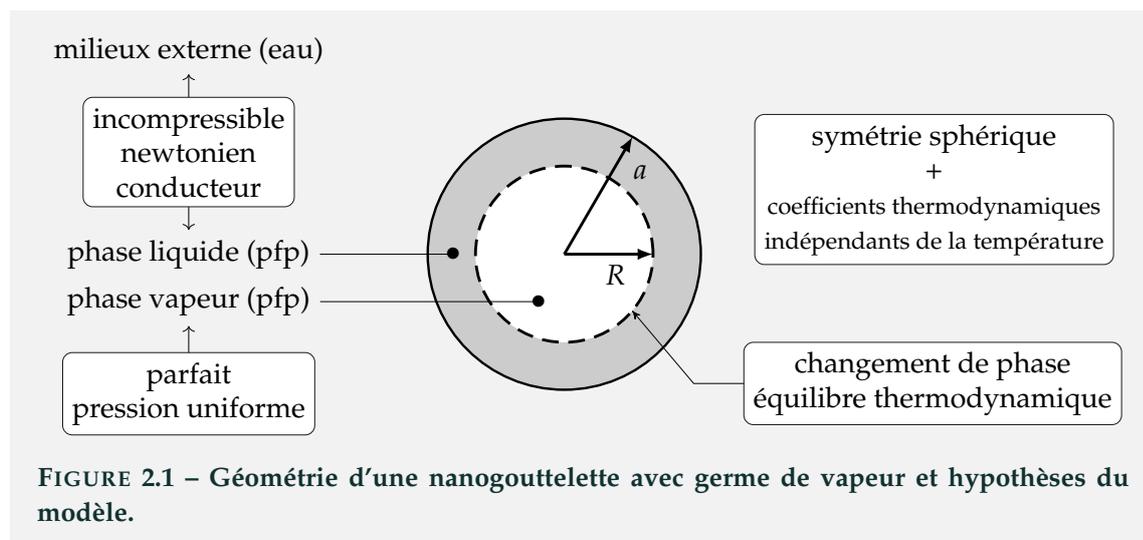
$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = H(t), \quad (2.1)$$

où H est une fonction dont la forme dépend du contenu de la cavité et de son environnement. On parle donc ici de l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée.

Cette première section s'attache, entre autre, à obtenir une équation similaire pour décrire les mouvements d'une bulle de vapeur dans une goutte de taille finie lors du processus de vaporisation par acoustique.

2.1.1 GÉOMÉTRIE ET HYPOTHÈSES

Le système étudié est un système à trois phases : une bulle de vapeur de rayon dynamique $R(t)$ existant dès l'instant initial sous forme d'un germe de vapeur de rayon $R_0 = R(0)$ est localisée au centre d'une gouttelette liquide de rayon dynamique $a(t)$, le tout immergé dans un fluide externe. Ce système diphasique liquide/vapeur constitue un mélange métastable supposé en équilibre thermodynamique. Les indices V, L et E désignent respectivement des quantités relatives à la phase Vapeur, au Liquide interne et au milieu Externe. Chaque milieu est caractérisé par des propriétés physiques, chimiques et rhéologiques dont la distribution spatiale est supposée homogène. Une représentation de la géométrie du système et le hypothèses majeures sont disponibles sur la Fig. 2.1.



Le système est donc à symétrie sphérique à l'instant initial et il est supposé la conserver à chaque instant. Cette hypothèse simplificatrice n'est pas parfaitement vérifiée expérimentalement, le germe de vapeur apparaissant fréquemment décentré dans les observations, au moins pour des gouttes de taille micrométriques [40, 59, 61, 62]. Toutefois, il sera montré au chapitre suivant que l'essentiel du processus de vaporisation est contrôlé par la taille du germe et par la quantité de liquide à vaporiser. Ce processus apparaît en effet comme une compétition entre d'un côté le temps nécessaire au germe pour se contracter et de l'autre la durée de la détente acoustique. Les conclusions déduites de ces observations restent *a priori*

valables même si le germe n'est pas forcément centré.

La phase vapeur est supposée satisfaire la loi des gaz parfaits [77, 93, 94], et les effets dissipatifs visqueux ou thermiques y sont négligés en comparaison de ceux dans les phases denses en raison des rapports de densités gaz/liquide. Par exemple, dans le cas du PerFluoroPentane (PFP, C_5F_{12}), la densité de la phase vapeur est de $12,3 \text{ kg.m}^{-3}$, plus de cent fois inférieure à celle de la phase liquide (1630 kg.m^{-3}). Enfin, la pression p_v et la température T_v sont supposées homogènes à l'intérieur de la bulle, les dimensions du germe étant très inférieures à la longueur de diffusion thermique $\sqrt{\mathcal{D}_v/\omega}$ où \mathcal{D}_v est le coefficient de diffusion thermique et $\omega = 2\pi f$ la pulsation d'excitation (f la fréquence en Hz). Pour le PFP avec $\mathcal{D}_v = 4,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $\sqrt{\mathcal{D}_v/\omega}$ est de l'ordre de la dizaine de centimètres pour des fréquences comprises entre 1 et 10 MHz. En conséquence, la température à l'intérieur de la bulle T_v est égale à la température à la surface de la bulle T_Σ . L'hypothèse d'homobaricité, quant à elle discutée dans les Refs. [93, 95, 96], est valable tant que le nombre de Mach ou l'accélération de l'interface restent modérés, hypothèses raisonnables dans notre cas sauf peut-être lors de dynamiques extrêmes au moment d'un éventuel collapse, phénomène qui sort du cadre de cette thèse.

La pression de Laplace à l'interface goutte/eau induit une compression de la goutte (et de la bulle) et peut ainsi initier et entretenir le phénomène de diffusion du PFP (gazeux) vers l'extérieur de la gouttelette. Néanmoins, la diffusion du PFP dans le liquide externe est ici négligée au regard de la très faible solubilité du PFP dans l'eau [17] devant les gaz de l'atmosphère par exemple.

La couche de liquide interne est considérée comme un fluide newtonien (visqueux et conducteur de la chaleur) et incompressible en raison de la taille de la gouttelette (dans la gamme 100 nm à 10 μm suivant la taille initiale de la particule et de son état avant ou après vaporisation) comparée à la longueur d'onde acoustique (entre 0,15 et 1,5 mm pour la gamme de fréquence ci-dessus). Le fluide externe, en pratique de l'eau, satisfait les mêmes hypothèses.

À l'interface de ces deux phases (liquide/vapeur) un changement de phase (vaporisation et condensation) se produit. On suppose par hypothèse que ce dernier reste néanmoins à l'équilibre thermodynamique [77]. Des théories plus complètes comme celle de Hertz-Knudsen-Langmuir [97, 98] pourraient généraliser le présent modèle mais nécessitent l'introduction de paramètres additionnels comme le coefficient d'accomodation très mal connu et fortement sensible aux éventuelles impuretés présentes à l'interface [99].

La dernière hypothèse concerne l'indépendance supposée des coefficients thermodynamiques (viscosités, conductivités thermiques, chaleurs spécifiques, etc) avec la température. Ceci est justifié par les faibles valeurs des températures d'ébullition (29°C pour le PFP) proches de la température externe (37°C pour le corps

humain). À nouveau, cette hypothèse peut être mise en défaut lors de violents collapsés. La variation temporelle des coefficients thermodynamiques pourrait être aisément prise en compte dans les simulations numériques, sous réserve de connaître explicitement leur dépendance avec la température.

2.1.2 ÉQUATION DE RAYLEIGH-PLESSET GÉNÉRALISÉE

Cette section explicite les lois de conservation sous forme locale nécessaires à l'étude des fluides en mouvement dans un système à symétrie sphérique, r désignant la distance à l'origine. Pour un développement complet des équations, le lecteur peut consulter les ouvrages [100, 101]. Certains éléments sont également présentés en annexe. De manière générale, tout problème de mécanique fait intervenir : trois lois de conservation (masse, quantité de mouvement et énergie), des équations d'état, des lois de comportement et des conditions aux limites. Ici, les variables élémentaires du problème sont les suivantes : le champ de vitesse $\underline{u} = u(r, t) \cdot \underline{r}$ (purement radial), la masse volumique ρ (indépendante du temps, sauf pour la vapeur), le tenseur des contraintes \underline{t} et la température T . Pour un fluide incompressible quelconque et une symétrie sphérique, les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrivent respectivement

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) = 0, \quad (2.2a)$$

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 t_{rr}) - \frac{t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi}}{r}, \quad (2.2b)$$

$$\rho C^V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \tau_{rr} \frac{\partial u}{\partial r} + (\tau_{\theta\theta} + \tau_{\phi\phi}) \frac{u}{r} + \frac{\mathcal{K}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (2.2c)$$

avec t_{rr} , $t_{\theta\theta}$ et $t_{\phi\phi}$ respectivement les composantes diagonales du tenseur des contraintes et de façon similaire τ_{rr} , $\tau_{\theta\theta}$ et $\tau_{\phi\phi}$ celles de la partie déviatorique (de trace nulle) $\underline{\tau}$ de ce tenseur. Les deux tenseurs \underline{t} et $\underline{\tau}$ sont liés par la relation $\underline{t} = -p\underline{\delta} + \underline{\tau}$ où $\underline{\delta}$ est le tenseur identité et $p = -\frac{1}{3}(t_{rr} + t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi})$ est la pression dans le fluide (multiplicateur de Lagrange résultant de la condition d'incompressibilité). Pour l'équation (2.2c) portant sur la conservation de l'énergie, une loi de Fourier pour le flux de chaleur

$$q = -\mathcal{K} (\partial T / \partial r) \quad (2.3)$$

a été considérée. Enfin, les grandeurs \mathcal{K} , η et C^V sont respectivement la conductivité thermique (W/m/K), la viscosité de cisaillement (Pa.s) et la chaleur spécifique massique à volume constant (J/kg/K).

La forme locale de la conservation de la masse donnée par l'Eq. (2.2a) sous l'hypothèse d'incompressibilité impose au produit $r^2 u(r, t)$ de ne dépendre que du temps. Cette condition est vérifiée notamment en $r = R$ à l'interface liquide/vapeur, conduisant en tout point du domaine ($r \geq R$) à l'expression du champ de vitesse [102–104]

$$u(r \geq R, t) = \left(\frac{R(t)}{r} \right)^2 u(R(t)). \quad (2.4)$$

Des échanges de masse entre la cavité et son environnement proche sont possibles et par conséquent $u(R(t)) = U(t) \neq dR/dt$. L'expression du champ de vitesse étant connue en tout point du domaine $r \geq R$, l'équation de conservation de la quantité de mouvement devient

$$\rho \left(\frac{R^2 \dot{U}}{r^2} + \frac{2R\dot{R}U}{r^2} - \frac{2R^4 U^2}{r^5} \right) = \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} + \frac{2t_{rr} - t_{\theta\theta} - t_{\phi\phi}}{r}. \quad (2.5)$$

La notation \dot{X} désigne ici la dérivée de la grandeur X par rapport au temps t ($\dot{X} = dX/dt$). La décomposition du tenseur des contraintes en une partie sphérique et une partie déviatorique [100] permet de reformuler le membre de gauche de cette dernière équation sous la forme

$$\frac{2t_{rr} - t_{\theta\theta} - t_{\phi\phi}}{r} = \frac{3t_{rr} - t_{rr} - t_{\theta\theta} - t_{\phi\phi}}{r} = \frac{3(t_{rr} + p)}{r} = \frac{3\tau_{rr}}{r}. \quad (2.6)$$

L'intégration sur l'intervalle $r \geq R$ de la relation (2.5) fournit par suite l'équation différentielle régissant la dynamique radiale de la cavité

$$\bar{\rho} \left(R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right) = H, \quad (2.7)$$

où $H(t)$ est la fonction du temps suivante

$$H(t) = \int_R^\infty \left(\frac{3\tau_{rr}}{r} + \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} \right) dr. \quad (2.8)$$

Cette fonction $H(t)$ intègre l'influence de l'ensemble des phases extérieures à la bulle de vapeur sur le mouvement de celle-ci, sous la forme d'un champ de contraintes intégré sur le domaine externe. Ce champ de contraintes externe sera explicité à la section suivante, et au chapitre suivant dans le cas d'une encapsulation par une coque élastique. Le coefficient devant la parenthèse du membre de gauche de l'équation (2.7) est la masse volumique apparente du domaine externe à la bulle

de vapeur

$$\bar{\rho}(t) = R \int_R^\infty \frac{\rho}{r^2} dr. \quad (2.9)$$

Enfin, le coefficient Λ provenant de l'intégration des deux derniers quotients du membre de gauche de l'équation (2.5) est un coefficient de couplage lié à l'inertie et il s'exprime comme

$$\Lambda(t) = \frac{4}{3} \left[\frac{\dot{R}}{U} - R^3 \left(\int_R^\infty \rho \frac{dr}{r^5} \right) / \left(\int_R^\infty \rho \frac{dr}{r^2} \right) \right]. \quad (2.10)$$

Les équations (2.4) et (2.7) décrivent le déplacement radial de l'interface $r = R$ et elles sont restreintes au cas où le domaine $r > R$ est incompressible. Elles généralisent l'équation de Rayleigh-Plesset décrivant la dynamique d'une bulle de gaz dans un fluide incompressible [68, 69] :

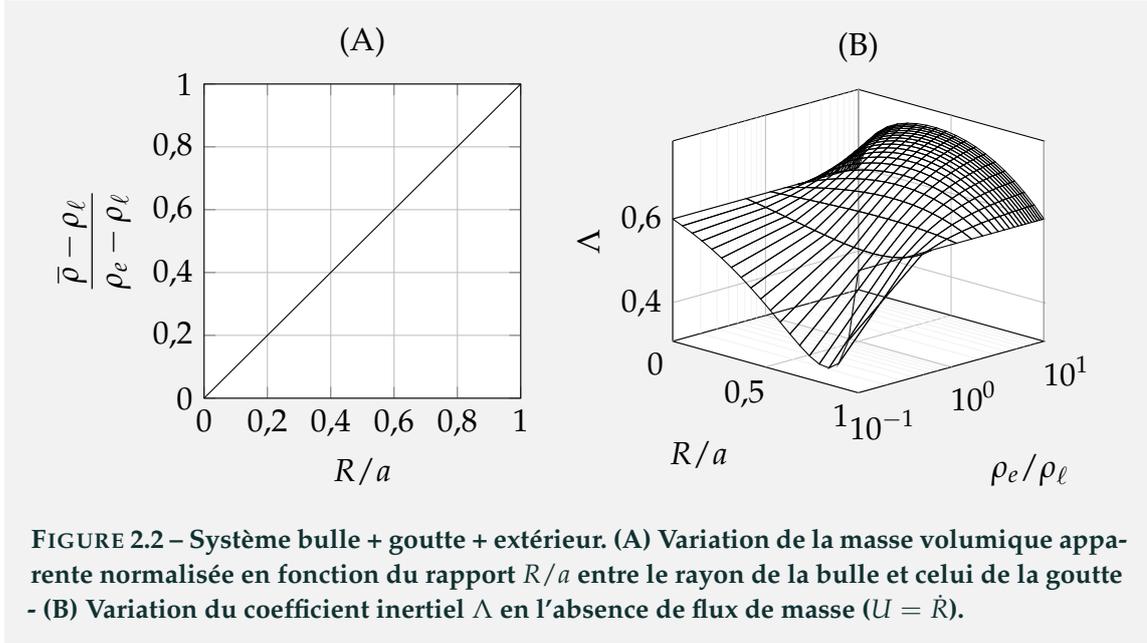
$$\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = H(R, t). \quad (2.11)$$

L'équation de Rayleigh-Plesset généralisée (2.7) redonne l'équation de Rayleigh-Plesset classique en l'absence de flux de masse à l'interface ($\dot{R} = U$) et en présence d'un seul liquide ($\rho = \bar{\rho}$ et donc $\Lambda = 1$). Dans le cas où l'hypothèse d'incompressibilité n'est plus valide, un développement limité permet de corriger la précision de la solution en invoquant des dérivées d'ordre supérieur [71, 105]. Pour la géométrie considérée, la masse volumique $\rho(r)$ est une fonction constante par morceaux et dans ce cas, la masse volumique apparente devient

$$\bar{\rho} = \rho_\ell + (\rho_e - \rho_\ell)(R/a). \quad (2.12)$$

La masse volumique apparente $\bar{\rho}$ est un indicateur de la masse, perçue par la bulle. Dans les premiers instants ($R \sim R_0$), la bulle doit essentiellement déplacer sa phase liquide, mais pour cela, elle doit également mettre en mouvement le milieu externe. En revanche, à mesure que le processus de vaporisation s'effectue ($R \rightarrow a$), la phase liquide s'amincit avec la croissance de la bulle de sorte que cette dernière semble déplacer essentiellement le milieu externe, comme illustré sur la Fig. 2.2.

Le coefficient Λ est un élément de comparaison intéressant avec l'équation de Rayleigh-Plesset [68], et donc la situation d'une bulle de vapeur en espace infini sans changement de phase. L'équation de la dynamique radiale d'une bulle dans un fluide de masse volumique ρ est classiquement obtenue [68, 69, 106] en équilibrant l'énergie cinétique acquise par le fluide environnant $2\pi\rho R^3 U^2$ avec l'énergie interne de la bulle.



Dans le cas d'une nanogouttelette et de sa bulle de vapeur, le coefficient Λ vaut

$$\Lambda = \frac{1}{3} \left[\frac{4\dot{R}}{U} - \frac{\rho_\ell + (\rho_e - \rho_\ell)(R/a)^4}{\rho_\ell + (\rho_e - \rho_\ell)(R/a)} \right]. \quad (2.13)$$

Du point de vue de la bulle de vapeur, Λ donne une information sur l'importance des forces d'inertie (proportionnelles à U^2) dans l'évolution de l'accélération de l'interface liquide/vapeur. L'équation de Rayleigh-Plesset généralisée (2.7) peut en effet s'écrire

$$\dot{U} = -\frac{3}{2} \frac{\Lambda}{R} U^2 + \frac{H}{\rho R} = f_{inertie} + f_{contrainte}, \quad (2.14)$$

où $f_{inertie}$ et $f_{contrainte}$ désignent respectivement les contributions de l'inertie et des contraintes radiales à l'accélération \dot{U} de l'interface liquide/vapeur. Le coefficient Λ est ainsi lié à l'inertie du milieu déplacé par la bulle lors de sa dynamique. Les variations de cette grandeur sont représentées Fig. 2.2 (B) pour différentes valeurs du rapport ρ_e/ρ_ℓ en fonction du rapport R/a dans le cas sans changement de phase $\dot{R} = U$. Dans le cas particulier où $\rho_e/\rho_\ell = 1$, le milieu externe est identique à la goutte et Λ tend vers 1 : la force d'inertie ($-\frac{3}{2}\Lambda U^2$) dans l'équation de Rayleigh-Plesset [68, 69, 75] est analogue au cas d'une bulle en espace infini ($-\frac{3}{2}\dot{R}^2$). Lorsque le rapport de densités est plus élevé, le mouvement radial de la goutte engendre davantage d'énergie cinétique, et inversement lorsque ce rapport diminue. Plus l'énergie cinétique est élevée plus les déplacements de la goutte (et donc de la bulle) doivent être rapides. Cependant, les variations de l'accélération de l'interface

liquide/vapeur ne peuvent se réduire à la seule influence de l'inertie : la prise en compte de la contribution des contraintes H dans le domaine $r > R$ est évidemment nécessaire.

2.1.3 CHAMP DE CONTRAINTES ET CONDITIONS AUX INTERFACES

Une loi de comportement définit une relation implicite ou explicite entre le champ de contraintes \underline{t} et la mesure de la déformation. Elle rend compte de la réponse mécanique (visqueuse, élastique, plastique ...) du milieu à un champ de déplacement et *vice-versa*. Cette loi de comportement est utilisée pour décrire le comportement des phases denses (domaine extérieur à la bulle). La contrainte radiale t_{rr} est une fonction continue par morceau et sa dérivée n'est donc pas nécessairement définie sur l'ensemble du domaine $r > 0$ et plus spécifiquement aux interfaces vapeur/liquide et liquide/extérieur. Néanmoins, la continuité du flux radial de quantité de mouvement aux interfaces $r = R$ et $r = a$ impose [77, 90]

$$t_{rr}(R^+) - t_{rr}(R^-) = \frac{2\sigma_v^\ell}{R} + J(U - U_v) \quad \text{et} \quad t_{rr}(a^+) - t_{rr}(a^-) = \frac{2\sigma_\ell^e}{a} \quad (2.15)$$

avec σ_A^B la tension de surface au niveau de l'interface entre les milieux A/B et U_v le champ de vitesse au niveau de l'interface dans la phase vapeur. Le flux de masse J ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à travers la surface de la sphère de rayon R est obtenu par conservation de la masse [75, 77]

$$J = \rho_\ell(U - \dot{R}) = \rho_v(U_v - \dot{R}). \quad (2.16)$$

La conservation de la masse au travers de la surface de la bulle conduit en particulier à l'expression de la vitesse

$$U = (1 - \varepsilon)\dot{R} + U_v, \quad (2.17)$$

avec $\varepsilon(t) = \rho_v/\rho_\ell$. La vitesse au niveau de l'interface dans le liquide interne est intrinsèquement liée à la vitesse de la vapeur ainsi qu'aux variations de la masse volumique de la bulle. La contribution du flux de masse dans la continuité du flux de quantité de mouvement s'exprime également sous la forme

$$J(U_v - U) = J^2 \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_\ell} \right) = J^2 \Delta v, \quad (2.18)$$

où Δv est la différence de volume spécifique entre la vapeur et le liquide. Concernant la loi de comportement, le liquide interne et le fluide externe sont supposés

posséder tous deux le comportement rhéologique d'un fluide newtonien (fluide visqueux). En conséquence, le déviateur du tenseur des contraintes est ici purement visqueux. En revanche, la vapeur est par hypothèse un fluide parfait (fluide non visqueux et non conducteur de la chaleur) de sorte que $\eta_v = \eta(0 < r < R) = 0$. En utilisant la forme (2.4) du champ de vitesse, cette composante purement visqueuse vérifie pour $r > 0$

$$\tau_{rr}(r, t) = 2\eta \frac{\partial u}{\partial r} = 2\eta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{R^2 U}{r^2} \right) = -\frac{4\eta R^2 U}{r^3}, \quad (2.19)$$

où la viscosité de cisaillement $\eta(r)$ est de nouveau une fonction constante par morceaux. La substitution de cette forme du déviateur (2.19) et l'utilisation des conditions de continuité (2.15) conduisent à l'expression

$$\begin{aligned} H(t) &= \int_R^\infty \left(\frac{\partial t_{rr}}{\partial r} + \frac{3\tau_{rr}}{r} \right) dr, \\ &= -t_{rr}(R^+) + t_{rr}(a^-) - t_{rr}(a^+) + \lim_{r \rightarrow \infty} \left[\int_R^r \frac{3\tau_{rr}(s)}{s} ds + t_{rr}(r) \right], \\ &= p_v - \frac{2\bar{\sigma}}{R} - \frac{4\bar{\eta}U}{R} - p_\infty + J^2 \Delta v, \end{aligned} \quad (2.20)$$

où les conditions aux limites utilisées sont telles que : $p_v = -t_{rr}(r < R, t)$ avec p_v la pression dans la phase vapeur, et $p_\infty = -t_{rr}(r \rightarrow \infty, t)$ le champ de pression loin de la cavité (pression de forçage). La résultante $2\bar{\sigma}/R$ des pressions de Laplace des différentes interfaces est décrite par la tension de surface apparente

$$\bar{\sigma} = \sigma_v^\ell + \sigma_\ell^e(R/a). \quad (2.21)$$

De façon analogue à la masse volumique, la viscosité apparente est aussi définie

$$\bar{\eta} = R^3 \int_R^\infty \frac{3\eta(r)}{r^4} dr, \quad (2.22)$$

soit pour la géométrie considérée :

$$\bar{\eta} = \eta_e + (\eta_e - \eta_\ell)(R/a)^3. \quad (2.23)$$

Les variations de cette viscosité apparente sont représentées sur la Fig. 2.3.

Le comportement visqueux apparent du milieu externe à la goutte suit un chemin analogue à la densité apparente : lors de sa croissance la bulle subit d'abord la viscosité du liquide interne, puis à mesure qu'elle augmente son volume et diminue la quantité de liquide, les propriétés visqueuses du liquide externe apparaissent. Finalement, l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée décrivant la dynamique d'une bulle de vapeur confinée dans une goutte et tenant compte de ce champ de

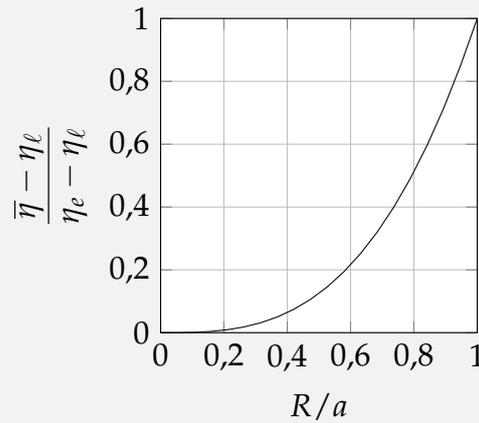


FIGURE 2.3 – Variation de la viscosité apparente normalisée en fonction du rapport R/a entre le rayon de la bulle et celui de la goutte, pour le système bulle+goutte+extérieur

contraintes est alors

$$\bar{\rho} \left(R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right) = p_v - \frac{2\bar{\sigma}}{R} - \frac{4\bar{\eta}U}{R} - p_\infty + J^2 \Delta v. \tag{2.24}$$

Cette équation (2.24) couple donc plusieurs contributions se rapportant chacune à des phénomènes physiques bien distincts (de gauche à droite) : les effets d’inertie, la pression interne dans la bulle de vapeur, les effets de tension de surface, ceux liés à la viscosité, le forçage à l’infini et enfin le flux de masse J à l’interface liquide/vapeur. Les trois variables clefs de cette équation sont le rayon dynamique $R(t)$, la vitesse de l’interface dans le liquide $U(t)$ et le flux de masse $J(t)$. Elles sont liées entre elles par la conservation de la masse à l’interface (2.16). Pour compléter la modélisation du processus de vaporisation, la prise en compte du champ de température à l’intérieur comme à l’extérieur de la phase vapeur est incontournable. Le champ de température doit permettre d’explicitier le flux de masse J et la pression dans le gaz p_v . Le problème dynamique de l’équation de Rayleigh-Plesset avec changement de phase est donc nécessairement couplé à un problème thermique explicité dans la section suivante.

Il est à noter que l’équation (2.24) est identique à celle de Doinikov *et al.* [90] dont la solution décrit la dynamique d’une bulle dans une goutte, elle même confinée dans l’eau. Mais d’autres cas limites sont également retrouvés : lorsque $a \rightarrow \infty$ et $U = \dot{R} + J/\rho_\ell$ cette équation est identique à l’équation (5-6) de Yasui [107] associée à la dynamique d’une bulle de vapeur en espace infini ; lorsque le flux de masse ($J = 0$) et la viscosité ($\bar{\eta} = 0$) sont négligés, elle est identique à l’équation (22) de Finch *et al.* [75] ou l’équation (7-8) de Plesset [69] toujours dans le cas d’une bulle, mais pour le cas d’un fluide non visqueux.

2.1.4 CHAMP DE TEMPÉRATURE ET CONDITIONS DE CONTINUITÉ

Le champ de température en symétrie sphérique est solution de l'équation de conservation de l'énergie (2.2c) dont la forme générale pour un fluide incompressible en coordonnées sphériques est

$$\rho C^V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\mathcal{K}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \tau_{rr} \left(\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r} \right), \quad (2.25)$$

en utilisant que la trace du tenseur $\underline{\underline{\tau}}$ est nulle. Dans le cas présent, les fluides sont newtoniens et par conséquent la conservation de l'énergie se formule sous la forme suivante d'une équation de la chaleur convectée avec un terme source de dissipation visqueuse [90, 93]

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{R^2 U}{r^2} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\mathcal{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{12\eta}{\rho C^V} \frac{R^4 U^2}{r^6}, \quad (2.26)$$

où le coefficient de diffusion thermique $\mathcal{D}(r) = \mathcal{K}/(\rho C^V)$, la conductivité thermique $\mathcal{K}(r)$, la chaleur spécifique isochore $C^V(r)$ et la masse volumique $\rho(r)$ sont supposés indépendants de la température et peuvent être représentés par des fonctions constantes par morceaux (dans chacune des phases). La température n'est donc connue qu'implicitement et sa détermination nécessite la résolution (en pratique numérique) de cette équation aux dérivés partielles. Les conditions aux limites imposent la température aux bornes du problème, soit en $r = R$ à l'interface et à l'infini :

$$T(r = R, t) = T_\Sigma \quad \text{et} \quad T(r \rightarrow \infty, t) = T_\infty, \quad (2.27)$$

en notant que la température à l'interface liquide/vapeur $T_\Sigma = T_v$ est également une inconnue du problème. Enfin, les conditions de continuité du flux d'énergie sont imposées aux interfaces du domaine en négligeant toute source surfacique d'énergie et toute perte volumique [77, 93, 108] soit

$$q(a^-) = q(a^+) \quad \text{et} \quad q(R^-) = q(R^+) - J\mathcal{L}, \quad (2.28)$$

où \mathcal{L} est la chaleur latente de vaporisation (supposée elle aussi indépendante de la température). Cette quantité \mathcal{L} représente la variation d'enthalpie de changement d'état d'un corps pur rapportée à la quantité de matière intervenant lors de la transformation, autrement dit, la chaleur nécessaire au changement d'état à quantité de matière donnée. Ici, elle rend compte du flux d'énergie lié au changement d'état se produisant à l'interface liquide/vapeur. Pour rappel, le flux de chaleur

par conduction q dépend de la température et il satisfait la loi de Fourier

$$q(r) = -\mathcal{K}(r) \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (2.29)$$

La température à l'interface permet d'expliciter la forme de la pression dans la phase vapeur sous l'hypothèse de gaz parfait

$$p_v = \mathcal{R}_v \rho_v T_v = \mathcal{R}_v \rho_v T_\Sigma, \quad (2.30)$$

avec $\mathcal{R}_v = \mathcal{R} / \mathcal{M}_v$ la constante spécifique de la vapeur définie comme le rapport de la constante des gaz parfait $\mathcal{R} = 8,314 \text{ J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec la masse molaire de la vapeur \mathcal{M}_v . Lorsque modélisée comme un gaz non miscible et non condensable, la vapeur est idéalement décrite par une loi polytropique du type $p_v = p_{v0} (R_0 / R)^{3\kappa}$ où p_{v0} est la pression de vapeur à l'état initial, R_0 est le rayon de la bulle à l'instant initial et κ est compris entre 1 (isotherme) et γ (adiabatique), γ étant le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant. L'hypothèse d'adiabaticité de la bulle de vapeur lors de sa dynamique est habituellement retenue [75, 93, 95, 107] (y compris dans cette étude) dans la mesure où le champ de température est homogène dans la phase vapeur (bulle très petite devant la longueur de diffusion thermique) de sorte que $q(R^-) \ll q(R^+)$ et que les effets dissipatifs de la vapeur sont négligés. Par conséquent, la relation (2.28) conduit à l'expression du flux de masse [102]

$$J = -\frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{L}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R^+}. \quad (2.31)$$

Dans l'hypothèse d'un changement de phase à l'équilibre thermodynamique, la pression dans la bulle est la pression de vapeur saturante, reliée à la température par la relation de Clausius-Clapeyron [75, 77]

$$\frac{dp_v}{dT_\Sigma} = \frac{\mathcal{L}}{T_\Sigma \Delta v}. \quad (2.32)$$

Si les deux phases évoluent thermodynamiquement suffisamment loin du point critique alors $\rho_v \ll \rho_\ell$ et $\Delta v \approx 1/\rho_v$. Par suite, l'hypothèse de gaz parfait (2.30) combinée à l'intégration de l'équation (2.32) fournit l'expression de la pression de vapeur

$$p_v(T_\Sigma) = p_{\text{sat}} \exp \left[\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v} \left(\frac{1}{T_{\text{sat}}} - \frac{1}{T_\Sigma} \right) \right]. \quad (2.33)$$

Ici, la pression p_{sat} et la température T_{sat} représentent n'importe quel point de la courbe de saturation. Il reste à présent à déterminer l'évolution de la température

de surface T_Σ .

À cet effet, les équations de conservation dans la phase vapeur doivent être tout d'abord rappelées dans le cas d'un fluide compressible dans le système de coordonnées sphériques (la masse volumique de la vapeur n'est pas constante au cours du temps). Dans ces conditions où par hypothèse la vapeur est un gaz parfait ($p_v = \mathcal{R}_v \rho_v T_\Sigma$ avec $\mathcal{R}_v / \mathcal{C}_v^p = 1 - 1/\gamma$), adiabatique ($q_v = 0$), compressible ($\dot{\rho} \neq 0$) et de pression homogène ($\partial p_v / \partial r = 0$), alors la conservation de la masse et la conservation de l'énergie dans la bulle de vapeur vérifient respectivement

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_v u) = 0, \quad (2.34a)$$

$$\rho_v \mathcal{C}_v^p \frac{\partial T_\Sigma}{\partial t} - \frac{\partial p_v}{\partial t} = 0, \quad (2.34b)$$

pour tout $r < R$ et avec \mathcal{C}_v^p la chaleur spécifique massique isobare de la vapeur (hypothèse d'homobaricité). La conservation de la quantité de mouvement est naturellement écartée par l'hypothèse de pression homogène et de viscosité négligeable. La multiplication de l'équation (2.34a) par $\mathcal{C}_v^p T_\Sigma$ puis l'addition à l'équation (2.34b) conduisent à l'équation suivante

$$\frac{\partial (\mathcal{C}_v^p \rho_v T_\Sigma)}{\partial t} + \frac{\mathcal{C}_v^p \rho_v T_\Sigma}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) - \frac{\partial p_v}{\partial t} = 0. \quad (2.35)$$

En notant que $\mathcal{C}_v^p \rho_v T_\Sigma = \mathcal{C}_v^p p_v / \mathcal{R}_v = p_v \gamma / (\gamma - 1)$ alors l'intégration sur r de l'équation précédente fournit l'expression du champ de vitesse dans la bulle

$$u(r < R, t) = -\frac{r}{3\gamma} \frac{\dot{p}_v}{p_v}, \quad (2.36)$$

où la constante d'intégration est nulle pour éviter toute singularité au centre de la bulle. Cette expression est identique à l'Eq. (13) de [72] ou à l'Eq. (9) de [93] sans le flux de chaleur dans la vapeur. Quand elle est évaluée à l'interface liquide/vapeur, la relation (2.36) engendre une équation différentielle sur la pression [72, 90, 93] pouvant être ramenée à une équation différentielle de la température de surface par l'intermédiaire de la relation de Claussius-Clapeyron

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{T_\Sigma \Delta v} \approx \frac{\mathcal{L} \rho_v}{T_\Sigma} \approx \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v} \frac{p_v}{T_\Sigma^2} \implies \frac{\dot{p}_v}{p_v} = \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v} \frac{\dot{T}_\Sigma}{T_\Sigma^2}. \quad (2.37)$$

En combinant finalement la conservation de la masse (2.16) avec l'approximation du flux de masse (2.31) et avec l'expression (2.36) de la vitesse dans la bulle,

l'équation différentielle explicite pour la température de surface est [91]

$$\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v} \frac{\dot{T}_\Sigma}{T_\Sigma^2} - \frac{3\gamma}{R} \left(\frac{\mathcal{K}_\ell}{\rho_v \mathcal{L}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R^+} - \dot{R} \right) = 0. \quad (2.38)$$

2.1.5 SYNTHÈSE DES ÉQUATIONS ET DES HYPOTHÈSES

Au final, le problème à résoudre est le suivant : l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée décrivant la dynamique radiale $R(t)$ de l'interface liquide/vapeur

$$\bar{\rho} \left(R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right) = p_v - \frac{2\bar{\sigma}}{R} - \frac{4\bar{\eta}U}{R} - p_\infty + J^2 \Delta v, \quad (2.39a)$$

la conservation de la masse à l'interface permettant d'éliminer la vitesse U dans le liquide à l'interface

$$U = \dot{R} + \frac{J}{\rho_\ell}, \quad (2.39b)$$

la continuité du flux d'énergie à l'interface explicitant le flux de masse J

$$J = - \frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{L}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R^+}, \quad (2.39c)$$

mais nécessitant de connaître la température dans les phases liquides. L'équation de la chaleur dans les phases denses détermine cette température

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{R^2 U}{r^2} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\mathcal{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{12\eta}{\rho \mathcal{C}^V} \frac{R^4 U^2}{r^6}, \quad (2.39d)$$

avec les conditions aux limites de l'équation de la chaleur

$$T(r = R, t) = T_\Sigma \quad \text{et} \quad T(r \rightarrow \infty, t) = T_\infty, \quad (2.39e)$$

où T_Σ est à déterminer. La pression dans la phase vapeur est donnée par la relation de Clausius-Duhem

$$p_v(T_\Sigma) = p_{\text{sat}} \exp \left[\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v} \left(\frac{1}{T_{\text{sat}}} - \frac{1}{T_\Sigma} \right) \right]. \quad (2.39f)$$

Enfin, le problème est fermé par l'équation différentielle régissant l'évolution de la température de surface

$$\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v} \frac{\dot{T}_\Sigma}{T_\Sigma^2} - \frac{3\gamma}{R} \left(\frac{\mathcal{K}_\ell}{\rho_v \mathcal{L}} \frac{\partial T_\Sigma}{\partial r} \Big|_R - \dot{R} \right) = 0, \quad (2.39g)$$

résultant de la conservation de la masse et de l'énergie dans la phase vapeur et de la relation de Clausius-Clapeyron à l'interface (équilibre thermodynamique). Au total, il faut donc résoudre deux équations différentielles ordinaires (portant sur R et T_Σ) et une équation aux dérivées partielles (portant sur T).

2.1.6 CHOIX DU MILIEU

Dans la suite, ces équations sont résolues dans le cas d'une goutte de Per-FluoroPentane (PFP, également appelé Dodecafluoropentane de formule C_5F_{12}) immergée dans de l'eau (H_2O) à $37^\circ C$ et à la pression atmosphérique $p_0 = 1 \text{ atm}$. Pour rappel, ce choix du PFP est justifié par sa bonne biocompatibilité [37, 38] et sa température d'ébullition égale à $T_{\text{sat}} = 29^\circ C$ à $p_{\text{sat}} = 1 \text{ atm}$ (en volume), inférieure à la température du corps humain et donc favorable à la vaporisation tout en étant proche des températures ambiantes, ce qui facilite la synthèse de ces nanoparticules. L'ensemble des paramètres physiques nécessaires pour les simulations est consigné dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Paramètres utilisés dans les simulations numériques de la dynamique de vaporisation d'une goutte immergée dans un liquide semi infini.

	Interface [109]	Liquide (PFP)	Externe (eau)
ρ (kg.m^{-3})	–	1630 [109]	998
η (mN.s.m^{-2})	–	0.652 [109]	1
\mathcal{K} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	–	0.056 [90]	0.6
σ (mN.m^{-1})	9.5	–	–
\mathcal{L} (kJ.kg^{-1})	88	–	–
\mathcal{C}^V ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	–	1089 [90]	4200

Plusieurs études existantes [90, 91, 110] utilisent ce système (PFP+eau) pour la modélisation ainsi que des études expérimentales en cours [111]. Sauf mention contraire, la taille de la gouttelette à l'instant initial sera toujours $a_0 = 1 \mu\text{m}$ et $R_0 \simeq 80 \text{ nm}$. Cette dimension de gouttes correspond à la plus petite taille étudiée dans la littérature récente pour les gouttes isolées [90]. Quelques travaux considèrent des gouttes d'une dizaine de microns [62] permettant la visualisation optique mais de taille plus éloignée des applications médicales envisagées. Dans ce premier chapitre, l'influence de l'encapsulation n'est pas prise en compte. En conséquence, la tension σ_ℓ^e est supposée nulle et par suite $\bar{\sigma} = \sigma_v^\ell$. L'influence de l'encapsulation, fait l'objet des chapitres suivants : chapitre 3 par une coque viscoélastique et chapitre 4 par une couche de tensioactifs.

2.2 SCHÉMA NUMÉRIQUE

Les équations modélisant la dynamique radiale de la bulle de vapeur dans sa goutte lors du processus de vaporisation acoustique n'offrent aucune solution analytique. Néanmoins, la solution peut être approchée numériquement en résolvant le système d'équations non linéaires suivant

$$\frac{d\underline{X}}{dt} = f(\underline{X}) \quad \text{avec} \quad \underline{X} = [R, a, \dot{R}, T], \quad (2.40)$$

où R est le rayon de la bulle de vapeur, a le rayon de la goutte liquide, \dot{R} la vitesse de l'interface liquide/vapeur et T est le champ de température pour tout $r \geq R$. Ce système d'équation est temporellement intégré par méthode itérative à l'aide de la fonction *ode15s* du logiciel *Matlab*, adaptée pour les équations différentielles ordinaires raides, où les variables peuvent évoluer sur de larges amplitudes et des temps courts [112].

2.2.1 ADIMENSIONNEMENT DE L'ÉQUATION DE RAYLEIGH-PLESSET GÉNÉRALISÉE

La dynamique de l'interface liquide/vapeur est obtenue par l'intermédiaire de l'équation différentielle (2.39a). Bien que non linéaire, elle est classiquement résolue temporellement par des schémas itératifs [72, 76, 91]. Pour calculer numériquement la solution du système d'équations non linéaires, les variables du problème sont tout d'abord adimensionnées comme suit

$$R = R_0 R^*, \quad U = \omega R_0 U^*, \quad T = T_\infty T^* \quad \text{et} \quad t^* = \omega t, \quad (2.41)$$

où les grandeurs sans dimensions sont indiquées par $*$. Les nombres sans dimensions suivants sont également définis

$$\text{We} = \frac{\omega^2 R_0^3 \bar{\rho}}{2\bar{\sigma}}, \quad \text{Re} = \frac{\omega R_0^2 \bar{\rho}}{4\bar{\eta}}, \quad \text{Eu} = \frac{p_\infty - p_v}{\omega^2 R_0^2 \bar{\rho}} \quad \text{et} \quad Y = \frac{J^2 / \rho_\ell}{\omega^2 R_0^2 \bar{\rho}} \quad (2.42)$$

avec We le nombre de Weber comparant les forces d'inertie avec les forces capillaires résultant de la tension superficielle apparente $\bar{\sigma}$, Re le nombre de Reynolds comparant les forces d'inertie avec les forces visqueuses, Eu le nombre d'Euler traduisant le rapport entre les forces de pression et l'inertie et Y le rapport entre l'inertie engendrée par le flux de masse et celle du mouvement de l'interface elle-même. Avec ces différents paramètres, l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée

s'écrit maintenant sous une forme adimensionnée

$$R^* \dot{U}^* + \frac{3}{2} \Lambda U^{*2} + Eu + We^{-1} \frac{1}{R^*} + Re^{-1} \frac{U^*}{R^*} + Y (1 - \varepsilon^{-1}) = 0, \quad (2.43)$$

où $1 - 1/\varepsilon = 1 - \rho_\ell/\rho_v$ est liée au taux de vaporisation instantanée. En utilisant la conservation de la masse à l'interface $r = R$, l'équation différentielle portant sur la vitesse de cette interface se formule aussi

$$\frac{d\dot{R}^*}{dt^*} = C_2 \dot{R}^{*2} + C_1 \dot{R}^*. \quad (2.44)$$

Les coefficients C_n ($n = 1, 2$) ne sont pas constants. L'expression développée de cette équation différentielle est reportée en annexe ainsi que les schémas aux différences finies utilisés pour approcher les dérivées du champ de température intervenant dans le flux de masse J .

2.2.2 DISCRÉTISATION DU CHAMP DE TEMPÉRATURE

LIQUIDE EXTERNE SEMI-INFINI

La température dans le liquide est régie par l'équation (2.39d). Cette équation aux dérivés partielles ne possède aucune solution analytique explicite. La procédure pour résoudre cette équation est de discrétiser spatialement le champ de température puis d'utiliser un schéma aux différences finies pour approcher les dérivés spatiales. Une première approche est de poser $z = r/a$ pour se ramener à un domaine dont les bornes sont fixes [113]. Cependant, l'une des bornes n'est pas finie et la discrétisation (nombre de points) n'est pas optimisée. Pour conserver un domaine fluide qui reste constant tout en figeant les bornes du domaine, la nouvelle variable z satisfait [77]

$$\frac{1}{z} = 1 + \frac{r - a}{m\sqrt{\mathcal{D}/\omega}}, \quad (2.45)$$

où $\sqrt{\mathcal{D}/\omega}$ est la longueur caractéristique de diffusion thermique et m est un entier positif. Ce changement de variable assure le passage de l'intervalle mobile semi-infini $a \leq r < \infty$ vers l'intervalle fixe fini $1 \geq z \geq 0$. Après substitution, l'équation de la chaleur adimensionnée portant sur le champ de température radial ($r > a$) dans le liquide externe est

$$\frac{\partial T_e^*}{\partial t^*} = C_2^e \frac{\partial^2 T_e^*}{\partial y^2} + C_1^e \frac{\partial T_e^*}{\partial y} + C_0^e. \quad (2.46)$$

Le détail des calculs et les expressions des coefficients C_n^e sont reportés en annexes. La coordonnée spatiale z est discrétisée en M points z_n avec un pas Δz et la solution de l'équation (2.46) est approchée par différences finies (schéma centré d'ordre deux, voir annexes). Cette méthode a été comparée avec une méthode de collocation spectrale utilisée dans [59, 77] et conduit à des résultats similaires [91].

COUCHE DE LIQUIDE INTERNE

Pour le liquide externe, la procédure est assez semblable au liquide interne : changement de variable vers un domaine dont les bornes sont fixes, adimensionnement puis différences finies. Dans le cas de la couche de liquide interne, le changement de variable

$$y = \frac{a - r}{a - R'} \quad (2.47)$$

est tout d'abord adopté pour figer les bords du domaine [59, 77] sur un intervalle fixe. Ensuite, comme pour l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée, les variables sont adimensionnées et des paramètres sans dimensions sont introduits. Après adimensionnement des variables et utilisation du changement de variable proposé, une seconde équation de forme analogue à l'Eq. (2.46) est obtenue :

$$\frac{\partial T_\ell^*}{\partial t^*} = C_2^\ell \frac{\partial^2 T_\ell^*}{\partial y^2} + C_1^\ell \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} + C_0^\ell, \quad (2.48)$$

où la notation * indique la variable adimensionnée. Le détail du calcul conduisant à cette équation et les expressions des coefficients C_n^ℓ ($n = 0, 1$ ou 2) sont donnés en annexes. La coordonnée y nouvellement introduite est alors discrétisée en N points y_n avec un pas Δy et la solution de l'équation de la chaleur adimensionnée est approchée par différence finies. Les dérivées spatiales du champ de température sont estimées par des schémas aux différences finies centrés d'ordre deux.

BULLE DE VAPEUR

Le champ de température dans la bulle de vapeur (supposée homogène) confondu avec la température de surface est solution de l'équation différentielle (2.39g). L'adimensionnement des grandeurs, le changement de variable y dans le liquide interne et l'approximation par différences finies des dérivées spatiales invoquées conduisent à l'équation différentielle pour la température de surface

$$\frac{\partial T_\Sigma^*}{\partial t^*} = C_3^\Sigma T_\Sigma^{*3} + C_2^\Sigma T_\Sigma^{*2}, \quad (2.49)$$

où les expressions des coefficients C_n^Σ sont données en annexes.

2.2.3 CONDITIONS INITIALES

La solution du système d'équations non linéaires étant approchée par un schéma numérique temporel, la valeur du vecteur $\underline{X} = [R, a, \dot{R}, T]$ doit être initialisée à l'instant $t = 0$. Tout d'abord, la bulle étant supposée au repos à l'état initial, la vitesse de l'interface liquide/vapeur satisfait

$$\dot{R}(t = 0) = 0. \quad (2.50)$$

Cette condition initiale est arbitraire dans la mesure où le germe de vapeur à $t = 0$ est *a priori* instable. Dans la pratique [73, 77, 114], la taille du germe est inconnue et donc *a fortiori* sa vitesse et le choix de la vitesse nulle est le plus simple. Ensuite, dans le cas de la dynamique d'une bulle de vapeur confinée dans une goutte, deux quantités géométriques interviennent¹ : le rayon de la bulle de vapeur $R(t)$ et celui de la goutte $a(t)$. La valeur initiale du rayon de la goutte est

$$a(t = 0) = a_0. \quad (2.51)$$

Dans la suite, les dimensions de la goutte sont choisies dans l'ordre de grandeur 100 nm–10 μm pour respecter les applications cliniques [8, 21, 115]. Le rayon de la bulle de vapeur quant à lui est initialisé de la manière suivante

$$R(t = 0) = R_0 = \zeta R_{\infty}, \quad (2.52)$$

où R_{∞} est le rayon critique de la bulle et ζ est un coefficient compris entre $[0, 1]$. Le rayon critique

$$R_{\infty} = 2\sigma_v^{\ell} / \left(p_v(T_{\infty}) - p_0 - \frac{2\sigma_{\ell}^e}{a_0} \right), \quad (2.53)$$

est défini comme le rayon d'équilibre instable de la bulle dans une goutte de rayon arbitraire a_0 pour un champ de température uniforme de valeur T_{∞} (température dans le milieu externe) [73, 94]. En-deçà de ce rayon critique, la bulle s'effondre spontanément, et au-delà elle croît naturellement (voir Fig. 2.4).

Les grandeurs géométriques étant posées, le champ de pression dans la bulle à l'instant initial vérifie

$$p_{v0} = p_0 + \frac{2\bar{\sigma}_0}{R_0}. \quad (2.54)$$

La tension de surface $\bar{\sigma}_0$ liée à la présence des interfaces s'exprime dans ce cas-ci

1. Lorsque la goutte est encapsulée dans une coque, un troisième rayon $b(t)$ est défini pour le rayon externe de la coque.

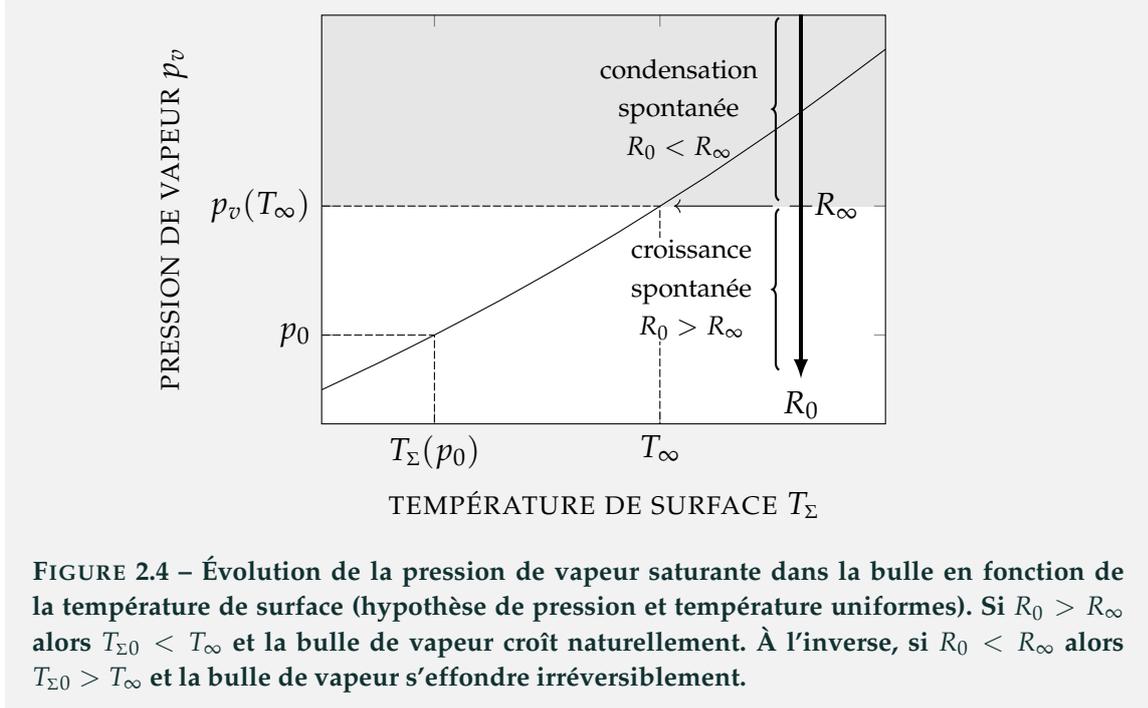


FIGURE 2.4 – Évolution de la pression de vapeur saturante dans la bulle en fonction de la température de surface (hypothèse de pression et température uniformes). Si $R_0 > R_\infty$ alors $T_{\Sigma 0} < T_\infty$ et la bulle de vapeur croît naturellement. À l'inverse, si $R_0 < R_\infty$ alors $T_{\Sigma 0} > T_\infty$ et la bulle de vapeur s'effondre irréversiblement.

$\bar{\sigma}_0 = \sigma_v^\ell + \sigma_\ell^\ell(R_0/a_0)$. Le rayon critique R_∞ correspond au cas où la pression dans la vapeur p_{v0} est exactement celle de la pression de vapeur saturante à la température à l'infini T_∞ . La relation (2.54) montre notamment que la pression dans la vapeur à l'instant initial est plus élevée que la pression de référence p_0 associée à la température de vapeur saturante $T_\Sigma(p_0)$ correspondant à la température d'ébullition du PFP liquide. Avec cette définition de p_{v0} , la température initiale dans la bulle de vapeur est par suite [90, Eq. (22)]

$$T_{\Sigma 0} = \left[\frac{1}{T_{\text{sat}}} - \frac{\mathcal{R}_v}{\mathcal{L}} \log \left(\frac{p_{v0}}{p_{\text{sat}}} \right) \right]^{-1}. \tag{2.55}$$

En prenant la température $T_{\text{sat}} = T_\Sigma(p_0)$ sur la courbe de saturation, alors la température de surface $T_{\Sigma 0}$ est nécessairement supérieure à $T_\Sigma(p_0)$. Par conséquent, en supposant l'état de la goutte seule (sans vapeur) en équilibre à la température uniforme T_∞ , alors la formation d'un germe de vapeur à $t = 0$ implique une discontinuité de la température à l'instant initial. Cette discontinuité peut engendrer des problèmes numériques au début du calcul et pour s'en affranchir le champ de température initial dans le liquide interne est supposé décroître exponentiellement de $T_{\Sigma 0}$ vers T_∞ comme proposé dans la Ref. [59]. Ainsi la température $T(R_0 < r < a_0, t)$ dans le liquide interne est choisie

$$T(r, 0) = T_\infty + (T_{\Sigma 0} - T_\infty) \exp \left(-\frac{r - R_0}{\alpha R_0} \right), \tag{2.56}$$

où $0 < \alpha \leq 1$ est un paramètre numérique tel que αR_0 représente l'épaisseur d'une couche limite thermique [59]. Une formulation plus rigoureuse nécessiterait l'utilisation des fonctions de Green spatiales [114] mais son implémentation est plus complexe. À l'instant initial, la température à la surface de la goutte ($r = a_0$) est supposée égale à la température dans le milieu externe

$$T(r > a_0, t = 0) = T_\infty. \quad (2.57)$$

Cette description du champ de température initial reste valide tant que

$$\frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{K}_e} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{\sqrt{\mathcal{D}_\ell/\omega}}{a_0 - R_0} \ll 1, \quad (2.58)$$

autrement dit, d'une part, la conduction thermique du liquide doit être suffisamment petite devant celle du milieu externe (pour PFP/eau $\approx 0,1298$), et d'autre part, la longueur de diffusion thermique $\sqrt{\mathcal{D}_\ell/\omega}$ dans le liquide interne doit être suffisamment petite devant l'épaisseur de la couche de liquide. Cette dernière hypothèse est d'autant plus raisonnable géométriquement que la fréquence d'excitation est élevée ou que la goutte est grosse et le germe de vapeur petit. Enfin, sauf mention contraire, le champ de pression dans le liquide externe (condition aux limites) est explicitement donné par l'expression

$$p_\infty = p_0 - P \sin(2\pi ft) \quad (t > 0), \quad (2.59)$$

où p_0 est la pression hydrostatique dans l'eau, P l'amplitude et f la fréquence d'excitation acoustique. Le choix du sinus négatif est motivé par la nécessité de diminuer la pression externe pour détendre le germe (signe négatif) et par une condition d'attaque numériquement continue (fonction sinus). Certains auteurs suggèrent l'utilisation d'une fonction cosinus vis-à-vis de la probabilité de nucléation forte au pic de pression négative dans le formalisme de nucléation [59, 116]. Néanmoins, la nucléation est un processus stochastique pour le moment très difficile à observer expérimentalement (surtout au sein d'une goutte nanométrique), et "l'instant de nucléation" déduit est davantage l'instant à partir duquel le germe de vapeur est visible optiquement et/ou vient déplacer la surface de la goutte.

2.2.4 PARAMÈTRES NUMÉRIQUES ET CONVERGENCE

Le schéma numérique utilisé pour obtenir la solution approchée du problème de la dynamique d'une bulle de vapeur confinée dans une goutte introduit un ensemble de *paramètres numériques* : le nombre de points M pour le vecteur spatial discrétisé dans le liquide externe, le nombre de points N pour le vecteur spatial

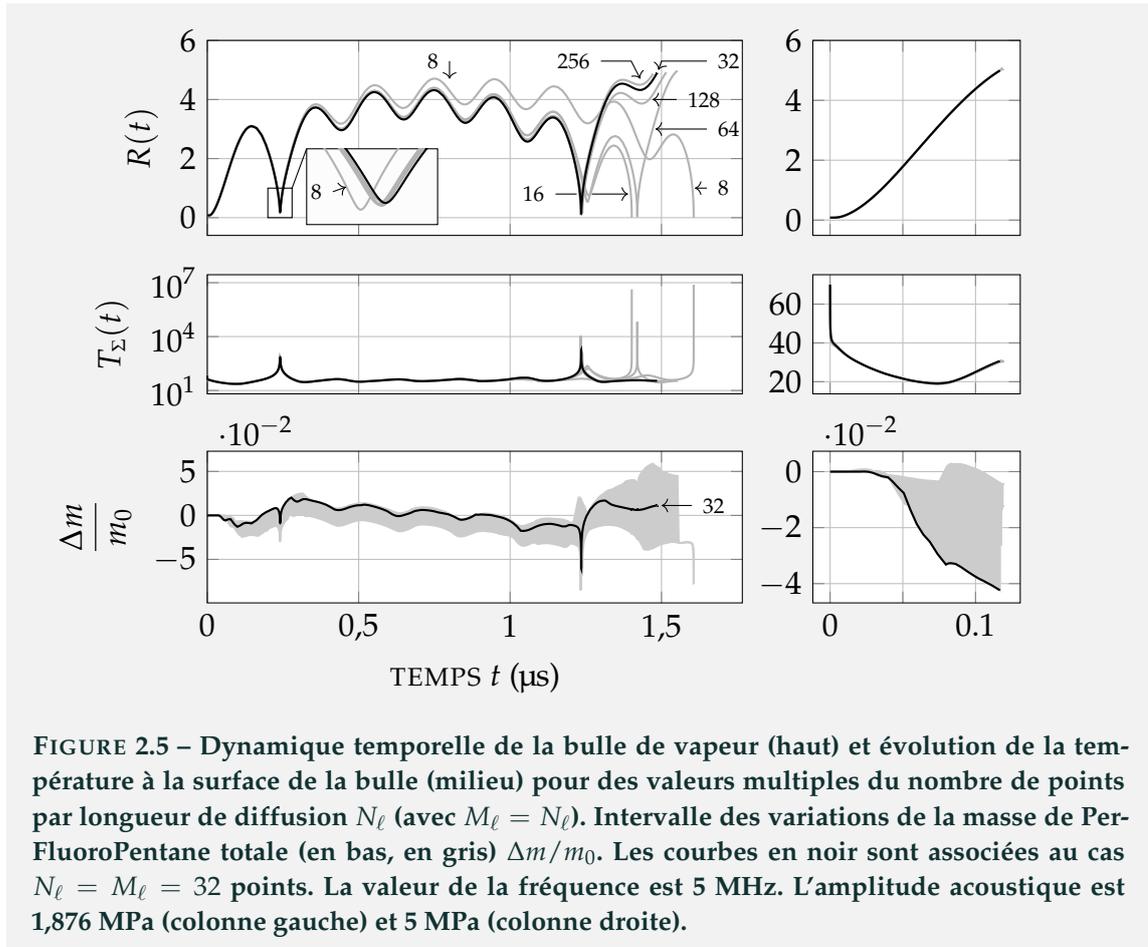
discrétisé dans le liquide interne, le nombre m de longueurs de diffusion thermique utilisé dans la définition de z et enfin le coefficient α lié à la couche limite thermique initiale. Concernant le nombre de points de discrétisation N pour le liquide interne (respectivement M pour le liquide externe), il est défini à partir du nombre de points par longueur de diffusion thermique N_ℓ (respectivement M_ℓ).

CONVERGENCE

L'objectif de cette section est de vérifier la convergence numérique du schéma. À l'instant initial, la valeur du rayon de la goutte est $a_0 = 1 \mu\text{m}$. Même si le comportement de la vapeur est fortement dépendant des dimensions du germe de vapeur à l'état initial, sa valeur est dans un premier temps arbitrairement fixée à $R(t = 0) = R_0 = R_\infty/8 \simeq 80 \text{ nm}$ pour se focaliser uniquement sur l'influence des paramètres numériques sur la convergence. Le calcul numérique est arrêté soit lorsque l'épaisseur de la couche de liquide interne $R - a$ atteint 0 modulo la précision machine (vaporisation totale) soit lorsque le rayon de la bulle passe sous la valeur seuil de $R_0/100$ (condensation irréversible). Le modèle numérique ne tient pas compte du processus inverse de changement de phase à l'issue de la vaporisation complète et donc d'une éventuelle recondensation (nucléation d'une couche de liquide autour de la bulle). Ce phénomène n'est pas observé expérimentalement : après vaporisation, la bulle de vapeur reste gazeuse et oscille sous l'effet du champ acoustique autour d'une position d'équilibre [62, 90]. Toutefois, des excitations par lasers permettent d'obtenir des phénomènes de clignotements rapides avec plusieurs cycles de vaporisation/recondensation successifs [117, 118] pour des gouttelettes de PerFluoroHexane (C_6F_{14}) plus lourd que le PFP.

Les évolutions temporelles du rayon de la bulle de vapeur R , de la température de surface T_Σ et de la masse totale de PFP (liquide + vapeur) sont représentées sur la Fig. 2.5 (colonne de gauche) pour une excitation acoustique de fréquence 5 MHz et d'amplitude 1,876 MPa.

Ces valeurs ont été choisies parce qu'elles conduisent à une dynamique particulièrement complexe permettant de tester la robustesse du schéma numérique et les paramètres de discrétisation. Ces dynamiques sont tracées pour différentes valeurs du nombre de points de discrétisation par longueur de diffusion thermique ($N_\ell = M_\ell$), variant de 8 à 256. Avec les paramètres choisis ici, le rayon de la bulle oscille sur plus de six cycles acoustiques et la bulle se contracte proche de l'effondrement au moins à une reprise. La présence du premier rebond ($t \approx 0,25 \mu\text{s}$) est assurée au moins pour $N_\ell = M_\ell = 8$ et la convergence de la solution à cet instant du rebond est assurée dès lors que $N_\ell = M_\ell > 16$. La température y est de l'ordre de la centaine de degrés Celsius, suffisamment modérée pour que le modèle



reste applicable. Les cinq oscillations suivantes ($0,3 \mu\text{s} < t < 1,2 \mu\text{s}$) existent pour l'ensemble des cas considérés ici, et la convergence est également satisfaite pour au moins 16 points. La mauvaise convergence au moment du premier rebond pour $N_\ell = 8$ tend à surestimer l'amplitude de ces oscillations. La position temporelle du second rebond est en revanche fortement dépendante du nombre de points choisi, au moins entre 16 et 256 points. Pour seulement 8 points, la solution a trop fortement divergé dès le premier rebond, pour être fiable. Le second rebond apparaît à partir de 16 points à $t \approx 1,25 \mu\text{s}$ mais sa convergence en temps n'est pas monotone. Enfin, l'issue du processus (vaporisation ou condensation finale) semble fortement dépendant de la précision de calcul de ce second rebond, apportant l'énergie suffisante ($N_\ell \geq 32$) ou non ($N_\ell \leq 16$) pour vaporiser totalement la couche de liquide interne. Le schéma converge vers la vaporisation totale observée dès $N_\ell = 32$ points. En revanche, le passage de la solution pour $N_\ell = 64$ par un troisième rebond très intense en température indique une mauvaise convergence pour cette valeur. Pour atteindre la convergence numérique jusqu'à vaporisation totale dans ce cas, $N_\ell \leq 128$ est nécessaire.

La même analyse est réalisée pour un régime différent de vaporisation directe à la même fréquence acoustique (5 MHz) mais à une pression d'excitation supérieure (5 MPa), voir colonne de droite de la Fig. 2.5. Dans ce cas, l'ensemble de la phase liquide est vaporisé dès la première période acoustique. Ce régime converge beaucoup plus rapidement dès $N_\ell = 8$ jusqu'à la vaporisation totale. Ceci est corrélé au comportement beaucoup plus régulier de la température de surface.

Dans la suite de ce document, 32 points sont choisis arbitrairement pour discrétiser une longueur de diffusion. En effet, on s'intéressera de manière privilégiée au régime de vaporisation directe, ou éventuellement à une vaporisation précédée d'un seul rebond, régimes pour lesquels la convergence numérique est assurée pour cette valeur.

CONSERVATION DE LA MASSE

L'imperméabilité de l'interface liquide/milieu extérieur implique la conservation de la masse totale (liquide + vapeur) au cours du temps. Cette conservation n'est pas imposée explicitement par les équations. La masse totale est calculée de la façon suivante :

$$m(t) = \frac{4\pi}{3} \left\{ \rho_\ell [a(t) - R(t)] + \rho_v(T_\Sigma)R(t) \right\}, \quad (2.60)$$

où la masse volumique $\rho_v = p_v/[\mathcal{R}_v T_\Sigma]$ dépend de la température de surface et donc du temps. La variation relative de masse totale $\Delta m/m_0 = m(t)/m_0 - 1$ avec m_0 la masse initiale, est représentée sur la Fig. 2.5 (bas) sous la forme d'un intervalle entre le minimum et le maximum de toutes les valeurs obtenues (8, 16, 32, 64, 128 et 256 points). Le cas $N_\ell = M_\ell = 32$ est tracé explicitement en trait continu noir. Les courbes montrent que la masse totale est conservée mais seulement à une précision de 4 à 5 % selon le cas simulé (rebonds multiples ou vaporisation directe). La présence de rebonds ne conduit pas à une divergence significative de la variation de masse qui oscille autour de zéro. La variation de masse étant observée même lorsque l'on a convergence numérique, cela semble indiquer que cette variation est due principalement au modèle lui-même et non pas au schéma. En effet, le modèle inclut la conservation de la masse dans la phase liquide par la condition d'incompressibilité (2.4), dans la phase vapeur par l'équation de conservation (2.34a) et au niveau de l'interface par l'équation (2.16). Cette dernière fait intervenir le flux de masse J directement lié à la température de surface T_Σ modélisée par l'équation d'évolution (2.38). Or, cette dernière résulte d'un calcul approché, selon lequel on a négligé la densité et la conductivité thermique de la phase vapeur devant celles de la phase liquide. Le rapport de densité ρ_v/ρ_ℓ est

de l'ordre du pourcent, de même que le rapport des conductivités thermiques ($\mathcal{K}_v = 0,005 \text{ W/m/K}$). Cette double approximation, induit donc une erreur locale sur le flux de masse et donc sur la masse totale. Cette erreur reste toutefois limitée, de l'ordre de quelques pourcents, même dans des régimes complexes avec rebonds successifs. En conséquence, l'erreur restant contrôlée le modèle reste valable. Il est à noter que ce modèle résulte des études sur la dynamique d'une bulle de vapeur en espace infini, pour lequel la masse totale de la phase liquide est infinie et donc pour lesquels on ne peut pas expliciter la conservation de la masse totale [77, 93, 107]. Les modèles précédents traitant de la dynamique d'une bulle de vapeur dans une gouttelette de taille finie réutilisent ce modèle tel quel [59, 90, 91, 119]. Notons que seul Guédra *et al.* [91] évalue l'erreur sur la conservation de la masse (voir Fig. 7) avec des conclusions similaires aux nôtres (erreur de l'ordre de 2 % dans le cas choisi).

2.3 DYNAMIQUE DE LA BULLE CONFINÉE DANS SA GOUTTE

2.3.1 VAPORISATION SPONTANÉE SANS ACOUSTIQUE

Dans la section précédente, un rayon critique R_∞ a été défini par rapport à un état particulier du germe de vapeur donné par la relation (2.53). La vapeur est alors en équilibre cinétique ($\dot{R} = 0$) tout en étant instable thermodynamiquement. Dès lors que les conditions initiales présentées précédemment sont imposées au système à $t = 0$, alors tant que le rayon de ce dernier est supérieur au rayon critique, les conditions thermodynamiques sont favorables à la vaporisation complète et spontanée : le volume de la bulle augmente et celui de la couche de liquide interne diminue.

La modélisation de la croissance d'une bulle de vapeur est un problème relativement complexe mais largement abordé dans la littérature. Cette dynamique couple en général plusieurs phénomènes physiques selon la nature du milieu externe dans lequel la bulle évolue (inertie, viscosité, transfert thermique, flux de matière ...). Des comportements asymptotiques pour l'évolution temporelle du rayon de la bulle $R(t)$ peuvent néanmoins être exhibés.

Lorsque les effets d'inertie dominent le processus de croissance [94, Eq. (4.31)], le rayon dynamique de la bulle est proportionnel à t tant que $R \gg R_0$ [94, 120, 121]. L'inertie est notamment prédominante dans la configuration d'un gradient faible entre la température de la vapeur et celle à l'infini. Si les effets thermiques dominent la croissance de la bulle, le comportement asymptotique n'est plus nécessairement une puissance entière du temps. Par exemple, en supposant un système bulle +

goutte sphérique initialisé par une source de chaleur externe infinitésimale (linéaire en temps) puis en utilisant les fonctions de Green spatiales pour la température dans le liquide (supposé infini), Forster et Zuber [114] montrent un comportement en $t^{3/2}$ au début de la croissance ($R \sim R_0$), qui évolue ensuite en $t^{1/2}$ (caractéristique d'un processus de diffusion), en accord avec leurs observations expérimentales. Une formulation mathématique rigoureuse et similaire du problème est proposée par Plesset et Zwick [73]. Elle associe l'hypothèse de pression constante dans la vapeur avec l'hypothèse de couche limite de conduction thermique, et elle aboutit aux temps courts à $R \sim R_0 \left(1 + e^{a(t-t_0)}\right)$ avec a une constante et t_0 un temps caractéristique, et aux temps longs à la dépendance précédente en \sqrt{t} . Une nouvelle fois, les résultats numériques sont en accord avec les données expérimentales. Scriven [122] généralise le comportement précédent en $t^{1/2}$ à des gradients de température $T_\infty - T_{\Sigma 0}$ plus importants et introduit le module de croissance thermique m tel que $R = m\sqrt{\mathcal{D}_\ell t}$. Mikic *et al.* [120] proposent quant à eux une formulation unique englobant temps courts et temps longs et obtiennent une solution interpolée entre le régime inertiel dirigeant les premiers instants de la croissance et le régime thermique limitant la croissance finale [120, 122, 123]. Finalement, la croissance asymptotique dominée par les effets thermiques suit dans l'immense majorité des cas un comportement du type $R = m\sqrt{\mathcal{D}_\ell t}$ où le module de croissance $m(t)$ est une fonction du temps et des propriétés des différentes phases [124].

Dans le cas de la dynamique de vaporisation de nanogouttelettes, la bulle de vapeur n'évolue plus dans un espace infini mais elle est confinée dans une goutte de sa phase liquide. La croissance est ainsi limitée par la quantité de liquide que celle-ci doit vaporiser lorsque la conduction thermique intervient, si la séquence inertie/thermique est respectée. Des exemples de l'évolution des rayons caractéristiques (bulle et goutte) sont représentés sur la Fig. (2.6).

Lorsque le rayon critique R_∞ est inférieur à a_0 , la situation de croissance spontanée peut exister dès lors que le rayon du germe de vapeur lui est supérieur. Sur la Fig. (2.6), l'épaisseur de la couche de liquide diminue au cours du temps jusqu'à disparaître complètement (modulo la précision machine). Lorsque le rayon de la bulle R_0 est supérieur au rayon critique R_∞ , la pression de vapeur $p_{v0} = p_0 + 2\sigma/R_0$ est supérieure à la pression hydrostatique p_0 . Par suite, la température de surface initiale donnée par la relation (2.55) vérifie $T_\Sigma(p_0) < T_{\Sigma 0} < T_\infty$: la bulle est surchauffée par son milieu environnant. Ainsi, dans les premiers instants de sa dynamique, la température de l'interface liquide/vapeur augmente sans croissance remarquable de la bulle. Elle augmente d'autant plus que le rayon de la bulle est loin de sa valeur critique. Dès lors que la température est suffisante, la croissance

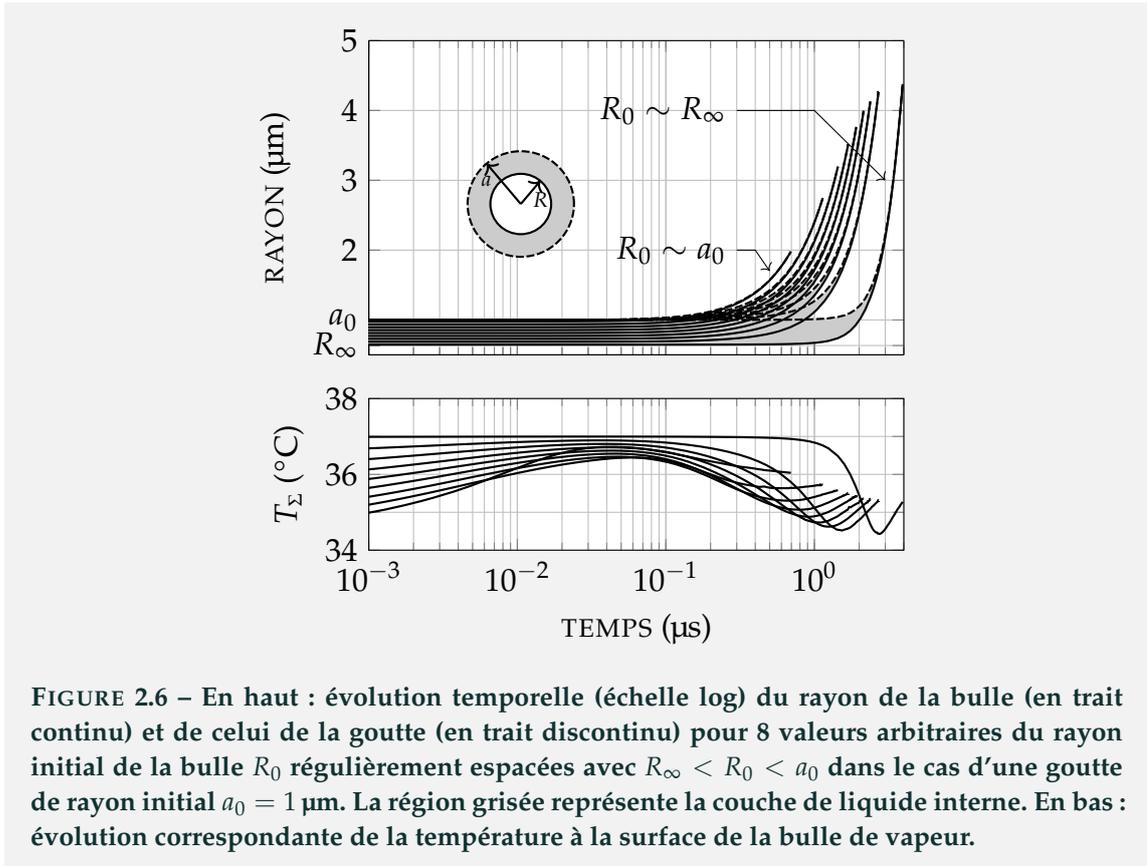


FIGURE 2.6 – En haut : évolution temporelle (échelle log) du rayon de la bulle (en trait continu) et de celui de la goutte (en trait discontinu) pour 8 valeurs arbitraires du rayon initial de la bulle R_0 régulièrement espacées avec $R_\infty < R_0 < a_0$ dans le cas d’une goutte de rayon initial $a_0 = 1 \mu\text{m}$. La région grisée représente la couche de liquide interne. En bas : évolution correspondante de la température à la surface de la bulle de vapeur.

début et la température de surface diminue sous l’effet de l’augmentation du volume de vapeur. Par suite, la surface de la bulle étant toujours plus grande, le flux de chaleur augmente et la température dans la bulle continue d’augmenter jusqu’à vaporisation complète.

À partir de ces courbes de dynamiques temporelles, il est possible d’extraire l’évolution du rayon final R_{final} de la bulle de vapeur (et donc celui de la goutte) à l’issue du processus de vaporisation.

Les variations de R_{final}/a_0 avec R_0 sont représentées sur la Fig. 2.7 pour des gouttes de 1 μm et 2 μm .

La valeur du rayon final atteint par la bulle est décroissante avec l’augmentation du rayon initial de la bulle : plus R_0 s’approche de a_0 plus la couche de liquide interne à vaporiser est fine. En conséquence l’accroissement du volume final de vapeur est d’autant plus faible. La valeur de ce rayon final peut être estimée par bilan un de masse en considérant la vaporisation comme une transformation d’un état A (bulle de vapeur à T_{v0} + couche de liquide) à un état B (bulle de vapeur à T_∞). Sous ces hypothèses, il est possible d’écrire la conservation de la masse

$$m_{\text{totale}} = m_{\ell 0} + m_{v 0}, \quad (2.61)$$

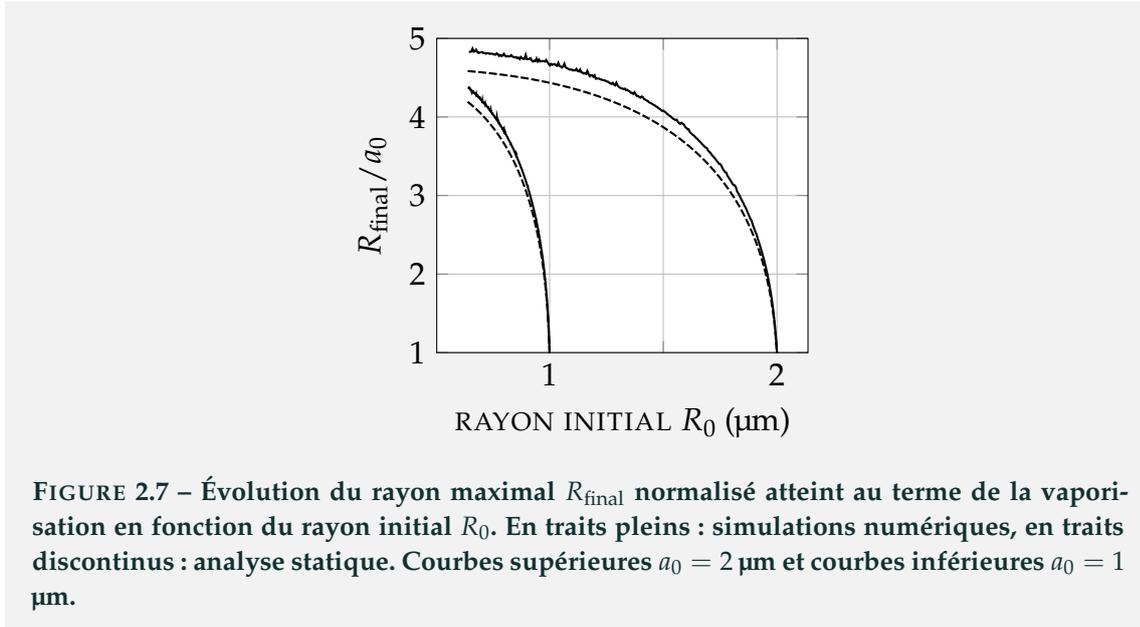


FIGURE 2.7 – Évolution du rayon maximal R_{final} normalisé atteint au terme de la vaporisation en fonction du rayon initial R_0 . En traits pleins : simulations numériques, en traits discontinus : analyse statique. Courbes supérieures $a_0 = 2 \mu\text{m}$ et courbes inférieures $a_0 = 1 \mu\text{m}$.

où la masse de vapeur initiale m_{v0} et la masse de liquide initiale $m_{\ell 0}$ s'expriment respectivement

$$m_{\ell 0} = \frac{4}{3}\pi\rho_{\ell} \left(a_0^3 - R_0^3 \right) \quad \text{et} \quad m_{v0} = \frac{4}{3}\pi\rho_{v0}R_0^3. \tag{2.62}$$

Or la masse volumique de vapeur à l'instant initial est donnée en fonction de la pression par la loi des gaz parfait ($p_{v0} = \rho_{v0}\mathcal{R}_vT_{v0}$), et cette pression initiale résulte d'une loi de Laplace, $p_{v0} = p_0 + 2\sigma_v^{\ell}/R_0$, de sorte que le masse de vapeur vérifie

$$m_{v0} = \frac{4}{3}\pi \frac{\rho_{v0}}{\mathcal{R}_vT_{v0}} \left(p_0 + \frac{2\sigma_v^{\ell}}{R_0} \right) R_0^3. \tag{2.63}$$

Puis en substituant l'expression de la température à l'instant initial donnée par la relation (2.55) en choisissant $p_{\text{sat}} = p_0$, alors

$$m_{v0} = \frac{4\pi}{3\mathcal{R}_vT_{v0}} \left(p_0 + \frac{2\sigma_v^{\ell}}{R_0} \right) \left[\frac{1}{T_v(p_0)} - \frac{\mathcal{R}_v}{\mathcal{L}} \log \left(1 + \frac{2\sigma_v^{\ell}}{R_0p_0} \right) \right] R_0^3. \tag{2.64}$$

La masse de vapeur finale peut également être déduite de la loi des gaz parfaits

$$m_{\text{totale}} = \frac{4}{3}\pi\rho_{vf}R_{\text{final}}^3 = \frac{4}{3}\pi p_{vf}R_{\text{final}}^3/\mathcal{R}_vT_{vf}. \tag{2.65}$$

La pression de vapeur final est estimée par la relation de Clausius-Clapeyron (2.32). En supposant la température finale du système $T_{vf} = T_{\infty}$ alors le rayon final de la

bulle est approché par la relation

$$R_{\text{final}}^3(R_0, a_0) = 3 [m_{v0}(R_0) + m_{\ell 0}(R_0, a_0)] / (4\pi\rho_{vf}). \quad (2.66)$$

L'évolution du rayon final de la bulle de vapeur en fonction du rayon initial de la bulle selon ces hypothèses statiques, est représentée sur la Fig. 2.7. L'estimation statique est en accord avec les simulations numériques avec une erreur très certainement liée aux hypothèses de l'analyse statique. Pour un rayon R_0 proche du rayon a_0 , le rayon final temps bien vers a_0 et pour le cas limite R_0 très petit, le changement de volume attendu est de l'ordre de 25 fois le volume initial de la gouttelette (soit un facteur 5 environ en rayon).

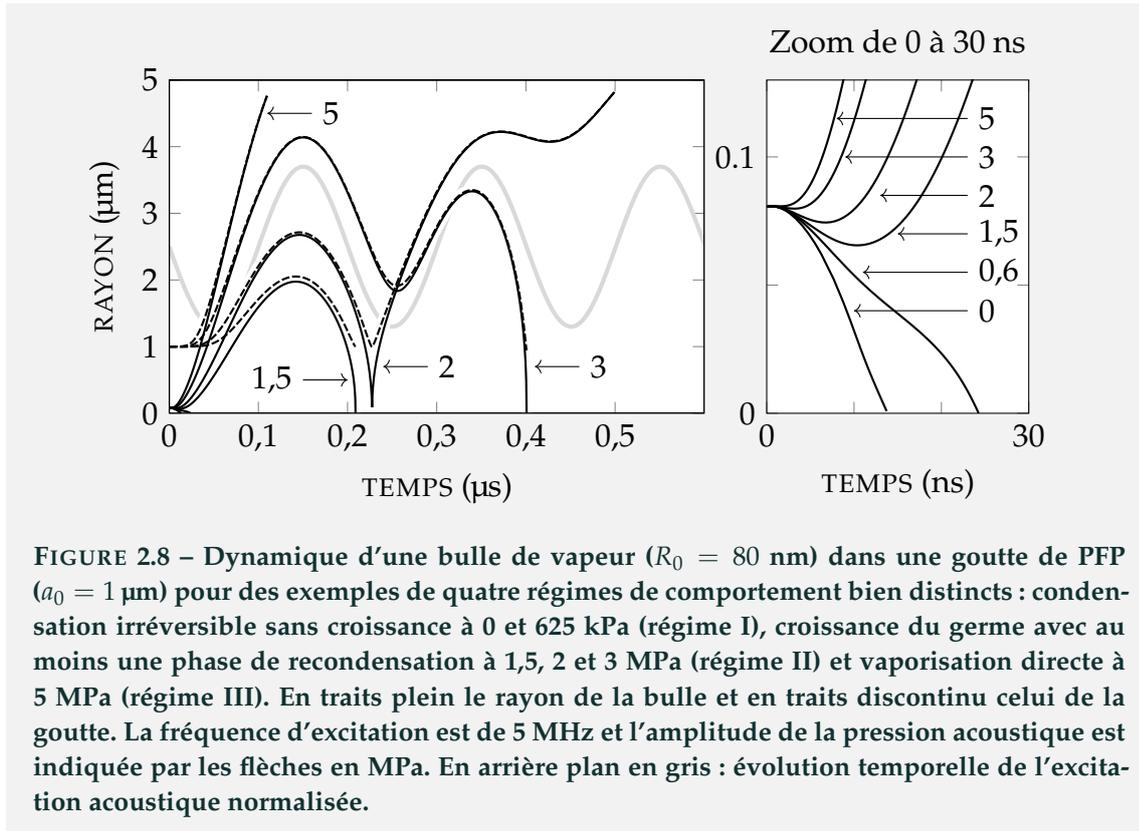
2.3.2 RÉGIMES SOUS CHAMP ACOUSTIQUE

Les simulations numériques prédisent différentes dynamiques et différentes fins de vie selon le choix des paramètres acoustiques entre autres. Ces régimes peuvent être répartis selon au moins trois grande familles. Des exemples de ces dynamiques pour des régimes bien discriminés sont représentés sur la Fig. 2.8 pour une bulle de PFP (rayon initial $R_0 = 80$ nm) dans une goutte de PFP (rayon initial $a_0 = 1$ μm), à une même fréquence d'excitation (5 MHz) mais pour des amplitudes d'excitation croissantes.

Tout d'abord, en l'absence du champ acoustique (0 MPa sur le zoom de droite de la Fig. 2.8), le volume de la bulle diminue spontanément jusqu'à la disparition de cette dernière. Pour une amplitude d'excitation non nulle mais insuffisante (à 0,625 MPa), la croissance de la bulle n'est toujours pas possible, l'acoustique ne parvenant pas à contrebalancer la tendance naturelle du germe à se contracter (voir Fig. 2.8). Ceci définit un premier régime de la dynamique dit de condensation irréversible appelé *régime I*.

Un autre régime est observé à grande amplitude (à la fréquence considérée) selon lequel la bulle voit son volume augmenter jusqu'à vaporisation complète sur une seule période acoustique tout au plus. Ce régime de vaporisation directe associé à une croissance monotone de la bulle de vapeur est défini comme le *régime III*. Il est ici illustré par le niveau d'excitation à 5 MPa. Pour ce régime, le rayon de la goutte (en pointillés sur la Fig. 2.8) reste d'abord quasiment constant dans la première phase de croissance de la bulle. C'est seulement quand celle-ci atteint environ la moitié du rayon initial de la goutte que la goutte commence à croître, poussée par la croissance du germe de vapeur. Il s'ensuit une seconde phase où la couche de liquide s'amincit fortement jusqu'à vaporisation totale.

Enfin, entre ces deux dynamiques simples, une multitude de comportements



intermédiaires peuvent exister. Ces dynamiques débutent toutes par la contraction plus ou moins importante de la bulle (voir zoom de la Fig. 2.8) suivie d’une croissance rectifiée consécutive à la dépression acoustique. Comme pour le régime de vaporisation directe, on atteint rapidement le cas d’une très mince couche de liquide. Une compétition commence alors entre la tendance naturelle du germe à croître (rayon supérieur au rayon critique R_∞) et le champ acoustique qui tend au bout d’une demie période à recomprimer le système donc à recondenser le PFP. La bulle atteint donc un premier maximum de rayon avec une couche de liquide rémanente d’autant plus fine que l’amplitude acoustique est élevée, puis se recondense. Après la contraction du germe la dynamique peut être relativement complexe avec la présence éventuelle de plusieurs rebonds ou d’oscillations successives par exemple, témoignant de la forte non-linéarité du système. Trois exemples de dynamiques remarquables sont présentés ici pour trois amplitudes d’excitation.

Pour la plus faible (1,5 MPa) le noyau de vapeur recollapse immédiatement pendant la phase de compression acoustique conjuguée avec la pression de Laplace. Ce régime avec un unique maximum constitue le *régime II.a*. Le *régime II.b* est obtenu pour une gamme de pressions plus élevées (ici 3 MPa) : la croissance initiale de la bulle a été suffisante pour que celle-ci ne se condense pas entièrement lors du cycle acoustique suivant. Le rayon passe alors pas un second maximum local,

de valeur toujours inférieure au premier avant de condenser lors de la seconde phase de compression acoustique. Quant au *régime intermédiaire II.c* (illustré ici par le cas à 2 MPa), il correspond à une vaporisation totale après un seul rebond suffisamment modéré pour éviter l'effondrement irréversible de la bulle avant une nouvelle phase de détente acoustique. Numériquement, le rebond est identifié pendant la dynamique de la bulle par les conditions suivantes : (i) le rayon de la bulle est inférieur au rayon a_0 et (ii) la température de surface dépasse la valeur seuil de 400°C. Ces critères sont apparus au travers de différents tests comme les plus robustes pour distinguer un rebond (Fig. 2.8, 2 MPa à 0,22 μs environ) d'un simple minimum local (3 MPa à 0,25 μs environ). D'autres scénarii plus complexes sont possibles après au moins deux rebonds : lorsque la vaporisation est réalisée on parlera du *régime II.d* sinon du *régime II.e* (vaporisation partielle ou condensation totale).

Quelques exemples non exhaustifs du comportement complexe de la bulle de vapeur dans le régime II sont présentés sur la Fig. 2.9.

Tout d'abord, dans le régime II.c, défini comme vaporisation après un seul rebond, l'évaporation totale du liquide peut se produire soit après le rebond (Fig. 2.9.1) soit après une ou plusieurs oscillations (Fig. 2.9.2) autour de ce qui semble être un régime asymptotique de diffusion thermique ($R \propto \sqrt{t}$).

Le même comportement asymptotique peut être observé également après plusieurs rebonds (Fig. 2.9 3 et 5) : régime II.d de vaporisation totale après plusieurs rebonds (jusqu'à 5 dans le dernier cas 5). Dans d'autres cas, les deux rebonds sont suivis d'oscillations multiples avant que la bulle ne se condense totalement (Fig. 2.9.4). Notons toutefois que l'existence de ces régimes à rebonds multiples (II.d et II.e) sont à interpréter avec précaution compte tenu des incertitudes du modèle et de la difficulté d'atteindre la convergence numérique à partir de deux rebonds.

La valeur maximale R_{max} atteinte par le rayon R de la bulle s'avère dépendante à la fois de l'amplitude et de la fréquence d'excitation. Les variations de R_{max}^2 avec l'amplitude d'excitation sont représentées sur la Fig. 2.10 pour deux fréquences d'excitation choisies arbitrairement.

Le rayon maximal atteint par la bulle sur l'ensemble de son histoire évolue différemment selon la fréquence considérée. Pour des fréquences basses, la valeur du rayon maximal est une fonction discontinue de l'amplitude de pression acoustique. À une fréquence de 1 MHz, le régime I est observé avec $R_{\text{max}} = R_0$ dès lors que l'amplitude P est inférieure à une valeur seuil environ égale à 3,2 MPa (voir Fig. 2.10). Au-delà de cette pression critique, le régime III est obtenu et le rayon maximal atteint par la bulle prend des valeurs proches de 5 μm . Pour cette fréquence relativement basse, seuls les régimes I et III sont observés. Cette valeur

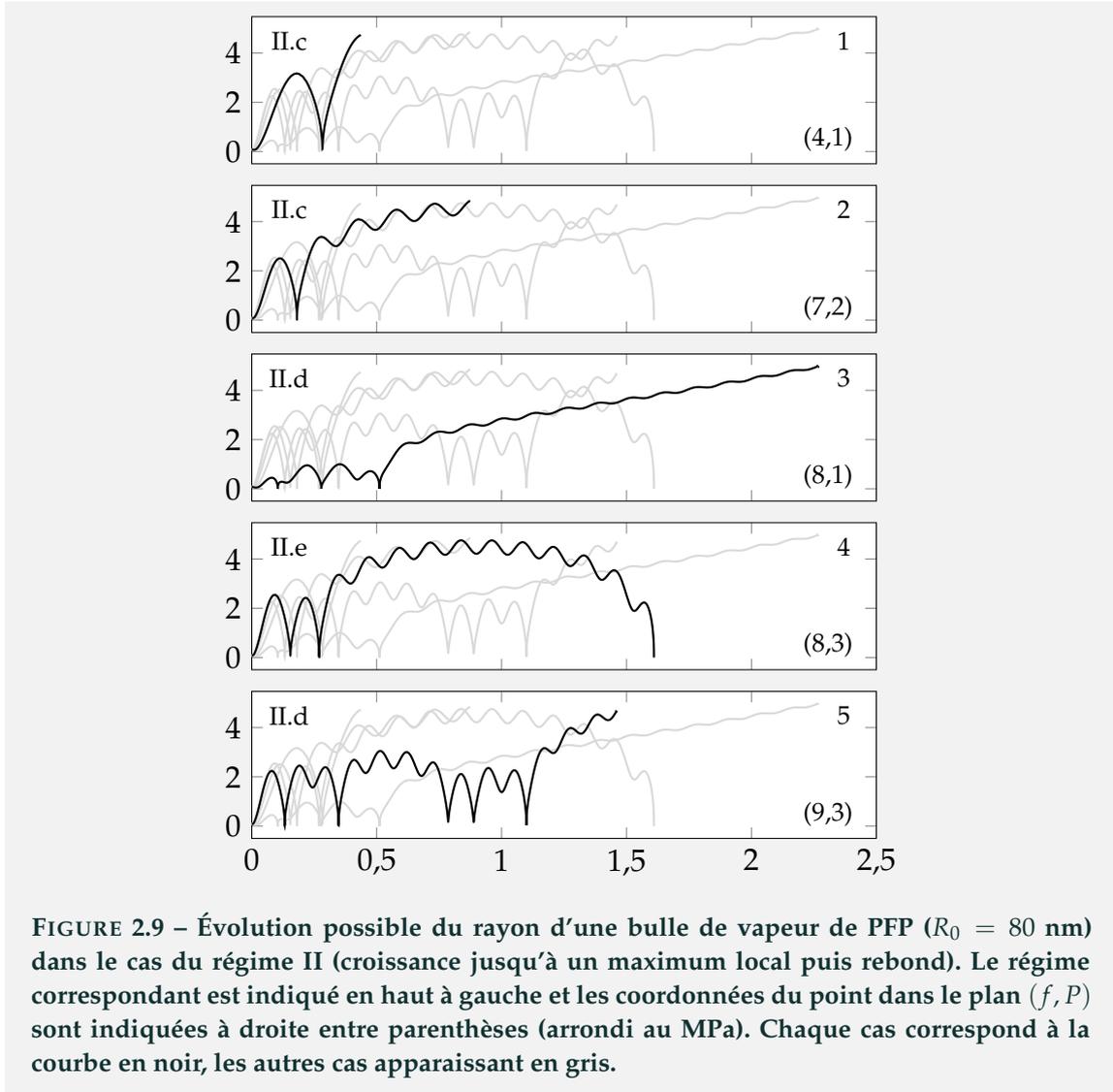


FIGURE 2.9 – Évolution possible du rayon d’une bulle de vapeur de PFP ($R_0 = 80 \text{ nm}$) dans le cas du régime II (croissance jusqu’à un maximum local puis rebond). Le régime correspondant est indiqué en haut à gauche et les coordonnées du point dans le plan (f, P) sont indiquées à droite entre parenthèses (arrondi au MPa). Chaque cas correspond à la courbe en noir, les autres cas apparaissant en gris.

maximale du rayon correspond approximativement au rayon final

$$a_{\text{final}} = a_0 \left(\frac{\rho_\ell}{\rho_v} \right)^{1/3} \simeq 5,05 a_0, \tag{2.67}$$

d’une gouttelette de PFP de rayon a_0 entièrement transformée en PFP gazeux en supposant que la masse volumique de la phase vapeur est constante (égale à celle en condition de saturation à 1 atm) et en négligeant l’influence du germe initial. Pour des fréquences plus élevées (par exemple 6 MHz, Fig. 2.10), le passage du régime I au régime III se fait cette fois-ci par l’intermédiaire du régime II. Le régime I existe sur un intervalle de pression moins large à 6 MHz que pour 1 MHz. En effet, l’augmentation de la fréquence d’excitation semble être favorable à la croissance du germe : à hautes fréquences la détente acoustique a lieu plus rapidement et peut donc plus facilement contrebalancer la tendance naturelle du germe à s’effondrer.

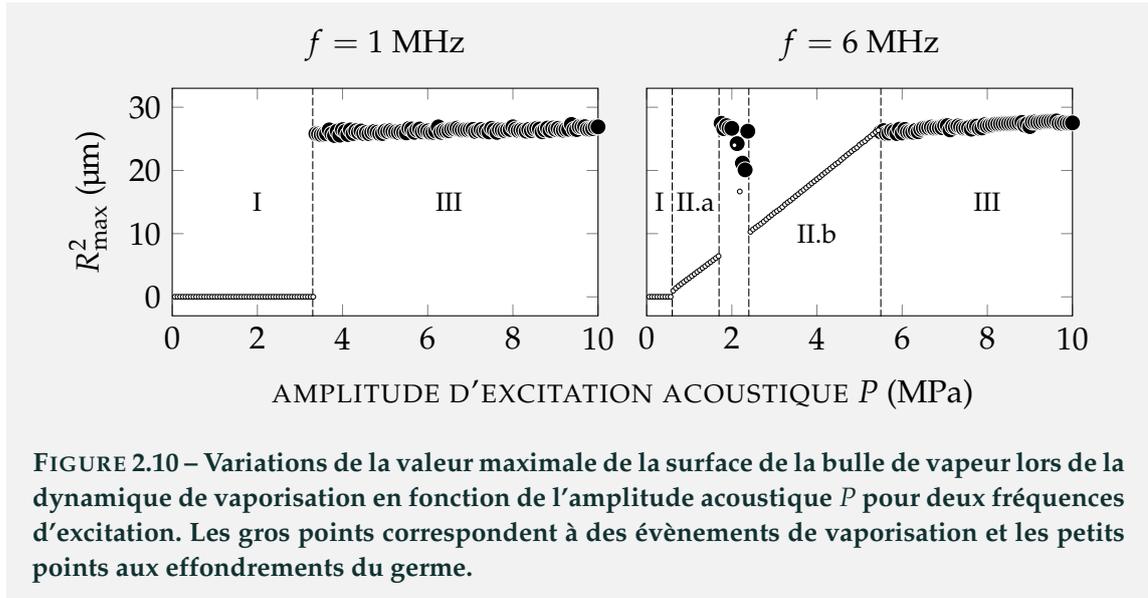


FIGURE 2.10 – Variations de la valeur maximale de la surface de la bulle de vapeur lors de la dynamique de vaporisation en fonction de l'amplitude acoustique P pour deux fréquences d'excitation. Les gros points correspondent à des événements de vaporisation et les petits points aux effondrements du germe.

Entre les régimes I et III, la surface maximale atteinte par la bulle lors de sa croissance s'avère proportionnelle à l'amplitude P , sauf dans un bref intervalle en dehors des régimes II.a et II.b. Ceci est probablement lié au fait que la dynamique est régie par des processus de surface : changement d'état à l'interface liquide/vapeur et diffusion thermique.

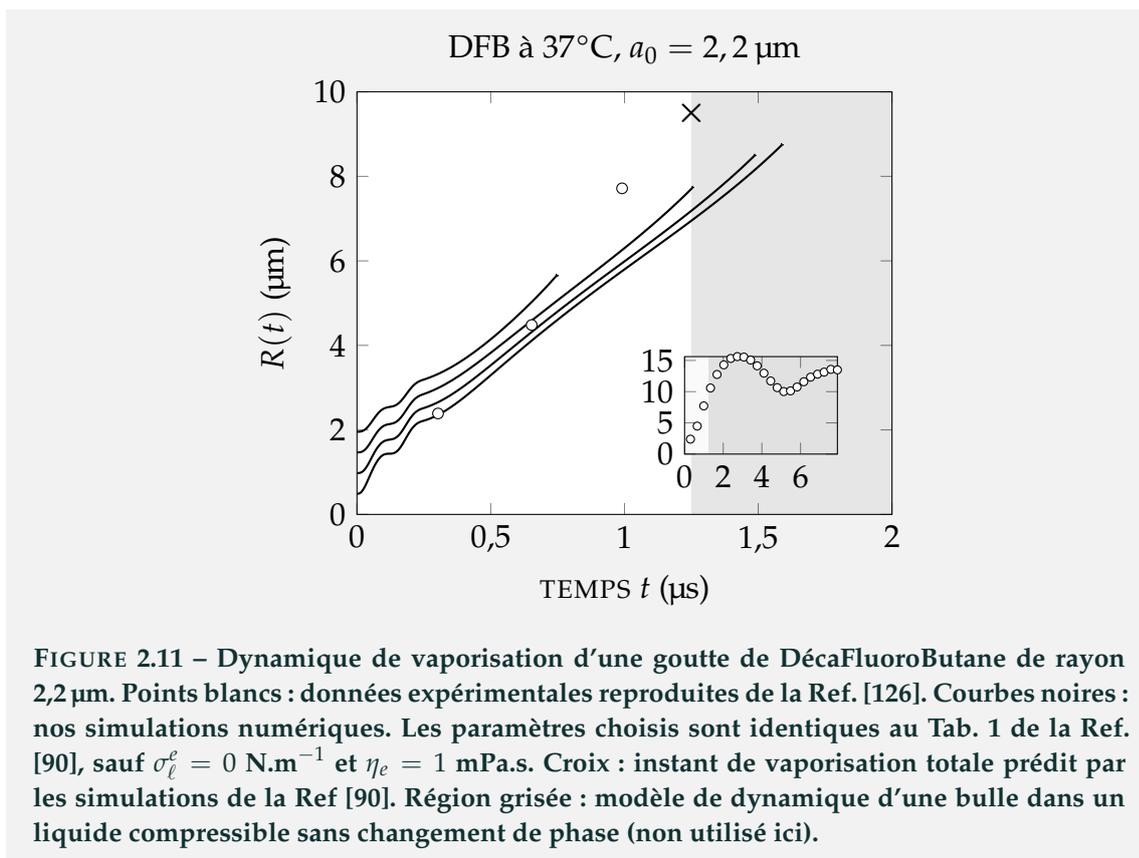
L'intervalle [1,7–2,3] MPa met en évidence les régimes II intermédiaires : régimes II.c pour lequel la valeur maximale du rayon est de l'ordre de celle attendue pour une vaporisation complète (1,7 à 2 MPa), puis viennent jusqu'à environ 2,3 MPa les régimes II.d et II.e avec des valeurs de R_{\max} fortement fluctuantes. Il est à noter qu'un rayon maximum proche de $5 \mu\text{m}$ n'atteste pas nécessairement d'une vaporisation complète à l'issue de la dynamique. La courbe $R_{\max}^2(P)$ permet ainsi de visualiser distinctement les différents régimes, y compris les régimes intermédiaires pouvant exister dans le régime II. Elle fait notamment apparaître la notion de seuil entre les régimes I, II et III détaillée dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

2.3.3 COMPARAISON AVEC DES DYNAMIQUES EXPÉRIMENTALES

L'observation optique de la dynamique de vaporisation de gouttelettes par acoustique est possible par l'intermédiaire d'un réseau de caméras rapides [40, 89, 125, 126]. La fabrication des gouttelettes est assez bien contrôlée et les expériences sont plutôt reproductibles. Cependant, pour simuler numériquement cette dynamique de vaporisation, un nombre important de paramètres doit être initialisé (densité, viscosité, chaleur massique, chaleur latente, température d'ébul-

lition, conductivité thermique ...). Outre ces paramètres physico-chimiques et thermodynamiques, la dimension du noyau de vapeur issu de la nucléation doit également être fixée. L'origine exacte et la justification précise du choix des valeurs restent parfois ambiguë et très souvent tous les paramètres ne peuvent être mesurés précisément. De plus, la forme exacte de la modulation acoustique de la pression externe est souvent mal connue. Les simulations sont alors généralement conduites sous la forme d'études paramétriques minimisant une erreur choisie arbitrairement et les valeurs optimales des paramètres physiques sont estimées par ajustement des données expérimentales.

Par exemple, Doinikov *et al.* [90] ont simulé la dynamique de la bulle de vapeur avec un modèle identique à celui de ce chapitre, pour trois perfluorocarbures (OFP, DFB et PFP), tout en les comparant aux données expérimentales de la Ref. [126]. Une réalisation expérimentale de la vaporisation d'une goutte de $2,2 \mu\text{m}$ de DécaFluoroButane à 37°C est reproduite sur la Fig. 2.11 et l'instant de vaporisation totale estimé par leur modèle y est également reporté.



Avant cet instant, la dynamique est simulée par un modèle identique à ce chapitre; après, un autre modèle intervient, décrivant la dynamique d'une bulle de gaz dans un liquide compressible (modèle à deux phases). Le signal d'excitation

appliqué est un train d'onde gaussien de deux oscillations d'amplitude 500 kPa à la fréquence 8 MHz. Néanmoins, aucune information supplémentaire sur les caractéristiques précises du signal acoustique n'est disponible, et de toutes manières, la composition fréquentielle réelle et l'amplitude du signal à l'issue de la propagation sont certainement plus complexes.

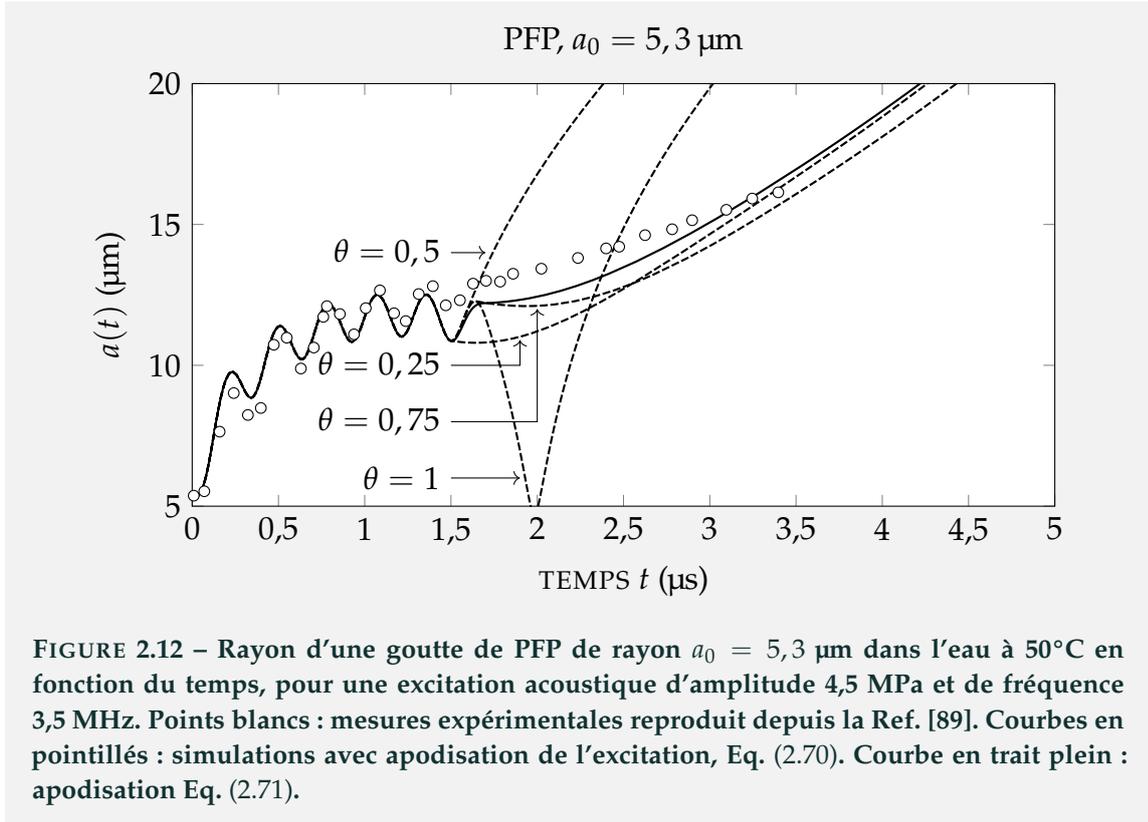
En utilisant le modèle de ce chapitre, quatre solutions numériques sont calculées pour la dynamique de la bulle jusqu'à vaporisation totale, pour quatre valeurs croissantes de $R_0/a_0 = \{0,1; 0,3; 0,5; 0,7\}$. L'excitation acoustique choisie est telle que

$$p_\infty(t) = \begin{cases} p_0 - P \sin(2\pi ft) & (0 \leq t \leq 2/f), \\ p_0 & (t \geq 2/f). \end{cases} \quad (2.68)$$

Les autres paramètres sont identiques à ceux donnés dans la Ref. [90], sauf pour la viscosité de l'eau que les auteurs de cette référence ont choisi d'ajuster (en le justifiant par la présence éventuelle de phospholipides en suspension). Les dynamiques simulées montrent deux oscillations de faible amplitude du rayon de la bulle, accompagnées d'une croissance générale. Notons que le régime expérimental de vaporisation s'apparente clairement au régime III défini précédemment (vaporisation directe sans rebond). Un germe de dimension $R_0 = 0,5a_0 = 1,1 \mu\text{m}$ estime au mieux le temps de vaporisation totale avec une valeur similaire à celle de la Ref. [90]. La dynamique de vaporisation obtenue et l'instant final sont toutefois sensibles à la valeur de R_0 . En outre, une augmentation de R_0 réduit le temps de vaporisation et le rayon maximal atteint par la bulle pour la vaporisation complète (en accord avec les simulations numériques sans acoustique, Fig. 2.6). Bien que l'accord soit qualitatif, il est difficile de reproduire précisément ce type de données, la taille du germe restant souvent mal évaluée.

Une seconde étude présente les mesures optiques (caméra Bandaris) de la dynamique de vaporisation pour une goutte micrométrique de PFP de dimension $a_0 = 5,3 \mu\text{m}$ [89], dans une eau à 50°C (deux valeurs différentes sont données dans la Ref. [89] suivant le corps du texte ou la légende de la figure).

Ici, la taille du germe de vapeur n'est *a priori* toujours pas connue à cause de la résolution optique, la bulle de vapeur n'étant visible qu'au-delà du micromètre environ (voir par exemple la Fig. 1.7 de l'introduction). La goutte est insonifiée par un train d'onde de six cycles d'amplitude 4,5 MPa et de fréquence 3,5 MHz. Une bulle de vapeur nucléée et croît sous l'action du champ acoustique, puis déforme la surface de la goutte dont les déplacements sont observés à la caméra. Ce cas est également simulé avec le modèle de ce chapitre, mais la pression imposée dans



l’eau vérifie cette fois-ci

$$p_\infty = p_0 - P \sin(2\pi ft)w(t) \quad (t > 0), \tag{2.69}$$

où w est une fenêtre temporelle. L’évolution du rayon de la goutte est représentée sur la Fig. 2.12 de façon à ce que le rayon initial $R_0 = 3,5 \mu\text{m}$ soit ajusté, pour permettre la croissance du germe et les oscillations successives, en accord avec les données (points blancs). Dans une étude numérique, Shpak *et al.* simulent également ce cas avec un rayon initial de $1 \mu\text{m}$. Ils obtiennent un effondrement du germe pour cette valeur (comme nous) et pour éviter ceci ils supposent la présence de gaz dissous et l’introduisent dans leur modélisation. Les courbes en traits discontinus sur la Fig. 2.12 correspondent à différents choix de la fonction porte

$$w(t) = \begin{cases} 1 & (0 \leq t \leq 5/f + \theta/f), \\ 0 & (t \geq 5/f + \theta/f), \end{cases} \tag{2.70}$$

où $0 \leq \theta \leq 1$ est un réel, permettant d’arrêter l’excitation avant la fin de la dernière période acoustique. Quant à la courbe en trait plein, la fonction porte choisie

apodise plus doucement la fin du signal et s'exprime sous la forme

$$w(t) = \begin{cases} 1 & (t \leq 5/f) \\ 0 & (t \geq 6/f), \\ \cos \left[\frac{\pi f}{2} \left(t - \frac{5}{f} \right) \right] & (\text{sinon}). \end{cases} \quad (2.71)$$

La dynamique est quasiment identique jusqu'à $1,5 \mu\text{s}$, puis, selon la valeur de θ , la dynamique finale de vaporisation change drastiquement. La vitesse de l'interface de la bulle est la plus élevée quand $\theta = 0,5$ ou $\theta = 1$, autrement dit lorsque la surpression acoustique est tronquée à une valeur nulle. Pour $\theta = 0,5$ (front montant), la croissance de la bulle est la plus rapide et à l'inverse pour $\theta = 1$ (front descendant) la condensation vers le rebond est précipitée. Cette même correspondance entre croissance ou rebond d'une part, et excitation nulle à front montant ou descendant, est déjà observable sur la Fig. 2.8 représentant les solutions numériques pour la dynamique d'une bulle de vapeur excitée par un signal harmonique non fenêtré. Lorsque l'apodisation se fait au niveau d'un maximum d'amplitude positive ou négative, la vitesse de l'interface de la goutte passe par un minimum local. En conséquence, la dynamique de la goutte est moins violente et le régime asymptotique (sans acoustique) est atteint plus rapidement. Une apodisation plus douce semble néanmoins plus proche du signal d'excitation expérimentale ; elle permet de réduire significativement l'écart entre la mesure et la simulation sur la dernière oscillation (voir traits pleins sur la Fig. 2.12). Une étude similaire sur l'apodisation du début du signal mériterait également d'être conduite pour quantifier l'influence de celle-ci sur les premières oscillations.

Finalement, le modèle présenté dans ce chapitre s'avère capable de reproduire plusieurs des caractéristiques de la dynamique de la vaporisation par acoustique, en décrivant l'évolution d'une bulle de vapeur dans une goutte avec changement de phase à l'interface. En revanche, les différents paramètres physiques et thermodynamiques, ainsi que la forme exacte du signal de pression acoustique au niveau de la goutte, doivent être scrupuleusement paramétrés, tant la dynamique de la bulle s'avère sensible à ces paramètres.

2.4 DISCUSSIONS

La description mathématique de la dynamique d'une bulle de vapeur lors du mécanisme de la vaporisation acoustique d'une gouttelette parfaitement sphérique est rendue possible par l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée. Le changement de phase survenant à l'interface liquide/vapeur, élément clef de la modélisation,

est incorporé en tenant compte à la fois de l'évolution radiale du champ de température dans la phase liquide, mais aussi du flux de chaleur par conduction à l'extérieur de la bulle. L'analyse des solutions numériques du système d'équations non linéaires indique plusieurs comportements bien discriminés pour la dynamique de la bulle. Selon la fréquence et l'amplitude d'excitation acoustique, trois grands régimes sont ainsi identifiés : une condensation sans croissance (I), une vaporisation directe sans rebond (III) et un ensemble de régimes intermédiaires avec au moins croissance puis rebond (avec ou sans vaporisation finale).

La limitation principale du modèle réside dans le fait que les hypothèses simplificatrices sur la phase vapeur engendrent une *conservation locale de la masse satisfaite uniquement avec une erreur de l'ordre de quelques pourcent*. Cette variation de la masse totale de l'espèce à vaporiser n'est toutefois pas divergente (elle reste bornée et petite) et elle n'empêche pas la convergence numérique de la dynamique. Ces hypothèses d'homobaricité et de température uniforme sont probablement trop fortes pour décrire correctement le processus de changement de phase. Une description plus complète du champ de température et du phénomène de conduction dans la bulle de vapeur serait vraisemblablement nécessaire et devrait pouvoir améliorer la conservation de la masse (voir par exemple Sec. II dans la Ref. [77]). Néanmoins, les comparaisons avec les rares données de la littérature sont rassurantes quant aux performances du modèle actuel.

Bien que la taille de la goutte soit un paramètre géométrique donné (imposé par exemple par le procédé de fabrication de la goutte), une incertitude évidente existe sur la dimension initiale du germe de vapeur, *a priori* pas connu. Or, la taille du germe pourrait être déterminante pour sa croissance, comme l'indiquent les simulations numériques de la Fig. 3 de la Ref. [91]. Le mécanisme de nucléation (homogène ou hétérogène) à l'origine de ce germe devrait être considéré pour initialiser soigneusement le système avec moins d'ambiguïté. Enfin, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre pourrait être étendu à d'autres perfluorocarbures, pour évaluer l'influence des nombreux paramètres physiques et thermodynamiques sur la dynamique de vaporisation.

ENCAPSULATION PAR UNE COQUE ÉLASTIQUE NON LINÉAIRE

Pour les applications médicales envisagées, les gouttes de PFP doivent obligatoirement être encapsulées afin d'accroître leur stabilité et leur durée de résidence dans le système vasculaire. La nature de l'encapsulation est variable selon les applications et les procédés de fabrication des particules. La distribution spatiale des molécules et la structure d'ensemble qu'elles forment présentent une variabilité d'une espèce chimique à une autre. Néanmoins, une première modélisation, adaptée plutôt aux encapsulations par des macromolécules de type polymères, considère la coque comme une couche continue de solide viscoélastique pouvant se déformer en surface et en épaisseur. Pour décrire mathématiquement le comportement rhéologique de ce genre de milieux, des lois de comportement adaptées sont nécessaires. Elles permettent de rendre compte de la réponse mécanique interne (élastique, visqueuse, ...) à une sollicitation extérieure.

Une grande variété de modélisations existe dans la littérature. Elles ont été développées afin de caractériser acoustiquement les agents de contraste ultrasonores (voir Ref. [78] pour une liste assez complète), mais elles sont généralement linéarisées dans l'hypothèse de petites déformations. Or, le processus de changement de phase occasionne une forte variation du volume (facteur 5 en rayon dans le cas du PFP, voir Chap. 2) et par conséquent la non-linéarité est indispensable, au moins pour l'élasticité.

Ce chapitre reprend le problème de mécanique relativement classique concernant l'inflation d'une coque sphérique en grande transformation et le couple au processus de vaporisation décrit précédemment. Les outils théoriques élémentaires de mécanique des milieux continus sont présentés, puis une forme de densité d'énergie élastique minimisant le nombre de paramètres élastiques (modèle de Mooney-Rivlin) est considérée. Le modèle du chapitre précédent (dynamique d'une bulle dans une goutte) est alors enrichi pour tenir compte de l'encapsulation. Enfin l'influence de l'élasticité non linéaire sur la dynamique de vaporisation est discutée.

3.1 RAPPELS DE MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS

3.1.1 CINÉMATIQUE ET DÉFORMATION

La mécanique des milieux continus est un domaine de la mécanique dédié à l'étude des corps en transformation. Si le milieu considéré est un fluide, la transformation est généralement un écoulement ; pour un solide on parle plutôt de déformation. Le caractère continu des corps étudiés est une conséquence de l'échelle d'observation (grande devant l'échelle atomique) et cette hypothèse est fondamentale pour l'utilisation d'outils mathématiques reposant sur des fonctions continues et/ou dérivables. En suivant le formalisme de la mécanique des milieux continus [127, 128], une déformation quelconque est décrite par la transformation donnant la position \underline{x} dans la configuration actuelle après déformation, en fonction du temps, d'un point repéré par sa position \underline{X} dans la configuration de référence (généralement non déformée) :

$$\underline{x}(\underline{X}, t) = \underline{X} + \underline{w}(\underline{X}, t), \quad (3.1)$$

où \underline{w} est le champ de déplacement et \underline{x} est une fonction bijective, dérivable et continue décrivant la transformation en tous points du domaine. Pour deux points suffisamment proches, le développement de Taylor au premier ordre vaut

$$\underline{x}(\underline{X} + d\underline{X}, t) = \underline{x}(\underline{X}, t) + \underline{F} \cdot d\underline{X} + o(\|d\underline{X}\|), \quad (3.2)$$

où $d\underline{X}$ représente le différentiel total de \underline{X} et $o(\|d\underline{X}\|)$ est un terme d'erreur dont la convergence vers zéro est par hypothèse plus rapide que celle de $\|d\underline{X}\|$. Le terme $\underline{F}(\underline{X}, t) = \partial \underline{x} / \partial \underline{X}$ est une application linéaire appelée gradient de la transformation, représentée par un tenseur du second ordre ($F_{ij} = \partial x_i / \partial X_j$) et $\|d\underline{X}\| = \sqrt{\text{Tr}(d\underline{X})}$ est la norme euclidienne de $d\underline{X}$. Le gradient de la transformation est la quantité tensorielle de base de laquelle est issu l'ensemble des tenseurs permettant de décrire la déformation. L'un de ces tenseurs qui sera utilisé dans la section suivante est le tenseur \underline{b} dit de Cauchy-Green gauche. Ce tenseur spatial est relié au carré de la déformation d'un élément linéique infinitésimal, soit

$$\underline{b} = \underline{F} \cdot \underline{F}^T \quad \left(b_{ij} = F_{ik} F_{kj} \right). \quad (3.3)$$

À cette transformation est également associé le Jacobien

$$J(\underline{X}, t) = \text{Det} \underline{F}. \quad (3.4)$$

Un élément linéique infinitésimal de longueur $\|d\underline{X}\|$ est transformé en un élément de longueur $\|d\underline{x}\| \simeq \underline{F} \cdot d\underline{X}$. Pour "quantifier" la déformation matérielle du solide, il est habituel de considérer la mesure locale de l'allongement correspondant

$$\begin{aligned} \|d\underline{x}\|^2 - \|d\underline{X}\|^2 &= (d\underline{x})^T \cdot d\underline{x} - (d\underline{X})^T \cdot d\underline{X}, \\ &= (d\underline{X})^T \underline{F}^T \cdot d\underline{x} - (d\underline{X})^T \cdot d\underline{X}, \\ &= (d\underline{X})^T \cdot (\underline{F}^T \cdot \underline{F} - \underline{\delta}) \cdot d\underline{X} \\ &= (d\underline{X})^T \cdot (\underline{C} - \underline{\delta}) \cdot d\underline{X}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

où $\underline{\delta}$ est le tenseur identité d'ordre 2. Le tenseur $\underline{C} = \underline{F}^T \cdot \underline{F}$ est le tenseur symétrique et positif appelé tenseur de Cauchy-Green droit et l'opération T désigne la transposition. La déformation est généralement choisie parmi la famille des tenseurs symétriques [129, 130]

$$\underline{\epsilon}^{(m)} = \begin{cases} \left[\left(\sqrt{\underline{F}^T \cdot \underline{F}} \right)^m - \underline{\delta} \right] / m, & (m \neq 0) \\ \frac{1}{2} \ln \underline{C}, & (m = 0). \end{cases} \quad (3.6)$$

Dans la suite, la mesure choisie correspond au cas $m = 2$ conduisant à l'expression du tenseur de Green-Saint Venant (ou tenseur de Green-Lagrange)

$$\underline{\epsilon} = \underline{\epsilon}^{(2)} = \frac{1}{2} (\underline{C} - \underline{\delta}) \quad \left(\epsilon_{ij} = \frac{C_{ij} - \delta_{ij}}{2} \right), \quad (3.7)$$

avec δ_{ij} (1 quand $i = j$ et 0 sinon) le symbole de Kronecker. Le tenseur $\underline{\epsilon}$ est une mesure de la déformation matérielle qui est nulle en l'absence de déformation (i.e. pour $\underline{F} = \underline{\delta}$). Néanmoins, le tenseur de Green-Saint Venant est une fonction non linéaire (quadratique) de la déformation

$$\underline{\epsilon} = \frac{\underline{F}^T \underline{F} - \underline{\delta}}{2} = \frac{(\underline{F}^T - \underline{\delta}) + (\underline{F} - \underline{\delta}) + (\underline{F}^T - \underline{\delta})(\underline{F} - \underline{\delta})}{2}. \quad (3.8)$$

Lorsqu'il est utilisé, il introduit naturellement des non-linéarités dans les équations, qualifiées de *non-linéarités géométriques*. Pour adapter ce formalisme au problème de ce chapitre, la coque est assimilée à un milieu solide : (i) conservant une symétrie sphérique, (ii) incompressible et (iii) dont les propriétés (densité, module élastique, viscosité, etc) sont homogènes et isotropes en espace et en temps. La géométrie de cette coque est représentée schématiquement sur la Fig. 3.1.

En tenant compte de ces hypothèses, il est possible de simplifier les expressions des tenseurs \underline{F} et $\underline{\epsilon}$. En vertu de l'hypothèse (i), la position \underline{x} d'un point matériel dans la configuration actuelle n'est repérée que par sa position radiale r qui ne dépend que de la position radiale r_0 dans la configuration de référence et du temps

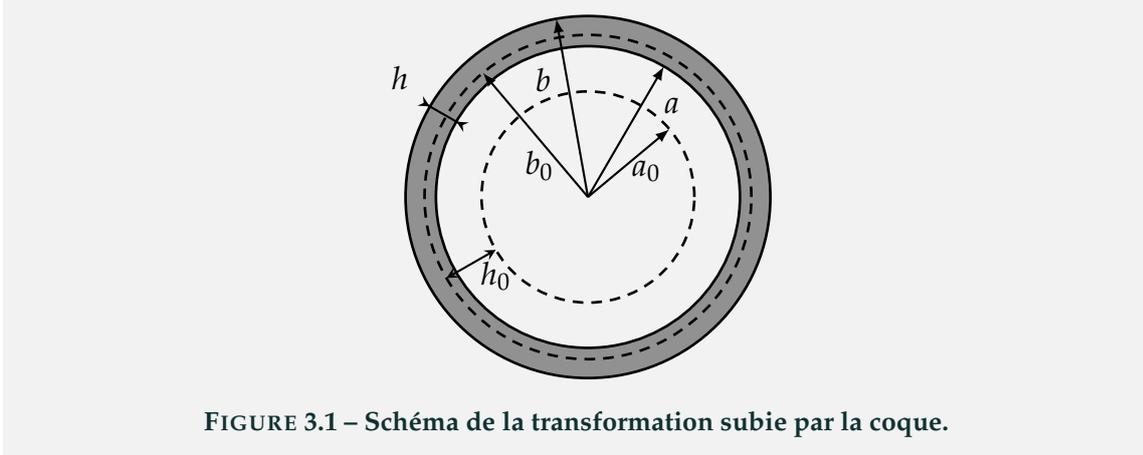


FIGURE 3.1 – Schéma de la transformation subie par la coque.

t. En conséquence, le gradient \underline{F} est réduit à un tenseur diagonal ($F_{ij} = 0, i \neq j$) dont les composantes non nulles sont

$$F_{rr} = \frac{dr}{dr_0} \quad \text{et} \quad F_{\theta\theta} = F_{\phi\phi} = \frac{r}{r_0}. \quad (3.9)$$

En tenant compte à présent de l'incompressibilité, le volume de la coque est préservée lors de la transformation et le jacobien vérifie $J = 1$ à tout instant, imposant [131]

$$r_0^2 dr_0 = r^2 dr. \quad (3.10)$$

Pour alléger les notations tensorielles, l'allongement principal

$$\lambda(r) = r/r_0(r), \quad (3.11)$$

est défini tant que $0 < \lambda < \infty$. Par définition, cet allongement représente ici la variation relative du côté d'un élément surfacique élémentaire perpendiculaire à la direction radiale. Il est important de noter ici que l'on privilégie la représentation en fonction de la variable actuelle r et donc le point de vue Eulérien plutôt que Lagrangien, pour un souci de compatibilité avec la partie fluide du problème décrite au chapitre précédent. À partir de cette définition, les composantes non nulles du tenseur gradient de la transformation deviennent

$$F_{rr} = \lambda^{-2} \quad \text{et} \quad F_{\theta\theta} = F_{\phi\phi} = \lambda, \quad (3.12)$$

d'après la définition de λ et la relation d'incompressibilité. Une telle répartition des déformations est associée à une transformation dite biaxiale. Par suite, les

composantes non nulles du tenseur $\underline{\underline{b}}$ sont

$$b_{rr} = F_{rr}^2 = \lambda^{-4} \quad \text{et} \quad b_{\theta\theta} = b_{\phi\phi} = \lambda^2, \quad (3.13)$$

et les composantes non nulles du tenseur $\underline{\underline{\epsilon}}$ sont

$$\epsilon_{rr} = \frac{1}{2} (\lambda^{-4} - 1) \quad \text{et} \quad \epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{\phi\phi} = \frac{1}{2} (\lambda^2 - 1). \quad (3.14)$$

3.1.2 INVARIANTS DE LA TRANSFORMATION

Les invariants d'un tenseur sont des quantités issues de l'algèbre multilinéaire. Ils sont liés à la notion de direction principale de la transformation, portée par un vecteur unitaire $\underline{\underline{n}}$ dont la direction n'est pas modifiée par la transformation. La définition de ces invariants nécessite donc la recherche des valeurs propres d'une application linéaire représentée par la matrice $\underline{\underline{A}}$ sous la forme

$$\underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{n}} = x \underline{\underline{n}} \quad \implies \quad \text{Det} (x \underline{\underline{\delta}} - \underline{\underline{A}}) = 0. \quad (3.15)$$

Dans le cas d'une géométrie à 3 dimensions, la résolution de cette équation conduit *in fine* au polynôme caractéristique de degré trois

$$Z(\underline{\underline{A}}, x) = x^3 - I_A x^2 + II_A x - III_A, \quad (3.16)$$

où les coefficients I_A , II_A et III_A sont des invariants de la transformation $\underline{\underline{A}}$. La résolution de l'équation $Z(\underline{\underline{A}}, x) = 0$ conduit à trois solutions (les valeurs propres) notées λ_i ($i = 1, 2, 3$) associées à chacune des directions principales. En outre, l'équation $Z(\underline{\underline{A}}, \underline{\underline{A}}) = 0$ constitue le théorème de Cayley-Hamilton. Ces invariants sont définis respectivement à partir de la trace $\text{Tr} \underline{\underline{A}}$, de la somme des déterminants mineurs des composantes diagonales principales et du déterminant $\text{Det} \underline{\underline{A}}$. Leurs définitions récursives [101, p. 108, eq (5.4.2)] permettent également de ne faire intervenir que l'opérateur trace sous la forme

$$\left. \begin{aligned} I_A &= \text{Tr} \underline{\underline{A}}, \\ II_A &= \frac{1}{2} \left[I_A^2 - \text{Tr} \left(\underline{\underline{A}}^2 \right) \right], \\ III_A &= \text{Det} \underline{\underline{A}} = I_A II_A - \frac{1}{3} \left[I_A^3 - \text{Tr} \left(\underline{\underline{A}}^3 \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Ces invariants sont intrinsèques à la transformation, et le nombre d'invariants indépendants est fondamentalement lié aux symétries du milieu (ici 3 pour un matériau isotrope) [100]. Cependant, ces invariants ne sont pas uniques et toute combinaison linéaire de ces derniers peut aboutir à la définitions de nouveaux

invariants, de sorte qu'une infinité de jeux d'invariants peut être définie. D'autres familles d'invariants sont utilisées en élasticité faiblement non linéaire [127, 132, 133] tels que les invariants de Landau [100], ou encore ceux de Murnaghan [134]. L'utilisation d'un ensemble d'invariants ou d'un autre est purement arbitraire et s'adapte à la géométrie/symétrie du problème.

Pour une transformation isochore, l'invariant III_A de l'application linéaire \underline{A} associée à cette transformation vérifie la propriété $\text{III}_A = 1$. Cette relation simplifie les expressions à manipuler et réduit le nombre d'invariants indépendants à 2. Dès lors, il est possible d'appliquer les définitions (3.17) aux tenseurs de notre choix. Pour le tenseur \underline{b} les invariants s'expriment (notés sans indices)

$$\text{I} = \lambda^{-4} + 2\lambda^2, \quad \text{II} = 2\lambda^{-2} + \lambda^4 \quad \text{et} \quad \text{III} = 1. \quad (3.18)$$

Les tenseurs \underline{b} et \underline{C} étant liés par rotation [127], ces définitions sont équivalentes pour les deux. La valeur de l'invariant III traduit l'absence de variation de volume au cours de la transformation, soit $\|\underline{dx}\|^3 / \|\underline{dX}\|^3 = 1$. La transformation considérée étant de nature incompressible et conservant une symétrie sphérique par hypothèse, les invariants de \underline{b} vérifient la propriété de symétrie

$$\text{I}(\lambda) = \text{II} \left(\frac{1}{\lambda} \right). \quad (3.19)$$

Cette équivalence est une conséquence de la géométrie et de la nature de la transformation. Étant donnée que I est lié à la déformation élémentaire d'un élément linéique et II à celle d'un élément surfacique [135], cette relation est un témoin de la réciprocity des transformations associées aux invariants I et II lorsque l'hypothèse d'incompressibilité est retenue. Le gonflement d'une coque sphérique ($\lambda > 1$) se traduit par une diminution de son épaisseur, alors que dans la situation inverse, la diminution de sa surface ($\lambda < 1$) s'accompagne d'une augmentation de son épaisseur. Les invariants de la transformation et la mesure de la déformation qui leur est associée servent de point de départ pour définir des fonctions mathématiques modélisant la manière dont la déformation accroît l'énergie interne du solide, qui par sa nature élastique pourra restituer cette énergie pour retourner dans un état de repos ou l'énergie est minimale.

3.2 ÉLASTICITÉ NON LINÉAIRE

3.2.1 LOI DE COMPORTEMENT

GÉNÉRALITÉS

Pour tout corps élastique homogène, il existe *une loi de comportement reliant la contrainte à la déformation*. Nous retenons deux hypothèses fortes pour définir les lois de comportement [131] : (i) le champ de contrainte ne dépend que de l'état de déformation à l'instant considéré, relativement à un état de référence arbitraire, et non de son passé (élasticité de Cauchy, élasticité simple) et (ii) le champ de contrainte dérive d'une certaine densité d'énergie élastique emmagasinée lors de la déformation (cas particulier de l'élasticité de Cauchy appelé élasticité de Green). En mécanique des milieux continus, deux référentiels d'observation sont d'usage pour décrire la contrainte. En choisissant d'observer la contrainte dans l'état déformé (coordonnées spatiales d'Euler), le tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\underline{t}}$ est privilégié et son expression générale dépend du gradient de la transformation $\underline{\underline{F}}$. Les autres représentations – premier et second tenseurs de Piola-Kirchhoff – décrivent l'état de contrainte par rapport à la métrique de référence (coordonnées matérielles de Lagrange). La loi de comportement désigne alors la relation mathématique entre le champ de contrainte représenté par le tenseur $\underline{\underline{t}}$ et le champ de déformation matérialisé par le tenseur $\underline{\underline{F}}$. Dans le cas le plus général, ces relations peuvent être implicites [136, 137] et la contrainte est liée à la transformation par l'équation d'état $\underline{\underline{f}}(\underline{\underline{t}}, \underline{\underline{F}}) = 0$ où $\underline{\underline{f}}$ est une fonction tensorielle modélisant la relation entre les deux grandeurs. Dans le cadre de l'élasticité isotherme selon la définition de Cauchy, la relation devient explicite avec $\underline{\underline{t}} = \underline{\underline{g}}(\underline{\underline{F}}, \underline{\underline{X}})$ où $\underline{\underline{g}}$ est la réponse élastique associée au tenseur des contraintes de Cauchy.

ISOTROPIE

Si le solide est isotrope, ses propriétés mécaniques sont les mêmes dans toutes les directions. Seul le gradient de la transformation intervient et les différentes symétries du matériau permettent d'écrire la loi de comportement uniquement en fonction du tenseur $\underline{\underline{b}}$. Le tenseur des contraintes est alors décomposé grâce au théorème de Rivlin-Ericksen [138, 139] sous la forme $\underline{\underline{t}} = \bar{\alpha}_0 \underline{\underline{b}}^0 + \bar{\alpha}_1 \underline{\underline{b}}^1 + \bar{\alpha}_2 \underline{\underline{b}}^2$. Les quantités $\bar{\alpha}_k$ sont des fonctions scalaires et symétriques qui dépendent des invariants $I = \text{Tr}(\underline{\underline{b}})$ et $II = \text{Tr}(\underline{\underline{b}}^{-1})$. Pour profiter de la dépendance des invariants avec $\underline{\underline{b}}$ et $\underline{\underline{b}}^{-1}$, le tenseur $\underline{\underline{t}}$ peut également être exprimé en fonction de $\underline{\underline{b}}$ et de son inverse. L'utilisation du théorème de Cayley-Hamilton conduit à l'expression $\underline{\underline{b}}^2 = I \underline{\underline{b}} - II \underline{\underline{\delta}} + III \underline{\underline{b}}^{-1}$ et en conséquence une représentation alternative du tenseur

des contraintes est la suivante

$$\underline{\underline{t}} = \alpha_0 \underline{\underline{\delta}} + \alpha_1 \underline{\underline{b}} + \alpha_{-1} \underline{\underline{b}}^{-1}, \quad (3.20)$$

où les coefficients $\overline{\alpha}_n$ s'expriment en fonction des α_m à l'aide des relations [140, Eq. (5.95)] : $\alpha_0 = \overline{\alpha}_0 - \text{II}\overline{\alpha}_2$, $\alpha_1 = \overline{\alpha}_1 + \text{I}\overline{\alpha}_2$ et $\alpha_{-1} = \text{III}\overline{\alpha}_2$. Les trois fonctions matérielles α_i ($i = 1, 2, 3$) doivent être déterminées à partir du comportement élastique du milieu.

INCOMPRESSIBILITÉ

Les solides mous (caoutchoucs et tissus biologiques) sont en pratique des milieux dont les masses volumiques varient très peu lors d'une transformation finie. Une hypothèse raisonnable sur la transformation est donc la très faible compressibilité du milieu : les déformations sont supposées isochores impliquant la relation cinématique suivante

$$\text{Det } \underline{\underline{F}} = J = \sqrt{\text{III}} = 1. \quad (3.21)$$

Dans ces conditions particulières $\alpha_0(\text{I}, \text{II}, 1)$ est un multiplicateur de Lagrange et

$$\underline{\underline{t}} = -\mathcal{P} \underline{\underline{\delta}} + \alpha_1 \underline{\underline{b}} + \alpha_{-1} \underline{\underline{b}}^{-1}. \quad (3.22)$$

La valeur du scalaire $\mathcal{P}(\underline{\underline{x}}, t)$ est calculée à partir des équations d'équilibre et des conditions aux limites. Les deux fonctions matérielles α_1 et α_2 doivent être déterminées. Pour cela, le cadre de l'élasticité choisie doit donc être défini.

HYPERÉLASTICITÉ

Le domaine élastique choisi est hyperélastique et les déformations engendrées ne sont plus infinitésimales comme en élasticité linéaire. Un matériau hyperélastique suppose l'existence d'une énergie libre par unité de volume suffisante pour déterminer la relation entre contrainte et déformation. Le matériau étant purement élastique, la dissipation est nulle et l'énergie emmagasinée lors de la déformation est entièrement restituée sous forme de mouvement. Dans les conditions particulières de grandes déformations (élasticité de Green), l'énergie élastique W dépend uniquement de l'état de déformation au travers du tenseur $\underline{\underline{F}}$. La forme de cette densité d'énergie W est établie à partir d'un bilan d'énergie. D'une part, le premier principe de la thermodynamique suppose que la variation de l'énergie totale est la somme du travail des efforts extérieurs exercés sur le domaine et de la quantité de chaleur apportée. D'autre part, le second principe de la thermodynamique postule quant à lui que toute transformation d'un système s'effectue avec création d'entro-

pie (mesure du désordre) et donc que tout processus réel est irréversible. Pour un solide purement élastique subissant une transformation réversible, isotherme et sans dissipation interne, le bilan de l'énergie mécanique conduit à l'expression des contraintes internes [140, 141]

$$\underline{\underline{P}} = -\mathcal{P}\underline{\underline{F}}^{-t} + \frac{\partial W(\underline{\underline{F}})}{\partial \underline{\underline{F}}}. \quad (3.23)$$

Le premier tenseur de Piola-Kirchhoff $\underline{\underline{P}}$ est un tenseur d'ordre 2 permettant de suivre les efforts internes transportés lors de la déformation par rapport à la configuration initiale. Pour obtenir le tenseur des contraintes de Cauchy donnant les efforts dans la configuration actuelle le changement de base $\underline{\underline{t}} = J^{-1}\underline{\underline{P}}\underline{\underline{F}}^T$ est nécessaire [140, Eq. (6.2)]. La réponse élastique d'un milieu dépend d'une fonction d'énergie scalaire W ce qui implique que l'hyperélasticité possède une structure conservative [142, p. 207]. En raison de l'isotropie supposée du matériau, l'énergie doit s'exprimer uniquement en fonction des invariants soit ici $W = W(I, II, 1)$. Après plusieurs manipulations tensorielles [139, pp. 210, 216 et 217], le tenseur des contraintes vérifie

$$\underline{\underline{t}} = -\mathcal{P}\underline{\underline{\delta}} + 2\frac{\partial W}{\partial I}\underline{\underline{b}} - 2\frac{\partial W}{\partial II}\underline{\underline{b}}^{-1}. \quad (3.24)$$

L'identification des coefficients entre les expressions (3.20) et (3.24) est alors immédiate. Pour retrouver une expression faisant intervenir la pression hydrostatique p habituellement utilisée en mécanique des fluides et en mécanique des solides, il suffit de décomposer le tenseur des contraintes $\underline{\underline{t}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}}$ comme étant la superposition unique d'un tenseur isotrope $-p\underline{\underline{\delta}}$ (partie sphérique) et d'un tenseur déviateur $\underline{\underline{\tau}}$ (de trace nulle) avec $-p = \text{Tr}(\underline{\underline{t}})/3$ et $\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{t}} + p\underline{\underline{\delta}}$. En utilisant cette décomposition, le tenseur des contraintes est alors donné par la relation

$$\underline{\underline{t}} = -p\underline{\underline{\delta}} + 2\frac{\partial W}{\partial I}\left(\underline{\underline{b}} - \frac{I}{3}\underline{\underline{\delta}}\right) - 2\frac{\partial W}{\partial II}\left(\underline{\underline{b}}^{-1} - \frac{II}{3}\underline{\underline{\delta}}\right). \quad (3.25)$$

La quantité p apparaît ainsi comme une pression hydrostatique résultant de la condition d'incompressibilité.

SYMÉTRIE SPHÉRIQUE

Le cas particulier d'une coque sphérique incompressible en contrainte biaxiale réduit tous les tenseurs cinématiques à des tenseurs diagonaux. Cette conséquence algébrique de la géométrie du système réduit le nombre de composantes du tenseur des contraintes aux trois composantes diagonales. Les allongements principaux d'une transformation biaxiale sont $\lambda_r = 1/\lambda^2$ et $\lambda_\theta = \lambda_\phi = \lambda$. Pour une transforma-

tion biaxiale, les invariants sont donnés par les relations (3.18) et les composantes non nulles du tenseur des contraintes sont

$$\left. \begin{aligned} t_{rr} &= -p - \frac{4}{3} \frac{\lambda^6 - 1}{\lambda^4} \frac{\partial W}{\partial I} - \frac{4}{3} \frac{\lambda^6 - 1}{\lambda^2} \frac{\partial W}{\partial II}, \\ t_{\theta\theta} &= t_{\phi\phi} = -p + \frac{2}{3} \frac{\lambda^6 - 1}{\lambda^4} \frac{\partial W}{\partial I} + \frac{2}{3} \frac{\lambda^6 - 1}{\lambda^2} \frac{\partial W}{\partial II}. \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

La règle de dérivation

$$\frac{dW}{d\lambda} = \frac{dI}{d\lambda} \frac{\partial W}{\partial I} + \frac{dII}{d\lambda} \frac{\partial W}{\partial II} \iff \frac{dW}{dI} = \frac{\lambda^5}{4(\lambda^6 - 1)} \frac{dW}{d\lambda} - \lambda^2 \frac{dW}{dII}, \quad (3.27)$$

permet finalement d'écrire les composantes non nulles du tenseur des contraintes sous la forme

$$t_{rr} = -p - \frac{\lambda}{3} \frac{dW}{d\lambda} \quad \text{et} \quad t_{\theta\theta} = -p + \frac{\lambda}{6} \frac{dW}{d\lambda}. \quad (3.28)$$

Dans ces géométries à symétrie sphérique, l'énergie ne dépend finalement que de la variable λ . Pour compléter la loi de comportement et formuler explicitement la relation entre contrainte et déformation, la forme de l'énergie doit maintenant être explicitée.

3.2.2 ÉNERGIE DE DÉFORMATION ÉLASTIQUE

L'énergie de déformation élastique est la quantité scalaire fondamentale permettant de décrire la relation entre l'état de déformation d'un solide d'une part, et l'énergie emmagasinée par celui-ci d'autre part. Sa construction repose sur différents postulats et sur les propriétés mécaniques du milieu considéré. Lorsqu'elle satisfait aux postulats, l'énergie de déformation élastique peut être formulée par des considérations phénoménologiques (issues de l'observation) ou des considérations thermodynamiques (tenant compte d'arguments structuraux).

POSTULATS

Tout d'abord, la coque est un milieu parfaitement élastique : aucune production locale d'entropie n'est autorisée [143, Sec. 80]. En d'autres termes, les phénomènes visqueux, les déformations plastiques, la rupture et toute modification de la structure du milieu sont exclues. Dans ce cadre, le caractère élastique d'une transformation finie suppose l'existence d'un état d'équilibre vers lequel le solide revient spontanément en l'absence de chargement. Cet état d'équilibre n'impose pas nécessairement l'absence de contraintes internes mais il doit absolument représenter un minimum de potentiel. D'autre part, l'élasticité s'affranchit de toute dissipation

d'énergie et la structure élastique doit être conservée lors de la transformation. Ainsi, le domaine élastique parcouru est choisi pour se placer suffisamment loin des phénomènes de rupture ou même de plasticité. L'énergie W doit vérifier plusieurs propriétés mathématiques pour être physiquement admissible [144, 145]. Premièrement, elle ne peut pas être négative, quelle que soit la contrainte exercée sur le domaine solide ($W \geq 0$). Ensuite, en l'absence de toute déformation matérielle, autrement dit pour un mouvement de corps rigide, l'énergie doit admettre une unique valeur minimale. L'énergie doit également vérifier les propriétés de convexité et un comportement asymptotique aux singularités, soit $\lim W = +\infty$ quand $\lambda \rightarrow \infty$ et $\lim W = +\infty$ quand $\lambda \rightarrow 0^+$. L'énergie doit enfin satisfaire le principe d'objectivité matérielle qui postule que les correspondances entre les grandeurs physiques sont des fonctions tensorielles indépendantes du repère choisi [127, 146]. Le minimum d'énergie, la convexité et l'objectivité sont des propriétés très générales qui conditionnent l'existence de la fonction W .

APPROCHE DE LANDAU

L'énergie de déformation est par définition une fonction de la déformation. La déformation n'est pas définie de manière unique et seul le couple déformation/contrainte est pertinent. Plusieurs approches pour exprimer l'énergie sont possibles [100, 134, 143] dès lors que les postulats sur l'énergie et la déformation sont respectés. Le tenseur le plus naturel pour jauger la déformation est le tenseur de Green-Saint Venant $\underline{\underline{\epsilon}}$ donné par la relation (3.6) (il intervient notamment en élasticité linéaire). Une approche directe est donc d'utiliser cette mesure de la déformation pour "construire" la fonction de densité d'énergie W en effectuant un développement de Taylor par rapport à la déformation

$$W = \frac{1}{2!} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \frac{1}{3!} C_{ijklmn} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \epsilon_{mn} + \dots, \quad (3.29)$$

où les coefficients notés $C_{ijkl\dots} = \partial^n W / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl} \dots$ sont les constantes élastiques d'ordre n définies comme les dérivées partielles de l'énergie par rapport à la déformation. En développant jusqu'au second ordre ϵ^2 , l'énergie s'exprime dans le cas isotrope

$$W = G_0 \text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^2 \right) + o \left(\underline{\underline{\epsilon}}^3 \right), \quad (3.30)$$

où le module de cisaillement G_0 est la seule constante élastique non nulle à cet ordre et $\text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^i \right) = L_i$ sont les invariants de Landau. Le module G_0 est une grandeur strictement positive, identique au module de cisaillement défini en élasticité linéaire. Cette énergie W prolonge la forme de l'énergie linéaire au cas de l'élasticité

non linéaire : elle tient compte d'une relation linéaire en contrainte/déformation mais à laquelle viennent s'ajouter les seules non-linéarités géométriques de la relation déformation/déplacement. Dans la littérature ce modèle est appelé modèle de Saint Venant-Kirchhoff. En développant à l'ordre suivant, les non-linéarités matérielles apparaissent au travers d'un terme additionnel et d'une nouvelle constante élastique. Un développement à l'ordre trois vérifie [100] (dans le cas isotrope)

$$W = G_0 \text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^2 \right) + \frac{1}{3} \mathcal{A} \text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^3 \right) + o \left(\underline{\underline{\epsilon}}^4 \right), \quad (3.31)$$

avec \mathcal{A} une grandeur réelle. C'est la seule constante élastique (non linéaire) du troisième ordre non nulle dans cette configuration.

Bien qu'elle prenne en compte les non-linéarités de manière simple vis-à-vis de la déformation (introduction d'une seule inconnue matérielle supplémentaire), cette forme de l'énergie est problématique car elle peut violer le postulat $W \geq 0$. En particulier, pour $\mathcal{A} < 0$, le terme $\text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^3 \right)$ étant dominant quand $|\lambda|$ dépasse une valeur critique, l'énergie devient négative. Pourtant, certaines données expérimentales attestent que \mathcal{A} est bien négatif pour l'acier [147], les fluides visqueux [148] ou encore certains solides mous [149] (mesurés par acoustoélasticité). Un développement à l'ordre supérieur [150, 151] s'avère efficace pour contrebalancer l'influence du terme d'ordre 3 et pour autoriser les valeurs négatives de \mathcal{A} , au moins dans le cas d'ondes élastiques d'amplitude modérée (Mach acoustique inférieur à l'unité). Cependant, une constante élastique supplémentaire doit être introduite [152] ce qui augmente le nombre d'inconnues et le nombre de paramètres matériels à manipuler et donc à identifier. De telles mesures ont été réalisées dans les solides mous au moyen d'ondes de cisaillement non linéaires [153–155]. Avec la mesure de la déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$, les non-linéarités matérielles nécessitent au minimum un développement au quatrième ordre. Pour contourner l'ordre élevé de ce développement par rapport à $\underline{\underline{\epsilon}}$ et les inconnues élastiques associées, une autre mesure de la déformation doit être utilisée.

Les tenseurs de Cauchy-Green gauche et droit sont des alternatives de mesure de la déformation. L'expression du tenseur de Green-Saint Venant $\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\mathbf{C}}} - \underline{\underline{\delta}} \right)$ et l'égalité $\text{Tr} \underline{\underline{\mathbf{b}}} = \text{Tr} \underline{\underline{\mathbf{C}}}$ permettent d'exprimer les quantités $\underline{\underline{\epsilon}}^2$ et $\underline{\underline{\epsilon}}^3$ en fonction de $\underline{\underline{\mathbf{b}}}$ et par suite¹

$$\text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^2 \right) = (\text{I} - 3) - \frac{1}{2}(\text{II} - 3) + \frac{1}{4}(\text{I} - 3)^2, \quad (3.32a)$$

et

$$\text{Tr} \left(\underline{\underline{\epsilon}}^3 \right) = \frac{3}{8}(\text{I} - 3) - \frac{3}{8}(\text{II} - 3) + \frac{3}{4}(\text{I} - 3)^2 - \frac{3}{8}(\text{I} - 3)(\text{II} - 3) + \frac{1}{8}(\text{I} - 3)^3. \quad (3.32b)$$

1. Mettre le détail du calcul en annexe.

Ces relations en fonction des invariants I et II font apparaître des termes similaires et encouragent l'utilisation d'une fonction énergie $W(I, II)$. En outre, I caractérisant la déformation linéique et II la déformation surfacique [135], ces invariants sont plus pertinents dans cette symétrie sphérique où $I(\lambda) = II(\lambda^{-1})$ (variation de surface et variation d'épaisseur de la coque sont réciproques).

APPROCHE PHÉNOMÉNOLOGIQUE

En hyperélasticité, l'approche phénoménologique est une autre manière d'inclure les non-linéarités matérielles. Elle repose sur une construction mathématique de l'énergie W à partir de l'expérience. La déformation est quantifiée par le tenseur de Cauchy-Green gauche $\underline{\underline{b}}$ et les invariants qui lui sont associés. Dans le cas incompressible, l'énergie est alors exprimée par un développement polynomial du type [156]

$$W = \sum_{m,n} C_{mn} (I - 3)^m (II - 3)^n, \quad (3.33)$$

avec C_{mn} les coefficients hyperélastiques et $m + n$ l'ordre de l'approximation. Dans le cas d'un milieu hétérogène, les coefficients C_{mn} sont des fonctions scalaires de l'espace. En revanche dans le cas d'un milieu homogène, ces coefficients sont constants et ils sont caractéristiques des propriétés élastiques du milieu [157]. L'énergie peut également s'exprimer en fonction des allongements principaux plutôt que des invariants, comme par exemple avec le modèle d'Ogden [152]. Dans un cas comme dans l'autre, l'augmentation des paramètres améliore la précision du modèle mais augmente par la même occasion les inconnues du problème. L'approche phénoménologique est très répandue pour la caractérisation des propriétés hyperélastiques de matériaux. Néanmoins la signification physique des constantes hyperélastiques C_{mn} n'est pas toujours évidente. D'autres formulations se substituent ou se combinent alors pour tenir compte de propriétés microscopiques parfois très complexes des polymères ou des tissus biologiques dans l'hypothèse d'un milieu isotrope [158] ou non [159]. Notons que ce modèle polynomial est fréquemment utilisé pour la simulation de tissus biologiques en grandes déformations comme par exemple pour les traumatismes cérébraux [160, 161] ou la cavitation de bulles dans les tissus [133].

On souhaite ici réduire le nombre de paramètres élastiques tout en conservant au moins l'information portée par les deux invariants I et II [162]. Une troncature de la somme (3.33) au premier ordre par rapport aux invariants n'invoquant que deux constantes hyperélastiques (i.e. $m + n < 2$) est alors

$$W = C_{10}(I - 3) + C_{01}(II - 3). \quad (3.34)$$

Cette forme de l'énergie est le modèle de Mooney-Rivlin, introduit par Mooney [144] et généralisé au modèle polynomial ci-dessus par Rivlin [163]. Son ordre est suffisant pour la déformation attendue après vaporisation d'une goutte de PFP telle que $1 \leq \lambda < 5$. Une correspondance avec les constantes G_0 et \mathcal{A} est obtenue en tronquant les expressions (3.32a) et (3.32b) au même ordre que (3.34), de sorte que

$$\mathcal{C}_{10} = G_0 + \mathcal{A}/8 \quad \text{et} \quad \mathcal{C}_{01} = -G_0/2 - \mathcal{A}/8. \quad (3.35)$$

Cette équivalence est un critère de consistance avec les petites déformations tel que $\mathcal{C}_{10} + \mathcal{C}_{01} = G_0/2$. En utilisant la relation (3.35) reliant les constantes élastique de Landau et celle de Mooney, l'énergie se formule également (Eq. (34) dans ref [157])

$$W = \frac{1}{4}G_0 [(1 + \beta)(I - 3) + (1 - \beta)(II - 3)], \quad (3.36)$$

avec $\beta = 3 + \frac{1}{2}\mathcal{A}/G_0$ le coefficient de non-linéarité nouvellement défini. En examinant le comportement aux limites de l'énergie,

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} W = G_0 \frac{1 + \beta}{4\lambda^4} \quad \text{et} \quad \lim_{\lambda \rightarrow \infty} W = G_0 \frac{1 - \beta}{4} \lambda^4, \quad (3.37)$$

on note que, pour garantir la positivité de W sur son domaine de définition, le coefficient β doit nécessairement satisfaire

$$\beta^2 \leq 1. \quad (3.38)$$

Par conséquent, la constante élastique du troisième ordre est restreinte uniquement à des valeurs négatives telles que $-8G_0 \leq \mathcal{A} \leq -4G_0$. Mooney [144] qualifie β de "coefficient d'asymétrie". En considérant le cas $\beta = 0$ et la déformation réciproque $\lambda^* = 1/\lambda$ avec la propriété de symétrie Eq. (3.19) des invariants, Mooney calcule l'énergie réciproque associée W^* et trouve l'égalité remarquable $W^* = W$. Dès lors que β s'écarte de cette valeur, l'un des termes de la somme voit son poids augmenter et soit I (transformation linéique), soit II (transformation surfacique) est favorisé.

LIEN AVEC LE MODÈLE D'OGDEN

Une approche alternative est proposée en particulier par Ogden [164] et exprime l'énergie élastique en fonction des allongements principaux plutôt qu'en fonction des invariants. Cette énergie est donnée sous la forme d'une série de mesures

généralisés de la déformation $\epsilon^{(m)}$:

$$W = G_0 \sum_i^{\infty} \mathcal{H}_i \psi(x_i, \lambda), \quad (3.39)$$

où x_i est un réel, $\psi(x, \lambda) = \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}^{(x)}) = (\lambda^{-2x} + 2\lambda^x - 3)/x$ (quand $x \neq 0$, 0 sinon) est l'invariant cinématique associé à la famille de tenseurs Eq. (3.6) et les \mathcal{H}_i sont les coefficients hyperélastiques. Les invariants $\psi(x, \lambda)$ et $\psi(-x, \lambda)$ forment une paire d'invariants indépendants. En particulier les invariants de Cauchy-Green vérifient $\psi(2, \lambda) = \frac{1}{2}(\text{I} - 3)$ et $\psi(-2, \lambda) = -\frac{1}{2}(\text{II} - 3)$. Dans le cas du modèle de Mooney-Rivlin en transformation incompressible avec symétrie sphérique, les x_i sont restreints aux entiers $x_i = \{2; -2\}$ et par suite l'énergie (3.36) se met sous la forme du modèle de Ogden

$$W(\lambda) = G_0 \sum_{n=-1}^1 \underbrace{\left(\frac{\beta + n}{2}\right)}_{\mathcal{H}_{2n}} \underbrace{\left(\frac{\lambda^{-4n} + 2\lambda^{2n} - 3}{2n}\right)}_{\psi(2n, \lambda)}. \quad (3.40)$$

Cette forme de l'énergie sera la plus adaptée dans la suite pour calculer la réponse élastique de la coque sous l'action d'un champ acoustique. Le modèle de Mooney-Rivlin, forme polynomiale linéaire par rapport à $\psi(2n, \lambda)$, prend en compte deux déformations réciproques. La forme de l'énergie donnée par l'expression (3.40) permet donc de prendre en compte à la fois les non-linéarités géométriques (relation déplacement/déformation non linéaire) et les non-linéarités matérielle (non-linéarités intrinsèques au matériau) en ne manipulant que deux paramètres élastiques (G_0 et β).

3.2.3 INTERPRÉTATION DU PARAMÈTRE NON LINÉAIRE

Pour appréhender les différences de rigidité induites par la valeur de β , un module élastique généralisé peut être introduit : le module d'élasticité en déformation uniaxiale ou module d'Young généralisé. Le module d'Young intervient lors de l'application d'une contrainte uniaxiale, et il est défini comme le rapport entre contrainte et allongement relatif avec la relation particulière $E_0 = 3G_0$ pour un milieu incompressible. Il est typiquement présent dans la loi de Hooke $\underline{\underline{t}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \frac{2}{3}E_0\underline{\underline{\epsilon}}$ en élasticité linéaire isotrope. En considérant une transformation pure simplement uniaxiale, la définition du module d'élasticité uniaxiale peut être étendue à l'élasticité non linéaire et deux définitions de ce module sont alors possibles :

- le *module d'élasticité instantané* représente les variations de la contrainte uniaxiale par rapport à l'allongement perçu dans l'axe de la déformation,

- *le module d'élasticité sécant* généralise la définition du module de Young en prenant toujours le quotient de la contrainte et de la déformation en un point quelconque de la courbe contrainte-déformation.

Une traction/compression uniaxiale satisfaisant la condition d'incompressibilité est donnée par la transformation élémentaire $x = sX$, $y = Y/\sqrt{s}$, et $z = Z/\sqrt{s}$. Cette transformation est transposable au cas de la géométrie sphérique en posant $\lambda = s^{-1/2}$. Un calcul similaire à celui menant à la relation (3.28) permet de montrer en imposant $t_{yy} = t_{zz} = 0$ (contrainte uniaxiale) que

$$t_{xx}(s) = s \frac{dW}{ds}. \quad (3.41)$$

Le module élastique uniaxial instantané (ou module tangent) E est alors défini comme la première dérivée de la contrainte axiale t_{xx} par rapport à la variable s . Cette définition est maintenant appliquée au cas d'un solide de Mooney-Rivlin dont l'énergie associée à cette transformation vérifie (3.40). Au terme de quelques opérations de dérivation, le module tangent vérifie

$$E(\beta, s) = \frac{E_0}{3} \left(\frac{1 + \beta}{2} \frac{2s^3 + 1}{s^2} + \frac{1 - \beta}{2} \frac{s^3 + 2}{s^3} \right). \quad (3.42)$$

Grâce à cette expression, il est possible de comparer les caractéristiques élastiques du modèle de Mooney-Rivlin selon la valeur prise par le coefficient β . Une attention particulière est donnée au comportement asymptotique de cette relation. Lorsque le milieu est en forte traction, l'allongement relatif s est très supérieur à 1. Dans la situation inverse où le milieu est en forte compression, il est très inférieur à 1 tout en étant positif. En tenant compte de ces deux situations, le comportement asymptotique du rapport E/E_0 est donné par les relations

$$\lim \frac{E(\beta, s)}{E_0} = \begin{cases} \frac{(1 + \beta)s + 1}{3} & s \gg 1, \\ \frac{s^{-2} + (1 - \beta)s^{-3}}{3} & s \ll 1. \end{cases} \quad (3.43)$$

Ces relations asymptotiques montrent par leur dépendance avec β que, dans le cas $s \gg 1$ le module généralisé, d'une part, est une fonction croissante de β , et d'autre part, augmente quand l'allongement s augmente. A l'inverse, quand $s \ll 1$, le module généralisé est une fonction décroissante de β qui diminue au fur et à mesure que l'on comprime le matériau. Le coefficient d'asymétrie β a donc une influence importante sur la réponse élastique du milieu selon la transformation considérée. La déformation d'une coque dont la surface externe augmente et dont l'épaisseur diminue est équivalente à la configuration $0 < s < 1$ (coque radialement en compression). Par conséquent, la rigidité de la coque (1) doit augmenter avec

la diminution du coefficient d'asymétrie et (2) diminue au fur et à mesure que la coque croît en rayon. Pour une valeur de β donnée, le modèle de Mooney-Rivlin est donc de type "strain-softening" pour la croissance d'une coque. Un matériau de Mooney-Rivlin pour lequel $\beta = 1$ est donc un solide plus "souple" que $\beta = -1$ lorsque la coque croît et ce d'autant plus que la coque est déformée. Ainsi, le comportement asymptotique du modèle de Mooney-Rivlin indique une vaporisation probablement favorisée par la croissance de la coque et *a fortiori* lorsque β est proche de la valeur 1. Pour mettre en avant cette mesure de la rigidité associée aux non-linéarités, certains auteurs [165, 166] préfèrent l'utilisation du coefficient $\beta' = \frac{1}{2}(1 - \beta)$ devant celle de β . Ce nouveau coefficient vérifie $0 \leq \beta' \leq 1$ et la situation la plus rigide est alors $\beta' = 1$.

3.3 MODÈLE À QUATRE PHASES

3.3.1 RETOUR SUR L'ÉQUATION DE RAYLEIGH-PLESSET GÉNÉRALISÉE

Le modèle de coque hyperélastique présenté dans ce chapitre est à présent fusionnée avec le modèle de la dynamique d'une bulle de vapeur dans une goutte pour obtenir un modèle à quatre phases (bulle + goutte + coque + extérieur). En procédant de manière analogue au cas d'une goutte sans coque (voir Chapitre 1), l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée suivante est obtenue

$$\bar{\rho} \left(R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right) = \int_R^\infty \left(\frac{3\tau_{rr}}{r} + \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} \right) dr. \quad (3.44)$$

En appliquant les définitions (2.9) et (2.10) respectivement pour $\bar{\rho}$ et Λ à une masse volumique $\rho(r)$ constante par morceau alors la masse volumique apparente s'exprime

$$\bar{\rho} = \rho_\ell + (\rho_s - \rho_\ell)(R/a) + (\rho_e - \rho_s)(R/b), \quad (3.45a)$$

et le coefficient de couplage inertiel vérifie

$$\Lambda = \frac{1}{3} \left[\frac{4\dot{R}}{U} - \frac{\rho_\ell + (\rho_s - \rho_\ell)(R/a)^4 + (\rho_e - \rho_s)(R/b)^4}{\bar{\rho}} \right]. \quad (3.45b)$$

Concernant la partie droite de l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée (3.44), le terme intégrale dépend non seulement de l'expression du tenseur des contraintes de Cauchy, mais aussi des conditions de continuité de la contrainte radiale à chacune des interfaces. Pour la géométrie à quatre phases, le tenseur des contraintes se décompose toujours sous la forme $t_{rr} = -p + \tau_{rr}$ (somme d'une contribution

sphérique et volumique). En revanche, la partie déviatorique satisfait à présent

$$\tau_{rr} = \tau'_{rr} + \tau''_{rr}, \quad (3.46)$$

avec τ'_{rr} la contrainte visqueuse et τ''_{rr} la contrainte élastique. Le comportement visqueux des différentes phases est par hypothèse newtonien, à l'exception de la vapeur qui est supposée se comporter comme un fluide parfait. Par conséquent, il vient que la contrainte visqueuse s'écrit

$$\tau'_{rr}(r > R, t) = -\frac{4\eta(r)R^2(t)U(t)}{r^3}, \quad (3.47)$$

comme dans le cas sans coque donnée par l'Eq. (2.19). En utilisant ce champ de contrainte alors

$$\int_R^\infty \frac{3\tau'_{rr}}{r} dr = -\frac{4\bar{\eta}U}{R}. \quad (3.48)$$

La viscosité apparente définie par la relation (2.22) s'exprime pour la géométrie à quatre phase

$$\bar{\eta} = \eta_\ell + (\eta_s - \eta_\ell)(R/a)^3 + (\eta_e - \eta_s)(R/b)^3. \quad (3.49)$$

Pour la partie élastique, le déviateur du tenseur des contraintes vérifie la loi de comportement générale (3.28). En appliquant la rhéologie d'un matériau de type Mooney-Rivlin, la contrainte peut être explicitée :

$$\tau''_{rr}(\lambda) = \frac{1}{3}G_0 \left(\lambda^3 - \lambda^{-3} \right) \left[(1 + \beta)\lambda^{-1} + (1 - \beta)\lambda \right]. \quad (3.50)$$

Néanmoins, cette dernière expression n'est pas nécessaire au calcul de la réponse élastique de la coque, notée S dans la suite.

La continuité du flux de quantité de mouvement à l'interface liquide/vapeur est identique à l'Eq. (2.15). Pour les interfaces $r = a$ et $r = b$, la continuité des contraintes néglige les effets de tension de surface devant la contrainte élastique, soit

$$t(R^+) = t(R^-) + \frac{2\sigma_v^\ell}{R} - J^2 \Delta v, \quad t(a^+) = t(a^-) \quad \text{et} \quad t(b^+) = t(b^-), \quad (3.51)$$

pour les différentes interfaces. Enfin, l'épaisseur de la coque est petite devant la longueur de diffusion thermique et cette dernière est donc quasiment transparente thermiquement, si bien que seule la continuité du flux d'énergie suivante est imposée

$$q(a^-) = q(b^+), \quad (3.52)$$

ce qui n'engendre aucune discrétisation supplémentaire dans le domaine numérique. Par suite, l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée devient

$$\bar{\rho} \left(R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right) = p_v - \frac{2\bar{\sigma}}{R} - \frac{4\bar{\eta}U}{R} - p_\infty + J^2\Delta v + S, \quad (3.53)$$

où la réponse élastique de la coque S est introduite.

3.3.2 RÉPONSE ÉLASTIQUE DE LA COQUE

La réponse élastique S intervenant dans l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée est une intégrale sur le domaine de la coque évaluée par

$$S = 3 \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\tau_{rr}(r, t)}{r} dr. \quad (3.54)$$

Pour alléger les notations, la dépendance temporelle des grandeurs ne sera pas systématiquement explicitée dans la présente section. L'expression de la composante déviatrice radiale τ_{rr} , donnée par la relation (3.28), dépend simplement de la variation de l'énergie avec l'allongement de sorte que la réponse élastique peut être formulée en fonction de cette variation sous la forme

$$S = - \int_a^b \frac{\lambda(r)}{r} W'(\lambda) dr, \quad (3.55)$$

où $W'(\lambda)$ désigne la variation de l'énergie par rapport à λ . Pour faciliter l'intégration, il est possible de s'affranchir de la variable radiale r et ainsi de ramener l'intégrande à l'unique variable λ . Pour cela, il convient de revenir sur l'expression de l'allongement tangentiel λ pour effectuer le changement de variable. Or, en vertu de l'hypothèse d'incompressibilité, la condition (3.10) est vérifiée à tout instant. Partant de cette condition, l'incompressibilité se traduit par un ensemble de relations équivalentes

$$\begin{cases} \text{Det } \underline{\underline{F}} = 1, \\ \frac{dr}{dr_0} = \left(\frac{r_0}{r} \right)^2, \\ r^3 - r_0^3 = \text{constante} = a^3 - a_0^3 = b^3 - b_0^3, \end{cases} \quad (3.56)$$

où a et b sont respectivement les rayon interne et externe de la coque, et l'indice $_0$ indique leur valeur à l'instant initial. Ainsi, l'allongement principal peut également s'écrire de la manière suivante

$$\lambda = (1 - \xi)^{-1/3} = \left(1 - \frac{a^3 - a_0^3}{r^3} \right)^{-1/3}, \quad (3.57)$$

et sa dérivée première

$$\frac{d\lambda}{dr} = -\frac{\xi}{r} (1 - \xi)^{-4/3} = \frac{\lambda - \lambda^4}{r}. \quad (3.58)$$

Le changement de variable d'intégration est alors immédiat et il conduit à reformuler l'intégrale sous la forme

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \frac{W'(\lambda)}{\lambda^3 - 1} d\lambda. \quad (3.59)$$

La relation (3.59) est fondamentale pour l'obtention de la réponse élastique d'une coque sphérique en contrainte biaxiale et elle s'applique à toute forme isotrope de l'énergie W . En substituant la décomposition de l'énergie donnée par la relation (3.39), il vient alors

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_i \mathcal{H}_i \frac{\psi'(x_i, \lambda)}{\lambda^3 - 1} \right) d\lambda = 2 \sum_i \mathcal{H}_i \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\frac{\lambda^{x_i-1} - \lambda^{-2x_i-1}}{\lambda^3 - 1} \right) d\lambda. \quad (3.60)$$

Cette intégrale peut être explicitée pour des valeurs entières de $x_i = n$ et donc en particulier pour l'énergie de Mooney-Rivlin ($x_i = \pm 2$). Il faut alors dissocier le cas $n > 0$ du cas $n < 0$, puis faire apparaître la somme des termes d'une suite géométrique. Le détail de ce calcul est présenté en annexe. Finalement, la réponse élastique s'écrit

$$S = \sum_n \mathcal{H}_n \left[\mathcal{S}_n \right]_{\lambda(a)}^{\lambda(b)}. \quad (3.61)$$

Dans le cas où n n'est pas un multiple de 3, le terme \mathcal{S}_n s'exprime

$$\mathcal{S}_n = 2 \text{Sgn}(n) \sum_{k=0}^{2|n|-1} \frac{\lambda^{3|n|-n-3-3k}}{3|n| - n - 3 - 3k'} \quad (3.62)$$

où la fonction signe Sgn est définie par la relation

$$\text{Sgn}(x) = \begin{cases} -1 & x < 0, \\ 0 & x = 0, \\ 1 & x > 0. \end{cases} \quad (3.63)$$

Ainsi, dans l'hypothèse où l'énergie peut s'écrire comme une somme de $\mathcal{H}_n \psi(n, \lambda)$ où n est un entier, alors, si les coefficients \mathcal{H}_n sont connus, la réponse élastique est explicitée une fois les \mathcal{S}_n calculés. Dans le cas du modèle de Mooney-Rivlin, d'une part $n = \{-1, 1\}$ donc $|n| = 1$ et $\text{Sgn}(n) = n$ et d'autre part $\mathcal{H}_n = \frac{1}{2}(\beta + n)$ donc

$n\mathcal{H}_n = \frac{1}{2}(1 + n\beta)$. Par conséquent la réponse élastique est donnée par la relation

$$S = G_0 \left[\sum_{n=-1}^1 \sum_{k=0}^1 \frac{1 + n\beta}{3k + n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n+3k} \right]_b^a, \quad (3.64)$$

le terme $n = 0$ étant nul. La réponse élastique s'exprime également sous une forme développée

$$S = G_0 \left[\left(1 + \beta \right) \left(\frac{a_0}{a} - \frac{b_0}{b} + \frac{a_0^4}{4a^4} - \frac{b_0^4}{4b^4} \right) + \left(1 - \beta \right) \left(\frac{b}{b_0} - \frac{a}{a_0} + \frac{a_0^2}{2a^2} - \frac{b_0^2}{2b^2} \right) \right]. \quad (3.65)$$

Dans le schéma numérique de résolution de l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée décrite au chapitre précédent, la réponse élastique S apparaît comme un terme supplémentaire explicitement connu *via* l'incompressibilité de la coque.

3.3.3 CONSISTANCE AVEC L'ÉLASTICITÉ LINÉAIRE

Le modèle d'élasticité linéaire [91] d'une coque incompressible est retrouvé en supposant de petits déplacements de la coque devant les dimensions de la particule. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit par le développement limité au premier ordre suivant

$$(r/r_0)^n = 1 + \frac{1}{3}n\zeta + o(\zeta^2), \quad (3.66)$$

et revient donc à considérer une dynamique radiale satisfaisant la condition

$$\left| a^3 - a_0^3 \right| \ll r^3, \quad (3.67)$$

pour tout $r \in [a, b]$. Cette hypothèse est généralement satisfaite pour de faibles oscillations de la coque autour d'une position d'équilibre (ici a_0). En revanche, le processus de vaporisation acoustique d'un noyau liquide engendrant une forte déformation de la coque, l'hypothèse de faibles déplacements n'est *a priori* plus valide. En utilisant ce développement à l'ordre 1, la réponse élastique linéaire s'exprime alors

$$S_0 = G_0 \left[\sum_{n=-1}^1 \sum_{k=0}^1 \frac{1 + n\beta}{3k + n} \left(1 - \frac{n + 3k}{3} \zeta \right) \right]_b^a. \quad (3.68)$$

Or, la différence liée à l'intégration annule les termes constants et

$$S_0 = G_0 \left[\zeta \sum_{n=-1}^1 \sum_{k=0}^1 -\frac{1+n\beta}{3} \right]_b^a = -\frac{2}{3}G_0 \left[\zeta \sum_{n=-1}^1 1+n\beta \right]_b^a = -\frac{4}{3}G_0 \left[\zeta \right]_b^a. \quad (3.69)$$

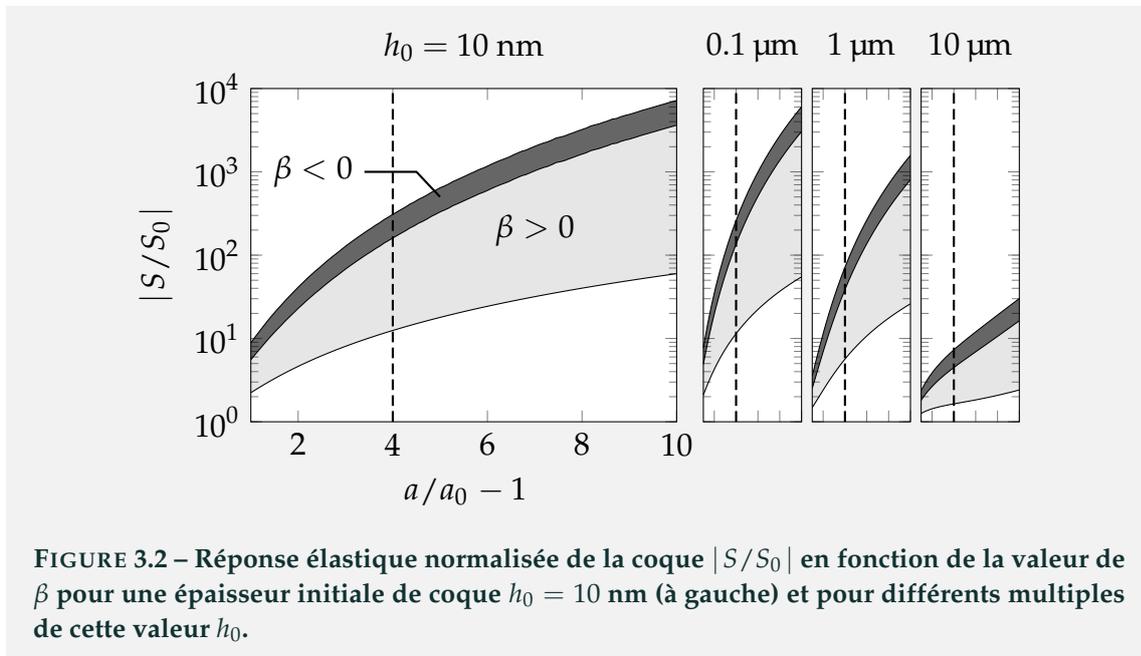
La réponse élastique est linéaire par rapport à la quantité

$$\zeta(r) = \frac{a^3 - a_0^3}{r^3} = \frac{b^3 - b_0^3}{r^3} = 1 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^3. \quad (3.70)$$

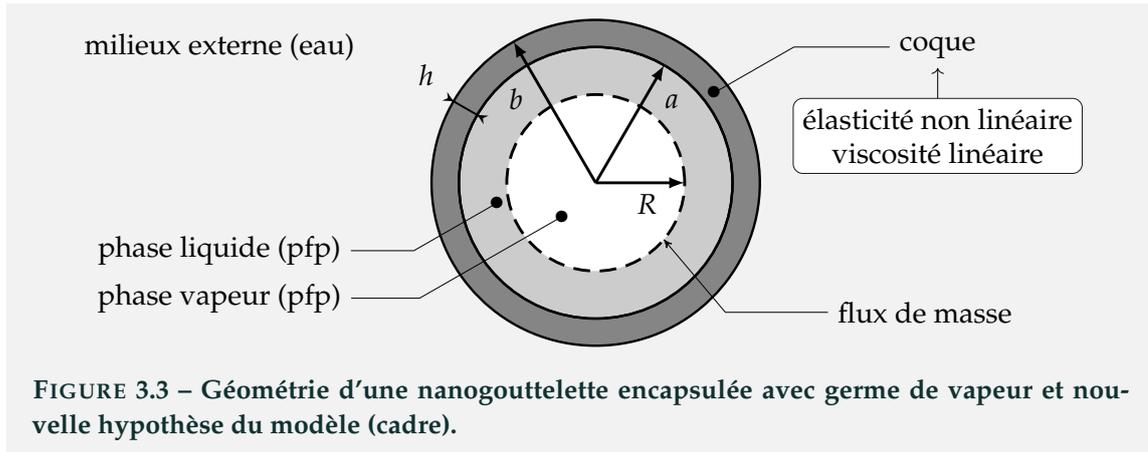
Par conséquent, la réponse élastique associée aux déformations linéarisées d'une coque élastique incompressible, notée S_0 , est de la forme

$$S_0 = -\frac{4}{3}G_0 \left[1 - \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 \right] \left[1 - \left(\frac{a}{b}\right)^3 \right] = \frac{4}{3}G_0 \left[\left(\frac{a_0}{a}\right)^3 - \left(\frac{b_0}{b}\right)^3 \right]. \quad (3.71)$$

Cette expression est identique au terme d'élasticité de l'équation (9) dans [91]. Pour appréhender les limites d'une loi de comportement linéaire dans le problème de l'inflation d'une coque sphérique, il est intéressant d'évaluer la valeur de la réponse élastique S normalisée par la réponse élastique S_0 correspondant au modèle linéaire. La valeur de ce rapport est représentée Fig. 3.2 pour le modèle de Mooney-Rivlin pour des déformations allant jusqu'à 1000 % et pour différentes valeurs de l'épaisseur h_0 .



Ainsi, dès lors que $\lambda(a) > 2$, les non-linéarités modifient d'au moins un facteur 2 la réponse élastique (cas le plus souple $\beta = 1$ pour $a/a_0 > 2$). En outre, l'aug-



mentation de l'épaisseur de la coque diminue la disparité entre les deux réponses élastiques (linéaire et non-linéaire) : une coque plus épaisse est plus rigide et donc plus difficile à déformer, or plus les déformations sont petites, plus le modèle non linéaire tend vers le modèle linéaire. Enfin, en considérant la déformation de la coque engendrée par l'évaporation de la goutte liquide encapsulée en son sein (changement de rayon d'un facteur 5, soit 400 % indiqué par la ligne verticale discontinue sur la Fig. 3.2), alors la réponse élastique prévue par le modèle avec les non-linéarités les plus "souples" ($\beta = 1$) et l'épaisseur la plus fine est dix fois plus importante que celle prévue par le modèle linéaire, et trois cents fois plus importante dans le cas $\beta = -1$. La prise en compte des non-linéarités de la coque encapsulant la gouttelette s'avère donc indispensable dans l'étude du processus de vaporisation. C'est l'influence de l'encapsulation non linéaire sur ce processus qui va à présent être étudiée au moyen du modèle développé dans le chapitre 2.

3.4 INFLUENCE DE L'ÉLASTICITÉ SUR LA VAPORISATION

3.4.1 CHOIX DES PARAMÈTRES

La dynamique radiale de la bulle de vapeur est simulée pour le cas du système bulle + goutte de perfluoropentane (PFP) C_5F_{12} immergé dans l'eau à la température du corps humain $37^\circ C$ et à la pression atmosphérique $p_0 = 1 \text{ atm}$. La géométrie du système et les nouvelles hypothèses majeures associées à la coque sont reportées sur la Fig. 3.3.

À l'instant initial, la valeur du rayon interne de la coque est $a_0 = 1 \mu m$ et la valeur de l'épaisseur de la coque est $h_0 = b_0 - a_0 = 10 \text{ nm}$. La taille de la particule, son contenu et ses propriétés physico-chimiques sont choisis de façon à être consistants avec les études existantes [90, 91, 110], y compris le précédent chapitre. Même si

le comportement du système lors de la dynamique est fortement dépendant des dimensions du germe de vapeur à l'état initial, sa valeur est arbitrairement fixée à $R(t = 0) \simeq R_0 = 80$ nm comme dans le chapitre précédent. Ceci va permettre de focaliser l'étude uniquement sur l'influence des propriétés mécaniques de la coque.

La valeur de la masse volumique de la coque $\rho_s = 1100 \text{ kg.m}^{-3}$ est choisie de façon à être légèrement supérieure à celle de l'eau et des tissus [83, 167], soit proche d'un milieu mou. Pour une faible épaisseur de coque $h(t) = b - a$ devant le rayon a de la coque, l'inertie du liquide est de toute manière relativement négligeable dans la dynamique de la bulle et seul le contraste entre ρ_ℓ et ρ_e est véritablement important. Bien que la viscosité de la coque $\eta_s = 50 \text{ mPa.s}$ soit fixée (arbitrairement) à cette valeur 50 fois plus grande que celle de l'eau, ce paramètre joue très peu sur la dynamique du fait de la très faible épaisseur de la coque devant le rayon de la goutte.

Les paramètres mécaniques de la coque (G_0 et β) sont des paramètres du modèle. Dans les simulations, le produit $G_0 h_0$ (N/m) est cependant borné à l'intervalle $0 \leq G_0 h_0 \leq 5$ (N/m). En effet, le paramètre pertinent est le produit $G_0 h_0$ du module G_0 par l'épaisseur initiale de la coque $h_0 = b_0 - a_0$: en changeant la valeur de G_0 ou celle de h_0 tout en conservant la valeur du produit, la dynamique du système est pratiquement identique.

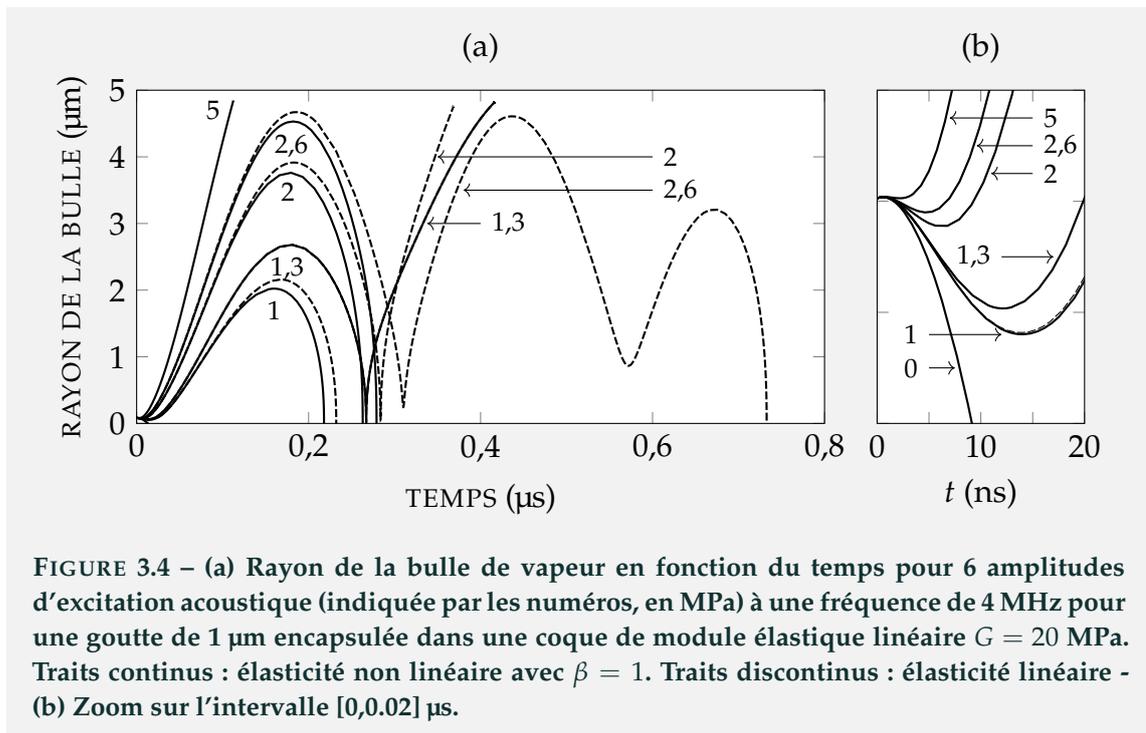
Des valeurs aussi basses du module de cisaillement G_0 sont adaptées pour décrire le comportement de polymères mous, bien que la littérature envisage également l'encapsulation par des composés beaucoup plus rigides élastiquement, par exemple [43] l'acide poly(lactique-co-glycolique), un copolymère biocompatible et biodégradable [168]. Néanmoins, leur coque de nature trop rigide ($G_0 \sim \text{GPa}$) n'est naturellement pas favorable au processus de vaporisation, ce qui justifie de restreindre l'étude à des valeurs de G_0 plus modérées. De plus, en régime linéaire le produit $G_0 h$ est une mesure équivalente de la tension de surface décrivant la réponse élastique d'une coque phospholipidique (ou lipidique). Dans ce dernier cas, les valeurs typiques pour $G_0 h$ n'excèdent pas le Newton par mètre. Pour une coque de 10 nm la valeur du module de cisaillement vérifie $G_0 < 100 \text{ MPa}$ [86]. Cependant, les tensioactifs doivent être modélisés différemment au regard de l'hypothèse d'incompressibilité qui conduit à une diminution de l'épaisseur de la coque avec la croissance de la bulle, là où une couche de tensioactifs conserve plus ou moins son épaisseur au détriment de l'homogénéité de sa surface. Une autre modélisation est proposée dans le chapitre suivant sous la forme d'une tension de surface non linéaire, pour rendre compte de ce comportement bien particulier.

Le paramètre de non-linéarité β est dans un premier temps choisi égal à 1, cas le plus souple et donc *a priori* le plus favorable à la vaporisation. L'influence de ce

paramètre, à la fois sur la dynamique de la bulle et sur les variations fréquentielles du seuil, sera ensuite étudiée.

3.4.2 DYNAMIQUE DE LA BULLE DANS SA GOUTTE ENCAPSULÉE

La figure 3.4 représente l'évolution temporelle du rayon R de la bulle de vapeur pour différentes valeurs de l'amplitude d'excitation P à une fréquence acoustique fixée (4 MHz). A chaque fois, les cas linéaire et non linéaire sont comparés, avec $G_0 = 20$ MPa et $\beta = 1$ (pour le non linéaire).



L'issue du processus de vaporisation est fortement sensible à la non-linéarité de la coque. Dans le cas de la plus petite amplitude d'excitation (1 MPa) et de la plus forte (5 MPa), le devenir du système est identique : croissance suivie d'un effondrement (régime II.a à 1 MPa) ou bien vaporisation directe (régime III à 5 MPa). Dans ce dernier cas, les dynamiques sont d'ailleurs quasiment indiscernables. En revanche, pour la valeur intermédiaire 2 MPa, le cas non linéaire aboutit au régime II.a, tandis que le cas linéaire aboutit au régime II.c (vaporisation après un rebond). Pour 2,6 MPa, le cas non linéaire reste sur le régime II.a et le cas linéaire correspond maintenant au régime II.e (collapse après plusieurs rebonds). Le régime II.c peut toutefois être également observé avec une élasticité non linéaire : un exemple est donné pour l'amplitude 1,3 MPa. Le dénouement de la dynamique de la bulle de vapeur dans sa goutte est donc fortement sensible aux propriétés mécaniques non

linéaires de la coque.

Cependant, le degré de non-linéarité joue également un rôle significatif dans la dynamique de la bulle de vapeur. La Fig. 3.5 illustre cette influence des non-linéarités de la réponse élastique de la coque sur la dynamique pour les deux valeurs extrêmes du coefficient β et pour différentes valeurs du module élastique linéaire G_0 .

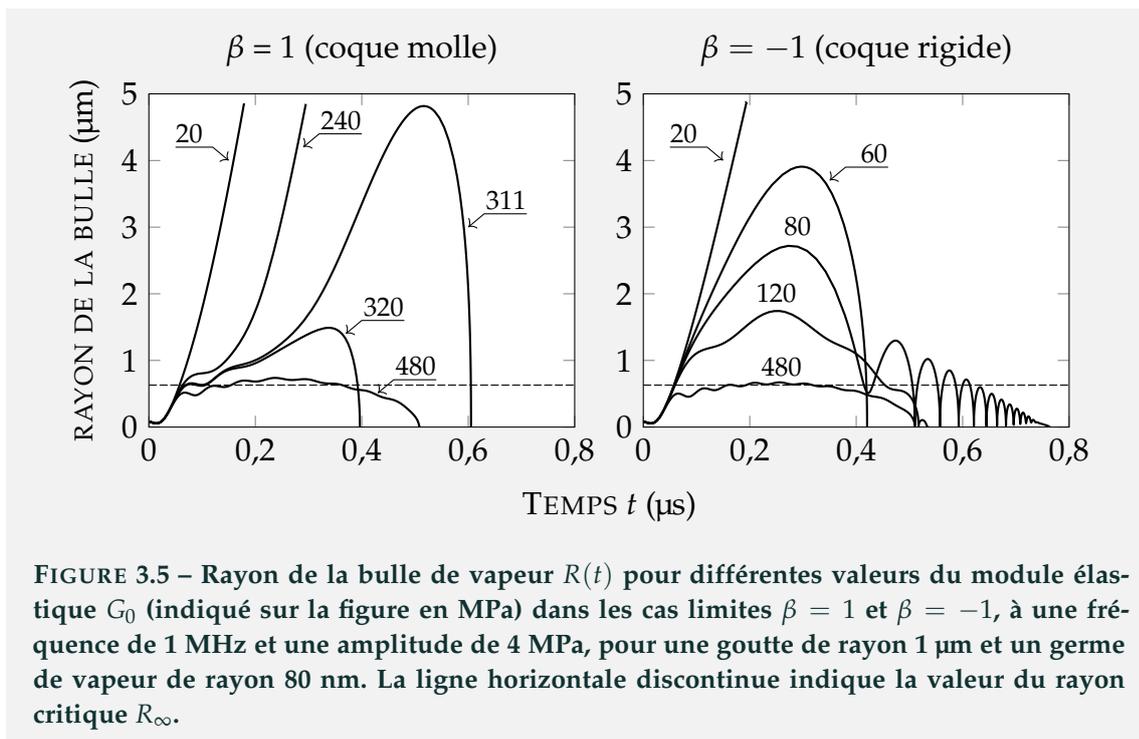


FIGURE 3.5 – Rayon de la bulle de vapeur $R(t)$ pour différentes valeurs du module élastique G_0 (indiqué sur la figure en MPa) dans les cas limites $\beta = 1$ et $\beta = -1$, à une fréquence de 1 MHz et une amplitude de 4 MPa, pour une goutte de rayon 1 μm et un germe de vapeur de rayon 80 nm. La ligne horizontale discontinue indique la valeur du rayon critique R_∞ .

Dans les simulations, $f = 1$ MHz, $P = 4$ MPa et ce couple se situe dans le cas sans encapsulation dans le régime III mais à la frontière avec le régime I. Avec encapsulation, pour les coques les plus rigides ($G_0 = 480$ MPa), le noyau de vapeur parvient à croître au dessus de sa taille initiale mais il oscille ensuite autour de sa taille critique ($R_\infty \approx 630$ nm, ligne discontinue sur la Fig. 3.5) avant de se condenser complètement pour $t \approx 0,5$ μs , sans différence notable entre les deux rhéologies. Dans ce cas, l'élasticité de la coque est suffisamment importante pour bloquer la croissance de la goutte et empêcher la vaporisation. Au contraire, les coques les plus molles ($G_0 = 20$ MPa) assurent une vaporisation complète (régime III) et pour cette faible rigidité le paramètre non linéaire affecte peu le temps caractéristique pour le processus de vaporisation (autour de 0,2 μs). En revanche, les régimes intermédiaires sont très dépendants du choix de β .

Ainsi, les simulations numériques indiquent l'existence d'un intervalle de G_0 beaucoup plus étendu pour la vaporisation directe dans le cas $\beta = 1$ ($G_0 < 310$ MPa) que pour le cas $\beta = -1$ (la valeur critique de G_0 étant comprise entre 20 et

60 MPa). Cette tendance confirme l'évolution de la réponse élastique de la coque normalisée S/S_0 sur la Fig. 3.2 où les cas $\beta = 1$ et $\beta = -1$ sont séparés d'un ordre de grandeur $a/a_0 \sim 5$. Le coefficient β apparaît donc bien comme une mesure de la rigidité apportée par les non-linéarités, comme l'indique aussi le comportement asymptotique du module d'Young généralisé donné par l'Eq. (3.43).

Pour $\beta = 1$ et $G_0 = 240$ MPa, bien que le régime III soit atteint, l'élasticité introduit un temps de réponse et conduit à un plateau dans la croissance de la coque et donc de la bulle. Le même phénomène serait observé avec plus d'ampleur pour une excitation de 310 MPa. À 311 MPa, la bulle bascule de nouveau dans le régime II.a après ce même plateau mais s'effondre violemment. À 320 MPa, la croissance initiale est similaire, mais la réponse élastique de la coque empêche fortement la croissance du germe ($R < 2 \mu\text{m}$) et l'effondrement est par suite moins violent. Ce phénomène est exacerbé pour les coques encore plus rigides qui inhibent toute croissance de la goutte (voir le cas à 480 MPa).

Quand $\beta = -1$ et $G_0 = 60$ MPa, le régime II.a avec forte croissance et effondrement violent est retrouvé. Un module G_0 dont la valeur est 80 MPa engendre un régime particulier d'oscillations d'amplitudes décroissantes : le germe de vapeur se contracte et rebondit plusieurs fois jusqu'à disparaître intégralement. Toutefois, ces rebonds sont associés avec des valeurs élevées de température/vitesse et doivent être interprétés avec précaution. Même si ces événements de rebond sont observés expérimentalement [89, 90], les hypothèses d'incompressibilité et d'équilibre thermodynamique peuvent ne plus être satisfaites pour de telles conditions de température et de vitesse. Pour 120 MPa, la rigidité est de nouveau suffisamment importante pour empêcher la croissance du système et on tend progressivement vers le régime très rigide illustré à 480 MPa.

Les deux figures témoignent de la forte influence de l'élasticité de l'encapsulation et de ses non-linéarités sur la dynamique du système. Par rapport au cas sans coque, les régimes déjà observés (I, II.a, II.c, II.e et III) sont toujours présents, mais de nouveaux comportements apparaissent : plateau, rebonds multiples ou encore blocage. L'élasticité va donc très certainement enrichir et complexifier le diagramme de phase abordée dans le dernier chapitre.

3.5 DISCUSSIONS

L'élasticité non linéaire rhéo-molissante de la coque peut être décrite au moins par deux paramètres rhéologiques : le module élastique linéaire G_0 et le coefficient de non-linéarité β , dont la valeur rigidifie plus ou moins la coque. La stabilité et l'intégrité de la gouttelette permise par l'encapsulation ont des répercussions sur

le déroulement de la vaporisation. Un module élastique linéaire trop élevé inhibe la vaporisation directe, voire même la croissance du germe lorsque l'amplitude d'excitation acoustique n'est pas suffisante. L'évolution de la dynamique de vaporisation avec les variations du coefficient non linéaire β reflète quant à elle une déformation devant favoriser les déformations sur l'épaisseur plutôt que sur la surface (invariants de la transformation).

La dynamique de la bulle est sensible et très réceptive aux variations d'élasticité de la coque. L'existence des trois régimes (I condensation, III vaporisation directe et II intermédiaires) est maintenue, mais leur répartition n'est plus identique dans le plan fréquence/amplitude d'excitation. En outre, de nouveaux régimes intermédiaires semblent apparaître avec l'ajout d'une coque viscoélastique autour de la couche de liquide interne.

Le modèle de Mooney-Rivlin utilisé permet de réduire le nombre de paramètres au minimum tout en permettant de caractériser l'élasticité non linéaire d'un milieu incompressible et isotrope initialement au repos. Les coques doivent être les plus fines et les plus molles possibles pour la vaporisation, permettant à l'hypothèse d'incompressibilité d'être toujours vérifiée. Cependant, la présence d'une précontrainte à l'état initial, les modes de surface [169] ou encore l'instabilité de flambement [50, 170] (voir Fig. 3.6) sont certainement des facteurs importants pour la dynamique de la bulle. Certains de ces éléments seraient toutefois pris en compte au détriment de la symétrie sphérique.

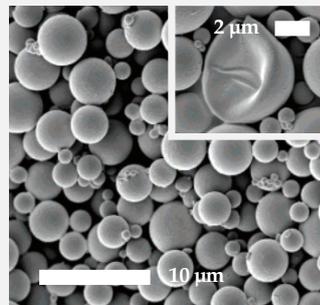


FIGURE 3.6 – Image par microscope à balayage électronique d'une solution de microcapsules encapsulées par une coque en polymères d'acide poly(lactiqueco-glycolique) (échelle en blanc, 10 μm). Image insérée en haut à droite : zoom sur une capsule ayant subi un *flambement statique* (échelle en blanc, 2 μm). Reproduit depuis la Ref. [50]. © 2006 American Chemical Society.

Le modèle proposé dans le prochain chapitre, bien que décrivant la tension de surface associée à une encapsulation par des molécules tensio-actives, permettra de rendre compte du phénomène de flambement et d'un état de contrainte initial non nul, par analogie avec le cas d'une coque élastique suffisamment fine.

La forme mathématique (3.65) obtenue pour décrire la réponse élastique de la coque, pourrait aussi être utilisée pour tenir compte de la présence de tissus mous environnants. En faisant tendre le rayon externe de la coque vers l'infini, la réponse élastique satisfait alors

$$S_{tissus} = G_0 \left[\left(1 + \beta\right) \left(\frac{a_0}{a} + \frac{a_0^4}{4a^4} - \frac{5}{4}\right) + \left(1 - \beta\right) \left(\frac{1}{2} - \frac{a}{a_0} + \frac{a_0^2}{2a^2}\right) \right]. \quad (3.72)$$

L'élasticité des tissus réduit de manière significative la violence de l'effondrement d'une bulle de gaz encapsulée [171] et rend encore plus difficile le phénomène de nucléation [172]. Cependant, les conclusions et résultats de ces études [171, 172] ne peuvent être transposés directement à la dynamique de vaporisation où une couche de liquide et un champ de température existent autour de la bulle de vapeur. L'influence des tissus environnants sur le mécanisme d'ADV mériterait également une étude plus approfondie.

MODÉLISATION DE L'ENCAPSULATION PAR DES TENSIOACTIFS

Dans le cas des agents de contraste (corps gazeux) ou des nanogouttelettes (corps liquide), l'encapsulation est primordiale pour la stabilité de la particule. Une bulle de gaz est naturellement instable et, à titre d'exemple, la dissolution d'une microbulle de 5 microns s'effectue en une centaine de nanosecondes [173]. L'intérêt de l'encapsulation est donc double : d'une part diminuer la tension de surface pour garantir l'intégrité du contenu en prévenant son éventuelle dissolution, et d'autre part empêcher le phénomène de coalescence entre plusieurs particules. Enfin, dans un cas comme dans l'autre (liquide ou gaz) la présence d'une membrane élastique engendre également une modification de la compressibilité de la particule et donc de ses propriétés acoustiques (voir par exemple l'influence de la compressibilité d'une coque encapsulante sur la réponse acoustique de nanoparticules [45]).

Qu'il s'agisse d'une couche de solide viscoélastique ou d'une membrane élastique, une multitude de modèles a été développée au cours de la dernière décennie pour décrire et caractériser le comportement mécanique de l'encapsulation d'agents de contraste thérapeutiques [82, 83, 85, 86, 165, 174–179]. Les différents degrés de sophistication apportés à la modélisation de l'encapsulation visent à décrire deux caractéristiques rhéologiques majeures : la viscosité diminue avec le taux de cisaillement (en anglais, "shear-thinning") et l'élasticité présente un adoucissement d'écroutissage (en anglais, "strain-softening"). Enfin, la présence d'une membrane élastique à la surface d'une bulle de gaz entraîne une asymétrie des oscillations de la bulle entre les phases de compression et d'expansion [176] ainsi que la présence d'harmoniques [86].

Selon le type d'encapsulation (polymère, phospholipide ou tensioactif) la rhéologie et le comportement mécanique seront très différents. Si la modélisation des polymères relève davantage de l'élasticité nonlinéaire (voir chapitre 3), les tensioactifs relèvent eux de la rhéologie d'interface (tension de surface). La modélisation de la tension de surface et sa prise en compte dans la dynamique de vaporisation sont l'objet de ce chapitre. Après avoir rappelé l'équation de Rayleigh-Plesset pour la dynamique radiale de la bulle de vapeur, un modèle de tension de surface est présenté puis son influence sur la dynamique est étudiée.

4.1 GÉNÉRALITÉS

La tension superficielle (unité $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), aussi appelée tension de surface, est un phénomène physique lié aux interactions moléculaires à l'interface entre deux milieux. Ces interactions moléculaires sont par nature relativement complexes. Plus spécifiquement, à l'interface entre deux milieux, l'agencement des molécules n'est généralement pas identique à celui des molécules au sein des milieux considérés. Cette différence géométrique dans leur répartition engendre la création locale d'une certaine quantité d'énergie dont la tension superficielle est une manifestation macroscopique (voir schéma sur la Fig. 4.1).

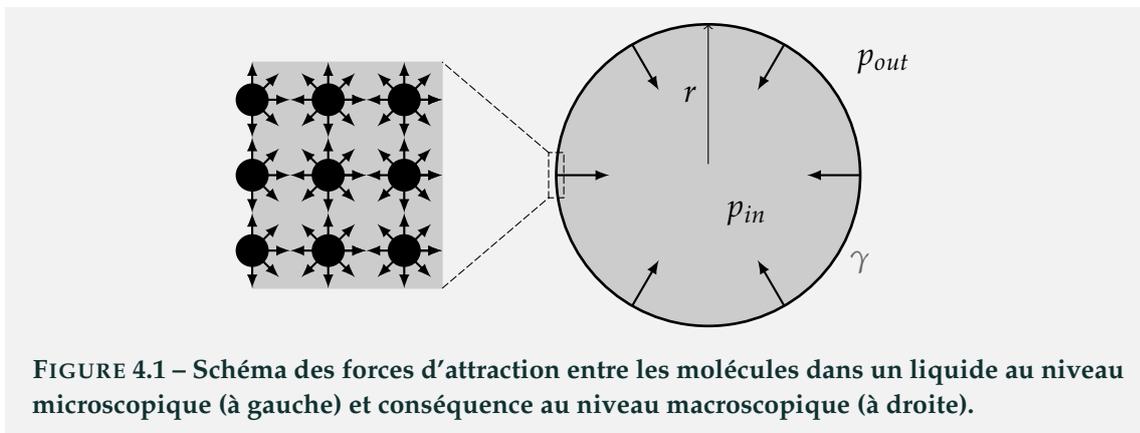


FIGURE 4.1 – Schéma des forces d'attraction entre les molécules dans un liquide au niveau microscopique (à gauche) et conséquence au niveau macroscopique (à droite).

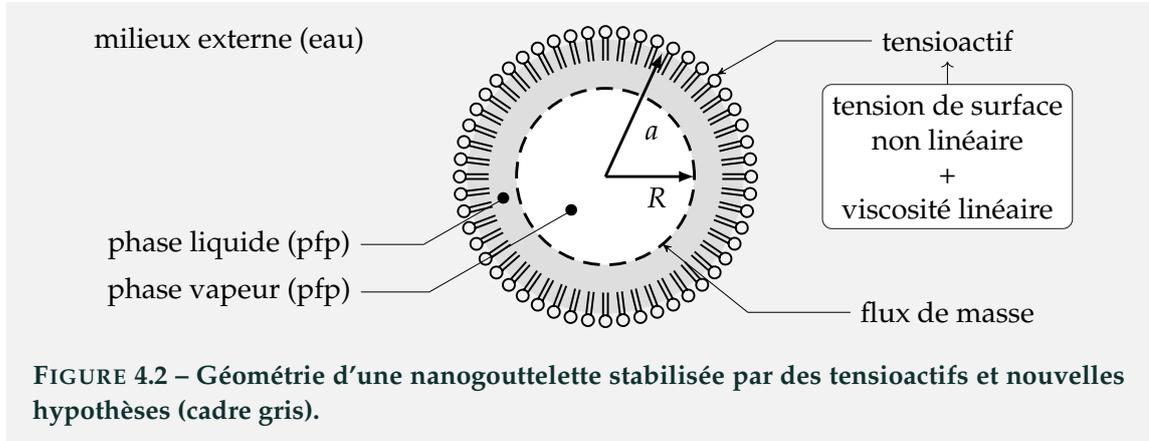
C'est Laplace qui présente historiquement une interprétation mathématique des observations de Thomas Young de cette force. Le cas particulier d'une interface sphérique réduit la loi dite de Young-Laplace à l'équation $p_{in} = p_{out} + 2\gamma/r$, où r est le rayon de la sphère définissant l'interface entre les deux milieux. Dans la suite de ce document, la symétrie sphérique est par hypothèse conservée à tout instant. Une interface homogène libre possède naturellement une certaine quantité d'énergie dont la valeur est constante en première approximation. Lorsque les propriétés de cette surface libre sont modifiées par la présence d'une membrane élastique ou pour l'adsorption de molécules dipolaires, le bilan local de l'énergie et la tension de surface sont alors modifiés.

4.2 MODÉLISATION

4.2.1 RETOUR SUR L'ÉQUATION DE RAYLEIGH-PLESSET GÉNÉRALISÉE

Dans ce chapitre, bien qu'il y ait présence d'une encapsulation, le système étudié est triphasique (bulle + goutte + extérieur) comme dans le second chapitre.

L'encapsulation est prise en compte dans le modèle par l'intermédiaire de la condition aux limites imposée au niveau de la surface de la goutte. La géométrie du problème est schématiquement représentée sur la Fig. 4.2.



L'équation décrivant la dynamique d'une bulle de vapeur confinée dans une goutte est l'équation de Rayleigh plesset généralisée

$$\bar{\rho} \left(R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right) = H, \quad (4.1)$$

ou $R(t)$ est le rayon de la bulle de vapeur, U est la vitesse de l'interface liquide/vapeur située en $r = R$, Γ est un coefficient de couplage lié à l'inertie des différentes couches, $\bar{\rho}$ est une masse volumique apparente de l'environnement externe à la bulle et H est la tension (en Pa) s'exerçant entre la surface de la bulle et le domaine à l'infini, donnée par la relation

$$H = p_v - p_\infty - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\bar{\eta}U}{R} + J^2\Delta v + \mathcal{S}, \quad (4.2)$$

avec $\Delta v = \rho_v^{-1} - \rho_L^{-1}$ la différence de volume massique entre la phase vapeur et la phase liquide, et p_∞ la pression imposée à l'infini dans le milieu externe. Cette résultante H est la somme de la pression de vapeur $p_v(T_\Sigma)$ (en condition de saturation, avec T_Σ la température de surface), de la pression de Laplace $2\sigma/R$ à l'interface liquide/vapeur (σ étant la tension de surface à cette interface), de la résultante $4\bar{\eta}U/R$ des forces visqueuses des phases denses, de la contrainte issue du flux de masse J et enfin de "l'élasticité" de surface \mathcal{S} à laquelle seule la membrane contribue. Le coefficient de couplage inertiel s'exprime

$$\Lambda = \frac{1}{3} \left[\frac{4\dot{R}}{U} - R^3 \frac{\rho_L \left(\frac{1}{R^4} - \frac{1}{a^4} \right) + \rho_E \left(\frac{1}{a^4} \right)}{\rho_L \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{a} \right) + \rho_E \left(\frac{1}{a} \right)} \right], \quad (4.3)$$

où $a(t)$ est le rayon dynamique de la goutte dans laquelle est confinée la bulle de vapeur. Quant à la densité et la viscosité apparentes, elles s'expriment respectivement

$$\bar{\rho} = R \left[\rho_L \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{a} \right) + \rho_E \left(\frac{1}{a} \right) \right], \quad (4.4)$$

$$\bar{\eta} = R^3 \left[\eta_L \left(\frac{1}{R^3} - \frac{1}{a^3} \right) + \eta_E \left(\frac{1}{a^3} \right) + \kappa \left(\frac{1}{a^4} \right) \right], \quad (4.5)$$

avec η_ℓ et η_e respectivement la viscosité de la phase liquide et de l'eau. L'encapsulation étant modélisée par une interface élastique (dépourvue d'épaisseur et de volume), aucune masse ne lui est associée dans ce coefficient inertiel. La viscosité de la phase vapeur et de son interface avec le liquide interne sont négligées. La viscosité de la membrane encapsulante [82, 176] est modélisée au travers d'une viscosité surfacique κ (unité : N.s.m⁻¹). Des lois de comportement plus complexes permettraient de rendre compte de certaines propriétés observées, notamment pour les phospholipides, telle que la rhéofluidification ou encore le phénomène de relaxation [177, 178]. Pour intégrer ces phénomènes dynamiques, la viscosité superficielle doit pouvoir dépendre du taux de cisaillement à l'interface de la goutte soit \dot{a}/a .

La pression de la vapeur est supposée uniforme dans la bulle (faible nombre de Mach [93], faible accélération [72]), par hypothèse le changement de phase se fait à l'équilibre thermodynamique et la bulle subit une transformation adiabatique. Par suite, la loi de Clausius-Clapeyron conduit à l'expression explicite de la pression de vapeur en condition de saturation

$$p_v(T_\Sigma) = p_0 \exp \left[\frac{\mathcal{L}}{r_v} \left(\frac{1}{T_\Sigma(p_0)} - \frac{1}{T_\Sigma} \right) \right], \quad (4.6)$$

avec \mathcal{L} la chaleur latente de vaporisation du PFP (supposée indépendante de la température), $T_\Sigma(p_0)$ la température d'ébullition du PFP à pression p_0 et r_v la constante spécifique du PFP (rapport entre constante des gaz parfaits et masse molaire du PFP). Enfin, la contribution de l'élasticité de la membrane dans la dynamique de la bulle est modélisée par une pression de Laplace supplémentaire telle que

$$\mathcal{S} = -\frac{2\gamma(a)}{a}, \quad (4.7)$$

où γ est la tension de surface dynamique capturant les propriétés élastiques de l'interface située en $r = a$. La modélisation de cette tension de surface, *a priori* dépendante du rayon a (tension de surface non constante) et son influence sur le processus de vaporisation, font l'objet de la suite de ce chapitre.

On rappelle enfin que le champ de température est également pris en compte dans la modélisation à l'aide de l'équation de la chaleur dans les différentes phases et des conditions aux limites adéquates. Ce champs est discrétisé et les dérivées sont approchées par des schémas aux différences finies. Pour une description complète du modèle de la dynamique d'une bulle confinée dans une goutte, le lecteur est renvoyé au chapitre 2.

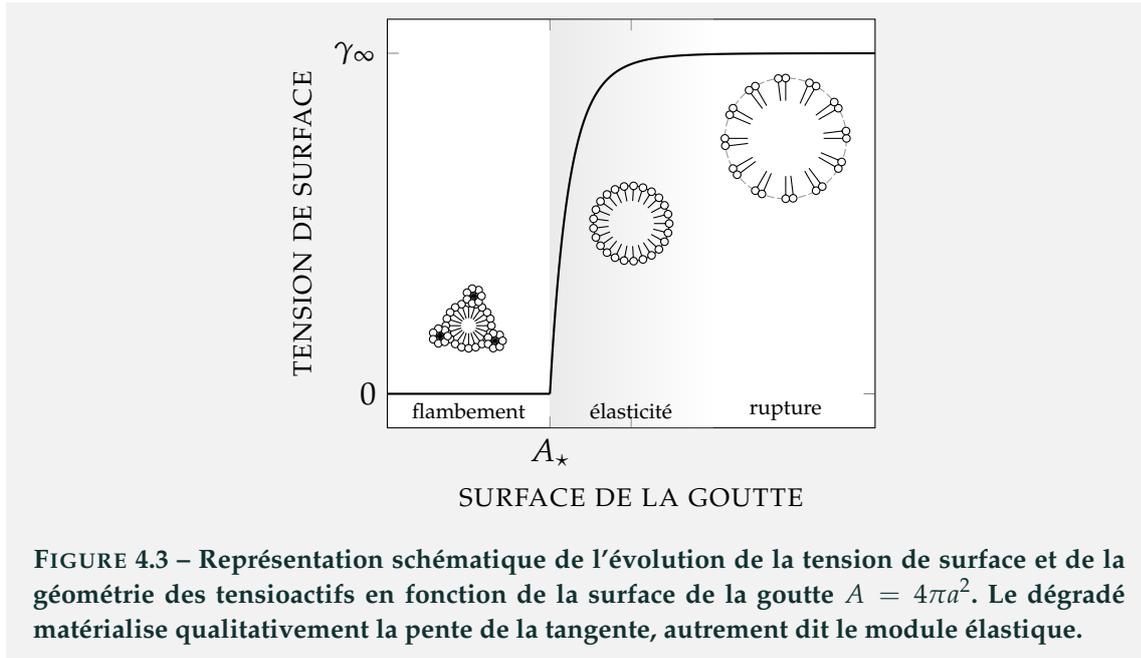
4.2.2 TENSION DE SURFACE DYNAMIQUE

GÉNÉRALITÉS ET HYPOTHÈSES

L'ordre zéro dans la modélisation de la tension de surface à l'interface de la goutte tient compte uniquement de la pression de Laplace sous forme d'une valeur effective constante. Cette modélisation est généralement valable dans le cas quasi statique. En revanche, les variations importantes du volume (de deux ordres de grandeur) et rapides (une fraction de microseconde pour la vaporisation directe) lors de la vaporisation de la goutte mettent en défaut le caractère statique et une modélisation plus complexe devient nécessaire. Pour tenir compte des grandes déformations, différents modèles ont été développés de manière *ad hoc* pour caractériser acoustiquement plusieurs agents de contrastes ultrasonores [78, 79]. Comme l'indique l'ensemble des modélisations, la tension de surface possède un caractère dynamique et, par suite, trois régimes doivent être considérés [86, 176]. Une vue schématique de la coupe d'une goutte encapsulée par des tensioactifs et l'évolution qualitativement attendue de la tension de surface sont représentées sur la Fig. 4.3.

La première hypothèse est l'existence d'un état d'équilibre pour lequel l'énergie potentielle associée à cette interface est minimale. Cette configuration d'équilibre est une configuration privilégiée vers laquelle le milieu retourne spontanément en l'absence de contrainte externe. Au-delà de cette configuration particulière, les déformations sont élastiques. Dans ce qui suit, cette position d'équilibre est associée à un rayon particulier de la goutte noté a_* et à la surface correspondante A_* . Une première approche adoptée est alors d'observer la transformation mesurée par la variation relative de surface $(a/a_*)^2 - 1 = A/A_* - 1$ où A est la surface de la goutte. Ceci permet une analogie immédiate avec l'élasticité isotrope homogène en trois dimensions.

Pour poursuivre l'analogie et appréhender la rhéologie de cette interface, la définition d'un module élastique est nécessaire. En mécanique des solides, le choix est multiple selon la transformation étudiée : module d'Young (traction/compression), module de cisaillement, module de compression (déformation volumique). Dans le



cas d'une interface élastique (élasticité de Gibbs), le module d'élasticité surfacique χ peut être défini [176, 180] :

$$\chi = A \frac{d\gamma}{dA}. \quad (4.8)$$

Ce module n'est pas nécessairement constant et dans le cas le plus général il pourra dépendre au moins de la surface de la goutte.

Dans la littérature des lois de comportements plus ou moins empiriques sont proposées pour modéliser χ , introduisant différents paramètres généralement estimés par des mesures de coefficient d'absorption [80–82, 86, 176, 180–182]. Lorsque que comparé avec un comportement élastique mollissant, ces modèles deviennent particulièrement intéressants parce qu'ils capturent en partie la présence d'une composante sous-harmonique dans la réponse acoustique des agents de contrastes et mettent en évidence un seuil fréquentiel pour sa manifestation [81]. En outre, ce comportement mollissant est par ailleurs à privilégier pour favoriser la croissance du germe de vapeur dans la goutte lors du processus de vaporisation. Il est donc possible d'utiliser ces modèles dans le cadre de la vaporisation acoustique, puisqu'ils fournissent des éléments de comparaisons qualitatifs sur les propriétés viscoélastiques de plusieurs matériaux d'encapsulation.

Le comportement élastique n'est pas le seul mécanisme intervenant dans la dynamique de la membrane et deux autres régimes interviennent, comme l'étude quasi statique de la compression de certaines molécules tensioactives le révèle.

L'interface de la goutte est une surface de contact entre le liquide à vaporiser et

le milieu externe. Lors de la fabrication des nanoparticules, le processus d'encapsulation d'une goutte conduit à l'adsorption de molécules tensioactives au niveau de cette interface. Ces composés tensioactifs sont alors piégés à l'interface par affinité et répulsion avec chacun des milieux qui l'entourent. En-deçà d'une certaine dimension de la goutte, la couche de molécules ne se comprime pas davantage et elle atteint alors un état de déformation instable pouvant conduire à un phénomène de flambement [176, 183], énergétiquement favorable à une compression simple. Dans la Ref. [170] pour les paramètres estimés $G = 88$ MPa, $h = 15$ nm et $R_0 = 1$ μ m, le flambement se produit à -60 kPa. Cette perte de la nature bidimensionnelle et de la symétrie sphérique de la membrane est par ailleurs irréversible dans certaines situations. De plus, la masse de tensioactifs n'est pas toujours conservée et ces compressions violentes peuvent éjecter de la matière [183, 184]. Cette altération de la membrane élastique n'est pas prise en compte dans la suite, la masse de tensioactifs reste constante par hypothèse et la symétrie sphérique est supposée conservée.

Au-delà d'une certaine déformation, la surface disponible par molécule augmente et l'interaction moléculaire entre les tensioactifs diminue [176]. Le film recouvrant la goutte n'est alors plus homogène mais s'apparente davantage à un ensemble des "radeaux" de molécules agrégées "flottant" à l'interface goutte/eau. Bien que le phénomène de rupture n'est généralement pas homogène à cette échelle et que les agrégats de molécules adsorbées puissent engendrer des contraintes anisotropes, l'énergie de l'interface est supposée homogène et uniformément répartie. Dans cette configuration la tension de surface tend finalement vers celle de l'interface libre PFP/eau, *i.e.* la tension de surface γ_∞ d'une interface sans l'encapsulation.

Au final, ces différents régimes imposent une tension de surface effective vérifiant $0 < \gamma < \gamma_\infty$ à tout instant et les contraintes suivantes sur la valeur de la tension de surface :

$$\gamma(a \leq a_*) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{a \rightarrow \infty} \gamma = \gamma_\infty, \quad (4.9)$$

où a_* est le rayon d'équilibre de la goutte (absence de contrainte). Dans le cas où l'expression mathématique de la tension de surface conduit à des valeurs négatives, la tension de surface doit être fixée à la valeur zéro. Ces hypothèses sont schématiquement représentées sur la Fig. 4.3 : flambement en-dessous de l'état d'équilibre, régime élastique au-dessus et saturation à l'infini. Il nous reste à présent à modéliser cette tension de surface de manière quantitative, et plus particulièrement son régime élastique pour $a > a_*$.

RÉGIME ÉLASTIQUE

La tension de surface effective à l'interface est obtenue par l'intermédiaire d'un bilan d'énergie tenant compte de la présence de tensioactifs. La tension de surface correspond aux variations de cette énergie par rapport aux variations de la surface telle que :

$$\gamma = dw/dA, \quad (4.10)$$

où w est l'énergie libre totale de l'interface (en Joule) et $A = 4\pi a^2$ est la surface de la goutte. Dans ce modèle, la tension de surface est censée ne dépendre que de la surface de la goutte et il n'est pas tenu compte d'une dépendance avec la température. Selon la nature des milieux de part et d'autre de l'interface et les propriétés physicochimiques des molécules pouvant y être adsorbées, différentes contributions doivent être prises en compte. Pour rester général, c'est l'ensemble des interactions entre les molécules au niveau de cette interface qui déterminera la tension de surface effective.

Quelles que soient ces interactions, une vision simplifiée du problème considère uniquement les phénomènes d'attractions et de répulsions, respectivement avec une intensité proportionnel à $-d^{-n}$ et à d^m , où d est la distance entre les molécules et n et m des entiers. Ces deux interactions sont les composantes élémentaires du potentiel d'interaction moléculaire

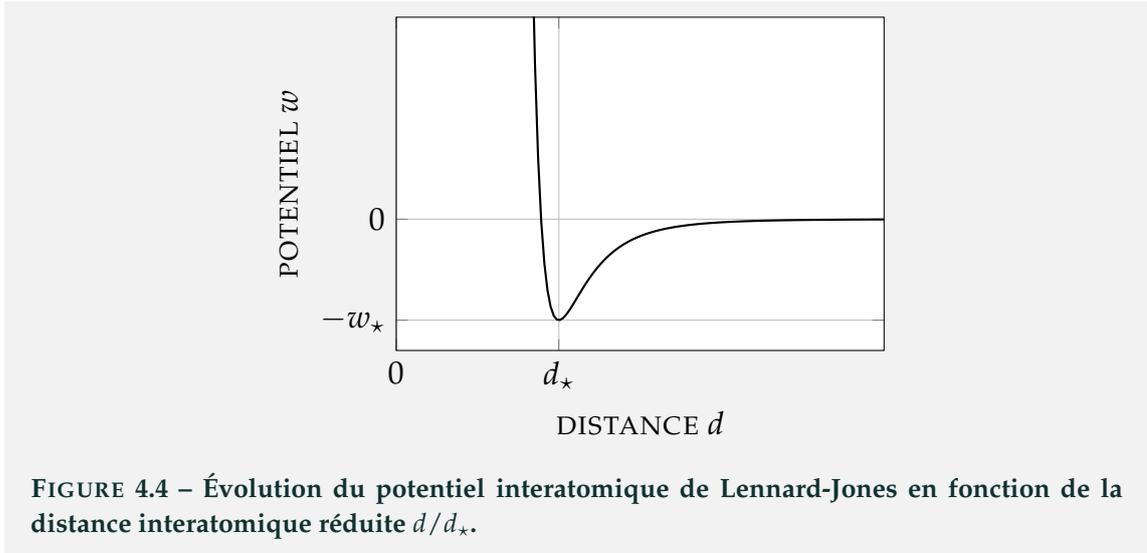
$$w = -C_1/d^n + C_2/d^m, \quad (4.11)$$

avec C_1 et C_2 des constantes. Par exemple, le cas particulier $n = 6$ et $m = 12$ est le potentiel de Lennard-Jones avec (voir Ref. [185, p. 15]) adapté plutôt aux composés monoatomiques, et il vérifie :

$$w = w_* \left[\left(\frac{d_*}{d} \right)^{12} - 2 \left(\frac{d_*}{d} \right)^6 \right], \quad (4.12)$$

avec w_* le minimum de potentiel. Les variations normalisées de ce potentiel sont représentés sur la Fig. 4.4.

Quand $d < d_*$, la répulsion de Pauli empêche une trop grande proximité des atomes (repliement des orbitales électroniques). À l'inverse quand $d > d_*$, les interactions faibles de nature attractive sont dominantes (forces de van der Waals). Les molécules recouvrant la surface A de la goutte de rayon a sont séparées d'une certaine distance $d = d(A)$. La linéarisation $d \propto A$ (vérifiée lorsque les molécules sont proches les unes des autres) et la dérivation dw/dA aboutissent à l'expression



suivante de la tension de surface

$$\gamma = \frac{12w_*}{\pi a_*^2} \left(\frac{a_*}{a}\right)^{14} \left[1 - \left(\frac{a_*}{a}\right)^{12}\right], \quad (4.13)$$

Il est possible de généraliser cette expression avec le potentiel (4.11). Néanmoins, cette formulation possède deux inconvénients : quatre paramètres d'ajustements (n, m, C_1 et C_2) et une relation $d(a)$ entre la distance intermoléculaire et le rayon de la goutte qui n'est *a priori* pas connue. Pour réduire le nombre d'inconnues, la tension de surface doit être explicitée différemment, et notamment en décomposant les différentes interactions élémentaires qui existent à la surface de la goutte.

La première contribution dont il faut tenir compte est celle de l'interface libre entre le PFP liquide et le milieu extérieur. L'énergie w_∞ associée à cette tension de surface γ_∞ vérifie alors

$$dw_\infty = \gamma_\infty dA. \quad (4.14)$$

La quantité γ_∞ est constante par hypothèse et ne dépend que de la nature des milieux de part et d'autre de l'interface située en $r = a$.

La seconde contribution de nature électrostatique, est liée quant à elle à la présence des tensioactifs à la surface de la goutte. Les tensioactifs sont des substances solubles dans l'eau pouvant s'agréger aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles avec cette dernière. Ces molécules présentent au moins deux affinités, l'une avec l'eau, l'autre avec le liquide interne. Atchley [186] incorpore les interactions électrostatiques dans l'énergie d'interface, en utilisant le formalisme classique de l'électromagnétisme. L'énergie libre de ce champ électrique s'exprime

[185, p.61, Eq. (3.12)]

$$w_e = \frac{1}{2}\epsilon \int_V |\mathbf{E}| dV, \quad (4.15)$$

où ϵ est la constante diélectrique du milieu ($\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$), V est le volume occupé par la couche de tensioactifs et \mathbf{E} est le champ électrique [186, 187]. La géométrie du champ \mathbf{E} résultant des caractéristiques électriques du tensioactif modifie le bilan d'énergie de l'interface. Une fois les contributions w_∞ et w_e sommées, la tension de surface effective est obtenue. Deux cas de tensioactifs sont considérés par Atchley selon que les molécules soient neutres mais pourvues d'un moment dipolaire, ou qu'elles soient ioniques et donc chargées électriquement. Le bilan d'énergie permet alors d'aboutir à l'expression de la tension de surface

$$\gamma = \gamma_\infty - Q_0(2\delta)^{m-3} / (16\pi^2 \epsilon a^m), \quad (4.16)$$

où $m = 3$ ou 4 respectivement pour les tensioactifs ioniques et nonioniques mais polaire, Q_0 est la charge électrique totale (supposée constante) et δ est la distance séparant les centres de charges des molécules tensioactives ($\delta \ll a$). La définition de la tension de surface nécessite donc la connaissance des propriétés électrostatiques des molécules.

Un autre point de vue pour modéliser la tension de surface est de considérer la concentration de tensioactifs. En s'appuyant sur une loi de puissance pour la concentration $\partial\gamma/\partial\Gamma = -K\Gamma^x$ où Γ est la concentration de molécules à la surface de la sphère (ici de la goutte), Stride [188] obtient une tension de surface effective liée à la présence d'adsorbats

$$\gamma = \gamma(a_0) + K\Gamma_0^{x+1} \left[1 - (a_0/a)^{2(x+1)} \right] / (x+1), \quad (4.17)$$

avec Γ_0 la concentration initiale de molécule. Cette dernière expression (4.17) n'est cependant pas décorrélée de la formulation (4.16). En effet, en imposant la contrainte sur la valeur de la tension de surface γ à mesure que $a \rightarrow \infty$, alors les deux modèles sont équivalents tant que $m = 2(x+1)$ et $\gamma_\infty = \gamma(a_0) + K\Gamma_0^{x+1} / (x+1)$. La concentration doit quant à elle pouvoir être associée à la charge de la surface par la relation $Q_0 = q_0\Gamma_0 4\pi a_0^2$ où q_0 est la charge d'une molécule seule. Ces modèles peuvent finalement être réunis au travers d'une seule formulation en ajoutant deux hypothèses fortes : (i) la tension de surface est nulle à l'état d'équilibre et (ii) la tension de surface tend vers γ_∞ quand a est grand. Lorsque ces conditions sont vérifiées et uniquement lorsqu'elles le sont, les deux modèles s'expriment de la

manière unique suivante

$$\gamma(a > a_*) = \gamma_\infty \left[1 - \left(\frac{a_*}{a} \right)^m \right], \quad (4.18)$$

où m est un paramètre d'ajustement du modèle et a_* est le rayon d'équilibre, c'est-à-dire le rayon minimum de tension de surface non nulle. La valeur de ce rayon est déduite de la valeur particulière de la tension de surface imposée à l'état initial $\gamma_0 = \gamma(t = 0)$ telle que

$$a_* = a_0 \left(1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty} \right)^{1/m}. \quad (4.19)$$

En utilisant cette relation entre le rayon d'équilibre et le rayon initial, la tension de surface s'exprime également :

$$\gamma = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) (a_0/a)^m, \quad (4.20)$$

où les paramètres du modèle sont finalement la valeur de l'exposant m et le contraste entre la tension de surface initiale et la valeur libre $\gamma_0/\gamma_\infty - 1$. La valeur de la tension de surface donnée par la relation Eq. (4.18) tend vers la fonction échelon quand m devient suffisamment grand ($\gamma = 0$ quand $a < a_*$ et $\gamma \rightarrow \gamma_\infty$ quand $a > a_*$). L'avantage d'une telle expression est qu'elle s'affranchit des paramètres K , x ou encore de Q_0 sans pour autant perdre cette information. Son évolution avec la déformation est représentée sur la Fig. 4.5 pour les valeurs finies $m = 2$ (valeur étudiée par Stride [188]), 3 et 4 (valeur des deux modèles électrostatiques), 6 (dont l'intérêt sera justifié plus loin) et 100 (cas limite).

La tension de surface est identiquement nulle pour le régime de flambement. Le paramètre m contrôle le degré de "rigidité" de la partie élastique : plus sa valeur est élevée, plus la pente en $a = a_*$ est élevée et plus la saturation est atteinte rapidement. Pour le cas limite où m devient très grand, la tension de surface normalisée tend vers la fonction échelon.

À partir de cette tension de surface, il est aussi possible d'exprimer le module élastique selon la définition (4.8), soit

$$\chi = A \frac{d\gamma}{dA} = \frac{a}{2} \frac{d\gamma}{da} = \gamma_\infty \frac{m}{2} \left(\frac{a_*}{a} \right)^m. \quad (4.21)$$

Ce module élastique indique un comportement mollissant : à mesure que a augmente, la valeur de χ diminue. D'autre part, la valeur de m conditionne la rigidité apparente de l'interface. Enfin, le module élastique est linéaire par rapport à la tension de surface de l'interface libre γ_∞ . Concernant le phénomène de flambement, pris en compte ici par $\gamma(a < a_*) = 0$, c'est un phénomène d'instabilité favorisé

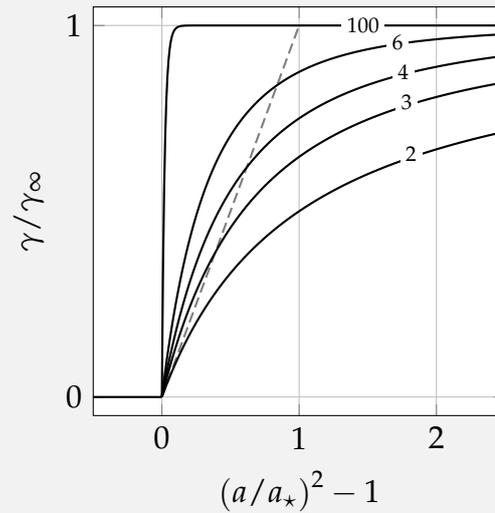


FIGURE 4.5 – Évolution de la tension de surface normalisée γ/γ_∞ avec la variation relative de la surface pour différentes valeurs de m (2, 3, 4, 6 et 100). En pointillés le modèle de Marmottant *et al.* [176]. La tension de surface passe par trois régimes : le flambement ($a < a_*$), une zone élastique ($a > a_*$) et une valeur de saturation ($a \rightarrow \infty$).

vis-à-vis de la compression [Eq. (4) dans Ref. [170]]. En pratique la tension de surface peut être non nulle tout en étant proche de zéro.

Les rayons de flambement et rupture sont à notre connaissance difficiles à déterminer expérimentalement. Seules des études de stabilité quasi statiques peuvent donner accès à une estimation de leurs valeurs. Néanmoins, la valeur attendue pour des tensioactifs est tout à fait négligeable dans l'hypothèse quasi statique [176], à l'inverse d'une coque solide où la valeur effective de la tension de surface peut être négative [170]. Pourtant, ce processus n'engendre pas nécessairement une discontinuité et cette transition est parfois adoucie numériquement en introduisant de fait de nouveaux paramètres numériques [81, 189, 190].

Une autre représentation possible de la tension de surface fait intervenir le module élastique χ défini précédemment. En exprimant γ_∞ en fonction du module élastique χ , soit $\gamma_\infty = 2\chi a^m / (m a_*^m)$, l'expression suivante de la tension de surface est obtenue

$$\gamma(a > a_*) = \frac{2\chi}{m} \left[\left(\frac{a}{a_*} \right)^m - 1 \right]. \quad (4.22)$$

Une comparaison immédiate de cette dernière expression avec celle proposée par Marmottant [176] pour décrire le comportement élastique d'une membrane de phospholipides adsorbés montre une équivalence pour le cas $m = 2$ et χ constant. Le modèle de Marmottant apparaît donc comme une linéarisation du modèle de Stride avec $m = 2$ autour du rayon d'équilibre. Dans ce cas une nouvelle grandeur

doit être introduite pour permettre la saturation de la tension de surface à sa valeur plateau γ_∞ . Ce rayon de "rupture" vérifiant $\gamma(a_\infty) = \gamma_\infty$ s'exprime alors comme $a_\infty = a_* \sqrt{\gamma_\infty/\chi + 1}$.

4.2.3 ANALOGIE DE COQUE FINE

Pour modéliser la tension de surface d'une interface élastique rhéo-molissante, une autre possibilité est d'utiliser le formalisme classique de la mécanique des milieux continus puis de réaliser un développement limité pour une faible épaisseur h devant le rayon a de la goutte. Dans le chapitre précédent, un modèle de coque en élasticité non linéaire est utilisé avec une rhéologie particulière de type Mooney-Rivlin [144, 163]. La contribution de l'élasticité de la coque dans l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée est alors

$$\mathcal{S}/G_0 = \frac{1 + \beta}{4} \left(\frac{4a_0}{a} + \frac{a_0^4}{a^4} - \frac{4b_0}{b} - \frac{b_0^4}{b^4} \right) + \frac{1 - \beta}{2} \left(\frac{a_0^2}{a^2} - \frac{2a}{a_0} + \frac{2b}{b_0} - \frac{b_0^2}{b^2} \right), \quad (4.23)$$

avec G_0 le module élastique de cisaillement linéaire. Pour rappel, cette forme de la résultante élastique est obtenue par le calcul de l'intégrale du déviateur de la contrainte radiale $\tau_{rr}(r, t)$ sur le domaine de la coque, soit

$$\mathcal{S} = 3 \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\tau_{rr}}{r} dr, \quad (4.24)$$

avec $\lambda = r/r_0 = (1 - a^3/r^3 + a_0^3/r^3)^{-1/3}$ l'allongement principal dans la direction radiale. Par hypothèse, la contrainte dérive d'une certaine densité d'énergie élastique telle que $\tau(r, t) = -\lambda W'/3$ où $W(\lambda)$ est une fonction isotrope décrivant la réponse (élastique) du milieu. L'énergie d'un matériau de Mooney-Rivlin s'exprime

$$W(\lambda) = \frac{G_0}{4} \left[(1 + \beta) (\lambda^{-4} + 2\lambda^2 - 3) + (1 - \beta) (\lambda^4 + 2\lambda^{-2} - 3) \right], \quad (4.25)$$

et la composante radiale du tenseur diagonal des contraintes s'exprime par suite

$$\tau_{rr}(\lambda) = \frac{1}{3} G_0 (\lambda^3 - \lambda^{-3}) \left[(1 + \beta) \lambda^{-1} + (1 - \beta) \lambda \right]. \quad (4.26)$$

En appliquant l'hypothèse de coque fine ($h \ll a$), alors $dr \sim h$, $r \sim a$ et $\mathcal{S} \approx -2\gamma/a$. La tension de surface satisfait donc à l'expression

$$\gamma = \frac{h}{2} \left(\lambda \frac{dW}{d\lambda} \right)_{\lambda=a/a_0}. \quad (4.27)$$

En appliquant cette définition à la densité d'énergie de Mooney-Rivlin (4.25), alors la tension de surface équivalente s'exprime

$$\gamma_{mr}^{3d} = G_0 h \left[\frac{1 + \beta}{2} \left(\frac{a^2}{a_0^2} - \frac{a_0^4}{a^4} \right) + \frac{1 - \beta}{2} \left(\frac{a^4}{a_0^4} - \frac{a_0^2}{a^2} \right) \right]. \quad (4.28)$$

L'hypothèse d'incompressibilité, nous donne l'épaisseur de la coque

$$h = \left[(a_0 + h_0)^3 - a_0^3 + a^3 \right]^{1/3} - a \approx \frac{a_0^2}{a_2} h_0, \quad (4.29)$$

la dernière expression résultant d'un développement limité sous l'hypothèse de coque fine. En substituant dans (4.28), l'expression suivante de la tension de surface est obtenue

$$\gamma_{mr}^{2d} = G_0 h_0 \left(1 - \frac{a_0^6}{a^6} \right) \left[1 + \frac{1 - \beta}{2} \left(\frac{a^2}{a_0^2} - 1 \right) \right]. \quad (4.30)$$

On peut remarquer que l'Eq. (4.30) peut également être calculée à partir d'un développement limité de l'Eq. 4.25. Cette relation a déjà été proposé dans la littérature en partant du formalisme de la mécanique des plaques et de lois de comportement en deux dimensions [165, 191]. La tension de surface s'affranchit ici des variations temporelles de l'épaisseur et ne dépend que de la valeur de l'épaisseur à l'instant initial. Les expressions de γ_{mr}^{3d} et γ_{mr}^{2d} sont équivalentes uniquement dans le cas d'une coque initialement fine devant le rayon dynamique a de la goutte, soit tant que $h_0/a_0 \lesssim 0.01$. En outre, le cas néo-Hookéen $\beta = 1$ (la situation la moins rigide) est identique au régime élastique donné par la relation (4.18) pour $m = 6$ tant que $\gamma_\infty = G_0 h_0$ et $a_* = a_0$. Cette dernière égalité correspond à l'hypothèse du chapitre précédent d'une coque initialement non contrainte. Dès lors que $\beta \neq 1$, la valeur de la tension de surface n'est plus bornée quand a devient très grand et un rayon de rupture doit être nécessairement défini pour conserver ce comportement de saturation. Ce type de modèle bidimensionnel néo-Hookéen est fréquemment utilisé pour simuler le comportement mécanique de capsules non sphériques en grande déformation [192, 193] dans des écoulements (de globules rouges par exemple).

4.3 ÉTUDE STATIQUE

L'équilibre statique d'une bulle de vapeur dans une goutte nécessite la définition du rayon critique, *i.e.* le rayon pour lequel la bulle est en équilibre instable. Cet équilibre est rompu immédiatement pour tout germe de dimension différente. Pour des valeurs de germe R_0 en-deçà de la valeur critique, la contraction du germe se

produit irrémédiablement si aucune variation de la pression externe n'est exercée pour contrebalancer la pression de Laplace de l'interface. Dans la situation d'une bulle en espace infini, le rayon critique est

$$R_\infty = 2\sigma_v^\ell / [p_v(T_\infty) - p_\infty]. \quad (4.31)$$

Lorsque la bulle est confinée, par exemple dans une goutte, une seconde tension de surface doit être prise en compte à l'interface bulle/milieu extérieur. Soit $a(t=0) = a_0$ le rayon initial de la goutte. L'équilibre de la bulle de vapeur dans cette goutte satisfait

$$p_v(T_\infty) = p_\infty + \frac{2\sigma_v^\ell}{R_\infty'} + \frac{2\gamma_0}{a_0}, \quad (4.32)$$

avec p_∞ la pression à l'infini dans le liquide externe, R_∞' le rayon d'équilibre de la bulle de vapeur confinée dans la goutte à la température $T(r \rightarrow \infty) = T_\infty$ et $p_v(T_\infty)$ la pression de saturation (loin du point critique) dans la bulle de vapeur à la température T_∞ (température loin de la bulle). Le cas $a_0 \rightarrow \infty$ est associé au rayon critique R_∞ (≈ 630 nm pour le PFP) de sorte que le rayon d'équilibre vérifie aussi

$$\frac{R_\infty'}{R_\infty} = \frac{1}{1 - \frac{\gamma_0 R_\infty}{\sigma_v^\ell a_0}}. \quad (4.33)$$

La première observation est que $R_\infty' > R_\infty$ en raison de la pression de Laplace supplémentaire liée à l'interface avec le milieu extérieur. Cet effet est d'autant plus marqué que le rayon de la goutte a_0 est petit ou que la tension de surface γ_0 est grande (voir Fig. 4.6).

Par ailleurs, le rayon de la bulle étant toujours inférieur à celui de la goutte, seules les solutions $R_\infty' < a_0$ peuvent donner lieu à une vaporisation spontanée. Cette situation correspond aux points des courbes en-dessous de la droite $R_\infty' = a_0$. Pour cette partie des courbes, on a donc vaporisation spontanée si $R_\infty' < R_0 < a_0$ et condensation spontanée si $R_0 < R_\infty' < a_0$. Dans ce dernier cas, c'est une diminution de la pression p_∞ loin de la bulle qui peut contrebalancer sa condensation naturelle et entraîner la vaporisation, par exemple par modulation acoustique du champ hydrostatique.

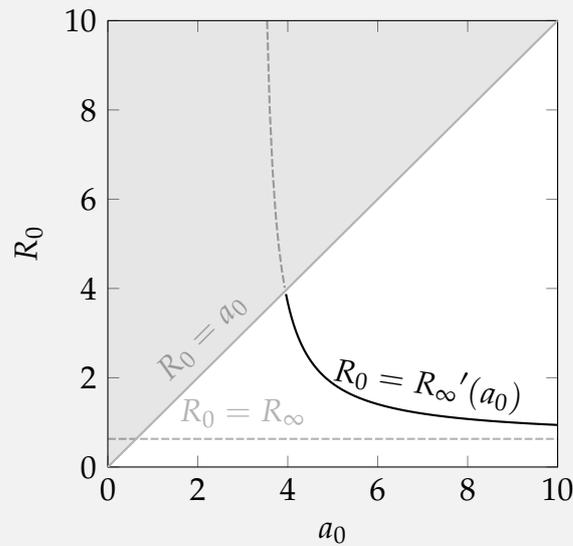


FIGURE 4.6 – Diagramme de phase statique pour l'évolution de la bulle de vapeur. La zone grisée correspond à une condensation irréversible quelle que soit la valeur de R_0 . En dehors de cette zone, la vaporisation naturelle est possible au-dessus de la courbe d'équation $R_0 = R_\infty'$. En dessous la vaporisation peut exister mais elle n'est plus spontanée.

4.4 DYNAMIQUE DE LA BULLE DANS UNE GOUTTE AVEC TENSIOACTIFS

Pour évaluer l'influence du modèle de tension de surface sur la dynamique de la bulle de vapeur, la solution numérique est calculée pour deux situations : une tension de surface constante et une tension de surface dynamique, d'après les modèles introduits dans ce chapitre et la pression de Laplace résultante. Dans un premier temps, la tension de surface est constante et les valeurs choisies sont des multiples de la tension de surface entre le PFP et l'eau ($\gamma_\infty = 50 \text{ mN.m}^{-1}$). La dynamique de la bulle de vapeur est simulée pour quatre valeurs multiples (0, 0,1, 1 et 10 fois γ_∞) à une amplitude d'excitation et une fréquence respectivement de 2 MPa et 4 MHz. L'évolution temporelle du rayon de la bulle de vapeur est représentée sur la Fig. 4.7.

Pour les deux premiers cas (0 et 0,1), la bulle de vapeur croît, oscille deux fois puis se recondense jusqu'à effondrement complet : le régime II.b est observé (voir chapitres 2 ou 5). La valeur du premier maximum et du minimum qui lui succède diminuent lorsque la tension de surface augmente. En augmentant davantage la valeur de la tension de surface jusqu'à celle entre le PFP et l'eau (cas 1), la bulle de vapeur passe par un premier maximum inférieur aux précédents, puis rebondit jusqu'à vaporisation complète (le régime II.c est retrouvé). Enfin, pour la dernière valeur de dix fois la tension de surface entre l'eau et le PFP, la bulle de vapeur se

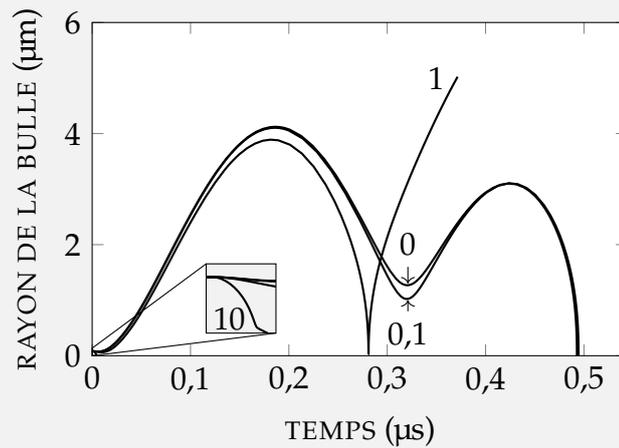
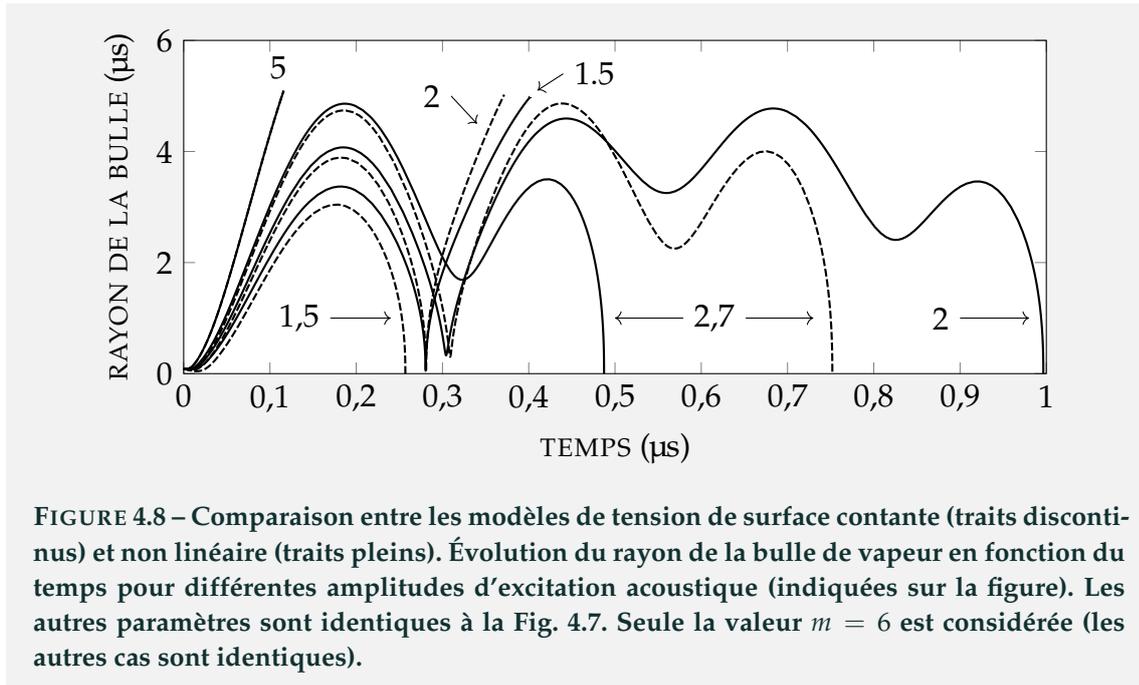


FIGURE 4.7 – Influence de la tension de surface (constante) sur la dynamique temporelle de la bulle d’une vapeur de taille $R_0 = 80$ nm dans une goutte de dimension $a_0 = 1$ μm, excitée à la fréquence 4 MHz avec une amplitude de 2 MPa. La tension de surface entre la goutte et le liquide vaut $\gamma = k\gamma_\infty$, avec k un entier (0, 0,1, 1 ou 10) indiqué sur la figure.

condense instantanément sans aucune croissance (régime I de condensation irréversible). La présence d’une tension de surface supplémentaire et donc d’une pression de Laplace supplémentaire tend donc à inhiber la vaporisation : la croissance du germe dépend de cette contribution. L’utilisation de molécules tensioactives à la surface de la goutte étant généralement vouée à réduire cette tension de surface, le modèle non linéaire devrait diminuer cet effet.

La présence d’une encapsulation (par des tensioactifs) est modélisée par la tension de surface non linéaire donnée par la relation (4.20). La dynamique de vaporisation est à présent simulée pour cette situation. La valeur de saturation γ_∞ est fixée à celle entre l’eau et le PFP, la tension de surface initiale est la moitié de γ_∞ et le paramètre de raideur m prend les valeurs 2, 3, 4, 6, et 100. Aucune variation significative n’est obtenue entre les différentes valeurs de m et seule la dynamique d’une valeur ($m = 6$) est représentée sur la Fig. 4.8 (traits pleins), pour une fréquence d’excitation de 4 MHz et pour plusieurs valeurs croissantes de l’amplitude (1,5, 2, 2,7 et 5 MPa). Le cas de la tension de surface constante est également simulé (traits discontinus) avec $\gamma(a) = \gamma_\infty = 50$ mN.m⁻¹.

Les différents régimes de dynamique précédemment introduits sont retrouvés : régime II.a avec croissance puis condensation (1,5 MPa en ligne discontinue), régime II.b avec deux maximas puis condensation (2,7 MPa en trait plein), régime II.c avec un rebond puis vaporisation totale (2 MPa en tirets et 1,5 MPa en trait plein), régime III de vaporisation directe (5 MPa). Ici les cas constant et non linéaire sont indiscernables. Enfin, le régime II.e (condensation après plusieurs oscillations) est également observé pour les cas 2,7 MPa à tension constante et 2 MPa à tension



de surface non linéaire. Toute la diversité des régimes décrits dans les chapitres précédents est retrouvée.

Pour la tension de surface non linéaire (trait plein), la valeur initiale $\gamma(a_0) = 0,5\gamma_\infty$ est nécessairement inférieure à celle entre le PFP et l'eau. Avec cette condition, le rayon maximal atteint par la bulle lors de la première période acoustique est supérieur lorsque le modèle de tension de surface est non linéaire (traits pleins) par rapport au cas constant (traits discontinus). La pression de Laplace à l'instant initial $-2\sigma(a_0)/a_0$ est donc déterminante dans la dynamique temporelle de la bulle et *a fortiori* pour l'issue du processus de vaporisation. En outre, le comportement de la bulle de vapeur après le premier rebond et l'appartenance à un régime sont très sensibles à cette contrainte surfacique initiale. Seul le régime III (vaporisation directe à 5 MPa) n'est pas influencé significativement par le modèle de tension de surface, au moins pour les valeurs de γ_∞ , m et γ_0 choisies ici. Néanmoins, le rayon maximal atteint par la bulle avant le premier rebond étant sensible aux paramètres du modèle, l'amplitude minimale requise pour la vaporisation directe pourrait être impactée par le modèle de tension de surface choisi. Ce point sera analysé dans le chapitre suivant.

4.5 DISCUSSIONS

L'utilisation de molécules tensioactives à la surface de la goutte confère davantage de stabilité à la particule et leur adsorption sous forme d'une membrane

élastique modifie localement l'énergie à l'interface entre la goutte et le milieu environnant. Alors que les coques en polymères peuvent être modélisées comme une couche de solide viscoélastique (voir chapitre 3), les tensioactifs ne forment plus un continuum parfait et l'utilisation d'une tension de surface non linéaire devient nécessaire. Une part importante des modèles de tension de surface développés pour les agents de contrastes ultrasonores peut être regroupée sous une formulation équivalente. Elle minimise le nombre de paramètres et elle tient compte de trois états de la membrane : un régime élastique, un régime de flambement (discontinu avec le régime élastique) et un régime de rupture (continu avec le régime élastique). En particulier, le modèle d'élasticité non linéaire rhéomolissante du chapitre 3 peut également être exprimé à partir de la tension de surface développée dans ce chapitre 4, dans le cas néo-Hookéen avec $\beta = 1$.

L'étude statique montre une modification de la stabilité du germe : la taille critique du germe pour l'équilibre instable est diminuée par la suppression de Laplace induite par la tension de surface additionnelle. La conséquence de ce changement de l'état stable et de la présence d'une pression de Laplace supplémentaire est une variation de la dynamique entre les cas avec et sans tension de surface.

Dans le cas constant, le comportement au niveau des rebonds peut être dénaturé selon la valeur de la tension de surface de saturation, voire même aller jusqu'à inhiber la croissance du germe. Dans le cas non linéaire, aucune influence significative de la rigidité sur la dynamique n'est démontrée et c'est la valeur de la tension de surface à l'état initial qui prime. Seul le cas $m = 6$ est présenté ici, mais dans le chapitre 5 d'autres valeurs sont considérées dans l'étude du seuil de vaporisation.

Toutefois, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre reste limité au cas d'une interface libre PFP/eau. Des valeurs de saturation plus élevées dans le modèle pourraient conduire à d'autres comportements, mais ces dernières sortent du cadre de la vaporisation d'une goutte de PFP immergée dans l'eau. Néanmoins, la rupture et le flambement pourraient être considérés pour le cas de coques viscoélastiques suffisamment fines et souples, là où l'équivalence avec le modèle élastique est assurée. L'étude de l'influence de la coque sur la vaporisation pourrait ainsi être prolongée à d'autres régimes mécaniques [170].

Une stabilisation du germe de vapeur nucléé dans la goutte à l'instant initial devrait par ailleurs être possible par la dissolution de molécules tensioactives dans la goutte [188, 194]. L'utilisation du modèle de tension de surface de ce chapitre serait alors particulièrement adaptée pour décrire ce comportement. En revanche, il serait alors nécessaire de tenir compte de l'adsorption dynamique de molécules par diffusion à l'interface liquide/vapeur [190].

DIAGRAMME DE PHASE ET SEUIL DE VAPORISATION DIRECTE

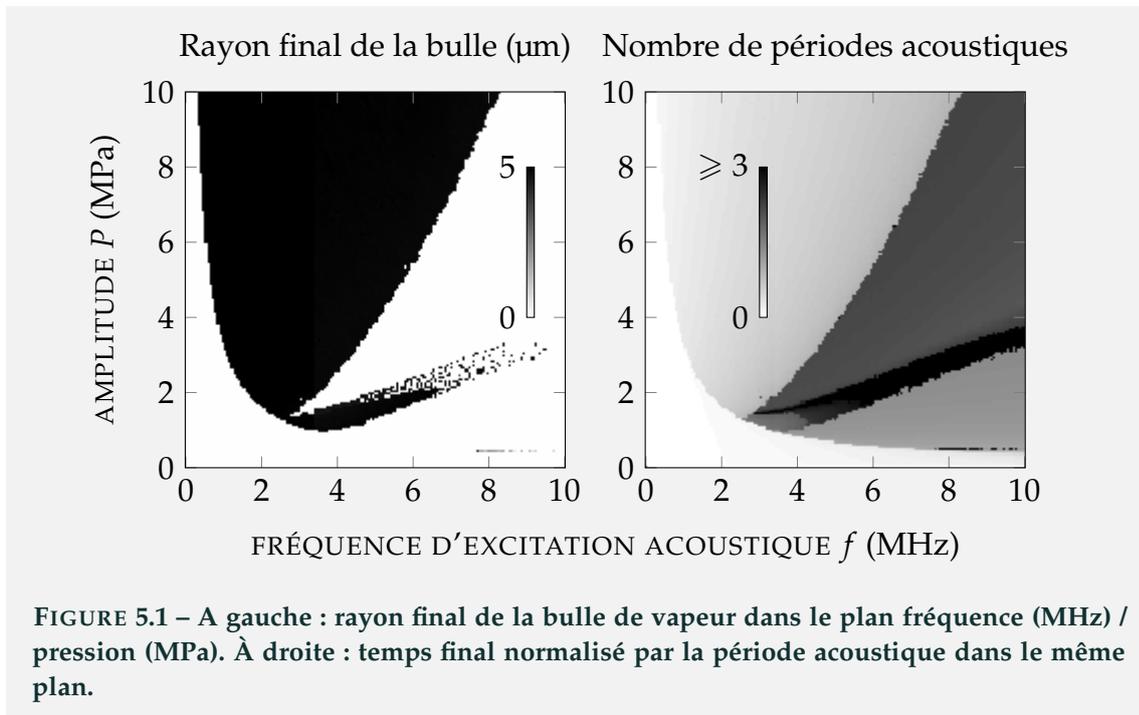
Il a été vu dans les chapitres précédents que la dynamique de vaporisation est très complexe dans son ensemble et ce quelle que soit l'encapsulation. Néanmoins, deux limites clairement distinguables peuvent être définies à partir de l'analyse des courbes de régime. La vaporisation totale du liquide interne peut exister seulement si la croissance de la bulle se produit. Cette croissance est obtenue dès lors que l'amplitude d'excitation dépasse un certain seuil, donnant ainsi accès au régime III (vaporisation directe) ou au régime II (présence d'au moins un maximum dans la dynamique) selon la valeur de la fréquence d'excitation. Au-delà d'une certaine amplitude d'excitation (à une fréquence donnée), le régime asymptotique de vaporisation directe est observé.

Dans ce chapitre, la notion de diagramme de phase est introduite, catégorisant l'issue de la dynamique de vaporisation dans le plan fréquence/amplitude acoustiques. Après avoir présenté le diagramme de phase de la bulle dans sa goutte (sans encapsulation), deux seuils sont ainsi étudiés : le seuil de croissance et le seuil de vaporisation directe. L'influence des paramètres géométriques sur le seuil de vaporisation directe est ensuite examinée puis celle de l'encapsulation est à son tour analysée. Grâce aux courbes issues des simulations numériques, une expression approchée de l'évolution du seuil direct est proposée pour certains cas. Ce chapitre se clôt enfin par une comparaison avec des données expérimentales de la littérature, analysant les variations du seuil de vaporisation avec les paramètres acoustiques et géométriques.

5.1 DIAGRAMME DE PHASE

La dynamique de vaporisation d'une bulle de vapeur de rayon initial $R_0 = 80$ nm, dans une goutte de PFP de rayon initial $1 \mu\text{m}$, sans encapsulation, est simulée. La grille choisie dans le plan fréquence/amplitude s'étend de 62,5 kHz à 10 MHz et de 62,5 kPa à 10 MPa avec 160 points de discrétisation pour l'axe des pressions et autant pour celui des fréquences, soit au total 25600 solutions numériques $R(t)$. À partir de toutes ces simulations, le rayon final et le temps final (normalisé par la période acoustique) sont sélectionnés comme indicateurs les plus

pertinents de l'issue du processus. Ces deux paramètres sont représentés sur la Fig. 5.1.



D'une part, concernant le rayon final, on a soit une valeur quasi nulle du rayon pour l'effondrement du germe, soit une valeur autour de 5 μm pour la vaporisation totale. D'autre part, le temps final permet de distinguer le régime I avec un effondrement très rapide, les régimes II.a (croissance puis effondrement) et III (vaporisation directe) s'étendant sur moins d'une période acoustique et les autres régimes plus longs avec oscillations/rebonds éventuellement multiples. Le rayon final permet de discriminer clairement les régimes I et III à basse fréquence, les régimes I et II.a (qui ne peuvent être distingués l'un de l'autre), le régime III, le régime II.b (croissance avec deux maxima puis effondrement) en-dessous du régime III, et la zone complexe avec les régimes II.c (vaporisation après un seul rebond) et II.d (vaporisation avec au moins deux rebonds) entre les deux. Le temps final permet quant à lui de séparer les régimes I et II.a l'un de l'autre, et II.c (temps relativement courts) et II.d (temps relativement longs) l'un de l'autre. La définition de chacun de ces régimes est rappelée dans le tableau 5.1.

L'ensemble de ces dynamiques est synthétisé sur la Fig. 5.2 dans le plan (f, P) par leur issue finale et leur classification suivant les différents régimes introduits précédemment.

Les régimes I, III, II.a et II.b apparaissent dans le plan (f, P) comme des surfaces d'aires infinies représentant les cas les plus fréquents. Le régime II.c est une surface

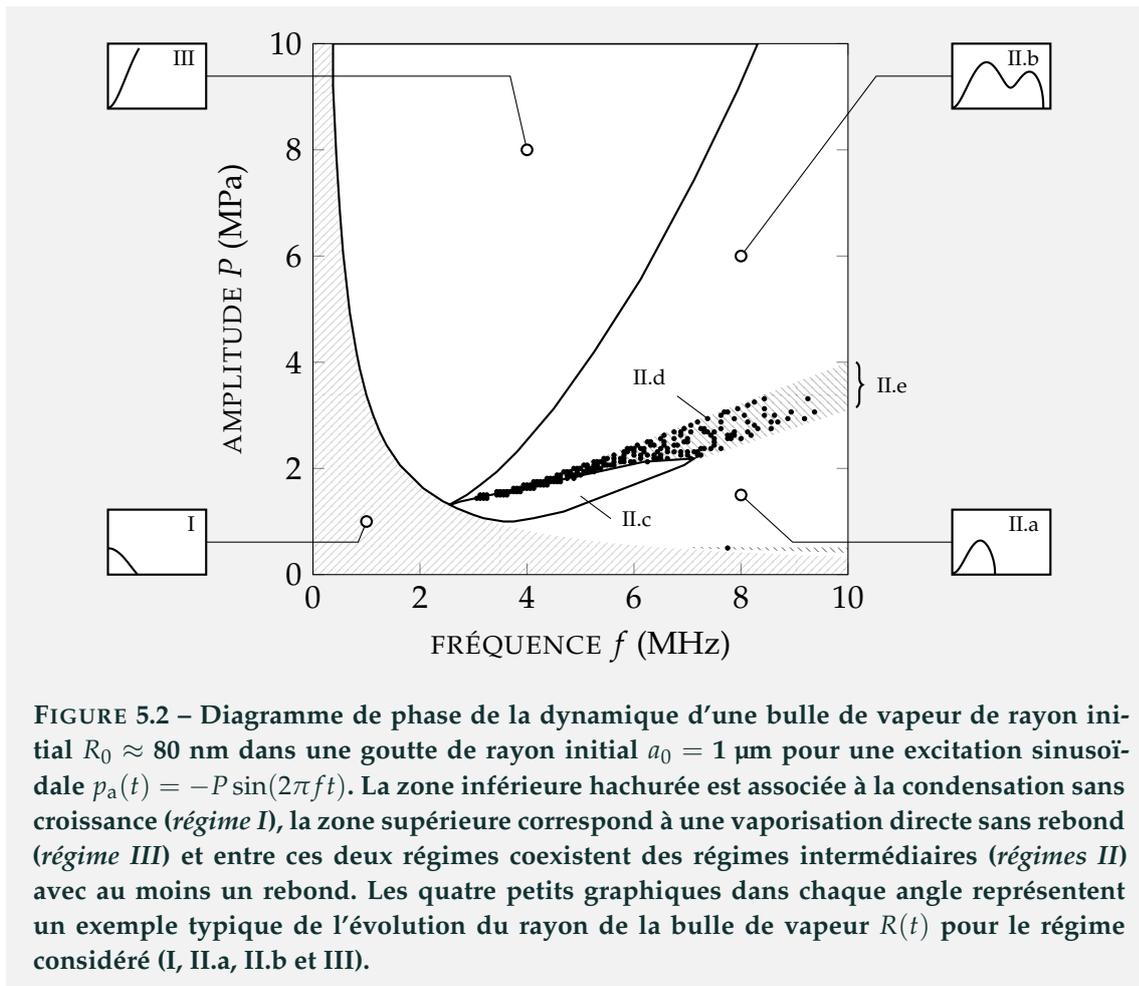
TABLE 5.1 – Définition des différents régimes et du rebond.

Régime	Définition
I	effondrement sans croissance du germe
II.a	croissance du germe puis effondrement
II.b	croissance du germe avec deux maxima puis condensation totale
II.c	vaporisation après un seul rebond
II.d	vaporisation après au moins deux rebonds
II.e	autres régimes avec condensation finale
III	vaporisation directe
rebond	la bulle repasse en dessous puis au-dessus du rayon critique

finie (Fig. 5.2) et le régime II.d est tracé comme un ensemble discret de points. Enfin, le régime II.e (langue hachurée) correspond aux zones restantes.

Comme observé précédemment pour le rayon maximal, il s'avère que pour des fréquences inférieures à une fréquence particulière dite optimale notée f^* , seuls les régimes I et III existent, séparés l'un de l'autre par une valeur seuil $P(f)$ décroissante avec la fréquence. Pour les fréquences supérieures à la fréquence dite optimale, cette valeur seuil se prolonge de manière continue mais sépare à présent les régimes I et II.a. Les régimes II.b et III sont eux séparés par un second seuil, cette fois croissant avec la fréquence. Selon ce diagramme, le point de jonction $p^*(f^*)$ entre ces deux seuils correspond à la plus petite amplitude d'excitation nécessaire pour atteindre le régime III de vaporisation directe, d'où son caractère d'optimum. Pour les paramètres de simulations choisis cet optimum est localisé au point de fréquences 2,6 MHz et d'amplitude 1,3 MPa.

Les régimes II.a (à amplitude faible) et II.b (à plus forte amplitude) sont quant à eux séparés par les régimes intermédiaires II.c, II.d et II.e, formant une étroite "langue" dans le diagramme de phase dont l'extrémité gauche basse fréquence converge vers le point optimum. On voit ici que le régime II.c apparaît comme une zone bien localisée à l'extrémité inférieure gauche (faibles amplitudes/basses fréquences) de cette "langue", alors que les régimes II.d et II.e sont plus diffus et par ailleurs plus incertains du point de vue numérique et de la modélisation (cf l'analyse de convergence du chapitre 2). Enfin, une très fine zone regroupant un point du régime II.d et une ligne de points du régime II.e. apparaît à partir de 7,75 MHz juste au dessus de la frontière avec le régime I. On peut s'interroger pour savoir si cette ligne très fine correspondrait à une seconde "langue" très étroite à l'échelle considérée, associée à des dynamiques sur de longues durées (nombreuses oscillations et rebonds, voir Fig. 2.9.3). Néanmoins son exploration mériterait d'être approfondie, notamment en révisant les choix des paramètres numériques dans cette zone pour s'assurer de la convergence et tester la robustesse des rebonds (par



un critère de température par exemple).

5.2 SEUIL DE CROISSANCE

Une étape préliminaire et incontournable permettant la vaporisation complète du liquide est la croissance du germe. En particulier pour les fréquences basses (voir Fig. 2.10 à 1 MHz), la discontinuité entre les régimes I et III fait de la croissance une condition nécessaire et suffisante pour la vaporisation totale du liquide interne : une fois le rayon critique R_∞ dépassé, la vaporisation spontanée de la bulle doit simplement intervenir avant la recompression acoustique. Une étude de l’équation de Rayleigh-Plesset généralisée adimensionnée (2.43) et plus particulièrement des nombres sans dimensions Eu , Re et We permet de comprendre les mécanismes rendant possible la croissance du germe, et donc la vaporisation totale au moins

pour les fréquences basses. Tout d'abord, le nombre d'Euler,

$$\text{Eu} = \left[p_0 - P \sin(\omega t) - p_v(T_\Sigma) \right] / \omega^2 R_0^2 \bar{\rho}, \quad (5.1)$$

comparant les effets d'inertie et de pression, est très grand ($\sim 10^6$ à 10^7). Pour rappel, $\bar{\rho}$ est la masse volumique apparente du domaine extérieur de la bulle. Les forces de pression sont davantage impliquées dans la croissance du germe que l'inertie de l'interface elle-même et cette tendance s'intensifie lors de la vaporisation. Ensuite, le nombre de Reynolds

$$\text{Re} = \omega R_0^2 \bar{\rho} / 4\bar{\eta}, \quad (5.2)$$

évaluant l'importance de la viscosité par rapport à l'inertie, indique par sa faible valeur ($\sim 10^{-3}$) une supériorité des forces visqueuses comparées aux forces inertielles. Le nombre de Weber

$$\text{We} = \omega^2 R_0^3 \bar{\rho} / 2\bar{\sigma}, \quad (5.3)$$

prend des valeurs de l'ordre de 10^{-6} de sorte que les effets de tension de surface sont eux aussi plus significatifs que l'inertie dans les mouvements de l'interface liquide/vapeur. L'inertie joue donc un rôle *a priori* négligeable, comparée aux processus interfaciaux et acoustiques (un million de fois plus intenses) et la viscosité joue elle aussi un rôle faible (mille fois moins intense que l'acoustique et la tension de surface). En outre, le produit EuWe est d'ordre 1 dans les premiers instants de la dynamique (régime I et III) de sorte que l'état de croissance du germe est donc une compétition entre la diminution de la pression dans le liquide externe et la tension superficielle à l'interface liquide/vapeur. Lorsque la vaporisation totale se manifeste, ce produit augmente d'un ordre de grandeur, donnant l'avantage à la dépression acoustique. Enfin, le nombre

$$Y = \frac{J^2 / \rho_\ell}{\omega^2 R_0^2 \bar{\rho}} \quad (5.4)$$

compare les effets de flux de masse avec les effets d'inertie. Le flux de masse J exprimé par l'équation (2.39c), est estimé par

$$J \approx -\frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{L}} \frac{T_\infty - T_{\text{sat}}}{R_0}, \quad (5.5)$$

et donne une valeur de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$ pour Y . En conséquence, les effets de changement de phase sont de deux ordres de grandeur inférieurs à l'inertie. Mais ces effets sont indispensables à prendre en compte pour décrire le changement de

phase et donc l'ensemble du processus de vaporisation. En conséquence, TOUS les effets (changement de phase, inertie, viscosité, tension de surface et acoustique) doivent être pris en compte. L'évolution de ces trois nombres au cours du temps est représentée sur la Fig. 5.3 pour le cas des régimes I et III à la fréquence de 1 MHz et autour de la valeur seuil d'amplitude 3,312 MPa.

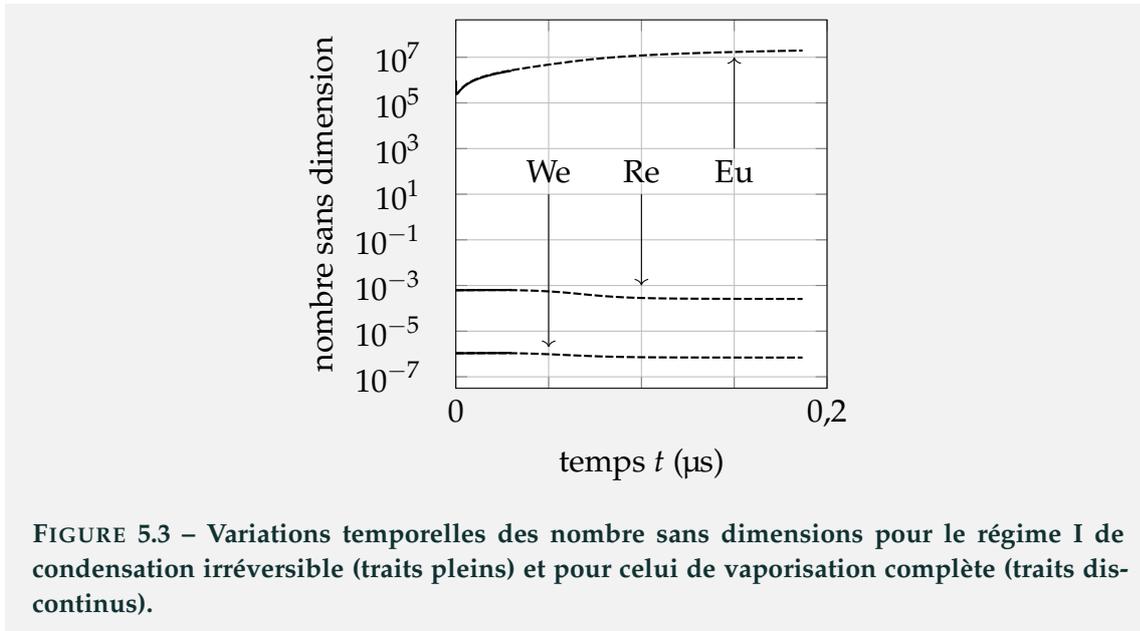


FIGURE 5.3 – Variations temporelles des nombre sans dimensions pour le régime I de condensation irréversible (traits pleins) et pour celui de vaporisation complète (traits discontinus).

Le seuil de croissance est défini comme *l'amplitude acoustique minimale permettant la croissance de la bulle de vapeur*. Ce seuil est la borne supérieure du régime I visible par la région hachurée sur la Fig. 5.2. Il sépare le régime I du régime III en-dessous de l'optimum, et du régime II au-dessus. Il est clairement décroissant avec la fréquence d'excitation : plus l'excitation est lente (fréquence basse), plus l'amplitude doit être élevée pour contrebalancer l'effondrement spontané du germe. Un ajustement empirique des simulations de ce seuil (voir Fig. 5.4) a été proposé dans le cas d'une bulle de PFP en espace infini [91] et son expression est la suivante

$$P_{cr} = A_{inf} p_0 \ln \left(\frac{R_\infty}{R_0} \right) \mathcal{D}_\ell / f R_0^2, \tag{5.6}$$

où $A_{inf} = 3,0297$ est une constante sans dimension très certainement liée aux propriétés physiques de l'espèce à vaporiser (ici, le PFP).

La dépendance en R_0^{-2} est sans doute liée au fait que l'ensemble des phénomènes s'appliquent au voisinage de la surface de la bulle (pression de Laplace, acoustique et transferts thermiques). La puissance négative traduit le besoin d'une forte amplitude pour faire croître une petite bulle. Le coefficient $\log(R_\infty / R_0)$ avec

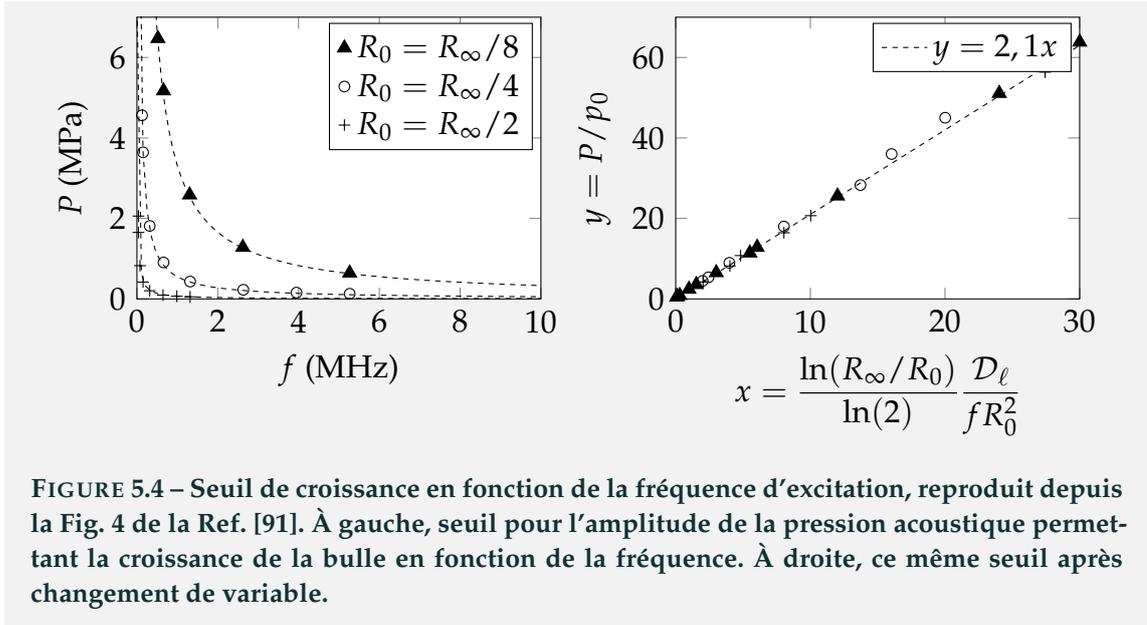


FIGURE 5.4 – Seuil de croissance en fonction de la fréquence d’excitation, reproduit depuis la Fig. 4 de la Ref. [91]. À gauche, seuil pour l’amplitude de la pression acoustique permettant la croissance de la bulle en fonction de la fréquence. À droite, ce même seuil après changement de variable.

R_∞ le rayon critique de la bulle régularise le comportement pour $R_0 \rightarrow R_\infty$ de sorte qu’alors $P_{cr} \rightarrow 0$.

Ce seuil doit être clairement distingué du seuil de nucléation statique associé à la naissance du germe de vapeur précédant la dynamique de vaporisation étudiée ici [116, 195–197].

5.3 SEUIL DE VAPORISATION DIRECTE

5.3.1 DÉFINITION

Le seuil de vaporisation directe P_{vd} se situe sur le bord inférieur du domaine associé au régime III dans le plan fréquence/amplitude. En d’autres termes, il se définit comme *le minimum d’amplitude de la pression acoustique pour laquelle la vaporisation complète est achevée sans aucun rebond*. Dans le cas particulier simulé ici (Fig. 5.5), il est décroissant, adjacent avec le régime I et confondu avec le seuil de croissance jusqu’à la fréquence optimale $f^* \sim 2,6$ MHz. Par conséquent le seuil s’exprime

$$P_{vd}(f < f^*) = P_{cr}. \quad (5.7)$$

Au-delà, il croît avec la fréquence et il est maintenant adjacent au régime II. Le point optimal (f^*, p^*) défini précédemment est le minimum du seuil direct. Notons

que cette valeur correspond à un index mécanique (voir Fig. 5.5)

$$MI = P / \sqrt{f}, \quad (5.8)$$

inférieur à la valeur limite 1,9 autorisée (P en MPa, et f en MHz) pour les applications médicales envisagées. Cette limite vise à minimiser les dommages des tissus résultant d'une exposition aux ultrasons pour une utilisation en *diagnostique*, en prévenant les phénomènes de cavitation inertielle [198, 199], qui peuvent être quant à eux intéressants pour la thérapie. Il est également souhaitable de conserver l'intégrité chimique des médicaments délivrés en évitant les phénomènes de sonochimie susceptibles de se produire à trop forte amplitude. Il est à noter que pour le cas présent, une zone du régime III pour laquelle l'index mécanique est inférieur à la valeur autorisée 1,9 en diagnostique, est bien définie.

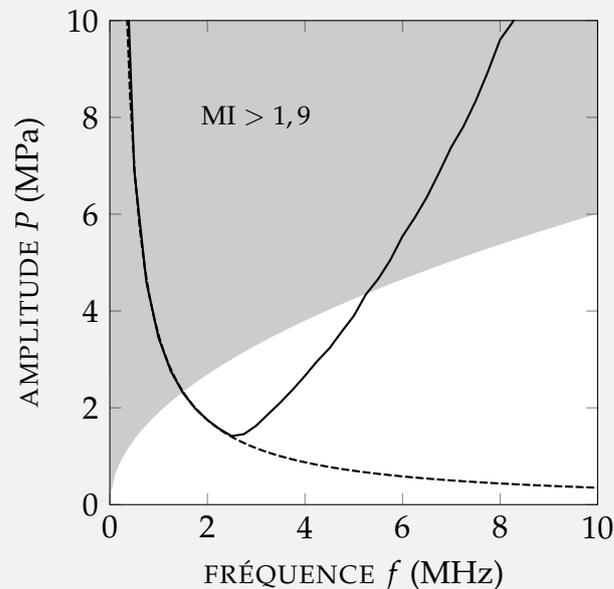


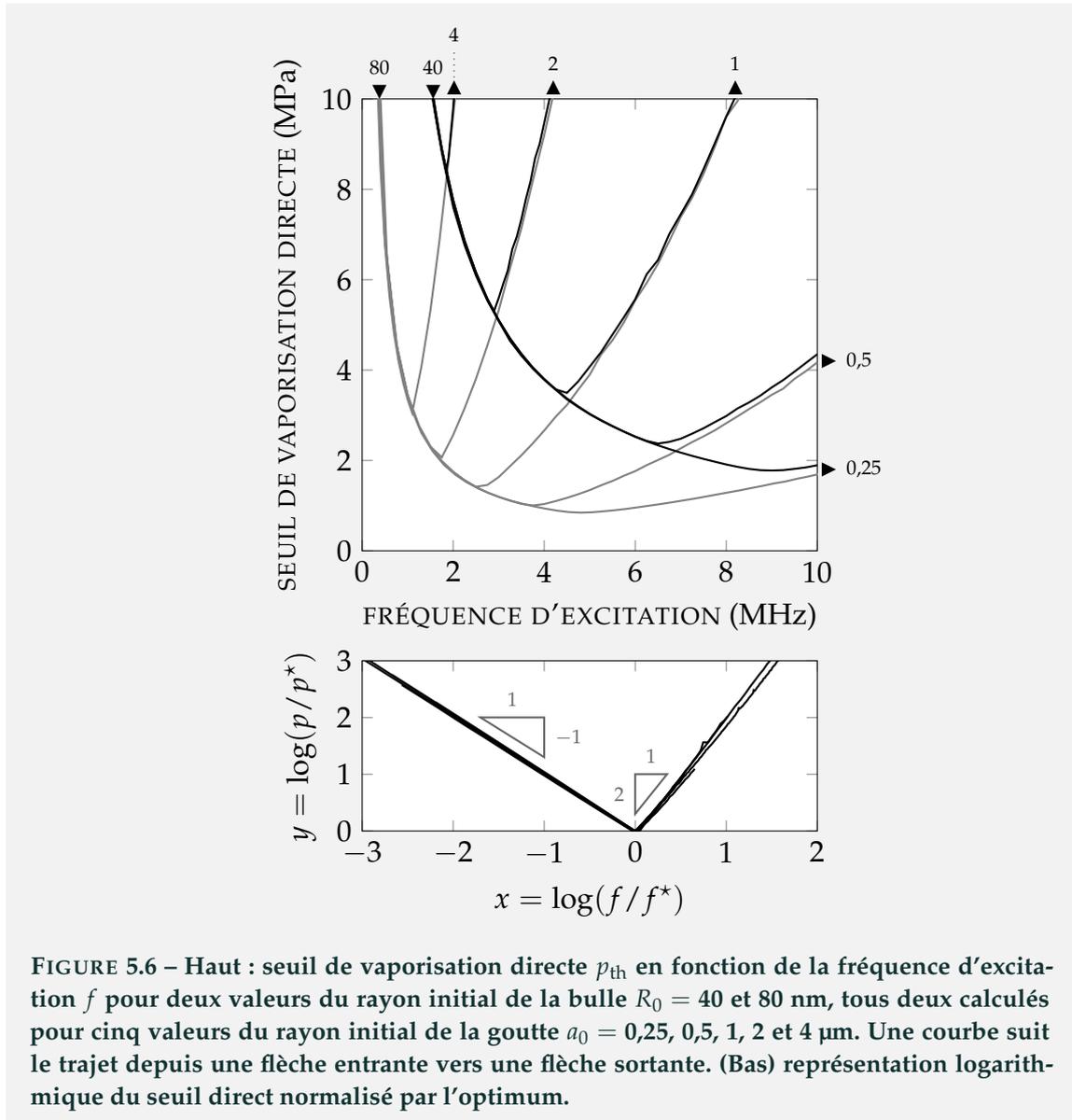
FIGURE 5.5 – Seuil de vaporisation directe (trait continu) pour une goutte de PFP de rayon $a_0 = 1 \mu\text{m}$ avec un germe de rayon $R_0 = 80 \text{ nm}$. En pointillés : seuil de croissance selon la formule empirique (5.6). La région grisée correspond à un index mécanique supérieur à 1,9.

5.3.2 INFLUENCE DE LA GÉOMÉTRIE

La sensibilité du seuil de vaporisation directe aux paramètres géométriques du modèle (a_0 et R_0), jusqu'ici fixés arbitrairement, se pose naturellement.

Ce seuil de vaporisation directe est calculé numériquement en résolvant à fréquence fixée le système dynamique non linéaire par incrément de l'amplitude, et

en recherchant l'amplitude de pression acoustique minimale permettant d'obtenir le régime III (vaporisation sans rebond). Un algorithme itératif de dichotomie est utilisé pour déterminer le seuil direct avec une erreur absolue de 10 Pa. Ce seuil direct est ainsi évalué pour cinq valeurs du rayon a_0 (0,25, 0,5, 1, 2 et 4 μm), couvrant notamment les échelles nanométriques envisagées pour les applications thérapeutiques. Pour chaque cas, deux rayons initiaux de germe $R_0 = 40$ nm et $R_0 = 80$ nm sont choisis. Les seuils ainsi calculés sont présentés sur la Fig. 5.6.



Les courbes obtenues sont toutes similaires les unes aux autres dans leurs variations fréquentielles : une décroissance du seuil jusqu'à une valeur minimale $p^*(f^*)$ suivie d'une croissance. À une taille de germe fixée, l'optimum reste sur la courbe du seuil de croissance (indépendante de a_0), mais se décale d'autant plus

vers les hautes fréquences que la taille de la goutte diminue : cet optimum est situé à l'intersection de ce seuil de croissance avec la frontière entre les régimes II et III. Plus la goutte est petite, moins il y a de liquide à vaporiser, donc plus cet optimum diminue en pression et ainsi augmente en fréquence. Les deux valeurs de R_0 choisies ici sont toujours très inférieures à a_0 et donc influencent peu ce volume. En conséquence, la partie haute fréquence du seuil (séparant les régimes II et III), est, à taille de goutte a_0 fixée, quasiment indépendante de la taille du germe R_0 . Une faible influence de R_0 est observée uniquement pour les gouttelettes les plus petites (0,25 et 0,5 μm sur la Fig. 5.6).

En résumé, la partie basse fréquence ($f < f^*$) est essentiellement dépendante de la valeur de R_0 tandis que la partie haute fréquence ($f > f^*$) est principalement dépendante de a_0 .

Cette dépendance du seuil de vaporisation directe met en valeur l'importance de la taille du germe de vapeur dans la dynamique de vaporisation, au moins à basse fréquence. L'influence de la taille de la gouttelette elle-même existe certainement mais elle est négligeable en regard de la résolution considérée ici (10 Pa). Rappelons que ceci vient du fait que le seuil de croissance du germe résulte simplement de la compétition entre le temps requis pour l'effondrement spontané du germe initial d'une part, et d'autre part la rapidité, donc la fréquence, du champ acoustique qui s'oppose à cet effondrement naturel. En conséquence, on peut s'attendre à ce que ce seuil soit peu modifié dans le cas où la bulle de vapeur n'est pas centrée dans la goutte, comme observé fréquemment dans les expériences [40, 59, 61, 62] de gouttes micrométriques. Comme indiquée par l'analyse de la Fig. 5.6, la position en fréquence de l'optimum augmente lorsque la taille de la goutte diminue. En conséquence, pour les petites gouttelettes de taille nanométrique, le seuil de vaporisation directe est confondu avec le seuil de croissance séparant les régimes I et III. Dans ce cas on s'attend à une influence négligeable du décentrage du germe tant que la fréquence est inférieure à f^* , par exemple en dessous de 5 MHz pour $a_0 = 250$ nm. En revanche, ce décentrage peut avoir une influence plus significative pour les gouttelettes micrométriques.

On observe également que la pente de la partie haute fréquence du seuil augmente avec a_0 , de manière quasi indépendante de la taille du germe. En effet, pour les gouttes les plus grosses, le volume de liquide à vaporiser est plus important et donc l'énergie acoustique à fournir sur moins d'une période est d'autant plus grande. Ceci explique à la fois que ce seuil haute fréquence augmente avec la fréquence et avec la taille de la goutte. Afin de quantifier cette dépendance, la pression et la fréquence normalisées respectivement par les valeurs optimales p^* et f^* , sont représentées en échelle log-log sur la Fig. 5.6 (bas). De chaque côté de l'origine $x = y = 0$ (i.e. de l'optimum), deux dépendances fréquentielles sont observées :

quand $x < 0$ alors $y = -x$ et le seuil de vaporisation directe est inversement proportionnel à la fréquence d'excitation. Quand $x > 0$ alors l'ensemble des points approche $y = 2x$, témoignant d'une dépendance quadratique du seuil direct avec la fréquence. On proposera des expressions approchées du seuil de vaporisation directe plus loin dans ce chapitre.

5.3.3 INFLUENCE DE L'ENCAPSULATION

COQUE VISCOÉLASTIQUE

Les simulations numériques de la dynamique de $R(t)$ de la Fig. 3.5 soulignent l'importance des propriétés rhéologiques linéaire G_0 et non linéaire β de l'encapsulation par une coque viscoélastique. Par conséquent, la question de l'influence des paramètres rhéologiques sur le seuil de vaporisation directe se pose. Ce seuil est alors de nouveau calculé comme dans la section précédente, par un algorithme de dichotomie avec une erreur de 10 Pa sur l'amplitude d'excitation, pour différentes rhéologies. Les paramètres de calcul de ces courbes sont de nouveau $R_0 = 80$ nm, $a_0 = 1$ μ m, pour une goutte de PerFluoroPentane avec $\rho_s = 1100$ kg.m⁻³ et $\eta_s = 50$ mPa.s.

La figure 5.7 représente différentes courbes de seuil obtenues pour un ensemble de couples (G_0, β) . Cette courbe de seuil possède plusieurs caractéristiques remarquables, déjà observées dans l'étude de la dynamique de vaporisation d'une goutte sans encapsulation.

Tout d'abord, la partie gauche basse fréquence du seuil de vaporisation directe ne dépend quasiment pas (à la résolution choisie 10 Pa), de la valeur du module élastique linéaire G_0 . Comme dans le cas d'une goutte seule (sans encapsulation), le seuil est décroissant avec la fréquence jusqu'à un optimum. Cette observation rejoint celle selon laquelle cette partie basse fréquence est essentiellement liée au germe plutôt qu'à la goutte. Ensuite, une limite inférieure pour le seuil de vaporisation directe existe pour les valeurs les plus faibles de $G_0 h_0$. Cette limite est confondue avec le seuil d'une gouttelette sans coque, dans la mesure où seule alors subsiste l'inertie de la coque qui est négligeable en raison de la faible épaisseur $h(t)$. Cette similitude reste limitée au cas de la coque fine.

Au-delà de l'optimum, on retrouve à nouveau la croissance du seuil avec la fréquence. Plus la rigidité (et donc la valeur de $G_0 h_0$) est importante, plus le niveau du seuil est élevé. À notre connaissance, une seule étude indique cette tendance dans le cas un peu différent de la vaporisation de gouttelettes confinées dans un échantillon de solide mou ($G \sim 10$ kPa). Le résultat expérimental montre une augmentation du seuil de vaporisation directe avec l'élasticité du milieu externe

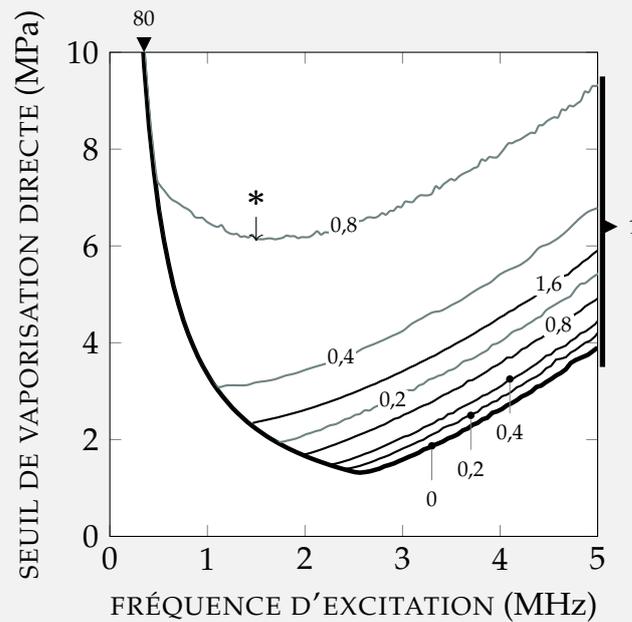


FIGURE 5.7 – Seuil de vaporisation directe (sans rebond) en fonction de la fréquence d’excitation f pour différentes valeurs du produit $G_0 h_0$ (indiqué sur la courbe) pour $\beta = 1$ (courbe noire) et $\beta = -1$ (courbe grise). Une courbe suit un chemin depuis une flèche entrante (valeur de $R_0 = 80$ nm) vers une flèche sortante (valeur de $a_0 = 1$ μm).

(voir Fig. 5 de la Ref. [200]). Lorsque $\beta = -1$, les non-linéarités sont accentuées par rapport au cas où $\beta = 1$, la coque est plus rigide et le seuil de vaporisation directe augmente plus rapidement avec $G_0 h_0$. L’amplitude de cet écart augmente avec $G_0 h_0$. Il est à noter pour le cas rigide à $\beta = -1$ et $G_0 h_0 = 0,8$ N/m, que la transition entre les parties haute fréquence et basse fréquence est modifiée significativement et l’optimum n’est plus sur le seuil de croissance (optimum repéré par * sur la Fig. 5.7). En lien avec cette dépendance du seuil haute fréquence avec $G_0 h_0$, la fréquence optimale est décalée dans les basses fréquences et par conséquent la pression optimale p^* croît. Bien que ce déplacement de f^* soit présent, aucune variation n’est observée sur la partie gauche du seuil direct. Par conséquent, l’élasticité de la coque doit être idéalement minimale pour minimiser la valeur de l’optimum p^* . Dans le cadre des applications envisagées, un compromis est indispensable dans le choix de l’encapsulation, entre optimisation acoustique d’une part, et stabilité des gouttelettes d’autre part, pour laquelle une élasticité importante garantit l’intégrité des particules (notamment vis-à-vis de la dissolution).

INTERFACE AVEC TENSIOACTIFS

Le seuil de vaporisation directe est à présent calculé pour une bulle de PFP confinée dans une goutte dont la surface externe est recouverte de tensioactifs

(modèles de tension de surface du chapitre 4).

La première situation envisagée est une tension de surface constante $\gamma(a) = \gamma_0$ durant toute la déformation, correspondant à une pression de Laplace $2\gamma_0/a(t)$. L'évolution du seuil de vaporisation directe est représentée sur la Fig. 5.8 de gauche pour un germe de rayon $R_0 = 80$ nm et une goutte de rayon $a_0 = 0.5$ μm . Quatre valeurs de γ_0 sont considérées : 0, 10, 50 et 100 mN/m, 50 mN/m étant la tension de surface entre le PFP liquide et l'eau.

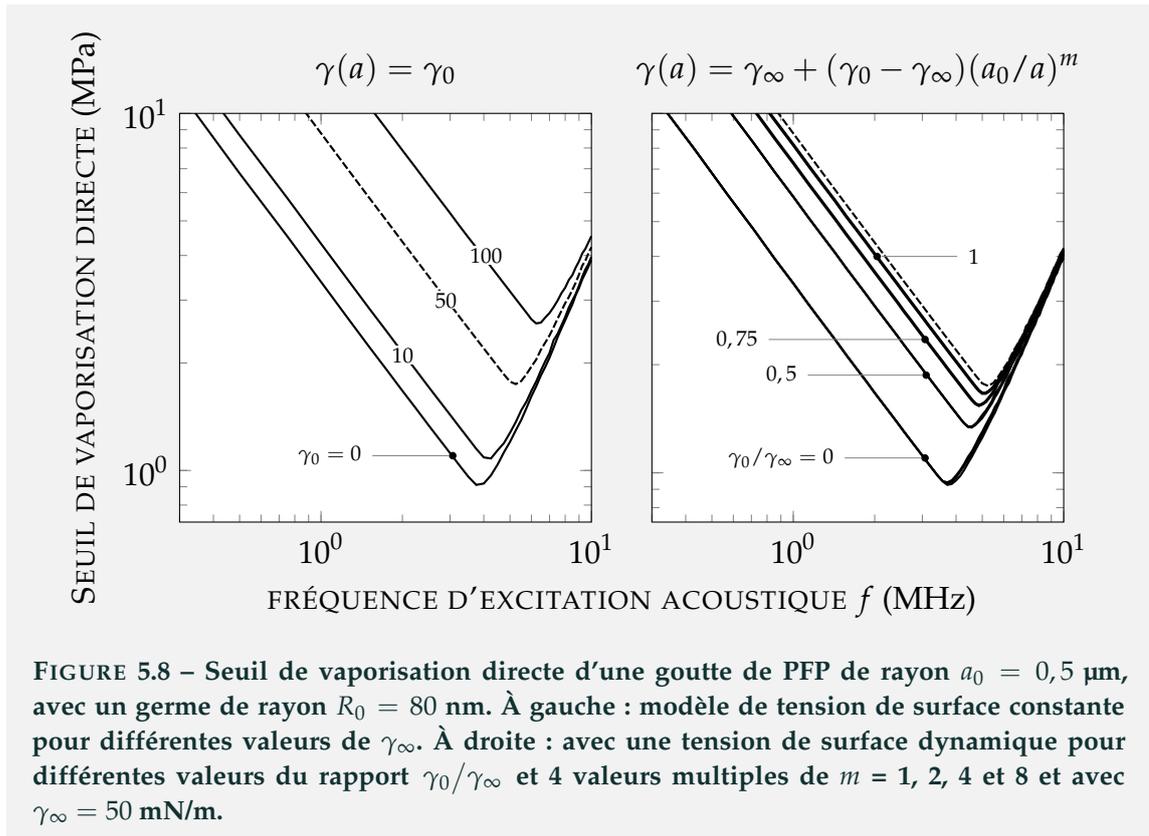


FIGURE 5.8 – Seuil de vaporisation directe d'une goutte de PFP de rayon $a_0 = 0,5$ μm , avec un germe de rayon $R_0 = 80$ nm. À gauche : modèle de tension de surface constante pour différentes valeurs de γ_∞ . À droite : avec une tension de surface dynamique pour différentes valeurs du rapport γ_0/γ_∞ et 4 valeurs multiples de $m = 1, 2, 4$ et 8 et avec $\gamma_\infty = 50$ mN/m.

L'échelle logarithmique est volontairement choisie pour visualiser surtout la partie basse fréquence sur laquelle l'effet de tension de surface est le plus important. L'allure générale de la courbe de seuil reste identique à celle du seuil d'une bulle confinée dans une goutte sans ou avec coque : une décroissance du seuil jusqu'à une valeur minimale (comportement basse fréquence) puis croissance du seuil (comportement haute fréquence). Dans le cas $\gamma_0 = 0$, on retrouve le seuil direct d'une goutte sans encapsulation (cf. courbe de seuil de la Fig. 5.6 pour $R_0 = 80$ nm et $a_0 = 0.5$ μm). À la différence de la coque, la partie basse fréquence est maintenant sensible aux propriétés élastiques de la membrane, là où la coque viscoélastique n'engendre aucune variations visibles du seuil à cette échelle. En effet, le rayon critique (cf Eq. (2.53)) est d'autant plus important que la tension de surface est grande, en raison de la pression de Laplace supplémentaire. En

revanche, l'encapsulation par des tensioactifs qui font diminuer la tension de surface effective γ_0 en dessous de γ_∞ , est elle favorable à la diminution du seuil direct.

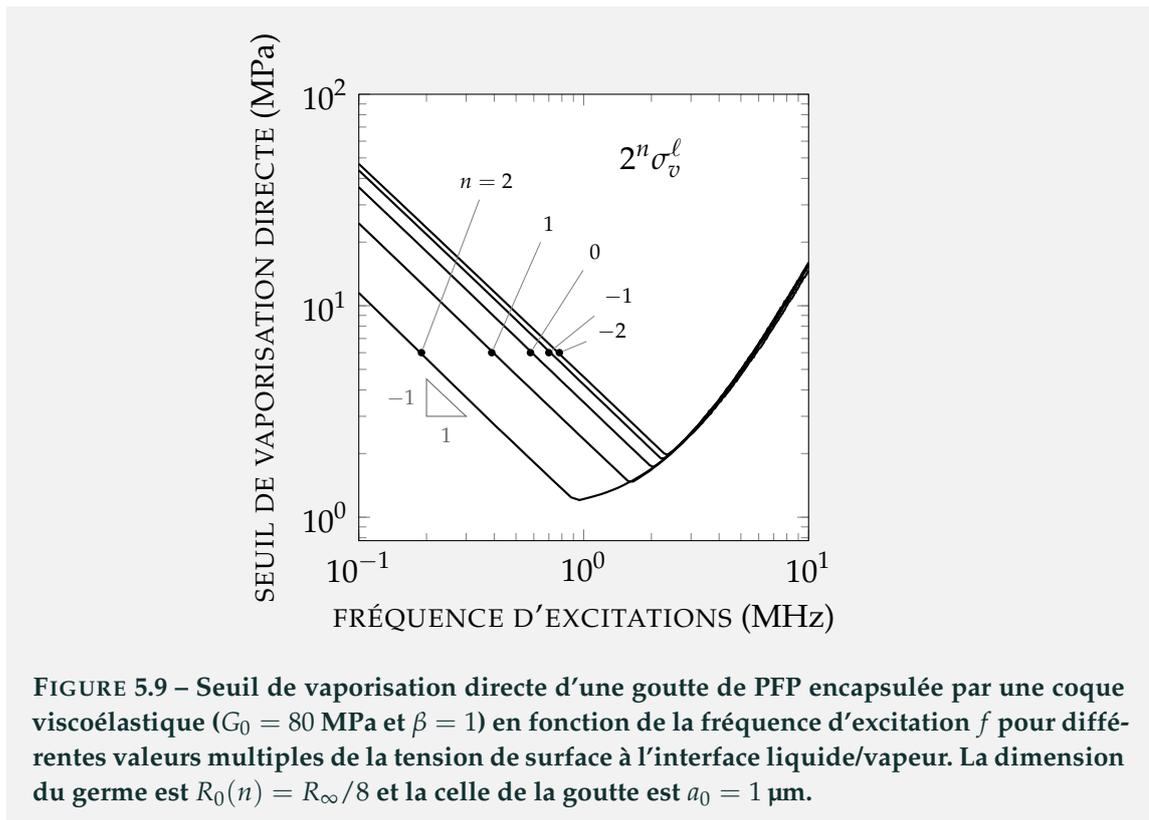
L'influence de l'encapsulation sur la partie haute fréquence du seuil a déjà été observée avec la coque viscoélastique. La tension de surface impacte donc elle aussi la vaporisation directe au-delà de l'optimum (f^*, p^*) et elle engendre le même phénomène en inhibant la croissance du germe, augmentant par suite l'amplitude acoustique nécessaire à la vaporisation directe. Cependant cet effet est faible : les valeurs équivalentes en termes de module de cisaillement G_0 à une épaisseur de 10 nm, restent faibles, de l'ordre de quelques MPa.

Dans la situation dynamique d'une tension de surface dont la valeur évolue avec la déformation, deux paramètres sont disponibles (pour une taille a_0 et un type de goutte données, par exemple le PFP) : l'exposant m et la tension de surface initiale γ_0 . On rappelle que le paramètre m ajuste la raideur dynamique du modèle et γ_0 l'état de contrainte superficielle initiale. L'évolution du seuil est représentée sur la Fig. 5.8 à droite, pour différentes valeurs de γ_0 et m . Tout d'abord, les variations globales restent similaires pour l'ensemble des seuils représentés (décroissance avec la fréquence puis croissance). La tension de surface étant toujours inférieure à celle de l'interface PFP/eau γ_∞ , les courbes de seuil sont toujours en-dessous du cas asymptotique $\gamma(a) = \gamma_\infty = \text{constante}$. Pour les faibles valeurs de γ_0 et γ_∞ retenues (inférieures au N.m^{-1}), le paramètre de raideur m n'a aucune influence significative sur le seuil de vaporisation directe (les courbes se superposent quasi parfaitement). L'amplitude minimale nécessaire à la vaporisation directe est donc principalement dépendante de l'état initial soit γ_0 (ou de manière équivalente de la précontrainte induite). Enfin, comme dans le cas d'une tension de surface constante, l'influence de γ est plus prononcée sur la partie basse fréquence du seuil que dans sa partie haute fréquence (pression de Laplace). À l'optimum, entre les deux cas limites ($\gamma_\infty/\gamma_0 = 0$ et 1), le seuil double en amplitude. Comme la partie basse fréquence du seuil est confondue avec le seuil de croissance de la bulle, la pression de Laplace additionnelle agit donc avant tout sur la croissance du germe.

Le choix du liquide à vaporiser et des tensioactifs l'encapsulant s'avère donc primordial pour minimiser la tension de surface libre γ_∞ et le seuil de vaporisation directe. Pour une rhéologie "strain-softening", le module élastique et le modèle d'élasticité ne sont pas essentiels, et seule la tension superficielle initiale est véritablement déterminante pour contrôler le seuil. Ces conclusions quantitatives restent limitées à une interface PFP/eau. Des effets plus importants peuvent être attendus pour des tensions de surface plus élevées entre le liquide à vaporiser et le solvant.

5.3.4 INFLUENCE DE LA TENSION DE SURFACE LIQUIDE/VAPEUR

Outre la géométrie de la goutte et les propriétés mécaniques de l'encapsulation, la nature même du liquide interne qui doit être vaporisé influence la quantité d'énergie nécessaire à la vaporisation complète de la goutte. Tout comme l'interface eau/liquide, l'interface liquide/vapeur est aussi pourvue d'une tension superficielle. Dans la présente modélisation, cette tension de surface est supposée ne dépendre que de l'espèce chimique, ici le PerFluoroPentane, et d'aucune autre grandeur thermodynamique (comme la température par exemple). La tension de surface intervient alors dans l'équation de Rayleigh-Plesset comme une pression de Laplace $-2\sigma_v^\ell/R$ s'opposant à la croissance du germe. L'évolution du seuil de vaporisation directe avec la fréquence est représentée en échelle logarithmique sur la Fig. 5.9 pour différentes valeurs multiples $2^n\sigma_v^\ell$ de la tension de surface entre le PFP liquide et le PFP gazeux, avec $n \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$.



Les expressions des conditions initiales restent inchangées, à savoir

$$R_0(n) = \frac{R_\infty}{8} = \frac{2^{n-2}\sigma_v^\ell}{p_v(T_\infty) - p_0} \propto 2^{n-2}\sigma_v^\ell, \quad (5.9)$$

pour le rayon du germe,

$$p_{v0}(n) = p_0 + \frac{2^{n+1}\sigma_v^\ell}{R_0} = p_v(T_\infty) - 7p_0, \quad (5.10)$$

pour la pression de vapeur initiale et

$$T_{\Sigma 0}(n) = \left[\frac{1}{T_{\text{sat}}} - \frac{\mathcal{R}_v}{\mathcal{L}} \log \left(\frac{p_{v0}}{p_{\text{sat}}} \right) \right]^{-1}, \quad (5.11)$$

pour la température initiale à la surface de la bulle. Ce choix permet aux conditions initiales d'être constantes, sauf pour σ_v^ℓ et R_0 .

Les courbes de seuil obtenues sont décroissantes jusqu'à l'optimum (dépendance en $1/f$) puis croissantes ensuite, comme observé jusqu'à présent. La tension superficielle à la surface de la bulle affecte principalement la partie basse fréquence du seuil de vaporisation, en dessous de l'optimum. Une augmentation de la valeur σ_v^ℓ augmente la valeur de $R_0 \propto R_\infty$ et diminue le seuil. À l'inverse une tension de surface plus petite augmente le seuil. Cependant, la dépendance du seuil avec σ_v^ℓ n'est pas immédiate et d'autres simulations numériques sont probablement nécessaires pour éclaircir celle-ci, par exemple en fixant la valeur de R_0 .

La croissance du germe est surtout une compétition entre la tension de surface (voir Fig. 5.3) et la dépression acoustique dans le liquide externe. L'influence du germe de vapeur est très faible pour $f > f^*$, bien que pour les fréquences les plus hautes (proche de 10 MHz) le seuil augmente légèrement avec la tension de surface (quelques kPa).

Un autre aspect qui apparaît pour les valeurs de tension de surface les plus petites est une diminution de la pente du seuil aux hautes fréquences dans la représentation logarithmique, proche de l'optimum (à comparer avec la Fig. 5.6 inférieure). Dans la section précédente (l'influence de la géométrie), l'observation de la Fig. 5.6 semble indiquer une dépendance quadratique entre le seuil et la fréquence, au delà de l'optimum. Or cette relation ne semble valable que pour les tensions de surface à l'interface liquide/vapeur les plus élevées. La relation entre la pression et la fréquence est semble-t-il plus complexe pour les petites pressions de Laplace et la transition entre le régime basses fréquences et le régime hautes fréquences est plus douce (en échelle logarithmique). Lorsque la pression de Laplace à l'interface liquide/vapeur diminue, d'autres composantes de l'équation de Rayleigh-Plesset deviennent du même ordre de grandeur (pression hydrostatique p_0 par exemple). Une étude paramétrique exhaustive permettrait d'exhiber la dépendance du seuil à l'ensemble des propriétés physiques du liquide à vaporiser (coefficient de diffusion, température d'ébullition, masse volumique, viscosité etc).

La tension de surface à l'interface liquide/vapeur est une grandeur intrinsèque

au type de liquide interne. Elle est au cœur du mécanisme de croissance du germe et elle est donc importante pour minimiser le seuil en dessous de l'optimum. Une manière de réduire sa valeur pourrait être par exemple la dissolution de molécules tensioactives dans le liquide interne pouvant s'adsorber à la surface de la bulle [190, 194]. La croissance serait alors possible à des amplitudes d'excitation encore plus petites.

5.3.5 EXPRESSIONS APPROCHÉES

Le seuil de vaporisation dépend donc, de façon plus ou moins importante, des caractéristiques mécaniques, géométriques et thermodynamiques de chaque milieu. Pour estimer la dépendance du seuil haute fréquence avec a_0 (voir Fig. 5.6 bas), celui-ci est d'abord recherché sous la forme

$$P_{vd}(f > f^*) = \hat{A}_{sup}(a_0)f^2 + B_{sup}(a_0), \quad (5.12)$$

où les coefficients \hat{A}_{sup} et B_{sup} dépendent *a priori* de la taille initiale de la goutte a_0 et des paramètres du milieu mais pas de la fréquence. Un ajustement des deux constantes \hat{A}_{sup} et B_{sup} en fonction de la valeur de a_0 suivant les simulations numériques (Fig. 5.6) conduit à la dépendance représentée sur la Fig. 5.10.

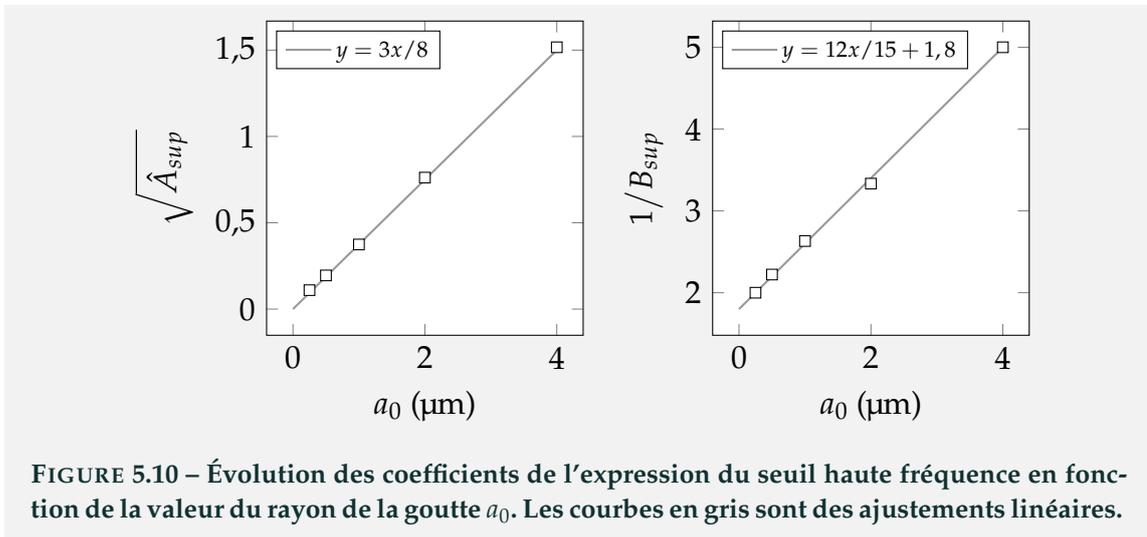


FIGURE 5.10 – Évolution des coefficients de l'expression du seuil haute fréquence en fonction de la valeur du rayon de la goutte a_0 . Les courbes en gris sont des ajustements linéaires.

L'évolution des constantes peut ainsi être approchée par les relations suivantes

$$\hat{A}_{sup} = A_{sup}a_0^2 \quad \text{et} \quad B_{sup} = \frac{B'_{sup}}{a_0 + B''_{sup}}, \quad (5.13)$$

avec $A_{sup} = 9/8$, $B'_{sup} = 5/4$ et $B''_{sup} = 9/4$. Or, l'ajustement montre une très faible

dépendance de B_{sup} avec a_0 en dessous du micromètre et l'approximation suivante

$$B_{sup} = \frac{B'_{sup}}{a_0 + B''_{sup}} \sim \frac{B'_{sup}}{B''_{sup}} \sim \frac{1}{2'} \quad (5.14)$$

peut être utilisée, au vue des valeurs de a_0 . En tenant compte de ces ajustements linéaires, le seuil de vaporisation directe s'exprime alors

$$P_{vd} \simeq A_{sup} f^2 a_0^2 + B_{sup}, \quad (5.15)$$

où les constantes A_{sup} et B_{sup} sont supposées dépendre seulement des propriétés des milieux. En écrivant que l'optimum doit satisfaire aux deux expressions (5.7) et (5.15), on obtient que f^* est racine du polynôme du troisième degré

$$A_{sup} a_0^2 f^{*3} + B_{sup} f^* = A_{inf} p_0 \log(R_\infty/R_0) \mathcal{D}_\ell / R_0^2. \quad (5.16)$$

En négligeant la correction B_{sup} , la valeur approchée de l'optimum en fréquence f^* satisfait

$$f^* \simeq \left(\frac{A_{inf}}{A_{sup}} p_0 \mathcal{D}_\ell \log(R_\infty/R_0) a_0^{-2} R_0^{-2} \right)^{1/3}. \quad (5.17)$$

Par suite, l'optimum de pression est approché par l'expression suivante

$$p^* \simeq \left(A_{inf} \sqrt{A_{sup}} p_0 \mathcal{D}_\ell \log(R_\infty/R_0) a_0 R_0^{-2} \right)^{2/3}. \quad (5.18)$$

L'optimum en fréquence f^* augmente en diminuant aussi bien R_0 que a_0 (puissance $-2/3$ pour chacun). L'optimum en pression p^* augmente avec le rayon de la goutte a_0 (puissance $2/3$) et diminue avec celui du germe (puissance $-4/3$). Pour les très petites gouttes, une correction de l'optimum peut être apportée aux expressions estimées ci-dessus sans changer toutefois le sens des variations avec les paramètres géométriques et notamment avec a_0 .

Le seuil de vaporisation dépend également des paramètres rhéologiques de la coque. Ils sont au nombre de deux : le module élastique linéaire G_0 et le coefficient de non-linéarité β . Grâce à l'ensemble des courbes de seuil (Fig. 5.4, 5.7 et 5.6), une expression approchée de la dépendance du seuil aux paramètres géométriques et élastiques peut être obtenue, au moins pour la gamme de fréquences considérée dans cette section. La présence de l'élasticité semble induire un accroissement du seuil de vaporisation. Par conséquent, partant de l'expression (5.15) du seuil

au-delà de l'optimum pour une goutte sans coque, ce dernier s'écrit

$$P_{vd}(f > f^*) = A_{sup}f^2a_0^2 + B_{sup} + g(G_0h_0, \beta), \quad (5.19)$$

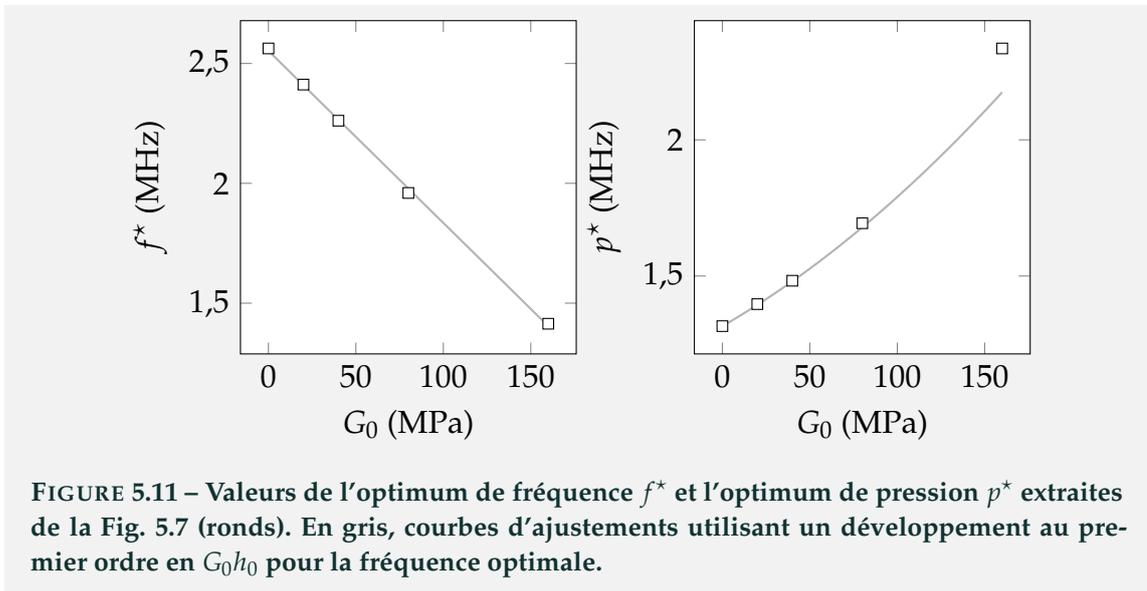
où g est une fonction inconnue traduisant la dépendance du seuil à l'élasticité de la coque. Dans le cas souple $\beta = 1$, la Fig. 5.7 indique une augmentation quasi linéaire du seuil de vaporisation directe avec la valeur de G_0h_0 , au moins pour les faibles valeurs de celle-ci. Par conséquent, on obtient au premier ordre

$$P_{vd}(f > f^*) = A_{sup}f^2a_0^2 + B_{sup} + C_{sup}G_0h_0 + \mathcal{O}(G_0^2h_0^2), \quad (5.20)$$

où C_{sup} est une fonction supposée dépendre du rayon initial de la goutte a_0 , du coefficient de non-linéarité élastique β et sûrement de certaines propriétés du fluide interne. En représentant la valeur de f^* en fonction de G_0 à une valeur fixée $\beta = 1$ (Fig. 5.11), une dépendance linéaire est observée telle que

$$f^* = f_0^* - \alpha G_0h_0 + \mathcal{O}(G_0^2h_0^2), \quad (5.21)$$

où f_0^* est la valeur de f^* pour $G_0h_0 = 0$.



En substituant cette relation dans les expressions mathématiques (5.6) et (5.20) de part et d'autre de l'optimum du seuil de vaporisation, puis en développant à l'ordre un en G_0h_0 et enfin en égalisant les deux relations aux deux premiers ordres

d'approximation alors le système de deux équations est obtenu

$$\left. \begin{aligned} C_{sup} &= \left(3A_{sup}a_0^2f_0^* + \frac{B_{sup}}{f_0^*} \right) \alpha, \\ A_{sup}f_0^* + \frac{B_{sup}}{f_0^*} &= 3p_0 \ln(R_\infty/R_0) \mathcal{D}_\ell / (R_0f_0^*)^2. \end{aligned} \right\} \quad (5.22)$$

La valeur optimale de la pression associée à l'optimum fréquentiel est alors

$$p^* \simeq A_{sup}a_0^2f_0^{*2} \left(1 + \frac{\alpha G_0 h_0}{f_0^*} + \frac{\alpha^2 G_0^2 h_0^2}{f_0^{*2}} \right) + B_{sup} \left(1 + \frac{\alpha G_0 h_0}{f_0^*} \right). \quad (5.23)$$

Cette dernière expression fournit une relation entre l'optimum de pression du seuil de vaporisation directe et le module élastique de surface $G_0 h_0$. Cette dépendance quadratique de l'optimum p^* avec G_0 est comparée avec la valeur p^* extraite de la Fig. 5.7 et montre une bonne approximation jusqu'à $G_0 = 100$ MPa.

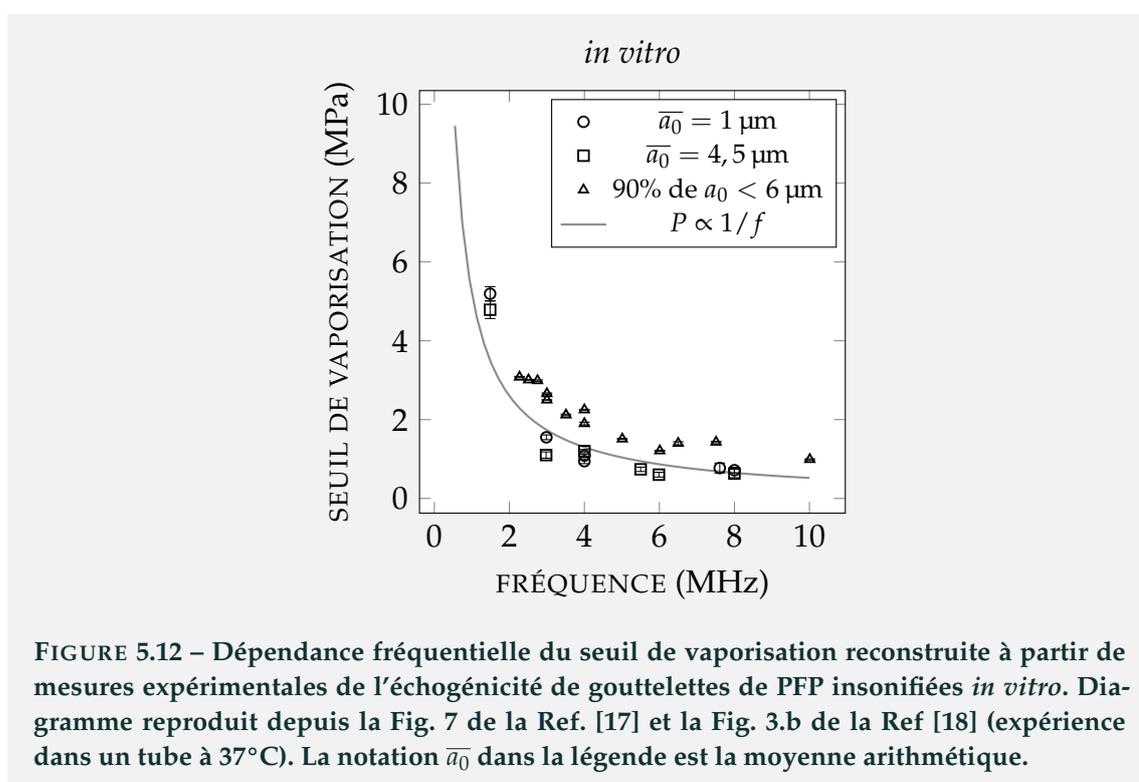
En résumé, le seuil hautes fréquences est une fonction quadratique du rayon de la goutte a_0 , de la fréquence f et un polynôme d'ordre deux du module $G_0 h_0$. La dépendance aux non-linéarités s'avère certainement plus complexe et une étude paramétrique plus complète est nécessaire pour déterminer l'influence de β sur le seuil haute fréquence. Le seuil basse fréquence quant à lui est généralement confondu avec le seuil de croissance du germe de vapeur dans la goutte. Tout mécanisme et toute quantité impactant la valeur du rayon critique R_∞ et la croissance de la bulle sont très certainement invoqués dans l'expression du seuil de vaporisation directe basse fréquence (tension de surface liquide/vapeur σ_v^ℓ , gradient de température $T_{\text{sat}} - T_\infty$, chaleur latente \mathcal{L}).

5.4 COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE EXPÉRIMENTALE

5.4.1 DÉPENDANCE FRÉQUENTIELLE

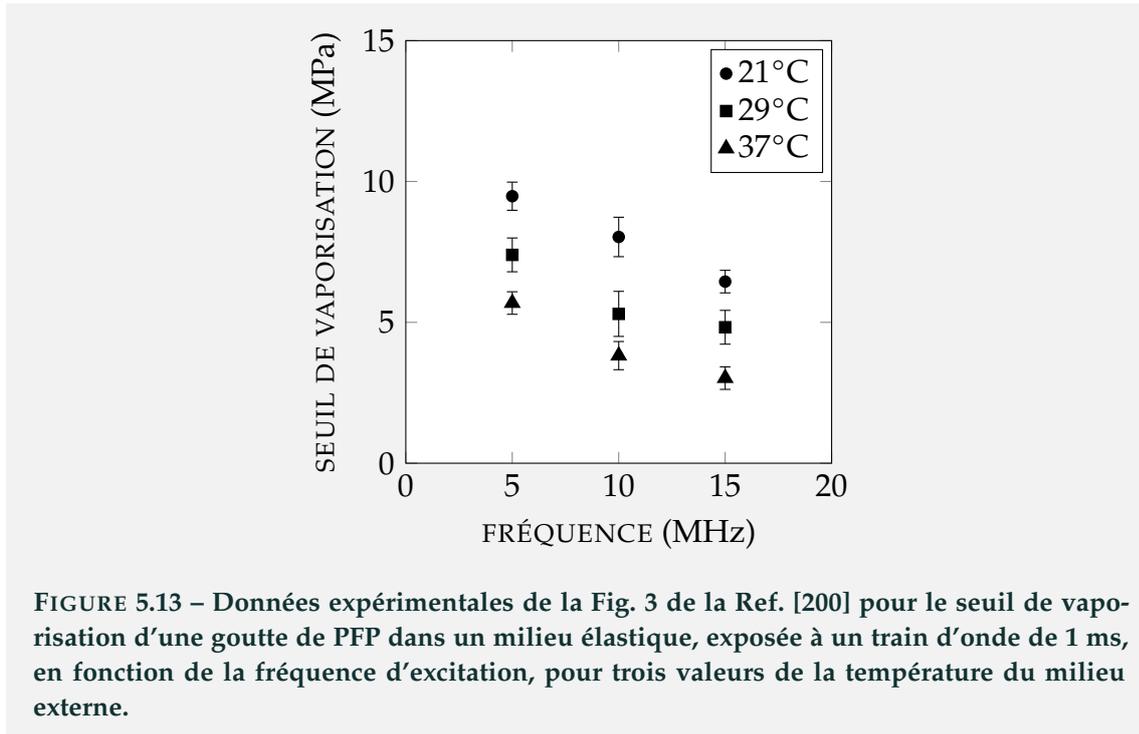
Le seuil de vaporisation directe évolue donc différemment selon la valeur de la fréquence par rapport à l'optimum. Aux basses fréquences ($f < f^*$), le seuil de vaporisation directe est inversement proportionnel à la fréquence d'excitation (frontière entre les régimes I et III). Le seuil de vaporisation directe et le seuil de croissance se superposent pour $f < f^*$, et ainsi, dès lors que la croissance est amorcée elle conduit à une vaporisation complète. En revanche, lorsque la fréquence d'excitation dépasse l'optimum ($f > f^*$), le seuil de vaporisation croît. Entre ces deux régimes, la croissance du germe est possible mais l'issue de la dynamique n'est pas systématiquement favorable à une vaporisation complète.

La décroissance du seuil avec la fréquence d'excitation a déjà été observée dans la grande majorité des études expérimentales concernant des gouttelettes micrométriques [17, 25, 40] et nanométriques [126, 200] dans la gamme de fréquences 1–10 MHz. Plus particulièrement, cette dépendance présente un bon accord avec un ensemble de données expérimentales associé au seuil de vaporisation *in vitro* de microgouttelettes de PFP stabilisées par des tensioactifs [17, 18]. Le plus fréquemment, le seuil de vaporisation est détecté acoustiquement par l'échogénicité de la solution dans un tube. La dépendance empirique en f^{-1} estime qualitativement ($P = 5,2/f$, P en MPa et f en MHz) les variations du seuil de vaporisation obtenu expérimentalement (voir Fig. 5.12), au moins sur la gamme de fréquences considérée et pour des microgouttelettes.



Cependant, aucune augmentation significative du seuil n'est observée en hautes fréquences, ce qui pourrait indiquer une vaporisation qui ne serait pas nécessairement directe. Toutefois en l'absence de mesure directe de la dynamique radiale, la comparaison reste difficile. De plus, le dispositif expérimental (tube avec écoulement) ne correspond pas à une goutte en milieu infini et le champ acoustique est certainement plus complexe à l'intérieur du tube.

Cette même tendance de décroissance du seuil est relevée pour des gouttelettes d'environ 220 nm de PFP (voir Fig. 5.13). Cette étude est particulièrement intéressante vis-à-vis de notre modèle, en ce qu'elle examine aussi l'influence



de l'élasticité et de la température du milieu environnant. En particulier, comme attendu, l'augmentation de la température du milieu externe abaisse le seuil de vaporisation.

L'augmentation du seuil de vaporisation acoustique avec la fréquence est rapportée quant à lui dans au moins quatre études expérimentales [40, 42, 65, 201].

Dans la première étude (voir Fig. 5.14), cette augmentation de l'amplitude acoustique est observée entre les deux fréquences 3 et 4 MHz pour des gouttelettes micrométriques de rayon 5 à 28 μm . Nos simulations sont en accord avec le fait que ce comportement soit observé pour des particules nettement au-dessus du micron : plus la taille de la particule augmente, plus on s'attend à ce que le comportement du seuil de vaporisation, selon notre modèle, soit celui des hautes fréquences (croissance), relativement à l'optimum. Toutefois les conditions expérimentales et le fait que cette étude soit réalisée dans un tube (milieu confiné) pourraient accentuer l'amplitude réelle de la pression à l'emplacement de la bulle. En outre, les auteurs supposent la superposition de trois composantes (le premier mode de volume, une translation et une déformation de la surface) pour caractériser les mouvements de la bulle. Néanmoins, les régressions linéaires proposées par les auteurs semblent corroborer la dépendance en f^2 issue de la formule (5.12), au moins pour les fréquences considérées : le rapport des coefficients devant $2a_0$ dans les régressions linéaires est $0,065/0,038 \approx 4^2/3^2$.

Dans la seconde étude (voir Tab. 1 dans la Ref. [201]), l'augmentation avec la

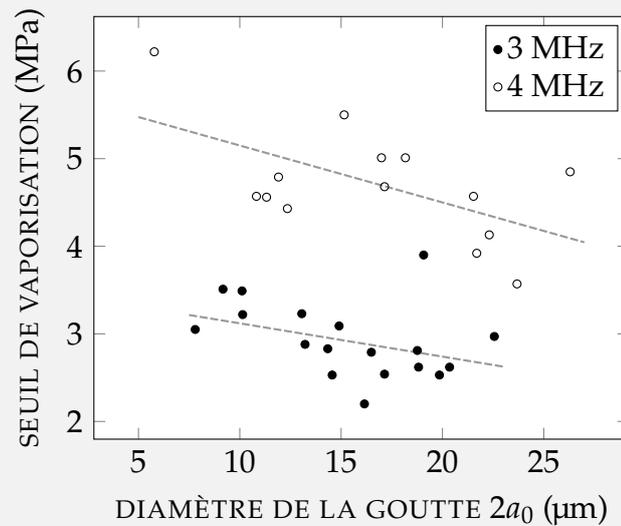


FIGURE 5.14 – Figure reproduite depuis la Fig. 11 de la Ref. [40] : seuil de vaporisation évalué en fonction du diamètre de la gouttelette résolue optiquement, pour deux fréquences d'excitation (3 et 4 MHz). Les droites grises sont les régressions linéaires : $P = 3,5 - 0,038 \times 2a_0$ pour 3 MHz et $P = 5,8 - 0,065 \times 2a_0$ pour 4 MHz.

fréquence (où seules sont comparées les fréquences 1 et 18 MHz) est observée à la fois pour les gouttes micrométriques ($2,2 \mu\text{m}$), où le seuil passe de 1,2 à 4,8 MPa, et nanométriques (260 nm) où le seuil passe de "supérieur à 2,1" à "supérieur à 6,3" MPa. Cependant, le PerFluoroCarbone utilisé pour l'expérience est plus lourd (PerFluoroHexane avec une température d'ébullition à 56°C).

La troisième étude indique elle aussi cette tendance dans la gamme 1 à 8 MHz, et à nouveau pour de grandes particules (5 à $8 \mu\text{m}$ de diamètre moyen) mais avec une forte dispersion dans la valeur de ce rayon (voir Fig. (5.15)). L'observation de la taille des bulles formées après insonification indique une augmentation de l'amplitude du seuil de vaporisation avec la fréquence pour obtenir la même valeur mode (voir Fig. 5.15, droite).

Enfin, l'étude la plus récente [65] détermine le seuil d'ADV pour des nanogouttelettes de PFP de 300 à 400 nanomètres de diamètre, en suspension au voisinage du point focal du champ acoustique et suffisamment loin des parois de façon à ce que l'influence de celles-ci soit négligeable. La gamme de fréquences étudiée (2,25, 5 et 10 MHz) est comparable à nos valeurs mais la température (20°C) est en dessous du point d'ébullition du PFP (29°C). Le seuil d'ADV est défini lorsque la pente de la courbe d'ajustement (sigmoïde) de la réponse acoustique soit à la fréquence d'excitation, soit au premier harmonique, soit enfin en régime sous harmonique, excède une valeur seuil (voir Fig. 5 de la Ref. [65]). L'augmentation du seuil avec la fréquence est observée pour les trois composantes fréquentielles

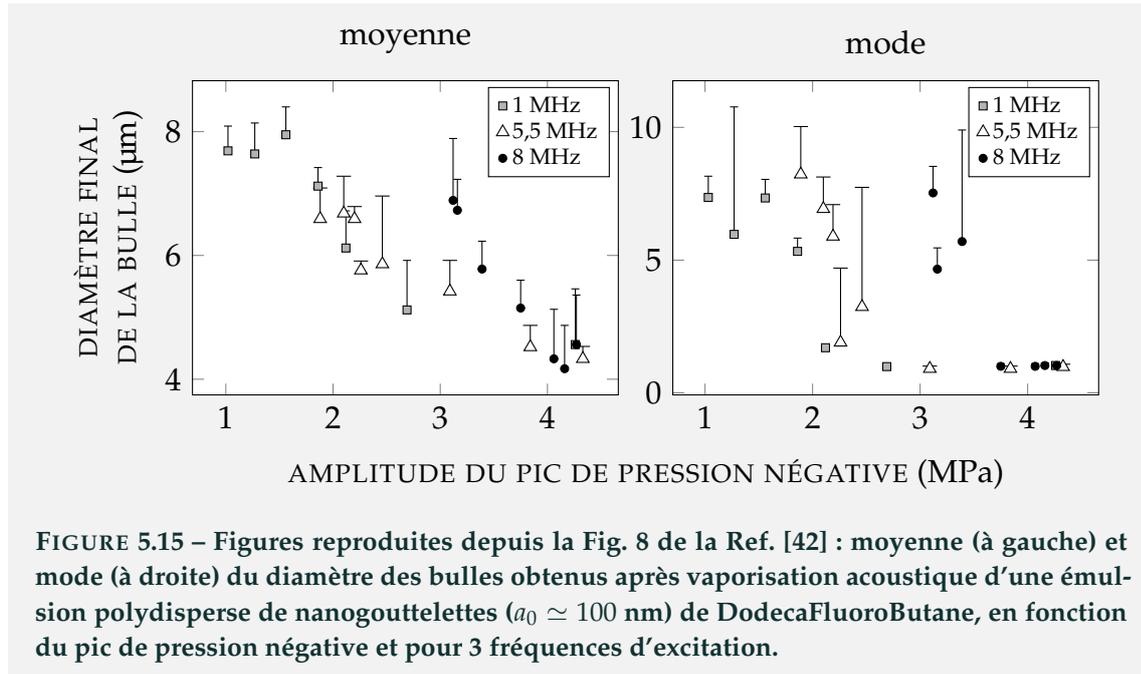


FIGURE 5.15 – Figures reproduites depuis la Fig. 8 de la Ref. [42] : moyenne (à gauche) et mode (à droite) du diamètre des bulles obtenus après vaporisation acoustique d’une émulsion polydispense de nanogouttelettes ($a_0 \simeq 100$ nm) de DodecaFluoroButane, en fonction du pic de pression négative et pour 3 fréquences d’excitation.

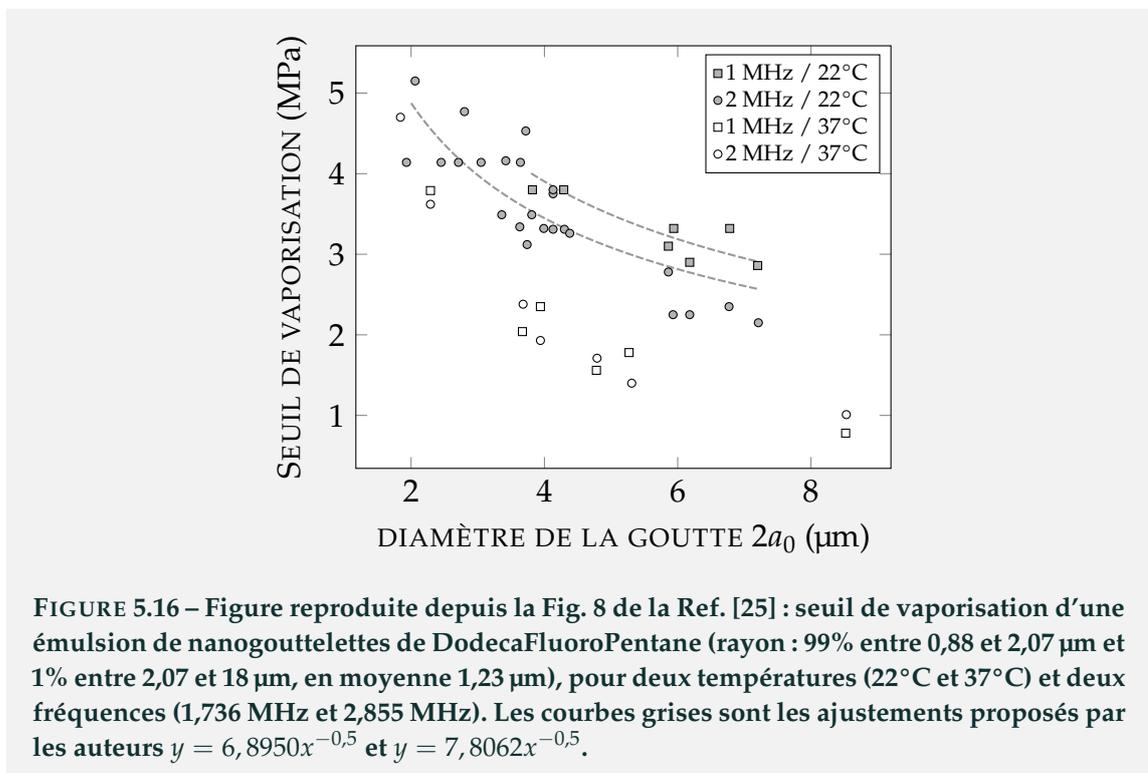
analysées et en moyenne le seuil passe de 1,05 MPa à 2,34 MPa entre 2,25 et 10 MHz. La dépendance fréquentielle est donc davantage proche de \sqrt{f} plutôt que quadratique.

Ainsi, les observations expérimentales montrent les deux comportements du seuil avec la fréquence : soit décroissance (la majorité des études), soit au contraire croissance. Ces observations *a priori* contradictoires ne sont pas incompatibles avec nos résultats numériques. En particulier, l’augmentation du seuil de vaporisation avec la fréquence est constatée tant pour des fréquences élevées [65, 201] que pour des grandes particules [40]. En effet, la formule (5.17) indique que la fréquence optimale f^* est d’autant plus basse que les particules sont grandes. De plus, il convient de rappeler que la vaporisation ne se limite pas au régime III et qu’elle est également observée numériquement pour le régime II, après un rebond au moins (Fig. 2.8 et 2.9). Lorsqu’elle se produit dans ce régime, elle peut être difficile à détecter expérimentalement mais elle est au moins mentionnée une fois dans la littérature [89] : le rayon de la bulle de vapeur atteint un maximum avant de se contracter jusqu’à une taille à la limite de la résolution optique avant de finalement présenter une croissance pérenne. Le seuil direct ne permet pas d’accéder à ces régimes et seul le régime II permet de tirer partie de cette phase de rebond pour atteindre la vaporisation totale en minimisant d’autant plus l’énergie acoustique nécessaire.

5.4.2 DÉPENDANCE GÉOMÉTRIQUE

Outre le paramètre acoustique f , le seuil de vaporisation est également dépendant des quantités géométriques R_0 (le rayon du germe) et a_0 celui de la goutte. Rappelons que les données expérimentales ne fournissent aucune information sur la valeur de R_0 . La littérature ne permet donc aucune comparaison concernant la dépendance du modèle avec ce paramètre.

Les simulations numériques prédisent une augmentation du seuil de vaporisation directe avec la taille de la goutte pour une fréquence et un germe donnés (voir seuils de la Fig. 5.6). Dans le cas limite où le volume de liquide à vaporiser est infini, alors la vaporisation totale (directe ou non) nécessite une quantité d'énergie infinie en contrepartie.



Cependant, dans leur grande majorité, les observations expérimentales ne rapportent pas cette dépendance, ni pour les nanogouttelettes [42, 202] ni pour les microgouttelettes [25, 40, 126, 202]. Par exemple sur la Fig. 5.16 issue de la Ref. [25], le seuil de vaporisation diminue très distinctement avec la taille des particules (2 à 8 μm) pour les deux températures considérées. Les auteurs obtiennent notamment un ajustement de leurs données par des considérations thermodynamiques et aboutissent à une loi empirique en $1/\sqrt{a_0}$ pour l'évolution du seuil de vaporisation mesuré. Cette diminution du seuil avec a_0 est également visible sur la Fig.

5.14 extraite de la Ref. [40]. Cette tendance est aussi observée sur la Fig. 5.15 : il est acceptable de supposer qu'une bulle de rayon final plus grand correspond certainement à une goutte de taille initiale plus grande (volume à vaporiser plus important). Deux autres études [126, 202] attestent également d'une décroissance du seuil avec l'augmentation de la taille de la gouttelette (voir Fig. 5.17) dans le cas d'une émulsion comme dans le cas de gouttelettes isolées.

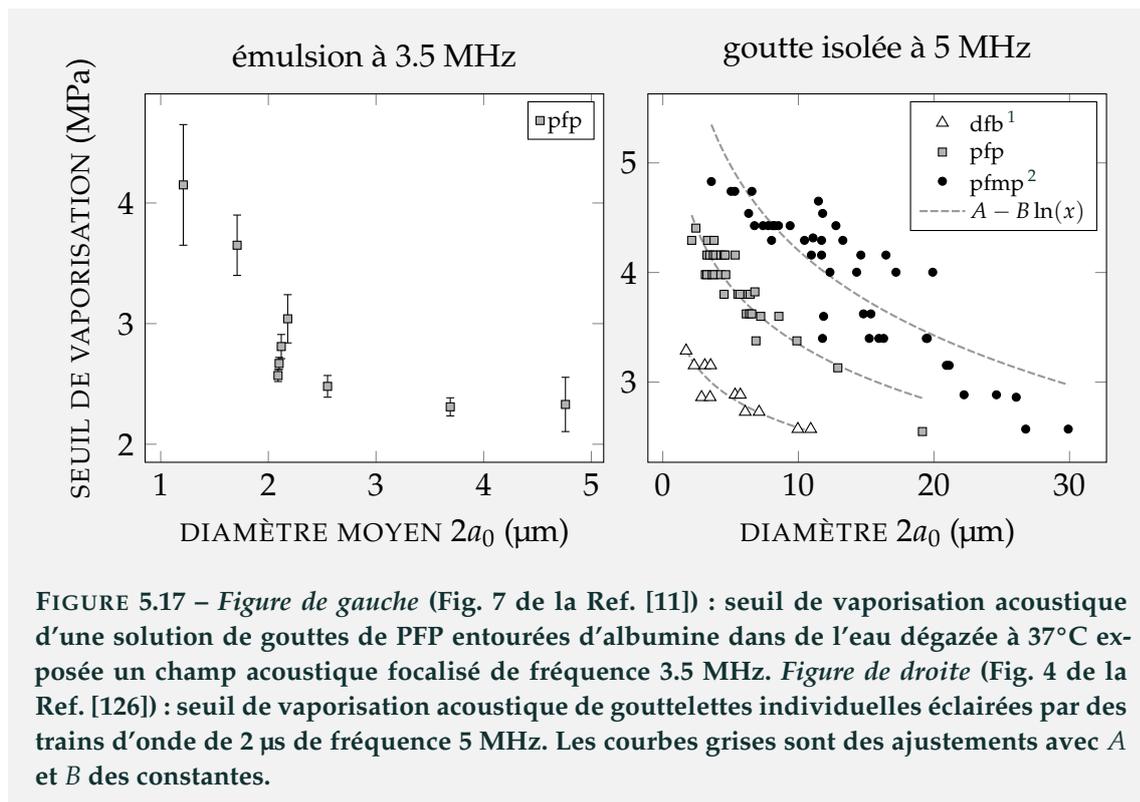


FIGURE 5.17 – *Figure de gauche* (Fig. 7 de la Ref. [11]) : seuil de vaporisation acoustique d'une solution de gouttes de PFP entourées d'albumine dans de l'eau dégazée à 37°C exposée un champ acoustique focalisé de fréquence 3.5 MHz. *Figure de droite* (Fig. 4 de la Ref. [126]) : seuil de vaporisation acoustique de gouttelettes individuelles éclairées par des trains d'onde de 2 μs de fréquence 5 MHz. Les courbes grises sont des ajustements avec A et B des constantes.

Il est à noter que l'expérience sur des gouttelettes individuelles (Fig. 5.17, droite) montre en plus une augmentation du seuil avec la densité de l'espèce.

Notons cependant que les études [17, 18] (cf Fig. 5.12) et dans une moindre mesure l'étude [201] semblent indiquer quant à elles une faible dépendance du seuil avec la taille de la goutte. Ceci serait compatible avec les simulations numériques présentées ici, où pour le régime basse fréquence ($f < f^*$) le seuil dépend très peu de la taille des particules (a_0).

5.5 DISCUSSIONS

Les conclusions apportées par la littérature expérimentale sur l'évolution du seuil de vaporisation sont parfois contradictoires d'une étude à l'autre, surtout concernant la variation avec la fréquence d'excitation. Tantôt la vaporisation est

facilitée par une augmentation de la fréquence ou de la taille de la goutte, tantôt la situation inverse est observée. Cette dissimilitude entre nos simulations numériques et les résultats expérimentaux est certainement liée à la nature très complexe du mécanisme de la cavitation (homogène ou hétérogène) précédant la dynamique ($t < 0$) et dont il n'est pas tenu compte dans le présent modèle. En outre, les amplitudes de pression négatives prédites par les modèles de nucléation homogène [116] peuvent être beaucoup plus élevées que les valeurs de seuil direct calculées dans ce chapitre ou mesurées, de sorte que les simulations numériques sur la dynamique pourraient sous estimer la valeur réelle du seuil de vaporisation. Mais le mécanisme de nucléation est assez mal caractérisé dans les expériences de changement de phase des gouttelettes de PFP. Le rayon initial du germe de vapeur R_0 et celui de la goutte a_0 ne sont probablement pas indépendants et la nucléation requiert certainement une modélisation plus complète (par exemple, voir Ref. [203] pour la nucléation dans une cavité sphérique). L'augmentation du seuil observée expérimentalement avec la diminution de a_0 est compatible avec l'idée qu'une goutte plus petite engendre une nucléation de bulles plus petites. Cette diminution de la taille du germe entraîne selon notre modèle au final une augmentation du seuil, au moins dans la partie basse fréquence ($f < f^*$). La coalescence de plusieurs sites de nucléation pourrait également produire des germes de taille supérieure et donc conduire à d'autres situations encore plus complexes jusqu'à mettre en défaut cette hypothèse d'augmentation du seuil.

Une autre hypothèse qui assurerait la diminution inconditionnelle du seuil à la fois avec la fréquence et avec la taille de la goutte est la présence de gaz dissous dans le liquide à vaporiser, ou de molécules adsorbées à la surface du germe (s'il existe). La présence de tels agents en quantité suffisante pourrait accroître la probabilité que la première recondensation (ici désigné par le régime II.a) ne soit pas irréversible et donc permettre par exemple l'existence, voire la présence systématique, de rebonds dans le régime II. Par conséquent, la vaporisation pourrait être obtenue quasiment dès lors qu'il y a croissance du germe, et le seuil de vaporisation se confondrait ainsi avec le seuil de croissance.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce manuscrit visent à modéliser la dynamique du processus de vaporisation par acoustique ultrasonore de micro- ou nanogouttelettes de PerFluroCarbure encapsulées ou non. Les principales applications envisagées motivant cette étude sont médicales : imagerie de contraste, délivrance ciblée de médicaments, embolothérapie ou ablation de tissus par ultrasons focalisés. La difficulté d'interpréter les nombreux résultats expérimentaux, parfois contradictoires et réalisés dans des situations très diverses, justifie le recours à la modélisation pour mieux appréhender la physique des phénomènes et, à terme, optimiser le processus de changement de phase, aussi bien dans la conception des particules que dans le choix du champ acoustique. Pour assurer leur stabilité face aux phénomènes de dissolution ou de coalescence et accroître leur durée de résidence dans l'organisme, les gouttes sont nécessairement encapsulées. Ainsi, l'influence de cette encapsulation sur le mécanisme de vaporisation acoustique qui n'a jamais été étudiée à notre connaissance, constitue l'objectif de cette thèse. Trois situations sont dès lors considérées : une goutte seule dans l'eau, puis deux encapsulations, la première par une coque viscoélastique et la seconde par une membrane de tensioactifs. La non-linéarité de l'encapsulation doit être impérativement prise en compte en raison des grandes déformations subies lors de la vaporisation.

Le point de départ du modèle est la description mathématique de la dynamique radiale d'une bulle de vapeur déjà nucléée, confinée sous une couche de sa phase liquide, l'ensemble étant immergé dans l'eau. La modélisation de la dynamique du système bulle-goutte-eau couple une équation de Rayleigh-Plesset généralisée, avec l'équation de la chaleur dans les phases denses et tient compte du processus de changement de phase à l'interface entre la bulle de vapeur et la goutte de liquide. Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices – la conservation de la symétrie sphérique, l'incompressibilité des phases denses, l'homogénéité de la pression dans la vapeur et la grande longueur d'onde acoustique – permet d'obtenir une modélisation unidimensionnelle. Les équations fortement non linéaires résultantes sont intégrées temporellement au moyen d'un schéma numérique convergent et validé par comparaisons avec les rares données expérimentales disponibles dans la littérature pour une goutte unique.

La dynamique radiale de la bulle de vapeur ainsi simulée, met en avant différents régimes selon la modulation acoustique du champ de pression dans l'eau.

Sans source acoustique, un régime de vaporisation spontanée existe pour des germes de dimension supérieure au rayon critique, définissant l'équilibre instable de la bulle dans sa goutte à une température uniforme. En présence d'un champ acoustique, trois régimes d'évolution de la bulle ont été identifiés selon la fréquence et l'amplitude d'excitation acoustique choisies : une condensation irréversible et sans croissance (régime I), une vaporisation directe sans rebond de la bulle (régime III) et un ensemble de situations intermédiaires plus ou moins complexes (régime II) conduisant parfois à une vaporisation totale mais après rebond(s). L'ensemble des régimes de la dynamique de la bulle de vapeur lors du processus de vaporisation ont pu être organisés distinctement dans le plan fréquence/amplitude d'excitation acoustique sous la forme d'un diagramme de phase. Deux seuils particuliers sont définis : le seuil de croissance et le seuil de vaporisation directe. Le seuil de croissance représente l'amplitude acoustique minimale requise pour prévenir l'effondrement spontanée du germe et autoriser la croissance de ce dernier. Il dépend avant tout de la dimension du germe (étant inversement proportionnel à sa surface) et traduit la compétition entre la tension de surface liquide/vapeur et l'acoustique qui doit la contrebalancer. Le seuil de vaporisation directe quant à lui correspond à l'amplitude d'excitation minimale permettant de vaporiser intégralement la couche de liquide interne, sans recondensation ni rebond du germe. Ce dernier seuil évolue différemment selon la valeur de la fréquence par rapport à un optimum introduit, minimisant la pression seuil. En dessous de cet optimum, les deux seuils sont confondus et leur variation est inversement proportionnelle à la fréquence. Au-dessus, les deux seuils bifurquent l'un de l'autre et le seuil de vaporisation directe voit sa dépendance fréquentielle devenir quadratique. Les deux comportements (augmentation ou diminution avec la fréquence) du seuil de vaporisation sont relevés dans la littérature expérimentale, et le présent modèle ouvre ainsi une piste pour réconcilier ces observations. Concernant la taille de la goutte, l'analyse des courbes de seuil montre une dépendance quadratique du seuil avec la surface externe de la goutte et elle corrèle principalement l'énergie acoustique à fournir avec le volume de liquide à vaporiser.

Dans le cas, par exemple, d'une encapsulation par des polymères, la coque est modélisée comme une couche homogène et isotrope d'un milieu solide viscoélastique et incompressible, tenant compte d'un adoucissement d'écrouissage, nécessaire pour favoriser la croissance de la bulle et donc le changement de phase. Le modèle de Mooney-Rivlin est ainsi sélectionné pour décrire la densité d'énergie élastique d'une telle coque avec un minimum de paramètres : seuls sont nécessaires un module d'élasticité linéaire et un coefficient non linéaire qui témoigne du raidissement apporté par les non-linéarités (géométriques et matérielles). La présence d'une coque élastique enrichit par ailleurs la dynamique de vaporisation et plus

particulièrement le régime II, avec par exemple des oscillations stabilisées par la coque autour du rayon critique. Des valeurs trop élevées du module élastique linéaire inhibent la vaporisation complète voire même la croissance du germe. Le paramètre non linéaire joue également un rôle significatif, la valeur minimale s'avérant l'optimum pour favoriser la vaporisation. Enfin, en comparaison du cas non encapsulé, le seuil ne s'avère sensible à l'élasticité qu'au-delà de l'optimum acoustique. Pour le modèle de coque le plus souple au moins, l'encapsulation augmente le seuil de vaporisation directe à haute fréquence de façon linéaire en fonction du produit du module élastique et de l'épaisseur de la coque. En conséquence, cette linéarité permet d'approcher empiriquement les variations de l'optimum de pression par une dépendance quadratique avec ce même produit.

Lorsque l'encapsulation est réalisée au moyen de tensioactifs, celle-ci n'est plus vue comme un continuum parfait et elle se modélise par une tension de surface non linéaire. Le modèle proposé agrège plusieurs formes de tension superficielle suggérées dans la littérature, ce qui réduit le nombre de paramètre à manipuler, comme par exemple la charge électrique ou la concentration de tensioactifs. Deux régimes sont définis : le flambement en dessous de l'état d'équilibre et le régime élastique au-delà, avec une augmentation de la tension jusqu'à saturation vers la valeur sans membrane élastique. Le modèle est paramétré par deux grandeurs : la tension de surface à l'état initial et un exposant contrôlant la raideur de la transition, dont une valeur particulière permet une analogie avec celui de la coque viscoélastique dans le cas des non-linéarités les plus souples. La présence d'une tension de surface à l'instant initial ajoute une pression de Laplace supplémentaire et modifie donc l'équilibre statique de la bulle dans la goutte. Le paramètre de raideur influence très peu la dynamique de la bulle et seule la contrainte surfacique initiale s'avère réellement importante pour le processus de vaporisation. Le cas d'une encapsulation modélisée par une tension de surface apporte des conclusions différentes du cas de la coque en raison de l'état de précontrainte et de la pression de Laplace supplémentaire induite à l'instant initial : alors que la coque modifie le seuil au-delà de l'optimum, les tensioactifs ont une emprise beaucoup plus importante en dessous de ce dernier.

La richesse principale du modèle développé ici est la prise en compte des non-linéarités de l'encapsulation ainsi que la caractérisation systématique et ordonnée de plusieurs régimes de vaporisation, permettant d'exhiber empiriquement deux expressions du seuil de vaporisation directe. Un effort particulier est réalisé pour minimiser le nombre de paramètres. Les différents cas simulés fournissent notamment la dépendance du seuil de vaporisation directe aux paramètres du modèle, qu'ils soient acoustiques, géométriques ou rhéologiques. La sensibilité à d'autres paramètres thermodynamiques mériterait également d'être quantifiée,

comme par exemple la nature du liquide de la goutte (d'autres PerFluoroCarbures que le PFP) ou la température du milieu externe. Concernant le champ acoustique, des formes d'ondes plus réalistes, de durée finie, avec un éventuel contenu harmonique résultant de la propagation non linéaire, faciliteraient les comparaisons avec les expériences, et permettraient peut être d'abaisser le seuil. Du point de vue du modèle lui même, la conservation stricte de la masse devrait être satisfaite. Cela nécessitera probablement de renoncer à l'hypothèse d'homobaricité et de température homogène dans la phase vapeur, ce qui impliquera la prise en compte des phénomènes de conduction internes à la bulle. Le mécanisme de nucléation semble lui aussi incontournable pour lever l'ambiguïté sur l'état initial du système, déterminant sur l'issue de la dynamique de la bulle. Le présent modèle dynamique devrait donc être couplé avec un modèle de nucléation (homogène ou hétérogène). Des mesures expérimentales sur des microgouttelettes isolées en espace libre sont actuellement entreprises et seront comparées avec cette étude afin de comprendre plus rigoureusement le processus de vaporisation acoustique d'une seule gouttelette. Pour se rapprocher du contexte médical, le modèle pourra être étendu de multiples manières. Pour les applications thérapeutiques, la prise en compte de l'élasticité des tissus mous environnants et l'introduction d'un mécanisme de flambement ou de rupture de la coque sont à envisager. Le rôle "d'impuretés" soit dans la phase interne (gaz dissous tels que l'oxygène ou le dioxyde de carbone) ou dans la phase externe (tensioactifs en suspension pouvant s'adsorber à la surface) sont susceptibles de modifier la dynamique de vaporisation. Enfin, une perte de la symétrie au moins par décentrage du germe, mériterait d'être modélisée, sans doute au prix de simulations numériques plus intensives.

RAPPELS DE MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS

Soit un milieu fermé \mathcal{B} de masse m (grandeur scalaire positive). Pour utiliser le formalisme de la mécanique des milieux continus, les propriétés du milieu et notamment sa masse sont supposées continument distribuées dans une certaine région Ω de l'espace physique délimitée par un bord $\partial\Omega$ à chaque instant. En mécanique des milieux continus, deux points de vue peuvent être adoptés [100, 140, 146] : la représentation d'Euler qui observe les grandeurs dans un repère spatial fixe, et la représentation de Lagrange qui observe les grandeurs dans un repère mobile lié à la transformation (où la transformation est un écoulement pour un fluide et une déformation pour un solide). Dans la configuration de référence, un point est repéré par sa position \underline{r}_0 dans la région Ω_0 de l'espace de contour $\partial\Omega_0$. Dans la configuration actuelle un point est repéré par sa position \underline{r} dans la région Ω de contour $\partial\Omega$.

A.1 DE LA FORME GLOBALE À LA FORME LOCALE

A.1.1 DÉRIVÉE MATÉRIELLE

La dérivée matérielle est obtenue par l'expression de la différentielle totale de la fonction scalaire $\Phi(\underline{r}, t)$ distribuée continûment :

$$d\Phi(\underline{r}, t) = \frac{\partial\Phi}{\partial t}dt + \frac{\partial\Phi}{\partial x}dx + \frac{\partial\Phi}{\partial y}dy + \frac{\partial\Phi}{\partial z}dz, \quad (\text{A.1})$$

avec $\underline{r} = x\underline{i} + y\underline{j} + z\underline{k}$ dans le repère cartésien. Par suite, en dérivant la fonction Φ par rapport au temps, puis en utilisant la description eulérienne alors

$$\frac{d\Phi(\underline{r}, t)}{dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + (\underline{u} \cdot \nabla) \Phi, \quad (\text{A.2})$$

où $\underline{u} = d\underline{r}/dt$ est la vitesse matérielle.

A.1.2 THÉORÈME DU TRANSPORT DE REYNOLDS

Les équations de conservation sont obtenues en décrivant les phénomènes de manière macroscopique au travers d'un champ Φ quelconque puis en ramenant ces

descriptions à des équations locales. En supposant la grandeur Φ comme étant une fonction continûment dérivable, l'état global du milieu dans la région Ω à l'instant t peut être caractérisé par l'intégrale de volume

$$I(t) = \int_{\Omega} \Phi(\underline{x}, t) dv. \quad (\text{A.3})$$

Les variations temporelles de cette quantité globale $I(t)$ sont obtenues par l'intermédiaire du théorème de transport de Reynolds [140, p. 139, Eq. (4.28)]

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \Phi dv = \int_{\Omega} \frac{\partial \Phi}{\partial t} dv + \int_{\partial \Omega} \Phi \underline{u} \cdot \underline{n} ds, \quad (\text{A.4})$$

où $\frac{d}{dt}$ est la dérivé matérielle et \underline{n} est le vecteur normal sortant au contour $\partial \Omega$. Le premier terme du membre de droite de cette équation correspond aux variations locales du champ scalaire Φ dans la région Ω et le second terme au flux de Φ à travers la surface $\partial \Omega$ de la région Ω . L'utilisation du théorème de la divergence permet également d'écrire cette dérivée comme une intégrale unique telle que

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \Phi dv = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\Phi \underline{u}) \right) dv = \int_{\Omega} \left(\frac{d\Phi}{dt} + \Phi \nabla \cdot \underline{u} \right) dv. \quad (\text{A.5})$$

Cette relation de transport est généralement utilisée pour permettre le passage d'une description globale des grandeurs à une description locale.

A.2 ÉQUATIONS DE CONSERVATION

A.2.1 CONSERVATION DE LA MASSE

Par hypothèse, la masse est conservée entre la configuration de référence Ω_0 de volume V et la configuration actuelle Ω de volume v de sorte que $m(\Omega_0) = m(\Omega) > 0$. La masse est indépendante du mouvement et de la région considérée. Cette masse étant conservée sa dérivée temporelle doit vérifier

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho(\underline{x}, t) dv = 0, \quad (\text{A.6})$$

avec ρ la masse volumique. L'utilisation du théorème de transport conduit à la forme locale de la conservation de la masse en coordonnées eulériennes (point d'observation fixe)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{u}) = 0. \quad (\text{A.7})$$

L'utilisation de la dérivée matérielle donne également la forme suivante

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \underline{u} = 0. \quad (\text{A.8})$$

La conservation de la masse s'écrit également en représentation Lagrangienne par transport des quantités [140, p. 134, Eq. (4.6)]

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_0} \rho_0(\underline{r}) J(\underline{r}, t) dV = 0, \quad (\text{A.9})$$

où $\rho_0(\underline{r}) = J\rho(\underline{r}, t)$ est la masse volumique dans la configuration de référence. La relation étant vraie pour tout volume v et V , le déterminant du gradient de la transformation $J(\underline{r}, t) = \text{Det}(\underline{F})$ vérifie

$$J = \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (\text{A.10})$$

avec $\underline{F} = \partial \underline{r} / \partial \underline{r}_0$. Lorsque le milieu est incompressible $\rho_0 = \rho$ de sorte que $J = 1$ à tout instant t .

A.2.2 CONSERVATION DE LA QUANTITÉ DE MOUVEMENT

La conservation de la quantité de mouvement appliquée à la région Ω s'exprime

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \underline{u} dv + \int_{\partial\Omega} \underline{t} \cdot \underline{n} ds = \int_{\Omega} \rho \underline{f} dv, \quad (\text{A.11})$$

où \underline{t} est le tenseur symétrique des contraintes de Cauchy (grandeur Eulérienne) et \underline{f} représente le champ des forces extérieures s'exerçant sur le milieu. Cette relation mathématique stipule que la variation de quantité de mouvement $\rho \underline{u}$ est la somme des forces extérieures volumique $\rho \underline{f}$ agissant sur le volume et des contraintes internes \underline{t} exercées par l'extérieur du volume Ω et agissant sur le contour $\partial\Omega$ de celui-ci. En l'absence de forces volumiques dans ce bilan, la forme locale de cette loi de conservation est

$$\frac{\partial(\rho \underline{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{u} \underline{u}^T - \underline{t}) = 0. \quad (\text{A.12})$$

Une autre forme de la conservation de la quantité de mouvement est obtenue après utilisation de la conservation de la masse telle que

$$\rho \frac{d\underline{u}}{dt} = \nabla \cdot \underline{t}, \quad (\text{A.13})$$

avec le vecteur $\nabla \cdot \underline{t} = \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} e_i$.

A.2.3 CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

L'énergie considérée ici ne prend en compte que l'énergie mécanique, toute autre forme (thermique, électrique, nucléaire, chimique ou magnétique) étant supposée nulle. Dans sa forme la plus générale, la conservation de l'énergie s'exprime au travers du bilan suivant [140, pp. 153–155] :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \left(\frac{1}{2} \underline{u} \cdot \underline{u} + e \right) dv = \int_{\partial\Omega} (\underline{t} \cdot \underline{u}) \cdot \underline{n} ds + \int_{\Omega} \rho \underline{f} \cdot \underline{u} dv - \int_{\partial\Omega} \underline{q} \cdot \underline{n} ds + \int_{\Omega} g dv, \quad (\text{A.14})$$

où ρe est la densité volumique d'énergie interne et \underline{q} est le flux de chaleur entre la région Ω et l'extérieur et g est le rayonnement. Cette relation traduit la variation de l'énergie totale (cinétique + interne) comme la somme des contributions liées au travail des efforts internes et des forces volumiques externes, au flux de chaleur et au rayonnement. En supposant nul le rayonnement et les forces volumiques, l'utilisation conjointe des équations de conservation de la quantité de mouvement et de conservation de la masse conduit à l'expression du bilan local de l'énergie sous la forme

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{u^2}{2} + e \right) = \nabla \cdot (\underline{t} \cdot \underline{u} - \underline{q}). \quad (\text{A.15})$$

L'utilisation du théorème de l'énergie cinétique permet de reformuler la conservation de l'énergie [140, p. 164, Eq. 4.125]

$$\rho \frac{de}{dt} = \underline{t} : \underline{D} - \nabla \cdot \underline{q}, \quad (\text{A.16})$$

où $D_{ij} = \frac{1}{2} [(\partial u_i / \partial x_j) + (\partial u_j / \partial x_i)]$ est le tenseur des taux de déformations. Cette formulation (A.16) en fonction de l'énergie interne e est une forme possible. Pour d'autres transformations thermodynamiques, il est préférable d'utiliser d'autres grandeurs thermodynamiques. Par exemple, l'enthalpie $h = e + p/\rho$ peut être utilisée pour éliminer e dans la forme globale. La conservation de l'énergie devient alors

$$\rho \frac{dh}{dt} - \frac{dp}{dt} = \underline{\tau} : \underline{D} - \nabla \cdot \underline{q}, \quad (\text{A.17})$$

avec $\underline{\underline{\tau}}$ la partie déviatorique ($\text{Tr}(\underline{\underline{\tau}}) = 0$) du tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\underline{t}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}}$, $\underline{\underline{\delta}}$ le tenseur identité d'ordre deux et p la pression.

A.3 SYSTÈME DE COORDONNÉES SPHÉRIQUES ET SYMÉTRIE RADIALE

Dans l'hypothèse d'une géométrie conservant sa symétrie sphérique à chaque instant, le mouvement est purement radial de sorte que

$$\underline{u} = u(r, t)\underline{r} \quad \text{et} \quad \underline{q} = q(r, t)\underline{r}. \quad (\text{A.18})$$

En utilisant cette symétrie et en utilisant la représentation en coordonnées sphériques, les lois de conservation développées deviennent

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho u) = 0, \quad (\text{A.19a})$$

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 t_{rr}) - \frac{t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi}}{r}, \quad (\text{A.19b})$$

$$\rho \left(\frac{\partial e}{\partial t} + u \frac{\partial e}{\partial r} \right) = t_{rr} \frac{\partial u}{\partial r} + (t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi}) \frac{u}{r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 q), \quad (\text{A.19c})$$

avec t_{rr} , $t_{\theta\theta}$ et $t_{\phi\phi}$ les composantes diagonales du tenseur des contraintes.

A.4 CAS DES PHASES DENSES : MILIEU INCOMPRESSIBLE

Lorsque le volume est conservé au cours de la transformation, la masse volumique est constante et la conservation de la masse devient

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) = 0 \quad \implies \quad \frac{2u}{r} + \frac{\partial u}{\partial r} = 0. \quad (\text{A.20})$$

Sous l'hypothèse d'incompressibilité, l'énergie interne vérifie $de = Tds = C^V dT$ avec C^V la chaleur massique à volume constant. En rappelant également que la contrainte s'écrit $\underline{\underline{t}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}}$ (ici p est un multiplicateur de Lagrange associé à la condition d'incompressibilité), alors la conservation de la masse implique

$$t_{rr} \frac{\partial u}{\partial r} + (t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi}) \frac{u}{r} = \tau_{rr} \frac{\partial u}{\partial r} + (\tau_{\theta\theta} + \tau_{\phi\phi}) \frac{u}{r}. \quad (\text{A.21})$$

Les équations de conservation pour un milieu incompressible exprimées en coordonnées sphériques sont par suite

$$\frac{2u}{r} + \frac{\partial u}{\partial r} = 0, \quad (\text{A.22a})$$

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} + \frac{3\tau_{rr}}{r}, \quad (\text{A.22b})$$

$$\rho C^V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \tau_{rr} \frac{\partial u}{\partial r} + (\tau_{\theta\theta} + \tau_{\phi\phi}) \frac{u}{r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 q). \quad (\text{A.22c})$$

A.5 CAS DE LA VAPEUR : GAZ PARFAIT

Dans le cas d'une bulle de vapeur, l'hypothèse d'incompressibilité n'est plus retenue et la conservation de la masse demeure identique à la forme générale (A.19a) exprimée en coordonnées sphériques. Ensuite, dans le cas d'un gaz parfait la variation d'enthalpie est liée à la variation de température par la relation $dh = C^p dT$, avec cette fois-ci C^p la chaleur massique à pression constante [204]. La vapeur est par hypothèse un fluide parfait (non visqueux) de sorte que les équations de conservation et l'équation d'état sont [76]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial r} + \frac{2\rho u}{r} = 0, \quad (\text{A.23a})$$

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} + \frac{3\tau_{rr}}{r}, \quad (\text{A.23b})$$

$$\rho C^p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 q), \quad (\text{A.23c})$$

$$p = \mathcal{R}_v \rho T. \quad (\text{A.23d})$$

SCHÉMAS NUMÉRIQUES

B.1 SYSTÈME D'ÉQUATIONS NON LINÉAIRES

Les équations modélisant la dynamique radiale de la bulle de vapeur dans sa goutte lors du processus de vaporisation acoustique n'offrent aucune solution analytique explicite. La solution est alors approchée numériquement en résolvant le système d'équations non linéaires suivant

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = f(\mathbf{X}), \quad (\text{B.1})$$

où le vecteur \mathbf{X} contient l'ensemble des variables du problème :

$$\mathbf{X} = [R, a, b, \dot{R}, T], \quad (\text{B.2})$$

avec R le rayon de la bulle de vapeur, a le rayon de la goutte liquide, b le rayon de la coque, \dot{R} la vitesse de l'interface liquide/vapeur et T le champ de température pour tout $r > R$ (r étant la coordonnée radiale). Le champ de température T est discrétisé et séparé en deux problèmes (le liquide interne en N points et le milieu externe en M points, avec des conditions aux limites) tel que

$$T = \left[\underbrace{T_\Sigma}_{r=R}, \underbrace{T_\ell|_{N-1}, \dots, T_\ell|_2}_{R < r < a}, \underbrace{T_{\Sigma a}}_{r=a}, \underbrace{T_e|_{M-1}, \dots, T_e|_2}_{a < r < \infty}, \underbrace{T_\infty}_{r \rightarrow \infty} \right], \quad (\text{B.3})$$

avec T_Σ la température à l'interface liquide vapeur, $T_\ell|_n$ le champ de température discrétisé dans le liquide interne, $T_{\Sigma a}$ la température à l'interface liquide/liquide et $T_e|_n$ le champ de température discrétisé dans le milieu externe. Ce système d'équations est temporellement intégré par méthode itérative au travers de la fonction *ode15s* du logiciel MATLAB, adaptée pour ce genre de problème où les variables peuvent évoluer sur de larges amplitudes [112].

B.2 CHAMP DE TEMPÉRATURE

Pour modéliser le processus de vaporisation acoustique, l'équation de Rayleigh-Plesset décrivant le mouvement de l'interface liquide/vapeur est couplée à l'équation de la chaleur dont le champ de température est solution. On rappelle son

expression

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{R^2 U}{r^2} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\mathcal{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{12\eta}{\rho C^V} \frac{R^4 U^2}{r^6}. \quad (\text{B.4})$$

Dans cette partie, on s'attache à expliciter les différentes étapes (changement de variables, adimensionnement et schémas numériques) nécessaires à la prise en compte du champ de température dans les différentes phases (liquide interne et liquide externe).

B.2.1 COUCHE DE LIQUIDE INTERNE

La couche de liquide interne est associée au champ de température T_ℓ sur le domaine $R < r < a$. Pour celle-ci, le changement de variable

$$y = (a - r)/(a - R) = (a - r)/h_\ell, \quad (\text{B.5})$$

est adopté pour figer les bords du domaine sur un intervalle fixe où $h_\ell = a - R$ est l'épaisseur de la couche de liquide interne [59, 77]. On rappelle que a est le rayon dynamique de la goutte et R est celui de la bulle de vapeur. Avec cette nouvelle variable, $y = 1$ quand $r = R$, $y = 0$ quand $r = a$ et les règles de dérivation suivantes s'appliquent

$$\frac{\partial}{\partial r} = -\frac{1}{h_\ell} \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial t} \Big|_r = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_y + \frac{\dot{a} - \dot{h}_\ell y}{h_\ell} \frac{\partial}{\partial y}. \quad (\text{B.6})$$

Par suite, les différents termes de l'équation de la chaleur deviennent

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_\ell}{\partial r} \right) &= \frac{\partial^2 T_\ell}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_\ell}{\partial r} = \frac{1}{h_\ell^2} \left(\frac{\partial^2 T_\ell}{\partial y^2} - \frac{2h_\ell}{a - yh_\ell} \frac{\partial T_\ell}{\partial y} \right), \\ \frac{\partial T_\ell}{\partial t} + \frac{R^2 U}{r^2} \frac{\partial T_\ell}{\partial r} &= \frac{\partial T_\ell}{\partial t} \Big|_y + \frac{1}{h_\ell} \left(\dot{a} - \dot{h}_\ell y - \frac{a^2 \dot{a}}{(a - h_\ell y)^2} \right) \frac{\partial T_\ell}{\partial y}, \\ \frac{12\eta}{\rho C^V} \frac{R^4 U^2}{r^6} &= \frac{12\eta}{\rho C^V} \frac{a^4 \dot{a}^2}{(a - h_\ell y)^6}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.7})$$

respectivement pour le terme de conduction, d'advection et de viscosité. Ensuite, les variables sont adimensionnées (l'indice 0 indique l'état initial)

$$a = a_0 a^*, \quad h_\ell = h_{\ell 0} h_\ell^*, \quad T_\ell = T_\infty T_\ell^*, \quad t^* = \omega t, \quad (\text{B.8})$$

et les paramètres sans dimensions sont introduits

$$\ell = \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\omega}}, \quad d = \sqrt{\frac{\mathcal{K} T_\infty}{\eta \omega^2}}, \quad \epsilon = \left(\frac{\ell}{h_{\ell 0}} \right)^2, \quad \nu = \left(\frac{d}{h_{\ell 0}} \right)^2 \quad \text{et} \quad \epsilon^* = \frac{\epsilon}{\nu}. \quad (\text{B.9})$$

Le nombre ℓ représente la longueur caractéristique de diffusion thermique et d est la longueur caractéristique de dissipation visqueuse dans la couche de liquide interne. Après substitution, l'équation de la chaleur adimensionnée portant sur le champ de température radial dans la couche de liquide interne est alors

$$\frac{\partial T_\ell^*}{\partial t^*} = C_2^\ell \frac{\partial^2 T_\ell^*}{\partial y^2} + C_1^\ell \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} + C_0, \quad (\text{B.10})$$

avec les coefficients nouvellement définis

$$C_0^\ell = 12\epsilon \left(\frac{\dot{a}^*}{a^*} \right)^2 Z^6, \quad (\text{B.11a})$$

$$C_1^\ell = \frac{\dot{h}^*}{h^*} \left[y + \frac{a_0 \dot{a}^*}{h_0 \dot{h}^*} (Z^2 - 1) \right] - 2C_2^\ell \frac{Z - 1}{y}, \quad (\text{B.11b})$$

$$C_2^\ell = \frac{\nu}{h^{*2}}, \quad (\text{B.11c})$$

où la variable introduite est $Z(y, t) = [1 - y (h_{\ell 0} h_\ell^*) / (a_0 a^*)]^{-1}$. La coordonnée spatiale y est discrétisée en N points y_n avec un pas Δy . Les dérivées spatiales du champ de température sont estimées à partir des schémas aux différences finies centrées d'ordre deux suivants

$$\frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} = \frac{T_\ell^*|_{n+1} - T_\ell^*|_{n-1}}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2) \quad (\text{B.12a})$$

$$\frac{\partial^2 T_\ell^*}{\partial y^2} = \frac{T_\ell^*|_{n+1} - 2T_\ell^*|_n + T_\ell^*|_{n-1}}{\Delta y^2} + \mathcal{O}(\Delta y^2), \quad (\text{B.12b})$$

pour $n = 2, 3, \dots, N - 1$ avec à l'extrémité $T_\ell^*|_N = T_\Sigma^* = T_\Sigma / T_\infty$.

B.2.2 LIQUIDE SEMI-INFINI

La température dans le liquide semi-infini est toujours régie par l'équation de la chaleur (B.4). Le domaine externe est défini sur le domaine $r > R_1$. Lorsque la bulle de vapeur est confinée sous une couche de liquide $R_1 = a$, et dans le cas où une coque est présente autour de cette couche de liquide $R_1 = b$. De manière analogue au cas de la couche de liquide incompressible, la première étape est un changement de variable permettant de fixer les bords du domaine. Pour optimiser le nombre de points de discrétisation, le changement de variable adéquat est [77]

$$z = m\ell / (r - a + m\ell), \quad (\text{B.13})$$

où a est le rayon externe de la goutte et m est le nombre arbitraire de longueurs de diffusion que l'on souhaite prendre en compte. Ce changement de variable permet,

d'une part, de figer les frontières du domaine ($0 < z < 1$) et, d'autre part, d'étudier un volume constant de liquide externe si besoin. Les règles de dérivation suivantes s'appliquent donc

$$\frac{\partial}{\partial r} = -\frac{z^2}{m\ell} \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial t} \Big|_r = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_z + \frac{\dot{a}z^2}{m\ell} \frac{\partial}{\partial z}. \quad (\text{B.14})$$

Ainsi les différents termes de l'équation de la chaleur s'expriment

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T_e}{\partial t} + \frac{R^2 U}{r^2} \frac{\partial T_e}{\partial r} &= \frac{\partial T_e}{\partial t} \Big|_z + \frac{\dot{a}z^2}{m\ell} \frac{\partial T_e}{\partial z} - \frac{z^4 \dot{a}}{m\ell F^2} \frac{\partial T_e}{\partial z}, \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) &= \frac{z^4}{m^2 \ell^2} \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} + 2 \frac{a-m\ell}{Fa} \frac{\partial T_e}{\partial z} \right), \\ \frac{12\eta R^4 U^2}{r^6} &= 12\eta \left(\frac{\dot{a}}{a} \right)^2 \left(\frac{z}{F} \right)^6, \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.15})$$

respectivement pour le terme d'advection, pour le terme de conduction et pour le terme visqueux avec $F(z, a) = z + m\ell(1 - z)/a$. Une fois les variables sans dimensions

$$a = a_0 a^*, \quad T_e = T_\infty T_e^*, \quad t^* = \omega t \quad (\text{B.16})$$

posées et les paramètres sans dimensions

$$\ell = \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\omega}}, \quad d = \sqrt{\frac{\mathcal{K}T_\infty}{\eta\omega^2}}, \quad \epsilon = \left(\frac{\ell}{a_0} \right)^2, \quad \nu = \left(\frac{d}{a_0} \right)^2 \quad \text{et} \quad \epsilon^* = \frac{\epsilon}{\nu} = \left(\frac{\ell}{\bar{d}} \right)^2 \quad (\text{B.17})$$

introduits alors l'équation de la chaleur devient

$$\frac{\partial T_e^*}{\partial t^*} = C_2^e \frac{\partial^2 T_e^*}{\partial z^2} + C_1^e \frac{\partial T_e^*}{\partial z} + C_0^e, \quad (\text{B.18})$$

où les coefficients de l'équation sont

$$C_2^e = \frac{z^4}{m^2}, \quad (\text{B.19})$$

$$C_1^e = \frac{2C_2^\ell}{F^*} \left(1 - \frac{m\sqrt{\epsilon}}{a^*} \right) + \dot{a}^* \sqrt{\frac{C_2}{\epsilon}} \left(\frac{\dot{a}^* z^2}{F^{*2}} - 1 \right), \quad (\text{B.20})$$

$$C_0^e = 12\nu \left(\frac{\dot{a}^*}{a^*} \right)^2 \left(\frac{z}{F^*} \right)^6, \quad (\text{B.21})$$

avec $F^*(z, a^*) = z + m\sqrt{\epsilon}/a^*(1 - z)$. La coordonnée d'espace z est discrétisée en M points et les dérivées spatiales du champ de température sont estimées par un

schéma aux différences finies centrées d'ordre deux

$$\frac{\partial T_e^*}{\partial z} = \frac{T_e^*|_{n+1} - T_e^*|_{n-1}}{2\Delta z} + \mathcal{O}(\Delta z^2), \quad (\text{B.22a})$$

$$\frac{\partial^2 T_e^*}{\partial z^2} = \frac{T_e^*|_{n+1} - 2T_e^*|_n + T_e^*|_{n-1}}{\Delta z^2} + \mathcal{O}(\Delta z^2), \quad (\text{B.22b})$$

pour $n = 2, 3, \dots, N - 1$ et avec la condition aux limites $T_e^*|_1 = 1$ (température à l'infini).

B.2.3 CONTINUITÉ DES FLUX DE CHALEUR

Le champ de température étant approché dans le liquide interne et dans le liquide externe, la continuité du flux de chaleur aux différentes interfaces (liquide/vapeur et liquide/liquide) doit à présent être explicitée.

INTERFACE LIQUIDE / VAPEUR

À l'interface liquide/vapeur située en $r = R$, la condition aux limites imposée est $T(r = R) = T_\Sigma$ où T_Σ est la température dans la bulle supposée homogène à chaque instant. Cette hypothèse est valide tant que la longueur caractéristique de diffusion thermique est grande devant les dimensions de la bulle et pour de faibles valeurs de l'accélération de l'interface [93, 95]. La température de surface T_Σ est solution de l'équation aux dérivées partielles suivante

$$\frac{\partial T_\Sigma}{\partial t} = \frac{3\gamma \mathcal{R}_v}{\mathcal{L}R} \left(\frac{\mathcal{K}_\ell}{\rho_v \mathcal{L}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R^+} - \dot{R} \right) T_\Sigma^2. \quad (\text{B.23})$$

Cette relation fait intervenir une dérivée de la température évaluée au niveau de l'interface dans le liquide interne. La même procédure que pour le liquide interne est donc adoptée pour approcher numériquement la solution de cette équation. Après changement de variable $y = (a - r)/h$ et adimensionnement, l'équation différentielle ordinaire suivante est obtenue

$$\frac{\partial T_\Sigma^*}{\partial t^*} = -\frac{3\gamma}{R^*} \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v T_\infty} \left(\frac{\mathcal{K}_\ell T_\infty}{\omega \mathcal{L} h_{\ell 0} h_\ell^* R_0} \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} \Big|_{y=1} + \dot{R}^* \right) T_\Sigma^{*2}, \quad (\text{B.24})$$

avec les grandeurs sans dimensions suivantes

$$T_\Sigma = T_\infty T_\Sigma^*, \quad R = R_0 R^*, \quad t^* = \omega t, \quad \dot{R} = \omega R_0 \dot{R}^* \quad \text{et} \quad h_\ell = h_{\ell 0} h_\ell^*. \quad (\text{B.25})$$

Enfin, le gradient à l'interface (continuité du flux d'énergie) est estimé à partir d'un schéma aux différences finies de type "Backward" d'ordre deux tel que

$$\left. \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=1} = \frac{3T_\Sigma^* - 4T_\ell^*|_{N-1} + T_\ell^*|_{N-2}}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2). \quad (\text{B.26})$$

L'équation différentielle pour T_Σ^* peut également s'exprimer

$$\frac{\partial T_\Sigma^*}{\partial t^*} = C_3^\Sigma T_\Sigma^{*3} + C_2^\Sigma T_\Sigma^{*2}, \quad (\text{B.27})$$

avec les constantes suivantes

$$C_3^\Sigma = -\frac{9\gamma\mathcal{K}_\ell}{2R_0R^*h_{\ell 0}h_\ell^*\mathcal{R}_v\Delta y} \quad \text{et} \quad C_2^\Sigma = C_3^\Sigma \frac{T_\ell^*|_{N-2} - 4T_\ell^*|_{N-1}}{3} - \frac{\dot{R}^*}{R^*} \frac{3\gamma\mathcal{L}}{\mathcal{R}_v T_\infty}. \quad (\text{B.28})$$

INTERFACE LIQUIDE / EAU

La température $T(r = a) = T_{\Sigma a}^*$ au niveau de l'interface externe de la goutte située en $r = a$ est imposée par la condition de continuité du flux d'énergie $q(a^+) = q(a^-)$. Dans l'hypothèse où les flux de chaleur sont estimés par une loi de Fourier, alors la continuité du flux impose

$$\mathcal{K}_\ell \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a^-} = \mathcal{K}_e \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a^+}. \quad (\text{B.29})$$

Les deux changements de variables (B.5) et (B.13) sont appliqués respectivement à gauche et à droite du signe égal tel que

$$\left. \frac{\partial T_e^*}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{K}_e} \frac{m\ell}{h_{\ell 0}h_\ell^*} \frac{1}{z^2} \left. \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=0}, \quad (\text{B.30})$$

où la notation * indique toujours la grandeur sans dimension ($T_e = T_\infty T_e^*$ et $h_\ell = h_{\ell 0} h_\ell^*$). Un schéma aux différences finies de type "backward" d'ordre deux est utilisé pour approcher les flux aux interfaces

$$\left. \frac{\partial T_e^*}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{3T_{\Sigma a}^* - 4T_e^*|_{N-1} + T_e^*|_{N-2}}{2\Delta z} + \mathcal{O}(\Delta z^2), \quad (\text{B.31a})$$

$$\left. \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{3T_{\Sigma a}^* - 4T_\ell^*|_2 + T_\ell^*|_3}{(-2\Delta y)} + \mathcal{O}(\Delta y^2). \quad (\text{B.31b})$$

En substituant ces expressions approchées (B.31) dans la continuité du flux d'énergie (B.30) alors la température de surface à l'interface liquide/liquide est évaluée

$$T_{\Sigma a}^* = \frac{4T_e^*|_{N-1} - T_e^*|_{N-2} + 4CT_\ell^*|_2 - CT_\ell^*|_3}{3 + 3C}, \quad (\text{B.32})$$

où la constante sans dimension introduite s'exprime

$$C = \frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{K}_e} \frac{m\ell}{h_{\ell 0} h_\ell^*} \frac{\Delta z}{\Delta y}. \quad (\text{B.33})$$

La température à l'interface liquide/extérieur est une grandeur dont la valeur approchée numérique est explicite (elle ne fait intervenir aucune équation différentielle).

B.3 ÉQUATION DU MOUVEMENT

Le mouvement de l'interface liquide/vapeur est décrit par l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée

$$\bar{\rho} \left[R\dot{U} + \frac{3}{2}\Lambda U^2 \right] = H, \quad (\text{B.34})$$

où H , Λ et $\bar{\rho}$ sont des fonctions continues du temps dont l'expression n'est ici pas importante pour le schéma numérique et $U = \dot{R} + J/\rho_\ell$ est la vitesse du liquide à l'interface $r = R$ avec le flux de masse $J(T_\ell)$ une fonction de la température dans le liquide. Dans cette équation, R est le rayon de la bulle de vapeur et \dot{R} désigne la vitesse de l'interface

$$\frac{dR^*}{dt} = \dot{R}^*, \quad (\text{B.35})$$

telle que la valeur $\dot{R}(t = 0)$ est imposée à l'instant initial. En dérivant une fois l'expression de la vitesse U alors la vitesse de l'interface située en $r = R$ s'exprime

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = \dot{U} - \frac{j}{\rho_\ell} \quad \text{avec} \quad j = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{L}} \frac{\partial T_\ell}{\partial r} \Big|_{r=R^+} \right), \quad (\text{B.36})$$

où \dot{U} est obtenue à partir de l'Eq. (B.34) et où l'expression du flux de masse J est déterminée par la continuité du flux d'énergie à l'interface liquide/vapeur (transformation adiabatique du gaz et dissipation visqueuse négligée). L'utilisation du changement de variable (B.5) pour le fluide interne et les règles de dérivation qui lui sont associées conduisent à reformuler la dérivé temporelle du flux de masse

$$j = \frac{\mathcal{K}_\ell}{\mathcal{L}} \left[\left(-\frac{\dot{h}_\ell}{h_\ell^2} + \frac{\dot{a} - \dot{h}_\ell y}{h_\ell} \frac{\partial h_\ell}{\partial y} \right) \frac{\partial T_\ell}{\partial y} \Big|_{y=1} + \frac{1}{h_\ell} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T_\ell}{\partial y} \right) + \left(\frac{\dot{a} - \dot{h}_\ell y}{h_\ell^2} \frac{\partial^2 T_\ell}{\partial y^2} \right) \Big|_{y=1} \right], \quad (\text{B.37})$$

avec pour rappel $\dot{h}_\ell = \dot{a} - \dot{R}$. Or l'épaisseur s'exprime $h_\ell = a - R$ et donc par suite $\partial h_\ell / \partial y = 0$. Par suite, l'adimensionnement des grandeurs permet d'écrire l'équation différentielle pour la vitesse de l'interface liquide/vapeur¹

$$\frac{d\dot{R}^*}{dt^*} = \frac{\dot{U}}{\omega R_0^2} - \frac{\mathcal{K}_\ell T_\infty}{\rho_\ell \mathcal{L} h_{\ell 0} h_\ell^* \omega R_0^2} \left(\left. \frac{\partial \dot{T}_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=1} - \frac{\dot{h}_\ell^*}{h_\ell^*} \left. \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=1} + \frac{R_0 R^*}{h_{\ell 0} h_\ell^*} \left. \frac{\partial^2 T_\ell^*}{\partial y^2} \right|_{y=1} \right). \quad (\text{B.38})$$

La coordonnée y est discrétisée comme précédemment sur N points avec le même pas Δy et les dérivées spatiales du champ de température sont approchées à partir d'approximation "backward" d'ordre deux :

$$\left. \frac{\partial T_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=1} = \frac{3T_{\Sigma a} - 4T_\ell^*|_{N-1} + T_\ell^*|_{N-2}}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2), \quad (\text{B.39a})$$

$$\left. \frac{\partial \dot{T}_\ell^*}{\partial y} \right|_{y=1} = \frac{3\dot{T}_{\Sigma a} - 4\dot{T}_\ell^*|_{N-1} + \dot{T}_\ell^*|_{N-2}}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2), \quad (\text{B.39b})$$

$$\left. \frac{\partial^2 T_\ell^*}{\partial y^2} \right|_{y=1} = \frac{-2T_{\Sigma a} + 5T_\ell^*|_{N-1} - 4T_\ell^*|_{N-2} + T_\ell^*|_{N-3}}{\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2). \quad (\text{B.39c})$$

1. Ne pas oublier d'adimensionner de chaque côté avec $\frac{\partial J}{\partial t} = \omega \frac{\partial J}{\partial t^*}$.

RÉPONSE ÉLASTIQUE DE LA COQUE

La réponse élastique S de la coque intervenant dans l'équation de Rayleigh-Plesset généralisée apparaît suite à l'utilisation de l'opérateur divergence sur le tenseur des contraintes. Dans l'hypothèse où la symétrie sphérique est conservée lors de la transformation, cette opération s'exprime dans le système de coordonnées sphériques

$$\nabla \cdot \underline{\underline{t}} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 t_{rr} \right) - \frac{t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi}}{r} = \frac{\partial t_{rr}}{\partial r} + \frac{2t_{rr} - t_{\theta\theta} - t_{\phi\phi}}{r}. \quad (\text{C.1})$$

Une propriété remarquable du tenseur des contraintes est la décomposition

$$\underline{\underline{t}} = -p \underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}}, \quad (\text{C.2})$$

où le multiplicateur de Lagrange, ou pression hydrostatique

$$-p = \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\underline{t}}) = \frac{t_{rr} + t_{\theta\theta} + t_{\phi\phi}}{3}, \quad (\text{C.3})$$

est la partie sphérique liée à la contrainte interne d'incompressibilité et

$$\underline{\underline{\tau}} = \text{Dev}(\underline{\underline{t}}) = \underline{\underline{t}} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\underline{\underline{t}}) \underline{\underline{\delta}}, \quad (\text{C.4})$$

est la partie déviatorique. En utilisant la décomposition (C.2), la réponse élastique de la coque est alors définie par l'intégrale suivante

$$S = \int_a^b \frac{3\tau_{rr}(r, t)}{r} dr, \quad (\text{C.5})$$

où τ_{rr} est la partie déviatorique de la composante radiale du tenseur des contraintes. Par hypothèse, la coque sphérique est un solide dont les transformations finies sont hyperélastiques et dans ce cadre la contrainte, liée à l'énergie interne emmagasinée (purement élastique), vérifie

$$\tau_{rr}(\lambda) = -\frac{\lambda}{3} \frac{dW}{d\lambda} \quad \text{avec} \quad \lambda(r, t) = \left(1 - \frac{s(t)}{r^3} \right)^{-1/3}, \quad (\text{C.6})$$

avec $s(t) = a^3 - a_0^3 = b^3 - b_0^3$, a et b les rayons interne et externe, et l'indice 0 désignant la valeur initiale. La dépendance temporelle est sous entendue dans la suite. La première dérivée de λ par rapport à la variable r permet un changement

de variable telle que l'intégrale devienne

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \frac{W'(\lambda)}{\lambda^3 - 1} d\lambda. \quad (\text{C.7})$$

Le modèle suppose un comportement de type Mooney-Rivlin pour la coque et la forme d'énergie qui lui est associée

$$W(\lambda) = G_0 \sum_{n=-1}^1 \frac{\beta + n}{2} \times \frac{\lambda^{-4n} + 2\lambda^{2n}}{2n}, \quad (\text{C.8})$$

avec G_0 le paramètre linéaire et $|\beta| \leq 1$ le paramètre non linéaire. La dérivée de cette fonction s'exprime par suite

$$W'(\lambda) = G_0 \sum_{n=-1}^1 (\beta + n) (\lambda^{2n-1} - \lambda^{-4n-1}). \quad (\text{C.9})$$

En utilisant cette expression de W' généralisée à toute valeur de n alors la réponse élastique à calculer est

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \mathcal{H}_n \frac{\lambda^{2n-1} - \lambda^{-4n-1}}{\lambda^3 - 1} \right) d\lambda, \quad (\text{C.10})$$

où le coefficient \mathcal{H}_n est introduit pour alléger les notations. Quand $n = 0$, alors $S = 0$, sinon S est calculée de façon différente selon la valeur du signe de l'entier n . Dans le cas $n > 0$, la somme s'écrit de la manière suivante :

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \mathcal{H}_n \frac{\lambda^{2n-1}}{\lambda^3} \frac{1 - \lambda^{-6n}}{1 - \lambda^{-3}} \right) d\lambda. \quad (\text{C.11})$$

On reconnaît alors la somme des terme d'une suite géométrique de raison λ^{-3} et par suite

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \mathcal{H}_n \lambda^{2n-4} \sum_{k=0}^{2n-1} \lambda^{-3k} \right) d\lambda. \quad (\text{C.12})$$

Dans le cas où $n < 0$, la réponse élastique (C.10) s'exprime

$$S = - \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \mathcal{H}_n \frac{\lambda^{-4n-1}}{\lambda^3} \frac{1 - \lambda^{6n}}{1 - \lambda^{-3}} \right) d\lambda. \quad (\text{C.13})$$

De la même manière, la somme des termes d'une suite géométrique de raison λ^{-3} est identifiée telle que

$$S = - \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \mathcal{H}_n \lambda^{-4n-4} \sum_{k=0}^{-2n-1} \lambda^{-3k} \right) d\lambda. \quad (\text{C.14})$$

Les relations (C.12) et (C.14) peuvent être rassemblées sous une formulation commune telle que

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \sum_{k=0}^{2|n|-1} \text{Sgn}(n) \mathcal{H}_n \lambda^{3|n|-n-3k-4} \right) d\lambda. \quad (\text{C.15})$$

En considérant maintenant le cas précis du modèle de Mooney-Rivlin pour lequel $n = \{1, -1\}$ et $\mathcal{H}_n = G_0(\beta + n)$ alors $|n| = 1$ et $\text{Sgn}(n) = n$. Par suite

$$S = \int_{\lambda(a)}^{\lambda(b)} \left(\sum_n \sum_{k=0}^1 \frac{1}{\lambda^{n+3k+1}} \frac{n\beta + n^2}{\lambda^{n+3k+1}} \right) d\lambda, \quad (\text{C.16})$$

soit finalement avec $\lambda = r/r_0$ la réponse élastique s'exprime

$$S = G_0 \left[\sum_{n=-1}^1 \sum_{k=0}^1 \frac{1+n\beta}{3k+n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3k+n} \right]_b^a. \quad (\text{C.17})$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. L. Siegel, K. D. Miller, et A. Jemal, "Cancer statistics, 2017," *CA. Cancer J. Clin.*, vol. 67, no. 1, pp. 7–30, 2017.
- [2] J. Fang, H. Nakamura, et H. Maeda, "The epr effect : unique features of tumor blood vessels for drug delivery, factors involved, and limitations and augmentation of the effect," *Adv. Drug Delivery Rev.*, vol. 63, no. 3, pp. 136–151, 2011.
- [3] I. F. Tannock, C. M. Lee, J. K. Tunggal, D. S. Cowan, et M. J. Egorin, "Limited penetration of anticancer drugs through tumor tissue : a potential cause of resistance of solid tumors to chemotherapy," *Clin. Cancer Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 878–884, 2002.
- [4] A. K. Iyer, G. Khaled, J. Fang, et H. Maeda, "Exploiting the enhanced permeability and retention effect for tumor targeting," *Drug Discov. Today*, vol. 11, no. 17, pp. 812–818, 2006.
- [5] Y. Nakamura, A. Mochida, P. L. Choyke, et H. Kobayashi, "Nanodrug delivery : is the enhanced permeability and retention effect sufficient for curing cancer?," *Bioconjugate Chem.*, vol. 27, no. 10, pp. 2225–2238, 2016.
- [6] R. S. Kerbel, "Inhibition of tumor angiogenesis as a strategy to circumvent acquired resistance to anti-cancer therapeutic agents," *Bioessays*, vol. 13, no. 1, pp. 31–36, 1991.
- [7] J. Folkman, "Tumor angiogenesis : therapeutic implications," *N. Engl. J. Med.*, vol. 285, no. 21, pp. 1182–1186, 1971.
- [8] H. Hashizume, P. Baluk, S. Morikawa, J. W. McLean, G. Thurston, S. Roberge, R. K. Jain, et D. M. McDonald, "Openings between defective endothelial cells explain tumor vessel leakiness," *Am. J. Pathol.*, vol. 156, no. 4, pp. 1363–1380, 2000.
- [9] F. Yuan, M. Dellian, D. Fukumura, M. Leunig, D. A. Berk, V. P. Torchilin, et R. K. Jain, "Vascular permeability in a human tumor xenograft : molecular size dependence and cutoff size," *Cancer Res.*, vol. 55, no. 17, pp. 3752–3756, 1995.

- [10] Y. Matsumura et H. Maeda, "A new concept for macromolecular therapeutics in cancer chemotherapy : mechanism of tumoritropic accumulation of proteins and the antitumor agent smancs," *Cancer Res.*, vol. 46, no. 12 Part 1, pp. 6387–6392, 1986.
- [11] M. L. Fabiilli, K. J. Haworth, I. E. Sebastian, O. D. Kripfgans, P. L. Carson, et J. B. Fowlkes, "Delivery of chlorambucil using an acoustically-triggered perfluoropentane emulsion," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 36, no. 8, pp. 1364–1375, 2010.
- [12] N. Rapoport, "Phase-shift, stimuli-responsive perfluorocarbon nanodroplets for drug delivery to cancer," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, vol. 4, pp. 492–510, Sept. 2012.
- [13] D. Cosco, E. Fattal, M. Fresta, et N. Tsapis, "Perfluorocarbon-loaded micro and nanosystems for medical imaging : A state of the art," *J. Fluorine Chem.*, vol. 171, pp. 18–26, 2015.
- [14] N. Rapoport, Z. Gao, et A. Kennedy, "Multifunctional nanoparticles for combining ultrasonic tumor imaging and targeted chemotherapy," *J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 99, no. 14, pp. 1095–1106, 2007.
- [15] P. S. Sheeran, S. H. Luo, L. B. Mullin, T. O. Matsunaga, et P. A. Dayton, "Design of ultrasonically-activatable nanoparticles using low boiling point perfluorocarbons," *Biomaterials*, vol. 33, no. 11, pp. 3262–3269, 2012.
- [16] C.-Y. Lin et W. G. Pitt, "Acoustic droplet vaporization in biology and medicine," *Biomed Res. Int.*, vol. 2013, 2013.
- [17] O. D. Kripfgans, J. B. Fowlkes, D. L. Miller, O. P. Eldevik, et P. L. Carson, "Acoustic droplet vaporization for therapeutic and diagnostic applications," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 26, no. 7, pp. 1177–1189, 2000.
- [18] O. D. Kripfgans, J. B. Fowlkes, M. Woydt, O. P. Eldevik, et P. L. Carson, "In vivo droplet vaporization for occlusion therapy and phase aberration correction," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 49, no. 6, pp. 726–738, 2002.
- [19] P. Grayburn, "Perflenenapent emulsion (echogen®) : A new long-acting phase-shift agent for contrast echocardiography," *Clin. Cardiol.*, vol. 20, no. S1, pp. 12–18, 1997.

- [20] K. J. Haworth, J. B. Fowlkes, P. L. Carson, et O. D. Kripfgans, "Towards aberration correction of transcranial ultrasound using acoustic droplet vaporization," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 34, no. 3, pp. 435–445, 2008.
- [21] K.-i. Kawabata, N. Sugita, H. Yoshikawa, T. Azuma, et S.-i. Umemura, "Nanoparticles with multiple perfluorocarbons for controllable ultrasonically induced phase shifting," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 6S, p. 4548, 2005.
- [22] M. Zhang, M. L. Fabiilli, K. J. Haworth, J. B. Fowlkes, O. D. Kripfgans, W. Roberts, K. Ives, et P. L. Carson, "Initial investigation of acoustic droplet vaporization for occlusion in canine kidney," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 36, no. 10, pp. 1691–1703, 2010.
- [23] O. D. Kripfgans, C. M. Orifici, P. L. Carson, K. A. Ives, O. P. Eldevik, et J. B. Fowlkes, "Acoustic droplet vaporization for temporal and spatial control of tissue occlusion : a kidney study," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 52, no. 7, pp. 1101–1110, 2005.
- [24] L. C. Moyer, K. F. Timbie, P. S. Sheeran, R. J. Price, G. W. Miller, et P. A. Dayton, "High-intensity focused ultrasound ablation enhancement in vivo via phase-shift nanodroplets compared to microbubbles," *J. Ther. Ultrasound*, vol. 3, no. 1, p. 7, 2015.
- [25] K. C. Schad et K. Hynynen, "In vitro characterization of perfluorocarbon droplets for focused ultrasound therapy," *Phys. Med. Biol.*, vol. 55, no. 17, p. 4933, 2010.
- [26] M. Zhang, M. L. Fabiilli, K. J. Haworth, F. Padilla, S. D. Swanson, O. D. Kripfgans, P. L. Carson, et J. B. Fowlkes, "Acoustic droplet vaporization for enhancement of thermal ablation by high intensity focused ultrasound," *Acad. Radiol.*, vol. 18, no. 9, pp. 1123–1132, 2011.
- [27] J. A. Kopechek, E.-J. Park, Y.-Z. Zhang, N. I. Vykhodtseva, N. J. McDannold, et T. M. Porter, "Cavitation-enhanced mr-guided focused ultrasound ablation of rabbit tumors in vivo using phase shift nanoemulsions," *Phys. Med. Biol.*, vol. 59, no. 13, p. 3465, 2014.
- [28] D. Pajek, A. Burgess, Y. Huang, et K. Hynynen, "High-intensity focused ultrasound sonothrombolysis : the use of perfluorocarbon droplets to achieve clot lysis at reduced acoustic power," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 40, no. 9, pp. 2151–2161, 2014.

- [29] M. Bezagu, J. Clarhaut, B. Renoux, F. Monti, M. Tanter, P. Tabeling, J. Cossy, O. Couture, S. Papot, et S. Arseniyadis, "In situ targeted activation of an anticancer agent using ultrasound-triggered release of composite droplets," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 142, pp. 2–7, 2017.
- [30] J. W. Nichols et Y. H. Bae, "Epr : Evidence and fallacy," *J. Controlled Release*, vol. 190, pp. 451–464, 2014.
- [31] Z. Fan, R. E. Kumon, et C. X. Deng, "Mechanisms of microbubble-facilitated sonoporation for drug and gene delivery," *Ther. Deliv.*, vol. 5, no. 4, pp. 467–486, 2014.
- [32] D. L. Miller et J. Quddus, "Sonoporation of monolayer cells by diagnostic ultrasound activation of contrast-agent gas bodies," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 26, no. 4, pp. 661–667, 2000.
- [33] A. Van Wamel, K. Kooiman, M. Harteveld, M. Emmer, J. Folkert, M. Versluis, et N. De Jong, "Vibrating microbubbles poking individual cells : drug transfer into cells via sonoporation," *J. Controlled Release*, vol. 112, no. 2, pp. 149–155, 2006.
- [34] O. Couture, M. Faivre, N. Pannacci, A. Babataheri, V. Servois, P. Tabeling, et M. Tanter, "Ultrasound internal tattooing," *Med. Phys.*, vol. 38, no. 2, pp. 1116–1123, 2011.
- [35] M. Wang et M. Thanou, "Targeting nanoparticles to cancer," *Pharmacol. Res.*, vol. 62, no. 2, pp. 90–99, 2010.
- [36] S. A. Wickline, M. Hughes, F. C. Ngo, C. S. Hall, J. N. Marsh, P. A. Brown, J. S. Allen, M. D. McLean, M. J. Scott, R. W. Fuhrhop, et al., "Blood contrast enhancement with a novel, non-gaseous nanoparticle contrast agent," *Acad. Radiol.*, vol. 9, no. 2, pp. S290–S293, 2002.
- [37] H.-J. Lehmler, "Perfluorocarbon compounds as vehicles for pulmonary drug delivery," *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 4, no. 3, pp. 247–262, 2007.
- [38] J. G. Riess, "Understanding the fundamentals of perfluorocarbons and perfluorocarbon emulsions relevant to in vivo oxygen delivery," *Artif. Cells Blood Substit. Biotechnol.*, vol. 33, no. 1, pp. 47–63, 2005.
- [39] R. Díaz-López, N. Tsapis, M. Santin, S. L. Bridal, V. Nicolas, D. Jaillard, D. Libong, P. Chaminade, V. Marsaud, C. Vauthier, et al., "The performance of pegylated nanocapsules of perfluorooctyl bromide as an ultrasound contrast agent," *Biomaterials*, vol. 31, no. 7, pp. 1723–1731, 2010.

- [40] O. D. Kripfgans, M. L. Fabiilli, P. L. Carson, et J. B. Fowlkes, "On the acoustic vaporization of micrometer-sized droplets," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 116, no. 1, pp. 272–281, 2004.
- [41] E. Pisani, N. Tsapis, B. Galaz, M. Santin, R. Berti, N. Taulier, E. Kurtisovski, O. Lucidarme, M. Ourevitch, B. T. Doan, *et al.*, "Perfluorooctyl bromide polymeric capsules as dual contrast agents for ultrasonography and magnetic resonance imaging," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 19, pp. 2963–2971, 2008.
- [42] P. S. Sheeran, T. O. Matsunaga, et P. A. Dayton, "Phase-transition thresholds and vaporization phenomena for ultrasound phase-change nanoemulsions assessed via high-speed optical microscopy," *Phys. Med. Biol.*, vol. 58, pp. 4513–4534, July 2013.
- [43] K. Astafyeva, J.-L. Thomas, F. Coulouvrat, M. Guédra, O. Diou, L. Mousnier, N. Tsapis, W. Urbach, et N. Taulier, "Properties of theranostic nanoparticles determined in suspension by ultrasonic spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 38, pp. 25483–25493, 2015.
- [44] F. Coulouvrat, J.-L. Thomas, K. Astafyeva, N. Taulier, J.-M. Conoir, et W. Urbach, "A model for ultrasound absorption and dispersion in dilute suspensions of nanometric contrast agents," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 132, no. 6, pp. 3748–3759, 2012.
- [45] M. Guédra, T. Valier-Brasier, J.-M. Conoir, F. Coulouvrat, K. Astafyeva, et J.-L. Thomas, "Influence of shell compressibility on the ultrasonic properties of polydispersed suspensions of nanometric encapsulated droplets," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 135, no. 3, pp. 1044–1055, 2014.
- [46] D. Pan, G. M. Lanza, S. A. Wickline, et S. D. Caruthers, "Nanomedicine : perspective and promises with ligand-directed molecular imaging," *Eur. J. Radiol.*, vol. 70, no. 2, pp. 274–285, 2009.
- [47] N. Bertrand, J. Wu, X. Xu, N. Kamaly, et O. C. Farokhzad, "Cancer nanotechnology : the impact of passive and active targeting in the era of modern cancer biology," *Adv. Drug Delivery Rev.*, vol. 66, pp. 2–25, 2014.
- [48] T. M. Fahmy, R. M. Samstein, C. C. Harness, et W. M. Saltzman, "Surface modification of biodegradable polyesters with fatty acid conjugates for improved drug targeting," *Biomaterials*, vol. 26, no. 28, pp. 5727–5736, 2005.

- [49] M. N. Khalid, P. Simard, D. Hoarau, A. Dragomir, et J.-C. Leroux, "Long circulating poly (ethylene glycol)-decorated lipid nanocapsules deliver docetaxel to solid tumors," *Pharm. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 752–758, 2006.
- [50] E. Pisani, N. Tsapis, J. Paris, V. Nicolas, L. Cattel, et E. Fattal, "Polymeric nano/microcapsules of liquid perfluorocarbons for ultrasonic imaging : physical characterization," *Langmuir*, vol. 22, no. 9, pp. 4397–4402, 2006.
- [51] K. Astafyeva, L. Somaglino, S. Desgranges, R. Berti, C. Patinote, D. Langevin, F. Lazeyras, R. Salomir, A. Polidori, C. Contino-Pepin, *et al.*, "Perfluorocarbon nanodroplets stabilized by fluorinated surfactants : characterization and potentiality as theranostic agents," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 14, pp. 2892–2907, 2015.
- [52] O. Lorton, J.-N. Hyacinthe, S. Desgranges, L. Gui, A. Klausner, Z. Celicanin, L. A. Crowe, F. Lazeyras, E. Allémann, N. Taulier, *et al.*, "Molecular oxygen loading in candidate theranostic droplets stabilized with biocompatible fluorinated surfactants : particle size effect and application to in situ ^{19}F MRI mapping of oxygen partial pressure," *J. Magn. Reson.*, 2018.
- [53] E. Myrtil, L. Zarif, J. Greiner, J. G. Riess, B. Pucci, et A. Pavia, "Perfluoroalkylated telomers derived from tris (hydroxymethyl) acrylamidomethane as surfactants and co-surfactants in fluorocarbon emulsions," *J. Fluorine Chem.*, vol. 71, no. 1, pp. 101–105, 1995.
- [54] A. A. Pavia, B. Pucci, J. G. Riess, et L. Zarif, "New perfluoroalkyl telomeric non-ionic surfactants : synthesis, physicochemical and biological properties," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 193, no. 9, pp. 2505–2517, 1992.
- [55] O. Couture, P. D. Bevan, E. Cherin, K. Cheung, P. N. Burns, et F. S. Foster, "Investigating perfluorohexane particles with high-frequency ultrasound," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 32, no. 1, pp. 73–82, 2006.
- [56] F. Zoueshtiagh, M. Baudoin, et D. Guerrin, "Capillary tube wetting induced by particles : towards armoured bubbles tailoring," *Soft matter*, vol. 10, no. 47, pp. 9403–9412, 2014.
- [57] M. Abkarian, S. Protière, J. M. Aristoff, et H. A. Stone, "Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1895, 2013.

- [58] Z. Z. Wong, O. D. Kripfgans, A. Qamar, J. B. Fowlkes, et J. L. Bull, "Bubble evolution in acoustic droplet vaporization at physiological temperature via ultra-high speed imaging," *Soft Matter*, vol. 7, no. 8, pp. 4009–4016, 2011.
- [59] O. Shpak, L. Stricker, M. Versluis, et D. Lohse, "The role of gas in ultrasonically driven vapor bubble growth," *Phys. Med. Biol.*, vol. 58, pp. 2523–2535, Apr. 2013.
- [60] E. C. Gelderblom, H. J. Vos, F. Mastik, T. Faez, Y. Luan, T. J. Kokhuis, A. F. van der Steen, D. Lohse, N. de Jong, et M. Versluis, "Brandaris 128 ultra-high-speed imaging facility : 10 years of operation, updates, and enhanced features," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 10, p. 103706, 2012.
- [61] D. S. Li, O. D. Kripfgans, M. L. Fabiilli, J. Brian Fowlkes, et J. L. Bull, "Initial nucleation site formation due to acoustic droplet vaporization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 063703, Feb. 2014.
- [62] O. Shpak, M. Verweij, H. J. Vos, N. de Jong, D. Lohse, et M. Versluis, "Acoustic droplet vaporization is initiated by superharmonic focusing," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 111, no. 5, pp. 1697–1702, 2014.
- [63] T. Ye et J. L. Bull, "Direct numerical simulations of micro-bubble expansion in gas embolotherapy," *J. Biomech. Eng.*, vol. 126, no. 6, pp. 745–759, 2004.
- [64] T. Ye et J. L. Bull, "Microbubble expansion in a flexible tube," *J. Biomech. Eng.*, vol. 128, no. 4, pp. 554–563, 2006.
- [65] M. Aliabouzar, K. N. Kumar, et K. Sarkar, "Acoustic vaporization threshold of lipid-coated perfluoropentane droplets," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 143, no. 4, pp. 2001–2012, 2018.
- [66] A. H. Lo, O. D. Kripfgans, P. L. Carson, E. D. Rothman, et J. B. Fowlkes, "Acoustic droplet vaporization threshold : effects of pulse duration and contrast agent," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 54, no. 5, pp. 933–946, 2007.
- [67] W. H. Besant, *A treatise on hydrostatics and hydrodynamics*. Deighton, Bell, 1859.
- [68] L. Rayleigh, "On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity," *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, vol. 34, no. 200, pp. 94–98, 1917.

- [69] M. S. Plesset, "The dynamics of cavitation bubbles," *J. Appl. Mech.*, vol. 16, pp. 277–282, 1949.
- [70] B. E. Noltingk et E. A. Neppiras, "Cavitation produced by ultrasonics," *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*, vol. 63, no. 9, pp. 674–685, 1950.
- [71] J. B. Keller et I. I. Kolodner, "Damping of Underwater Explosion Bubble Oscillations," *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 10, pp. 1152–1161, 1956.
- [72] A. Prosperetti, L. A. Crum, et K. W. Commander, "Nonlinear bubble dynamics," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 83, no. 2, pp. 502–514, 1988.
- [73] M. S. Plesset et S. A. Zwick, "The growth of vapor bubbles in superheated liquids," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 4, pp. 493–500, 1954.
- [74] E. Neppiras et R. Finch, "Acoustic cavitation in helium, nitrogen, and water at 10 khz," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 52, no. 1B, pp. 335–343, 1972.
- [75] R. D. Finch et E. A. Neppiras, "Vapor bubble dynamics," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 53, no. 5, pp. 1402–1410, 1973.
- [76] R. Nigmatulin et N. Khabeev, "Dynamics of vapor bubbles," *Fluid Dyn.*, vol. 10, no. 3, pp. 415–421, 1975.
- [77] Y. Hao et A. Prosperetti, "The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields," *Phys. Fluids*, vol. 11, no. 8, pp. 2008–2019, 1999.
- [78] A. A. Doinikov et A. Bouakaz, "Review of shell models for contrast agent microbubbles," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, vol. 58, pp. 981–993, May 2011.
- [79] T. Faez, M. Emmer, K. Kooiman, M. Versluis, A. F. van der Steen, et N. de Jong, "20 years of ultrasound contrast agent modeling," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, vol. 60, no. 1, 2013.
- [80] P. J. Frinking et N. de Jong, "Acoustic modeling of shell-encapsulated gas bubbles," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 24, no. 4, pp. 523–533, 1998.
- [81] J. Sijl, B. Dollet, M. Overvelde, V. Garbin, T. Rozendal, N. De Jong, D. Lohse, et M. Versluis, "Subharmonic behavior of phospholipid-coated ultrasound contrast agent microbubbles," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 128, no. 5, pp. 3239–3252, 2010.

- [82] D. Chatterjee et K. Sarkar, "A Newtonian rheological model for the interface of microbubble contrast agents," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 29, pp. 1749–1757, Dec. 2003.
- [83] C. C. Church, "The effects of an elastic solid surface layer on the radial pulsations of gas bubbles," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 97, no. 3, pp. 1510–1521, 1995.
- [84] A. A. Doinikov et P. A. Dayton, "Spatio-temporal dynamics of an encapsulated gas bubble in an ultrasound field," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 120, no. 2, p. 661, 2006.
- [85] L. Hoff, P. C. Sontum, et J. M. Hovem, "Oscillations of polymeric microbubbles : Effect of the encapsulating shell," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 107, no. 4, pp. 2272–2280, 2000.
- [86] S. Paul, A. Katiyar, K. Sarkar, D. Chatterjee, W. T. Shi, et F. Forsberg, "Material characterization of the encapsulation of an ultrasound contrast microbubble and its subharmonic response : Strain-softening interfacial elasticity model," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 127, no. 6, pp. 3846–3857, 2010.
- [87] Y. Feng, D. Qin, J. Zhang, L. Zhang, A. Bouakaz, et M. Wan, "Occlusion and rupture of ex vivo capillary bifurcation due to acoustic droplet vaporization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 23, p. 233701, 2018.
- [88] A. Qamar, Z. Z. Wong, J. B. Fowlkes, et J. L. Bull, "Dynamics of acoustic droplet vaporization in gas embolotherapy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 14, p. 143702, 2010.
- [89] O. Shpak, T. J. Kokhuis, Y. Luan, D. Lohse, N. de Jong, B. Fowlkes, M. Fabiilli, et M. Versluis, "Ultrafast dynamics of the acoustic vaporization of phase-change microdroplets," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 134, no. 2, pp. 1610–1621, 2013.
- [90] A. A. Doinikov, P. S. Sheeran, A. Bouakaz, et P. A. Dayton, "Vaporization dynamics of volatile perfluorocarbon droplets : A theoretical model and in vitro validation," *Med. Phys.*, vol. 41, p. 102901, Oct. 2014.
- [91] M. Guédra et F. Coulouvrat, "A model for acoustic vaporization of encapsulated droplets," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 138, no. 6, pp. 3656–3667, 2015.
- [92] P. Brunet, M. Baudoin, O. B. Matar, et F. Zoueshtiagh, "Droplet displacements and oscillations induced by ultrasonic surface acoustic waves : a quantitative study," *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 3, p. 036315, 2010.

- [93] R. Nigmatulin, N. Khabeev, et F. Nagiev, "Dynamics, heat and mass transfer of vapour-gas bubbles in a liquid," *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 24, no. 6, pp. 1033–1044, 1981.
- [94] C. E. Brennen, *Cavitation and bubble dynamics*. New York, NY : Cambridge Univ. Press, 2014.
- [95] A. Prosperetti, "The thermal behaviour of oscillating gas bubbles," *J. Fluid Mech.*, vol. 222, pp. 587–616, 1991.
- [96] H. Lin, B. D. Storey, et A. J. Szeri, "Inertially driven inhomogeneities in violently collapsing bubbles : the validity of the rayleigh–plesset equation," *J. Fluid Mech.*, vol. 452, pp. 145–162, 2002.
- [97] R. W. Schrage, *A theoretical study of interphase mass transfer*. Columbia University Press, 1953. pp 25–46.
- [98] J. Barret et C. Clement, "Kinetic evaporation and condensation rates and their coefficient," *Journal Colloid and Interface Sciences*, vol. 150, p. 352, 1992.
- [99] I. Eames, N. Marr, et H. Sabir, "The evaporation coefficient of water : a review," *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 40, no. 12, pp. 2963–2973, 1997.
- [100] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics Vol 7 : Theory and Elasticity*, vol. 7. Pergamon Press, pergamon press ed., 1959.
- [101] A. I. Lurie et A. Beljaev, *Theory of elasticity*. Foundations of engineering mechanics, Berlin : Springer, 2005.
- [102] A. Prosperetti, "A generalization of the rayleigh–plesset equation of bubble dynamics," *Phys. Fluids*, vol. 25, no. 3, p. 409, 1982.
- [103] S. Fogler, H. et D. Goddard, J., "Collapse of Spherical Cavities in Viscoelastic Fluids," *Phys. Fluids*, vol. 13, no. 5, pp. 1135–1141, 1970.
- [104] H. Forster et N. Zuber, "Dynamics of vapor bubbles and boiling heat transfer," *AIChE J.*, vol. 1, no. 4, pp. 531–535, 1955.
- [105] A. Prosperetti, "The equation of bubble dynamics in a compressible liquid," *Phys. Fluids*, vol. 30, no. 11, pp. 3626–3628, 1987.
- [106] W. C. Moss, "Understanding the periodic driving pressure in the rayleigh–plesset equation," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 101, no. 2, pp. 1187–1190, 1997.

- [107] K. Yasui, "Alternative model of single-bubble sonoluminescence," *Phys. Rev. E* (3), vol. 56, no. 6, p. 6750, 1997.
- [108] A. Prosperetti, "Boundary conditions at a liquid-vapor interface," *Meccanica*, vol. 14, no. 1, pp. 34–47, 1979.
- [109] "http://fluoromed.com/."
- [110] O. V. Shpak, *Acoustic droplet vaporization*. PhD thesis, University of Twente, Enschede, 2014.
- [111] C. Olivier, T. Lacour, J.-L. Thomas, V. Faugeras, A. Podkoskiy, W. Urbach, N. Taulier, et F. Coulouvrat, "Dynamics of acoustic vaporization of encapsulated microdroplets," *21st ISNA*, p. 26, 2018.
- [112] H. Alehossein et Z. Qin, "Numerical analysis of rayleigh–plesset equation for cavitating water jets," *Int. J. Numer. Methods Eng.*, vol. 72, no. 7, pp. 780–807, 2007.
- [113] N. A. Gumerov, "Dynamics of vapor bubbles with nonequilibrium phase transitions in isotropic acoustic fields," *Phys. Fluids*, vol. 12, no. 1, pp. 71–88, 2000.
- [114] H. K. Forster et N. Zuber, "Growth of a vapor bubble in a superheated liquid," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 4, pp. 474–478, 1954.
- [115] P. S. Sheeran et P. A. Dayton, "Phase-change contrast agents for imaging and therapy," *Curr. Pharm. Des.*, vol. 18, no. 15, pp. 2152–2165, 2012.
- [116] C. J. Miles, C. R. Doering, et O. D. Kripfgans, "Nucleation pressure threshold in acoustic droplet vaporization," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 3, p. 034903, 2016.
- [117] A. S. Hannah, G. P. Luke, et S. Y. Emelianov, "Blinking phase-change nanocapsules enable background-free ultrasound imaging," *Theranostics*, vol. 6, no. 11, p. 1866, 2016.
- [118] H. Yoon, S. K. Yarmoska, A. S. Hannah, C. Yoon, K. A. Hallam, et S. Y. Emelianov, "Contrast-enhanced ultrasound imaging in vivo with laser-activated nanodroplets," *Med. Phys.*, vol. 44, no. 7, pp. 3444—3449, 2017.
- [119] T. Lacour, M. Guédra, T. Valier-Brasier, et F. Coulouvrat, "A model for acoustic vaporization dynamics of a bubble/droplet system encapsulated within a hyperelastic shell," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 143, no. 1, pp. 23–37, 2018.

- [120] B. Mikic, W. Rohsenow, et P. Griffith, "On bubble growth rates," *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 13, no. 4, pp. 657–666, 1970.
- [121] A. A. Avdeev, "Laws of vapor bubble growth in the superheated liquid volume (thermal growth scheme)," *High Temp.*, vol. 52, no. 4, pp. 588–602, 2014.
- [122] L. Scriven, "On the dynamics of phase growth," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 10, no. 1-2, pp. 1–13, 1959.
- [123] A. Prosperetti et M. S. Plesset, "Vapour-bubble growth in a superheated liquid," *J. Fluid Mech.*, vol. 85, pp. 349–368, 03 1978.
- [124] A. A. Avdeev et Y. B. Zudin, "Vapor bubble growth in the spinodal region (generalized inertial thermal scheme)," *High Temp.*, vol. 40, no. 6, pp. 905–911, 2002.
- [125] P. S. Sheeran, T. O. Matsunaga, et P. A. Dayton, "Phase change events of volatile liquid perfluorocarbon contrast agents produce unique acoustic signatures," *Phys. Med. Biol.*, vol. 59, no. 2, p. 379, 2013.
- [126] P. S. Sheeran, V. P. Wong, S. Luo, R. J. McFarland, W. D. Ross, S. Feingold, T. O. Matsunaga, et P. A. Dayton, "Decafluorobutane as a phase-change contrast agent for low-energy extravascular ultrasonic imaging," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 37, no. 9, pp. 1518–1530, 2011.
- [127] R. W. Ogden, *Incremental Statics and Dynamics of Pre-Stressed Elastic Materials*, pp. 1–26. Vienna : Springer Vienna, 2007.
- [128] A. D. Freed, *Soft Solids. Modeling and Simulation in Science, Engineering and Technology*, Cham : Springer International Publishing, 2014.
- [129] R. Hill, "Aspects of invariance in solid mechanics," *Adv. Appl. Mech.*, vol. 18, pp. 1–75, 1979.
- [130] H. Hencky, "The law of elasticity for isotropic and quasi-isotropic substances by finite deformations," *J. Rheol.*, vol. 2, no. 2, pp. 169–176, 1931.
- [131] R. W. Ogden, *Non-linear elastic deformations*. Courier Corporation, 1997.
- [132] M. Destrade et R. W. Ogden, "On the third and fourth-order constants of incompressible isotropic elasticity," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 128, no. 6, pp. 3334–3343, 2010.

- [133] E. A. Zabolotskaya, Y. A. Ilinskii, G. D. Meegan, et M. F. Hamilton, "Modifications of the equation for gas bubble dynamics in a soft elastic medium," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 118, no. 4, p. 2173, 2005.
- [134] F. D. Murnaghan, "Finite deformations of an elastic solid," *Amer. J. Math.*, vol. 59, no. 2, pp. 235–260, 1937.
- [135] E. A. Kearsley, "Note : Strain invariants expressed as average stretches," *J. Rheol.*, vol. 33, no. 5, pp. 757–760, 1989.
- [136] K. R. Rajagopal, "On implicit constitutive theories," *Applications of Mathematics*, vol. 48, no. 4, pp. 279–319, 2003.
- [137] K. R. Rajagopal et G. Saccomandi, "The mechanics and mathematics of the effect of pressure on the shear modulus of elastomers," *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 465, pp. 3859–3874, Dec. 2009.
- [138] P. G. Ciarlet, *Three-dimensional elasticity*, vol. 20. Elsevier, 1988.
- [139] M. F. Beatty, "Topics in finite elasticity : hyperelasticity of rubber, elastomers, and biological tissues-with examples," *Appl. Mech. Rev.*, vol. 40, no. 12, pp. 1699–1734, 1987.
- [140] A. G. Holzapfel, *Nonlinear Solid Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [141] B. Giammarinaro, *Focalisation non linéaire des ondes de choc de cisaillement dans les solides incompressibles*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.
- [142] G. A. Holzapfel et R. W. Ogden, eds., *Biomechanics of Soft Tissue in Cardiovascular Systems*. Vienna : Springer Vienna, 2003.
- [143] C. Truesdell et W. Noll, *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [144] M. Mooney, "A Theory of Large Elastic Deformation," *J. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 9, pp. 582–592, 1940.
- [145] H. Darijani, R. Naghdabadi, et M. H. Kargarnovin, "Hyperelastic materials modelling using a strain measure consistent with the strain energy postulates," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 224, pp. 591–602, Jan. 2010.
- [146] R. Ogden et Y. B. Fu, *Nonlinear elasticity : theory and applications*. Cambridge University Press New York, 2001.

- [147] D. M. Egle et D. E. Bray, "Measurement of acoustoelastic and third-order elastic constants for rail steel," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 60, no. 3, pp. 741–744, 1976.
- [148] S. Kostek, B. K. Sinha, et A. N. Norris, "Third-order elastic constants for an inviscid fluid," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 94, no. 5, pp. 3014–3017, 1993.
- [149] J.-L. Gennisson, M. Rénier, S. Catheline, C. Barrière, J. Bercoff, M. Tanter, et M. Fink, "Acoustoelasticity in soft solids : Assessment of the nonlinear shear modulus with the acoustic radiation force," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 122, no. 6, pp. 3211–3219, 2007.
- [150] M. F. Hamilton, Y. A. Ilinskii, et E. A. Zabolotskaya, "Separation of compressibility and shear deformation in the elastic energy density (L)," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 116, no. 1, pp. 41–44, 2004.
- [151] E. A. Zabolotskaya, M. F. Hamilton, Y. A. Ilinskii, et G. D. Meegan, "Modeling of nonlinear shear waves in soft solids," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 116, no. 5, p. 2807, 2004.
- [152] R. W. Ogden, "On isotropic tensors and elastic moduli," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 75, pp. 427–436, 005 1974.
- [153] X. Jacob, S. Catheline, J.-L. Gennisson, C. Barriere, D. Royer, et M. Fink, "Nonlinear shear wave interaction in soft solids," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 122, no. 4, p. 1917, 2007.
- [154] M. Rénier, J.-L. Gennisson, C. Barrière, D. Royer, et M. Fink, "Fourth-order shear elastic constant assessment in quasi-incompressible soft solids," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 10, p. 101912, 2008.
- [155] B. Giammarinaro, D. Espíndola, F. Coulouvrat, et G. Pinton, "Focusing of shear shock waves," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 9, no. 1, p. 014011, 2018.
- [156] R. S. Rivlin et D. W. Saunders, "Large elastic deformations of isotropic materials. vii. experiments on the deformation of rubber," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 243, pp. 251–288, Apr. 1951.
- [157] S. Y. Emelianov, M. F. Hamilton, Y. A. Ilinskii, et E. A. Zabolotskaya, "Non-linear dynamics of a gas bubble in an incompressible elastic medium," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 115, no. 2, pp. 581–588, 2004.
- [158] G. Marckmann et E. Verron, "Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 79, no. 5, pp. 835–858, 2006.

- [159] G. Chagnon, M. Rebouah, et D. Favier, "Hyperelastic energy densities for soft biological tissues : a review," *J. Elast.*, vol. 120, no. 2, pp. 129–160, 2015.
- [160] K. Mendis, R. Stalnaker, et S. Advani, "A constitutive relationship for large deformation finite element modeling of brain tissue," *J. Biomech. Eng.*, vol. 117, no. 3, pp. 279–285, 1995.
- [161] D. Brands, G. Peters, et P. Bovendeerd, "Design and numerical implementation of a 3-d non-linear viscoelastic constitutive model for brain tissue during impact," *J. Biomech.*, vol. 37, no. 1, pp. 127–134, 2004.
- [162] C. O. Horgan et M. G. Smayda, "The importance of the second strain invariant in the constitutive modeling of elastomers and soft biomaterials," *Mech. Mater.*, vol. 51, pp. 43–52, Aug. 2012.
- [163] R. S. Rivlin, "Large elastic deformations of isotropic materials iv. further developements of the general theory," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, 1948.
- [164] R. Ogden, "Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 326, pp. 565–584, 1972.
- [165] K. Tsiglifis et N. A. Pelekasis, "Nonlinear radial oscillations of encapsulated microbubbles subject to ultrasound : The effect of membrane constitutive law," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 123, no. 6, pp. 4059–4070, 2008.
- [166] L. M. Kanner et C. O. Horgan, "Elastic instabilities for strain-stiffening rubber-like spherical and cylindrical thin shells under inflation," *Int. J. Non Linear Mech.*, vol. 42, no. 2, pp. 204–215, 2007.
- [167] X. Yang et C. C. Church, "A model for the dynamics of gas bubbles in soft tissue," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 118, no. 6, p. 3595, 2005.
- [168] C. D. C. Erbetta, R. J. Alves, J. M. Resende, R. F. de Souza Freitas, et R. G. de Sousa, "Synthesis and characterization of poly (d, l-lactide-co-glycolide) copolymer," *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, vol. 3, no. 02, p. 208, 2012.
- [169] A. Francescutto et R. Nabergoj, "Pulsation amplitude threshold for surface waves on oscillating bubbles," *Acta. Acust. United. Acust.*, vol. 41, no. 3, pp. 215–220, 1978.

- [170] Marmottant, Philippe, Bouakaz, Ayache, De Jong, Nico, et Quilliet, Chaterine, "Buckling resistance of solid shell bubbles under ultrasound.," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 129, no. 3, p. 1231, 2011.
- [171] R. Gaudron, M. T. Warnez, et E. Johnsen, "Bubble dynamics in a viscoelastic medium with nonlinear elasticity," *J. Fluid Mech.*, vol. 766, pp. 54–75, Mar. 2015.
- [172] A. N. Gent, "Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, p. 2520, 1969.
- [173] A. Prosperetti, "Bubble dynamics : a review and some recent results," in *Mechanics and Physics of Bubbles in Liquids*, pp. 145–164, Springer, 1982.
- [174] N. de Jong, L. Hoff, T. Skotland, et N. Bom, "Absorption and scatter of encapsulated gas filled microspheres : theoretical considerations and some measurements," *Ultrasonics*, vol. 30, no. 2, pp. 95–103, 1992.
- [175] K. E. Morgan, J. S. Allen, P. A. Dayton, J. E. Chomas, A. Klibaov, et K. W. Ferrara, "Experimental and theoretical evaluation of microbubble behavior : Effect of transmitted phase and bubble size," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 47, no. 6, pp. 1494–1509, 2000.
- [176] P. Marmottant, S. van der Meer, M. Emmer, M. Versluis, N. de Jong, S. Hilgenfeldt, et D. Lohse, "A model for large amplitude oscillations of coated bubbles accounting for buckling and rupture," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 118, no. 6, pp. 3499–3505, 2005.
- [177] A. A. Doinikov et P. A. Dayton, "Maxwell rheological model for lipid-shelled ultrasound microbubble contrast agents," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 121, no. 6, pp. 3331–3340, 2007.
- [178] A. A. Doinikov, J. F. Haac, et P. A. Dayton, "Modeling of nonlinear viscous stress in encapsulating shells of lipid-coated contrast agent microbubbles," *Ultrasonics*, vol. 49, no. 2, pp. 269–275, 2009.
- [179] S. Qin et K. W. Ferrara, "A model for the dynamics of ultrasound contrast agents in vivo," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 128, no. 3, p. 1511, 2010.
- [180] A. Katiyar, K. Sarkar, et P. Jain, "Effects of encapsulation elasticity on the stability of an encapsulated microbubble," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 519–525, 2009.

- [181] K. Sarkar, W. T. Shi, D. Chatterjee, et F. Forsberg, "Characterization of ultrasound contrast microbubbles using in vitro experiments and viscous and viscoelastic interface models for encapsulation," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 118, no. 1, p. 539, 2005.
- [182] S. Paul, R. Nahire, S. Mallik, et K. Sarkar, "Encapsulated microbubbles and echogenic liposomes for contrast ultrasound imaging and targeted drug delivery," *Comput. Mech.*, vol. 53, no. 3, pp. 413–435, 2014.
- [183] K. Y. C. Lee, "Collapse mechanisms of langmuir monolayers," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 59, pp. 771–791, 2008.
- [184] E. Nikomarov, "A slow collapse of a monolayer spread on an aqueous surface," *Langmuir*, vol. 6, no. 2, pp. 410–414, 1990.
- [185] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Amsterdam : Elsevier, Acad. Press, 3. ed ed., 2011. p. 15, 36, 55, 61.
- [186] A. A. Atchley, "The blake threshold of a cavitation nucleus having a radius-dependent surface tension," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 85, no. 1, pp. 152–157, 1989.
- [187] N. Bunkin et F. Bunkin, "Bubbstons : stable microscopic gas bubbles in very dilute electrolytic solutions," *Sov. Phys. JETP*, vol. 74, no. 2, pp. 271–276, 1992.
- [188] E. Stride, "The influence of surface adsorption on microbubble dynamics," *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 366, pp. 2103–2115, June 2008.
- [189] A. Prosperetti, "A general derivation of the subharmonic threshold for non-linear bubble oscillations," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 133, no. 6, pp. 3719–3726, 2013.
- [190] J.-P. O'Brien, E. Stride, et N. Ovenden, "Surfactant shedding and gas diffusion during pulsed ultrasound through a microbubble contrast agent suspension," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 134, no. 2, pp. 1416–1427, 2013.
- [191] D. Barthes-Biesel, A. Diaz, et E. Dhenin, "Effect of constitutive laws for two-dimensional membranes on flow-induced capsule deformation," *J. Fluid Mech.*, vol. 460, pp. 211–222, 2002.
- [192] J. Walter, A.-V. Salsac, et D. Barthes-Biesel, "Ellipsoidal capsules in simple shear flow : prolate versus oblate initial shapes," *J. Fluid Mech.*, vol. 676, pp. 318–347, 2011.

- [193] J. Walter, A.-V. Salsac, D. Barthès-Biesel, et P. Le Tallec, "Coupling of finite element and boundary integral methods for a capsule in a stokes flow," *Int. J. Numer. Methods Eng.*, vol. 83, no. 7, pp. 829–850, 2010.
- [194] N. Reznik, O. Shpak, E. C. Gelderblom, R. Williams, N. de Jong, M. Versluis, et P. N. Burns, "The efficiency and stability of bubble formation by acoustic vaporization of submicron perfluorocarbon droplets," *Ultrasonics*, vol. 53, pp. 1368–1376, Sept. 2013.
- [195] C. C. Church, "Spontaneous homogeneous nucleation, inertial cavitation and the safety of diagnostic ultrasound," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 28, no. 10, pp. 1349–1364, 2002.
- [196] P. A. Mountford et M. A. Borden, "On the thermodynamics and kinetics of superheated fluorocarbon phase-change agents," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 237, pp. 15–27, 2016.
- [197] Q. Zheng, D. Durben, G. Wolf, et C. Angell, "Liquids at large negative pressures : water at the homogeneous nucleation limit," *Science*, vol. 254, no. 5033, pp. 829–832, 1991.
- [198] J. G. Abbott, "Rationale and derivation of mi and ti—a review1," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 25, no. 3, pp. 431–441, 1999.
- [199] T. L. Szabo, *Diagnostic ultrasound imaging : inside out*. Academic Press, 2004.
- [200] R. Williams, C. Wright, E. Cherin, N. Reznik, M. Lee, I. Gorelikov, F. S. Foster, N. Matsuura, et P. N. Burns, "Characterization of submicron phase-change perfluorocarbon droplets for extravascular ultrasound imaging of cancer," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 39, no. 3, pp. 475–489, 2013.
- [201] A. L. Martin, M. Seo, R. Williams, G. Belayneh, F. S. Foster, et N. Matsuura, "Intracellular growth of nanoscale perfluorocarbon droplets for enhanced ultrasound-induced phase-change conversion," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 38, no. 10, pp. 1799–1810, 2012.
- [202] M. L. Fabiilli, K. J. Haworth, N. H. Fakhri, O. D. Kripfgans, P. L. Carson, et J. B. Fowlkes, "The role of inertial cavitation in acoustic droplet vaporization," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 56, no. 5, pp. 1006–1017, 2009.
- [203] O. Vincent et P. Marmottant, "On the statics and dynamics of fully confined bubbles," *J. Fluid Mech.*, vol. 827, pp. 194–224, 2017.

- [204] M. J. Moran, H. N. Shapiro, D. D. Boettner, et M. B. Bailey, *Fundamentals of engineering thermodynamics*. John Wiley & Sons, 2010.