AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale Energie Mécanique MAtériaux
Département de Formation Doctorale Mécanique et Energétique

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Mécanique et Energétique

par **Julien MOUGEL**

Rhéo-optique. Transport incohérent de la lumière dans les milieux aléatoires ; application à la caractérisation dynamique d'émulsions concentrées.

Soutenance publique réalisée le 24 mars 2006

Membres du jury :

Président :	
M. Patrice Flaud	Professeur, Université Paris 7
Rapporteurs :	
M. Pierre Mills	Professeur émérite, Université de Marne-la-Vallée
M. Albert Magnin	Directeur de recherche, Université J. Fourier, Grenoble
Examinateurs :	
M. Michel Lebouché	Professeur, UHP, Nancy
M. Christophe Baravian	Maître de conférence, UHP, Nancy
M. François Caton	Chargé de recherche, CNRS, Nancy
Membres invités :	
M. Alan Parker	Ingénieur de recherche, Firmenich S.A., Suisse
M. Alain Durand	Maître de conférence, INPL, Nancy

Remerciements

Les résultats présentés dans ce mémoire sont le fruit de trois années de travail. Durant cette période, beaucoup de personnes m'ont soutenu ou aidé. Ces quelques lignes leur sont consacrées.

Ma première pensée est pour Christophe Baravian, toujours à l'écoute et de bon conseil. La motivation qu'il a su m'apporter à chaque instant est inestimable.

Je remercie également François Caton, Jérôme Dillet, Michel Bergmann qui ont toujours été disponibles quand j'en avais besoin. Les nombreuses discussions avec Alain Durand, Oscar Alvarez, Philippe Marchal, Fabien Thomas font elles aussi partie intégrante de ce travail.

Ce fut un honneur pour moi que Pierre Mills et Albert Magnin aient rapporté mon mémoire, et que Patrice Flaud et Alan Parker fassent partie de mon jury de thèse.

Bien d'autres personnes au LEMTA et ailleurs méritent mes remerciements pour leur aide.

Je tient également à remercier mes parents, mes soeurs et mes amis pour leur soutient au quotidien. La plus grande de mes pensées revient à ma femme, pour son écoute, ses conseils et sa compréhension.

Une motivation supplémentaire et une détente précieuse furent suggérées par l'écoute de *Bitches Brew, Kind of Blue* de Miles Davis, *Well to the Bone* de Scott Henderson, *6 Degree of Inner Turbulence* de Dream Theater, *Hyper Ballad* de Björk et *Overtime* de Dave Holland.

Julien M.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressé au problème général de la caractérisation des dispersions concentrées en évolution. Une technique de mesure couplant la diffusion de la lumière et la rhéologie est présentée et validée. La décroissance spatiale de l'intensité lumineuse mesurée permet de déterminer la longueur de transport de l'échantillon sans nécessité de calibration préalable. Cette technique, validée par des simulations de Monte-Carlo et des expériences, s'applique à tout milieu suffisamment diffusant. Deux applications à la mesure de taille en milieu concentré sont présentées. La première concerne le suivi dynamique du processus d'émulsification et met en évidence le transfert d'énergie mécanique à la rupture des gouttes. La seconde montre le suivi conjoint du mécanisme de coalescence et des propriétés mécaniques d'émulsions-gel. La compréhension de ces deux mécanismes a pu être améliorée grâce à la technique mise au point.

Mots clé

Rhéo-optique ; Rhéologie ; Diffusion de la lumière ; Suspensions concentrées ; Emulsion ; Emulsification.

Abstract

In this thesis, we are interessed in the general problem of caracterizing concentrated evolving dispersions. A measurement technique that combines light diffusion and rheology is presented and validated. The spatial decrease of the measured light intensity allows the determination of the transport length of the sample, no preliminary calibration being required. This technique, validated by Monte-Carlo simulations and experiments, apply to media that sufficiently diffuse light. Two applications to size measurement of concentrated media are presented. In the first application, we follow the mechanism of emulsification in a dynamic manner. We underline the transfer of mechanical energy when drops break up. The second application follows simultaneously the coalescence mechanism and the mechanical properties of gel-emulsions. Our understanding of these two mechanisms has been improved thanks to the elaborated technique.

Keywords

Rheo-optics ; Rheology ; Light diffusion ; Concentrated suspensions ; Emulsion ; Emulsification.

Table des matières

Remerciements 2

Résumé 3

Abstract 4

Introduction générale 9

I Théorie 13

1 Techniques de diffusion de la lumière dans les suspensions 14

1.1 Interaction OEM - Particules 14

1.1.1 OEM - particule sphérique isolée 15

1.1.2 OEM - ensemble de particules 18

1.2 Suspensions polydisperses 20

1.3 Suspensions concentrées 21

1.4 Techniques étudiant les fluctuations d'intensité 24

1.4.1 DLS 25

1.4.2 DWS 26

1.4.3 Régime de diffusion intermédiaire 28

1.4.4 Echantillon non ergodique 30

1.4.5 TRC 33

1.5 Techniques étudiant l'intensité transmise 34

1.5.1 SLS 34

1.5.2 DTS 35
1.5.3 Application à la biooptique 36
1.6 Conclusion 37
Annexe: calcul des fonctions d'amplitude par la théorie de Mie . . 39

2 Théorie du transport stationnaire incohérent 40
2.1 Equation du transfert radiatif 40
2.2 Approximation de diffusion 42
2.3 Condition à la frontière 43
2.3.1 Partial Current Boundary Condition (PCBC) 44
2.3.2 Zero Boundary Condition (ZBC) 47
2.3.3 Extrapolated Boundary Condition (EBC) 47
2.3.4 Conclusion intermédiaire 49
2.4 Source diffusive 50
2.4.1 Les différents modèles 50
2.4.2 Confrontation à des simulations de Monte-Carlo . . . 53
2.5 Interprétation physique et validité du modèle à double-source 56
2.5.1 Corrélation entre α_{ds} et $p(\pi)$ 56
2.5.2 Etude de milieux d'épaisseur finie 58
2.6 Conclusion 62

II Validation expérimentale 64

3 Dispositif expérimental 65
3.1 Présentation du dispositif optique 66
3.2 Traitement d'image 67
3.2.1 Barycentre 68
3.2.2 Représentation polaire 69
3.2.3 Intégration angulaire 70
3.2.4 Bruit et flux total 70
3.3 Source laser 73
3.3.1 Polarisation incidente 73
3.3.2 Modélisation de la tache laser 75
3.3.3 Influence du rayon du laser 76

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

3.4 Conclusion 82
Annexe : milieu isotrope éclairé par une lumière polarisée circulairement 83

4 Validation expérimentale **84**
4.1 Systèmes étudiés 85
4.2 Comparaison expérience-simulation 86
4.3 Universalité de la décroissance d'intensité 87
4.3.1 Adimensionnement pour des concentrations variées . . 87
4.3.2 Adimensionnement pour des x et m variés 93
4.3.3 Conclusion partielle 97
4.4 Comparaison des l_{tr} "mesurés" à la théorie de Mie 97
4.5 Suspension monodisperse équivalente 99
4.5.1 En régime dilué 99
4.5.2 En régime concentré 102
4.6 Comparaison des α_{ds} "mesurés" et théoriques 104
4.6.1 Emulsion EC06-01a 104
4.6.2 Comparaison avec l'émulsion STT046 106
4.7 Milieu fini 107
4.7.1 Rétrodiffusion 109
4.7.2 Transmission 110
4.8 Conclusion 111

III Applications **113**

5 Application au suivi de l'émulsification **114**
5.1 Adaptation du dispositif optique et protocole expérimental . 115
5.1.1 Présentation du dispositif 115
5.1.2 Calibration de la géométrie vane 117
5.1.3 Protocole expérimental 120
5.2 Systèmes étudiés 120
5.2.1 Phase huileuse 121
5.2.2 Tensioactif 121
5.2.3 Phases aqueuses 121

5.3 Résultats expérimentaux 125
5.3.1 Mesures de contrainte 126
5.3.2 Mesures de longueur de transport 130
5.3.3 Mesures de taille de goutte 132
5.4 Influence de la viscosité de la phase aqueuse 135
5.4.1 Nombre capillaire 135
5.4.2 Etude du phénomène instationnaire 137
5.4.3 Etat final de l'émulsion 142
5.5 Conclusion 148
Annexe: étude complémentaire des suspensions d'alginate 151

6 Application au vieillissement d'émulsions-gel 153
6.1 Bibliographie 154
6.1.1 Coalescence 154
6.1.2 Comportement élastique 155
6.2 Systèmes étudiés 157
6.2.1 Préparation 157
6.2.2 Mesures réalisées 158
6.3 Coalescence 159
6.3.1 Evolution de la taille des gouttes 159
6.3.2 Modèle cinétique 162
6.4 Elasticité 163
6.4.1 Evolution de G' 163
6.4.2 Corrélation entre la taille et l'élasticité 164
6.4.3 Analyse dimensionnelle 165
6.4.4 Relation entre G', R et ϕ 166
6.5 Conclusion 169

Conclusion générale 171

Bibliographie 176

Nomenclature 182

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

Introduction Générale

La caractérisation des suspensions colloïdales concentrées en évolution est un enjeu majeur pour l'industrie. En effet, nous trouvons ces systèmes dans nombre de produits comme les cosmétiques, les peintures, le béton, les mousses, les aérosols, etc. L'amélioration de notre compréhension concernant le lien qui existe entre les propriétés macroscopiques et l'organisation microscopique de ces suspensions est le but général dans lequel ce travail s'inscrit. Ces systèmes sont le plus souvent non observables en lumière visible (microscocope) du fait de leur opacité. Cependant, l'utilisation de leurs propriétés diffusantes, permet la caractérisation de ces milieux. Gustav Mie (1908), a montré comment calculer théoriquement l'interaction d'une onde électromagnétique avec une particule sphérique homogène. Cette théorie a depuis été étendue au cas d'un ensemble de particules et diverses techniques d'investigation en ont émergé. Par exemple, la mesure de la lumière dispersée spatialement par une particule est devenue une technique granulométrique standard. D'autre part, la technique de DLS ("Dynamic Light Scattering") et ses dérivées, étudient les fluctuations temporelles de l'intensité lumineuse et en déduisent des tailles de particules. L'extension de cette technique en milieu turbide nécessite cependant une calibration au moyen d'un échantillon étalon. La technique optique présentée dans cette thèse s'intéresse au transport stationnaire incohérent de la lumière, c'est-à-dire sa répartition spatiale loin de la région impactée par le faisceau laser. Elle permet la détermination de la longueur de transport et d'en déduire une taille

de particule, sans étalonnage préalable. La technique optique mise au point est couplée à un rhéomètre, offrant de nouvelles possibilités d'étude sur des suspensions concentrées en écoulement ou en évolution.

Ce mémoire est structuré en trois parties contenant chacune deux chapitres. La première partie traite d'un point de vue théorique le transport de la lumière par un milieu aléatoire (bibliographie et avancée théorique réalisée), la seconde concerne la technique de mesure expérimentale utilisée (description et validation) et la dernière présente des applications de cette technique à l'étude des émulsions concentrées (fabrication et vieillissement).

Notre premier chapitre est une bibliographie concernant la diffusion de la lumière dans les milieux aléatoires appliquée à la caractérisation de suspensions. Dans un premier temps, nous décrivons comment une onde électromagnétique plane (de longueur d'onde λ) interagit avec une particule sphérique isolée dont le rayon a et les propriétés optiques (indices de réfraction de la particule N_p et du milieu environnant N) sont connus. Ensuite, le cas d'une collection de particules sphériques est traité. Par rapport au cas isolé, un paramètre supplémentaire intervient : la fraction volumique ϕ. Nous définissons alors deux longueurs caractérisant comment la lumière est absorbée (longueur d'absorption l_a) et comment elle est diffusée (longueur de transport l_{tr}) par le milieu. Ces longueurs sont reliées aux propriétés de la suspension et de l'onde incidente par la théorie de Mie. Le cas d'une suspension polydisperse et celui d'une suspension concentrée (diffusion dépendante) sont également abordés. Nous proposons ensuite une revue des techniques qui étudient les fluctuations de l'intensité diffusée par une suspension et en déduisent des informations sur cette dernière. Parmi ces techniques, nous décrivons la DLS ("Dynamic Light Scattering"), la DWS ("Diffusing-Wave Spectroscopy") ainsi que les techniques dérivées. Un second type de techniques expérimentales, qui a pour objet d'étude l'intensité transmise par un échantillon d'épaisseur finie, est décrit. Nous traitons, entre autre, la SLS ("Static Light Scattering") et la DTS ("Diffuse Transmission Spectroscopy").

Les trois premières sections du chapitre suivant sont également biblio-

graphiques mais s'intéressent plus particulièrement au transport stationnaire incohérent de la lumière dans un milieu aléatoire, c'est-à-dire à la manière dont l'intensité lumineuse est transportée dans l'espace. Ceci est le principe même de notre technique expérimentale car nous mesurons la répartition spatiale de l'intensité lumineuse diffusée par un échantillon. Nous partons de l'équation fondamentale du transfert radiatif pour la radiance (densité de flux lumineux émis au travers d'un angle solide unitaire) et décrivons les hypothèses et les étapes importantes permettant de la réduire à une équation de diffusion comprenant un terme source à définir. Nous faisons ensuite l'état de l'art concernant les conditions aux limites à utiliser avec cette équation. S'il est clair que les travaux antérieurs démontrent quelle est la meilleure condition limite à adopter, il n'en est pas de même du problème de la source diffusive. L'originalité théorique de cette thèse réside dans la discussion qui est faite sur cette source ; en particulier sa forme et sa localisation. Nous proposons également un modèle qui est basé sur une source lumineuse double et que nous comparons à ceux de la littérature. Des simulations de Monte-Carlo (qui sont un moyen de résoudre l'équation fondamentale de transfert radiatif) vont de plus permettre de lui donner un sens physique.

Nous consacrerons le troisième chapitre à décrire notre dispositif expérimental. Le milieu étudié est disposé entre deux plaques de verre. Nous envoyons un faisceau laser au travers de la plaque inférieure dans la direction verticale ascendante. Nous detectons, grâce à une caméra CCD, la lumière qui est retrodiffusée par l'échantillon. L'image enregistrée est alors analysée pour obtenir la décroissance radiale d'intensité. Nous étudions également quelle est l'influence de la polarisation incidente et de la taille du faisceau laser sur cette mesure.

Le but du chapitre quatre est de valider notre technique de mesure et d'en déterminer les limitations. Pour cela, nous étudions des suspensions dont les tailles, les fractions volumiques et les propriétés optiques sont connues et variées. Les mesures de répartition spatiale d'intensité diffusée vont permettre, par ajustement des modèles théoriques, de déterminer la longueur de transport de chaque échantillon. Ces valeurs seront alors comparées aux

différents calculs théoriques utilisant la théorie de Mie, notamment en prenant en compte la polydispersité et la diffusion dépendante. Des milieux d'épaisseurs variées vont également être testés et les intensités retrodiffusée et transmise mesurées afin de définir la validité du modèle à double source en milieu fini.

La dernière partie présente des exemples de couplage de cette technique optique originale à des mesures mécaniques (rhéomètre). La première application concernera le mécanisme d'émulsification est sera présentée au cinquième chapitre. A partir de deux phases séparées (huileuse et aqueuse) placées dans un cylindre sans fond fixé à la plaque de verre, l'agitation mécanique fournie par une géométrie à pales va permettre la formation d'une émulsion de gouttes d'huile dans l'eau. Nous effectuerons des mesures de diffusion de lumière afin d'obtenir l'évolution de la taille moyenne des gouttes au cours du processus. Simultanément, des mesures rhéologiques de contrainte seront réalisées. L'analyse de ces mesures simultanées va permettre d'améliorer notre compréhension du mécanisme dynamique de l'émulsification.

Dans le dernier chapitre, nous appliquerons notre technique au suivi du vieillissement d'une émulsion-gel utilisant un tensioactif non ionique. Ces systèmes très concentrés (typiquement 90% de phase dispersée en volume) sont soumis au phénomène de coalescence. Cela signifie que la taille des gouttes augmente au cours du temps jusqu'à atteindre l'état de séparation de phase. L'élasticité de l'échantillon évolue également au cours du temps. Nous allons alors mesurer simultanément la taille moyenne des gouttes (par diffusion de lumière) et l'élasticité du système (par rhéométrie) au cours du temps pour des échantillons de fractions volumiques variées. Ces mesures vont permettre d'établir une corrélation entre la taille des gouttes, leur fraction volumique et l'élasticité du matériau et ainsi de rendre compte du comportement de ce type d'émulsions concentrées pendant leur vieillissement.

Partie I

Théorie

Chapitre 1

Techniques de diffusion de la lumière dans les suspensions

Ce chapitre a pour objet de présenter un état de l'art de la modélisation du transport de la lumière dans un milieu aléatoire, appliqué à la caractérisation de suspensions. Dans un premier temps, nous décrivons quelles sont les grandeurs pertinentes en jeu lorsqu'une onde électromagnétique (OEM) rencontre un ensemble de particules et les équations qui régissent cette interaction. Ensuite, nous proposons une revue des techniques basées, d'une part, sur le phénomène de fluctuation temporelle d'intensité lumineuse, et d'autre part, sur la mesure de la quantité de lumière transmise au travers d'un échantillon d'épaisseur finie.

1.1 Interaction OEM - Particules

L'interaction de la lumière avec un ensemble d'objets sphériques dépend des propriétés de l'onde incidente, de la taille des objets (leur distribution de taille), de la fraction volumique en objets et des propriétés optiques du milieu et des objets. Nous montrons comment l'analyse de cette interaction peut donner des informations physiques sur cet ensemble d'objets.

1.1.1 OEM - particule sphérique isolée

Nous nommons *événement de dispersion* la rencontre entre une OEM plane et une particule. Depuis l'article de Gustav Mie en 1908, nous savons quantifier l'interaction entre une OEM plane et une particule si cette dernière est sphérique et homogène. Cela signifie que nous savons calculer le champ électromagnétique dans tout l'espace, à l'intérieur comme à l'extérieur de la particule (voir, par exemple, Bohren and Huffman 1998, Ishimaru 1997 ou van de Hulst 1957).

L'OEM est caractérisée par son nombre d'onde $k = 2\pi N/\lambda$ et son état de polarisation (elliptique en général), où λ est sa longueur d'onde dans le vide et N l'indice de réfraction du milieu environnant. Nous nommons a le rayon de la particule et N_p l'indice de réfraction de cette dernière (figure 1.1). Considérons une OEM plane incidente dans la direction du vecteur

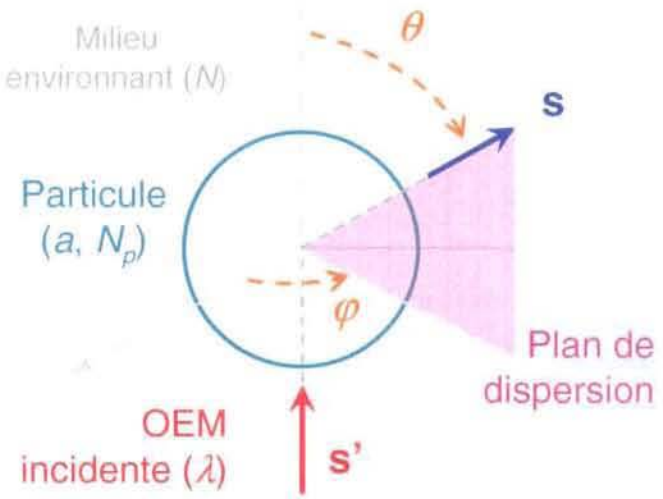


Figure 1.1 – Vue schématique d'un évènement de dispersion (rencontre entre une OEM plane et une particule). Nous montrons l'angle de dispersion θ et le plan de dispersion. Le repère cartésien est tel que son axe z soit colinéaire et de même direction que l'onde incidente.

unitaire $\mathbf{s}'$. Nous choisissons un repère de calcul qui a pour origine le centre de la particule et dont l'axe $\mathbf{z}$ est colinéaire à $\mathbf{s}'$. Lors d'un évènement de dispersion, l'OEM est dispersée dans toutes les directions. La direction d'observation choisie est définie par le vecteur unitaire $\mathbf{s}$. L'angle de dispersion

θ entre ces deux directions est défini par la relation $\cos\theta = \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}'$. Le plan défini par ces deux directions est appelé plan de dispersion. L'angle solide $d\Omega$ dans la direction $\mathbf{s}$ est défini par

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, , \tag{1.1}$$

où φ est l'angle azimutal.

Nous définissons deux paramètres sans dimension qui caractérisent complètement la dispersion de l'OEM par la particule :

- le paramètre de taille $x = ka = \dfrac{2\pi N a}{\lambda}$ et
- l'indice de réfraction relatif $m = \dfrac{N_p}{N}$.

Le calcul de Mie, détaillé en annexe de ce chapitre (page 39), fournit les fonctions d'amplitude S_1 et S_2 qui permettent de calculer le champ électrique dispersé (E_d), connaissant le champ incident (E_i). Ces deux fonctions dépendent de x, m et de θ. Lorsque l'OEM incidente est non polarisée (polarisée aléatoirement), S_1 et S_2 ne dépendent pas de φ du fait de la symétrie sphérique et nous ecrivons (dans l'approximation de champ lointain) :

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel d} \\ E_{\perp d} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} , \tag{1.2}$$

où $E_{\parallel}$ et $E_{\perp}$ désignent la décomposition du champ électrique selon les composantes parallèle et perpendiculaire au plan de dispersion et r la coordonnée selon la direction $\mathbf{s}$.

Extinction, dispersion, absorption

Envoyons une onde plane sur une particule dans un milieu suspendant et plaçons un détecteur derrière cette particule. L'énergie électromagnétique transmise au détecteur est plus faible que celle transmise en l'absence de particule. Ce phènomène s'appelle l'extinction du faisceau incident par la particule. Si le milieu suspendant est non absorbant, la différence d'énergie correspond à une absorption et une dispersion par la particule.

Le rapport entre la vitesse d'extinction (de dispersion, d'absorption resp.) de cette énergie au travers de la particule et l'intensité incidente définit la

section efficace d'extinction (de dispersion, d'absorption resp.) notée C_{ext} (C_{sca}, C_{abs} resp.). Entre ces trois sections efficaces existe la relation suivante :

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \ . \tag{1.3}$$

Selon la théorie de Mie, la section efficace de dispersion est donnée par la relation

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{4\pi N^2} \int_0^\pi (|S_1|^2 + |S_2|^2) \sin\theta \, d\theta \ . \tag{1.4}$$

Deux autres grandeurs caractéristiques sont couramment utilisées dans le domaine de la dispersion de la lumière par une particule. D'une part la *fonction de phase* ou *diagramme de dispersion* $p(\theta)$ qui représente la distribution angulaire de la lumière dispersée (probabilité que l'onde soit dispersée dans la direction θ) :

$$p(\theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi N^2} \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{C_{sca}} \ , \tag{1.5}$$

normalisée comme suit $\int_{4\pi} p \, d\Omega = 2\pi$.
D'autre part, le *facteur d'anisotropie* (ou *facteur d'asymétrie optique*) g, cosinus moyen de l'angle de diffusion, tel que

$$g = \langle \cos\theta \rangle = \int_0^\pi p(\theta) \cos\theta \sin\theta \, d\theta \ . \tag{1.6}$$

Il s'annule pour les particules qui dispersent la lumière de manière isotrope ou symétrique par rapport à $\theta = 90\,°$. Dans l'approximation de Rayleigh ($x \ll 1$), $g = 0$ et $p(\theta) = 3/8(1 + \cos^2\theta)$. Lorsque $g > 0$, la dispersion se fait de maniére privilégiée vers l'avant, c'est-à-dire dans la direction incidente $\mathbf{s}'$ ($\theta = 0$) (figure 1.2).

Il est habituel de rencontrer des sections efficaces adimensionnées qui sont appelées *efficacités* et notées Q. La surface de la particule projetée sur le plan perpendiculaire à la direction incidente tient lieu de référence. Ainsi, pour un objet sphérique de rayon a

$$\begin{aligned} Q_i &= \frac{C_i}{\pi a^2} \ , \qquad i = ext,\, sca,\, abs \ , \\ Q_{ext} &= Q_{sca} + Q_{abs} \ . \end{aligned} \tag{1.7}$$

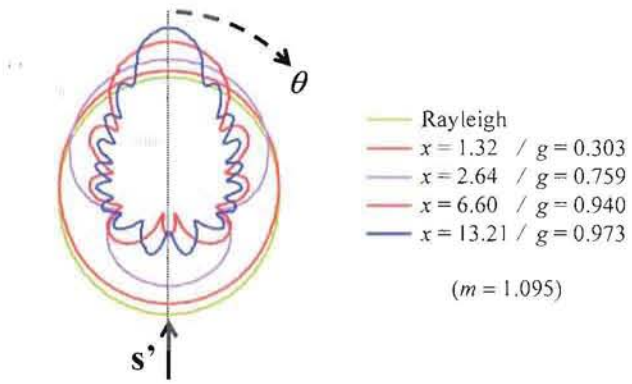


Figure 1.2 – Logarithme de la fonction de phase $p(\theta)$ pour différentes valeurs de x et $m = 1.095$. La légende donne également la valeur de g correspondante.

Beaucoup de techniques ont pour but la mesure de Q_{ext} (ou C_{ext}) pour un matériau donné. D'autres, comme par exemple la technique SALS ("Small Angle Light Scattering"), mesurent la partie avant de la fonction de phase. La mesure de la totalité de la fonction de phase est plus rare.

1.1.2 OEM - ensemble de particules

En présence de plusieurs particules de même rayon a et distribuées aléatoirement, la lumière incidente sur une particule peut provenir du rayonnement initial (celui envoyé par une source lumineuse au travers de l'ensemble des particules) ou de celui déjà dispersé par une autre particule. Nous appelons ϕ la fraction volumique en particules et ϕ^* la fraction volumique d'empilement aléatoire maximal ($\phi^* \simeq 0.64$). En fonction de la distance interparticulaire $d_p = 2a(\phi^*/\phi)^{1/3}$ entre deux centres de dispersion (centres de particules), deux possibilités se présentent alors :

- si $d_p \lesssim \lambda$, c'est-à-dire $x \lesssim \pi(\phi/\phi^*)^{1/3}$, des corrélations de position sont à prendre en compte (diffusion dépendante ou "screening effect", voir section 1.3).
- si $d_p \gg \lambda$ ces corrélations ne sont pas nécessaires et les évènements de dispersion sont ceux calculés à partir d'une particule seule. C'est le cas auquel nous nous intéressons dans la suite de cette section.

La caractérisation de la diffusion de la lumière dans le milieu aléatoire est alors entièrement réalisée par la connaissance des trois paramètres sans dimension : x, m et ϕ.

Nous introduisons la longueur de dispersion l_s qui représente la distance moyenne entre deux évènements de dispersion (*scattering*) dans le milieu :

$$l_s = \frac{1}{\rho C_{sca}} = \frac{4\pi a^3}{3\phi C_{sca}} , \tag{1.8}$$

où $\rho = \dfrac{3\phi}{4\pi a^3}$ est le nombre de particules par unité de volume.

La longueur d'absorption l_a représente la distance moyenne que le photon peut parcourir avant d'être absorbé. Lorqu'il n'y a pas d'absorption $l_a \to \infty$ alors que dans le cas limite opposé $l_a \to 0$.

Nous avons vu que lorsque $g > 0$, la dispersion de la lumière est privilégiée localement dans la direction avant. Deux évènements successifs de dispersion sont alors corrélés. Cependant, après avoir subi un nombre suffisant d'évènements de dispersion, le photon perd la mémoire de sa direction incidente initiale. La distance correspondant à ce nombre d'évènements de dispersion est appelée *longueur de décorrélation* et est notée l_{dec} (voir figure 1.3). Cette longueur correspond au pas d'une marche aléatoire de pho-

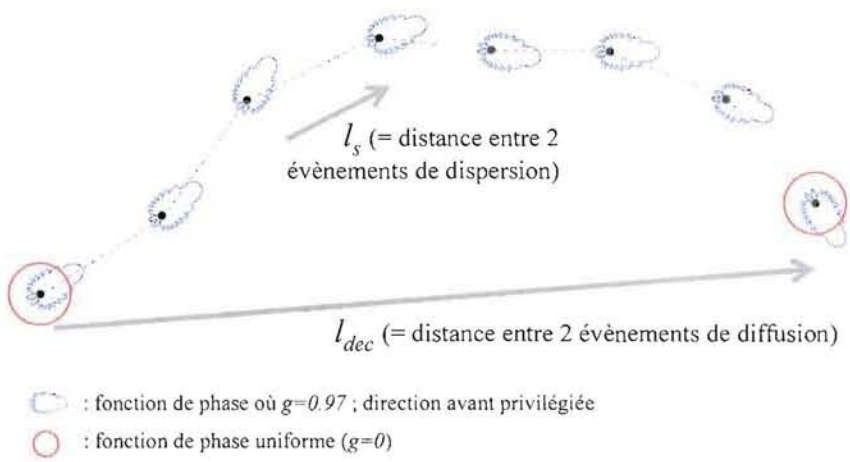


Figure 1.3 – Longueur de dispersion l_s et de décorrélation l_{dec}. La fonction de phase bleue représente une direction avant privilégiée tandis que la rouge donne une probailité de diffusion uniforme dans toutes les directions.

tons et dépend de la longueur de dispersion l_s et du facteur d'anisotropie g (équation 1.9). D'un point de vue plus global, cette perte de mémoire implique que chaque fois qu'un photon parcours la distance l_{dec}, il est *diffusé* uniformément dans toutes les directions. Cet événement, caractérisé par une probabilité de diffusion uniforme dans tout l'espace est appelé *évènement de diffusion*. L'expression de la *longueur de transport* l_{tr} fait intervenir les longueurs d'absorption et de décorrélation :

$$\frac{1}{l_{tr}} = \frac{1}{l_a} + \frac{1}{l_{dec}} \quad \text{avec} \quad l_{dec} = \frac{l_s}{1-g} \,. \tag{1.9}$$

Dans cette section, nous avons vu que l'interaction lumière-milieu aléatoire est caractérisée par la longueur moyenne de transport l_{tr} et la longueur d'absorption l_a. Le point principal à retenir est que l_{tr} dépend de quatre paramètres physiques : la paramètre de taille $x = 2\pi Na/\lambda$, le rapport des indices de réfraction $m = N_p/N$, la fraction volumique en particule ϕ et la longueur d'absorption l_a. Lorsque le milieu est non absorbant, la longueur de transport est confondue avec la longueur de décorrélation qui ne dépend que de trois paramètres adimensionnels : x, m et ϕ. Cependant, dans le cas de suspensions réelles, il convient de prendre en compte la polydispersité et éventuellement la présence de diffusion dépendante (lorsque ϕ est élevée). Nous montrons dans les deux prochaines sections comment étendre la théorie de Mie à ces deux cas.

1.2 Suspensions polydisperses

Pour une suspension polydisperse, la présence de plusieurs classes de particules de tailles différentes peut être prise en compte par la méthode décrite par Mourant et al. (1998). Nous considérons que chaque classe i de particule, définie par son rayon a_i et son nombre de particules par unité de volume ρ_i, possède une section efficace de dispersion $C_{sca,i}$ et une fonction de phase $p_i(\theta)$. A partir de ces propriétés, la théorie de Mie permet de calculer la longueur de dispersion de la classe i : $l_{s,i} = (\rho_i C_{csa,i})^{-1}$, le milieu étant supposé dilué (selon le critère du § 1.1.2). Nous définissons alors une longueur de dispersion $l_{s,poly}$ et une fonction de phase $p_{poly}(\theta)$ moyennées

sur toutes les classes de particules et calculées par les équations 1.10 et 1.11, respectivement.

$$\frac{1}{l_{s,poly}} = \sum_i \frac{1}{l_{s,i}} \,. \tag{1.10}$$

$$p_{poly}(\theta) = l_{s,poly} \left(\sum_i \frac{p_i(\theta)}{l_{s,i}} \right) \,. \tag{1.11}$$

La longueur de dispersion et la fonction de phase définies par les équations 1.10 et 1.11 sont ensuite utilisées pour déterminer la longueur de transport équivalente $l_{tr,poly}$:

$$l_{tr,poly} = \frac{l_{s,poly}}{1 - g_{poly}} \,, \tag{1.12}$$

où

$$g_{poly} = \int_0^\pi p_{poly}(\theta) \cos\theta \sin\theta \, d\theta \,. \tag{1.13}$$

1.3 Suspensions concentrées

Lorsque la concentration est suffisamment élevée, chaque particule agit sur ses voisines. La diffusion de la lumière qui en découle est appelée *diffusion dépendante*. Le potentiel d'interaction de paire $U(R)$, où R désigne la distance moyenne entre les centres de deux particules, décrit ces interactions. La fonction de corrélation de position $g_{cp}(R)$ donne la manière dont les centres des particules sont distribués dans l'espace en tenant compte de U. La théorie de Mie peut prendre en compte cette diffusion dépendante par l'intermédiaire du facteur de structure S (transformée de Fourier de $g_{cp} - 1$). Ce facteur de structure dépend donc du rayon a et de la fraction volumique ϕ des particules. L'approximation de Percus-Yevick choisi un potentiel de type sphère dure pour U et Tsang et al. (2000) en donnent le calcul suivant.

Si nous posons

$$\left|\begin{array}{l} \beta = 10^9 \\ \nu = \beta + \dfrac{\phi}{1-\phi} \\ \gamma = \dfrac{\phi(1+\phi/2)}{3(1-\phi)^2} \\ c_1 = \dfrac{\phi}{1-\phi} \\ c_2 = 1 - 6(\nu - \sqrt{\nu^2-\gamma}) + 3c_1 \\ c_3 = 3 - \dfrac{6}{c_1}(\nu - \sqrt{\nu^2-\gamma}) \,, \end{array}\right. \tag{1.14}$$

alors

$$\begin{aligned} S(0) = & \left(c_1\left[4 - \frac{6}{\phi}(\nu - \sqrt{\nu^2-\gamma}) + 3c_1\right] + 1\right)^{-2} \,, \\ S(qa) = & \left[\left(3c_1\frac{\sin qa - qa\cos qa}{(qa)^2} + \sin qa\right)^2\right. \\ & \left. + \left(3c_1c_2\frac{\sin qa + qa\cos qa}{(qa)^3} + c_1c_3\frac{\sin qa}{qa} + \cos qa\right)^2\right]^{-1} \,, \end{aligned} \tag{1.15}$$

où $q = \dfrac{4\pi N}{\lambda}\sin(\theta/2)$. La figure 1.4 présente la variation de $S(\theta)$ pour différentes fractions volumiques allant de $\phi = 0.001$ (particules isolées) à $\phi = 0.7$ (particules fortement structurées).

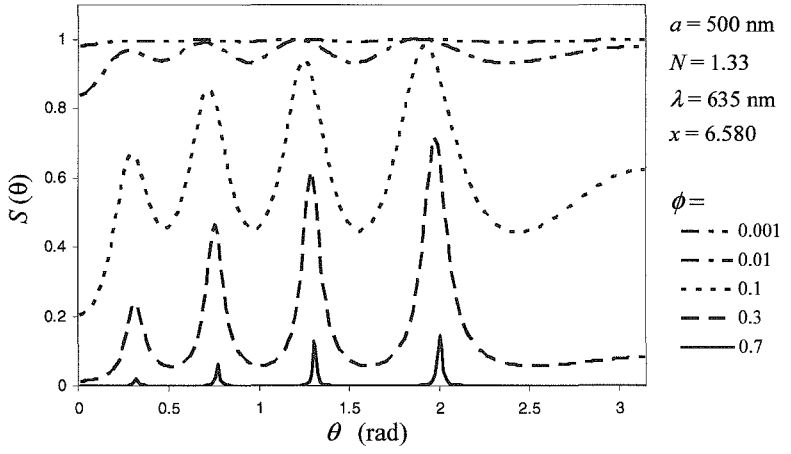


Figure 1.4 – Facteur de structure $S(\theta)$ pour $a = 500$ nm, $N = 1.33$ (eau) et différentes fractions volumiques ϕ.

Le calcul de la section de dispersion (C_{sca}^{PY}), de la fonction de phase (p^{PY})

et du facteur d'anisotropie (g^{PY}) sont modifiés tels que

$$C_{sca}^{PY}(\phi) = \frac{\lambda^2}{4\pi N^2} \int_0^{\pi} (|S_1|^2 + |S_2|^2) S(\theta,\phi) \sin\theta \, d\theta \,, \tag{1.16}$$

$$p^{PY}(\theta,\phi) = \frac{\lambda^2}{4\pi N^2} \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{C_{sca}^{PY}} S(\theta,\phi) \,, \tag{1.17}$$

$$g^{PY}(\phi) = \int_0^{\pi} p^{PY}(\theta,\phi) \cos\theta \sin\theta \, d\theta \,. \tag{1.18}$$

Lorsqu'il n'y a pas d'interaction, $S = 1$ et nous retrouvons les expressions de C_{sca}, $p(\theta)$ et g pour une particule isolée (voir § 1.1.1).
Nous pouvons calculer à partir de C_{sca}^{PY} et g^{PY} une longueur de transport (l_{tr}^{PY}) prenant en compte les interactions de paire. Cette longueur de transport est comparée à celle de Mie sur la figure 1.5 où nous constatons que l_{tr}^{PY}/l_{tr}^{Mie} augmente quand ϕ augmente et diminue quand x augmente. Nous observons (figures 1.4 et 1.5) que pour $m = 1.1$, les interactions de paire deviennent significatives lorsque $\phi \gtrsim 0.05$ et $x \lesssim 20$.

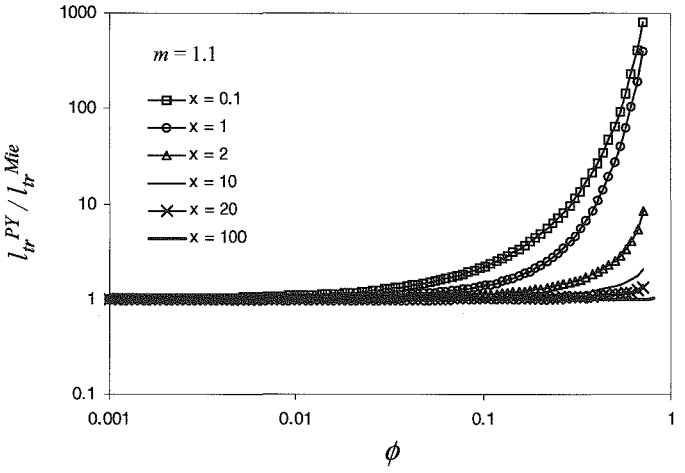


Figure 1.5 – Comparaison des longueurs de transport calculées en approximation de Percus-Yevick (l_{tr}^{PY}) et Mie (l_{tr}^{Mie}) en fonction de la fraction volumique ϕ.

N.B. : Les expressions 1.16 à 1.18 sont des équations générales quel que soit le potentiel d'interaction U, qui intervient uniquement dans le calcul de S.

1.4 Techniques étudiant les fluctuations d'intensité

Nous présentons ici différentes techniques de diffusion de lumière qui ont pour objet d'étude les fluctuations temporelles d'intensité qui sont liées au mouvement des particules de l'échantillon. Ces techniques utilisent un photomultiplicateur (noté PM) qui converti la lumière reçue en signal électrique et un corrélateur qui calcule une fonction d'autocorrélation à partir du signal temporel du photomultiplicateur. La mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée par un milieu aléatoire permet d'obtenir des informations sur ce milieu.

Habituellement, l'échantillon étudié (suspension de particules) se présente sous la forme d'une tranche de matériau ("slab") d'épaisseur e et de dimension transverse assez grande pour pouvoir être considérée comme infinie (figure 1.6). Lorsque cet échantillon est éclairé par une lumière cohérente

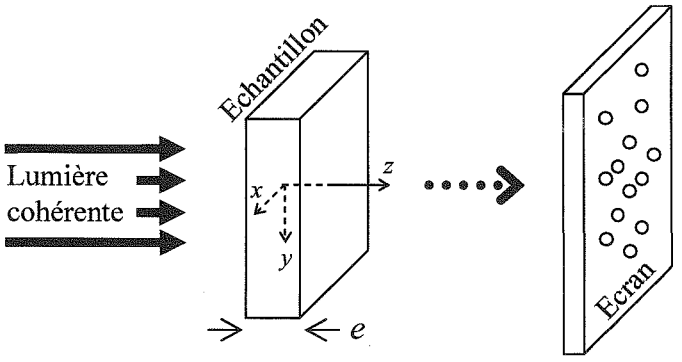


Figure 1.6 – Géométrie de mesure la plus utilisée lors d'expériences de DLS ou DWS.

de longueur d'onde λ, il se forme sur ses faces d'entrée et de sortie des figures de *speckle*. Chaque point d'une telle figure représente les interférences constructives ou destructives de tous les photons qui aboutissent en ce point. Le système de détection enregistre un signal proportionnel à l'intensité lumineuse $I(t) = E(t)E^*(t)$, où E est le champ électrique et E^* son complexe conjugué.

C'est le mouvement (brownien, écoulement laminaire, turbulent) des sites diffuseurs (particules) qui provoque des changements dans la figure de

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

speckle et donc dans l'intensité detectée. Ces fluctuations sont caractérisées par la fonction d'autocorrélation de l'intensité $g_2(\tau)$:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau)\rangle}{\langle I(t)\rangle^2} , \tag{1.19}$$

où τ est le temps de décorrélation. Les symboles $\langle \dots \rangle$ représentent la moyenne temporelle ou la moyenne d'ensemble sur les différents points de la figure de speckle, en fonction du type de détecteur utilisé.

Une seconde fonction d'autocorrélation est définie : celle du champ électrique $g_1(\tau)$ dont l'expression est

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E^*(t+\tau)\rangle}{\langle |E(t)|^2\rangle} , \tag{1.20}$$

Ces deux fonctions sont liées par la relation de Siegert :

$$g_2(\tau) = 1 + \beta|g_1(\tau)|^2 , \tag{1.21}$$

où $\beta \leq 1$ est lié au rapport entre la taille d'un speckle et celle du détecteur.

Deux techniques importantes permettent l'analyse de la mesure de g_1. Si les photons ne sont diffusés qu'une seule fois avant d'atteindre une face de l'échantillon (régime de diffusion simple), la DLS (Dynamic Light Scattering) est utilisée. En revanche, s'ils subissent un très grand nombre d'évènements de dispersion (régime de forte diffusion multiple), la technique se nomme DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy). Ces techniques sont traitées dans les deux sections suivantes. Ensuite, nous décrirons d'autres techniques permettant d'analyser les fonctions d'autocorrélation dans le régime de diffusion intermédiaire, dans le cas d'échantillons non ergodiques et celui où l'échantillon est en évolution lente devant le temps nécessaire à l'analyse.

1.4.1 Dynamic Light Scattering

Cette technique DLS, qui est aussi appelée Photon Correlation Spectroscopy (PCS), est valable dans l'hypothèse où chaque photon qui voyage dans l'échantillon ne subit qu'un seul événement de dispersion (Bandyopadhyay et al. 2005). Pour une suspension diluée de sphères monodisperses, la va-

riation de la fonction d'autocorrélation de l'intensité g_2 avec τ est mesurée puis analysée par l'équation

$$g_2(\tau) = B + \beta \exp\left(-2\frac{\tau}{\tau_0}\right) , \tag{1.22}$$

où B (valeur de g_2 à $\tau \to \infty$) et τ_0 (temps caractéristique de décroissance de g_2) sont les paramètres d'ajustement. Dans le cas d'un fluide newtonien sans vitesse macroscopique, τ_0 est relié au coefficient de diffusion brownien D des particules par la relation $D = 1/(\tau_0 q^2)$. Le vecteur d'onde q est défini par l'équation $q = 4\pi N \sin(\theta/2)/\lambda$.

Pour une suspension diluée de sphères de rayon hydrodynamique a, le coefficient de diffusion, qui se réduit à $D = D_0$, est donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} , \tag{1.23}$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38\ 10^{-23}$ J/K), T la température absolue et η la viscosité dynamique du milieu environnant.

Connaissant τ_0, donc D_0, il est possible de déterminer le rayon hydrodynamique a :

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} . \tag{1.24}$$

Ces informations proviennent du site web *www.wyatt.com/theory/index.cfm.* Voir également Pine et al. (1988), Rojas-Ochoa et al. (2002) qui travaillent avec des sphères de polystyrène. Cette technique est valable dans la limite de diffusion simple, c'est-à-dire pour des échantillons dilués. La quantité mesurée (D_0 ou τ_0) a cependant l'avantage de ne dépendre que de la taille des particules.

1.4.2 Diffusing-Wave Spectroscopy

Lors d'une expérience de DWS, la lumière est dispersée de multiple fois. La fonction d'autocorrélation g_1 peut alors être écrite comme suit (Pine et al. 1988, Harden and Viasnoff 2001):

$$g_1(\tau) \propto \int_0^\infty P(s) \exp\left[-\frac{2\tau}{\tau_0}\frac{s}{l_{tr}}\right] ds , \tag{1.25}$$

où $P(s)$ est la distribution des chemins de longueur s parcourus par les photons dans l'échantillon, l_{tr} est la longueur de transport et $\tau_0 = \lambda^2/(4\pi^2 DN^2)$ est un temps caractéristique de diffusion. L'équation 1.25 signifie que la distance s correspond à une marche aléatoire dont le nombre de pas est égal à s/l_{tr}. g_1 décroit alors de $\exp(-2\tau/\tau_0)$ en moyenne durant un pas.

Pour pouvoir déduire des informations de cette équation, il faut connaître $P(s)$ pour la géométrie de l'expérience (forme de la source lumineuse, forme de l'échantillon, détection ponctuelle ou étendue). En régime de forte diffusion multiple, il est supposé que le transport de la lumière est diffusif, donc la densité d'énergie lumineuse U obéit à une équation de diffusion :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -D_{tr}\nabla^2 U \ , \tag{1.26}$$

où $D_{tr} \equiv cl_{tr}/3$ est le coefficient de diffusion associé (c : vitesse de la lumière dans le milieu). Imaginons un pulse instantané de lumière $U_{in}(x,y,z,t) = \delta(z-z_0,t)$. La longueur z_0 est la distance entre la face d'entrée de l'échantillon ($z = 0$ dans le repère de la figure 1.6) et le premier évènement de diffusion : $z_0 = \alpha l_{tr}$.[1] Alors $P(s)$ est proportionnel à l'intensité lumineuse qui sort de l'échantillon : $P(s) \propto \mathbf{z} \cdot \frac{\partial}{\partial t} U_{out}(x,y,z,t)$. La résolution de l'équation de diffusion pour U avec les bonnes conditions aux interfaces donne $P(s)$ et $g_1(\tau)$.

Pour une source incidente plane et une détection ponctuelle de l'autre côté de l'échantillon (transmission), nous avons

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \frac{e}{\alpha l_{tr}} \frac{\sinh\left[\alpha\sqrt{6\tau/\tau_0}\right]}{\sinh\left[(e/l_{tr})\sqrt{6\tau/\tau_0}\right]} \\ &\simeq \frac{(e/l_{tr})\sqrt{6\tau/\tau_0}}{\sinh\left[(e/l_{tr})\sqrt{6\tau/\tau_0}\right]} \quad \text{pour } \tau \ll \tau_0 \ . \end{aligned} \tag{1.27}$$

1. Physiquement, cela signifie qu'il existe une source de lumière en z_0. Cette source n'est pas située sur la face d'entrée, mais à l'intérieur de l'échantillon car il s'agit d'une source diffusive de photons, associée à l'équation de diffusion 1.26. En fonction des auteurs, différentes valeurs ($\frac{2}{3}$ ou 1 ou $\frac{4}{3}$) ont été attribuées à ce coefficient α. Il reste cependant toujours proche de 1. Nous ferons une discussion plus approfondie sur la nautre de la source diffusive dans le chapitre suivant.

Si seule la source d'entrée est changée en source ponctuelle,

$$g_1(\tau) \propto \int_{(e/l_{tr})\sqrt{6\tau/\tau_0}}^{\infty} \frac{\zeta \sinh(\alpha l_{tr}\zeta/e)}{\sinh\zeta} d\zeta \ . \tag{1.28}$$

En retrodiffusion, si la source d'entrée est plane et que la détection de la lumière est ponctuelle sur la même face de l'échantillon, g_1 est donnée par

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= \frac{1}{1-\alpha l_{tr}/e} \frac{\sinh\left[(l_{tr}/e)\sqrt{6\tau/\tau_0}(1-\alpha l_{tr}/e)\right]}{\sinh\left[(e/l_{tr})\sqrt{6\tau/\tau_0}\right]} \\ &\to \exp\left(-\alpha\sqrt{6\tau/\tau_0}\right) \quad \text{pour} \quad e \gg l_{tr} \ . \end{aligned} \tag{1.29}$$

Dans l'étude de Pine et al. (1988), cette technique est testée sur des sphères de polystyrène-latex diluées à 0.01% en volume. Connaissant τ_0 (mesuré préalablement par Static Light Scattering, voir § 1.5.1), ils déduisent l_{tr} de la mesure de g_1 en transmission. L'équation 1.29 est alors ajustée sur les mesures en retrodiffusion avec comme paramètre α. Ils montrent que $\alpha = 2$ permet de représenter leurs données pour des valeurs de e variées (de $4l_{tr}$ à $14l_{tr}$).
Notons que cette technique implique la connaissance préalable de τ_0 ou de la longueur de transport qui peut être déterminée par Diffuse Transmission Spectroscopy (§ 1.5.2) grâce à un étalon de réflectance.

1.4.3 Régime de diffusion intermédiaire

Les techniques que nous venons de décrire brièvement sont valables soit dans l'hypothèse de diffusion simple (DLS), soit en régime de forte diffusion multiple (DWS). Elles ne permettent pas d'étudier des échantillons qui correspondent à un régime intermédiaire, c'est-à-dire où les photons sont dispersés plusieurs fois mais pas assez pour considérer qu'ils effectuent une marche aléatoire dans l'échantillon avant d'être détectés.

En 1999, Clapper et al. proposent la méthode suivante pour analyser les fonctions d'autocorrélation correspondant à ce régime de diffusion intermédiaire. En diffusion simple, il est courant d'ajuster le modèle

$$g_2(\tau) = A\exp(-K_1\tau + K_2\tau^2 + \dots) \ , \tag{1.30}$$

sur la mesure de g_2.
A, K_1 et K_2 sont les constantes du modèle et $K_1 = 2/\tau_0$.
Dans le cas de forte diffusion multiple, le modèle

$$g_2(\tau) = A \exp\left(-\alpha\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} + c\tau\right) , \tag{1.31}$$

déterminé expérimentalement par Fraden et Maret (1990 cités par Clapper et al. 1999) s'ajuste bien sur les expériences (A, α et c sont les paramètres du modèle).
Clapper et al. (1999) proposent alors de combiner ces deux équations (1.30 et 1.31) de manière à pouvoir décrire une large gamme d'échantillons sans changer de modèle. L'expression qu'ils donnent est

$$g_2(\tau) = A \exp(-B_0\sqrt{\tau} + B_1\tau - B_2\tau^2) , \tag{1.32}$$

où A, B_0, B_1 et B_2 sont les constantes du modèle. Lorsque cette équation est utilisée en régime de diffusion simple nous identifions $B_1 = 2/\tau_0$. En régime de forte diffusion multiple, $B_0 = \alpha\sqrt{6/\tau_0}$.

Une autre méthode, expérimentale, pour rendre compte du régime de diffusion intermédiaire a été porposée par Popescu et Dogariu en 2001. Puisque l'approximation de diffusion n'intervient que dans le calcul de la distribution des chemins $P(s)$ (voir équation 1.25), il suffit de déterminer $P(s)$ dans le cas souhaité. Popescu et Dogariu décrivent une technique expérimentale qu'ils nomment "Optical path-length spectroscopy" (OPS) qui permet la mesure de $P(s)$.
Ils effectuent des tests sur des sphères de polystyrène de diamètre 0.121 μm à différentes concentrations (différentes longueurs de transport) et comparent les fonctions d'autocorrélation g_1 utilisant $P(s)$ calculée comme en DWS classique (§ 1.4.2) et $P(s)$ mesurée expérimentalement par OPS. Cette dernière démarche améliore considérablement la description de g_1 expérimentale. Le paramètre τ_0 ajusté ainsi leur permet de calculer une taille de particule plus proche de la réalité.

1.4.4 Echantillon non ergodique

Imaginons l'expérience décrite sur la figure 1.7, où un échantillon est éclairé par un laser et où l'intensité lumineuse transmise est détectée sur un écran. Nous nous intéressons à deux points distincts z_1 et z_2 sur l'écran

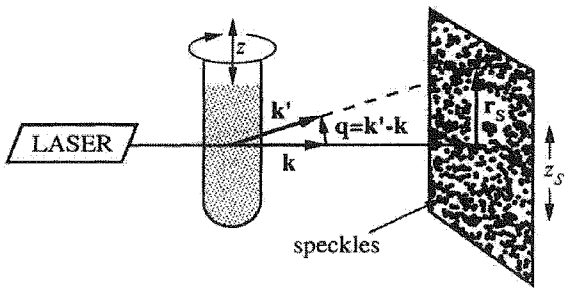


Figure 1.7 – Expérience de diffusion de lumière (Xue et al. 1992).

et suivons l'évolution temporelle de l'intensité $I(t)$ en ces points. Si aucun des centres diffuseurs ne bouge dans l' échantillon alors I ne dépend pas du temps. Un échantillon est dit ergodique, lorsque les diffuseurs bougent aléatoirement sur des distances d supérieures à la longueur d'onde de la source λ. La moyenne temporelle des fluctuations d'intensité est alors identique à la moyenne des fluctuations réalisée sur l'ensemble des points de l'écran (*moyenne d'ensemble*, voir figure 1.8a).
Le cas qui nous intéresse ici est celui d'échantillons non ergodiques, pour lesquels tous les centres diffuseurs ont un mouvement limité ($d < \lambda$) ou seulement une partie d'entre eux bouge. Les fluctuations d'intensité dépendent alors du point de l'écran observé et leur moyenne temporelle est différente de la moyenne d'ensemble (figure 1.8b). C'est le cas de matériaux qui présentent un comportement non-newtonien prononcé où les particules diffusantes ont une possibilté de mouvement réduite (par exemple un gel).

Une première méthode pour aborder le problème de la non ergodicité (Xue et al. 1992), consiste à mesurer la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité $g_2(\tau)$ pendant que l'échantillon est en mouvement de translation et de rotation (figure 1.7). Cette fonction d'autocorrélation de l'intensité permet alors de calculer la fonction de corrélation du champ électrique uti-

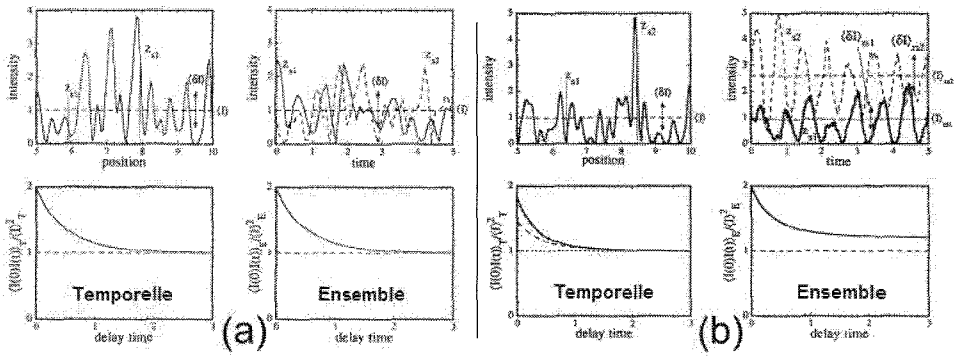


Figure 1.8 – Moyenne temporelle et d'ensemble des fluctuations d'intensité pour deux échantillons : ergodique (a) et non ergodique (b) (Xue et al. 1992).

lisant la moyenne d'ensemble $f_e(q,\tau)$ grâce à l'équation

$$g_2(\tau) = 1 + \left(1 - \frac{N_{cd}}{n_{cd}(\tau)}\right)^2 |f_e(q,\tau)|^2 , \tag{1.33}$$

où N_{cd} est le nombre moyen de centres diffuseurs illuminés par le faisceau laser et $n_{cd}(\tau)$ est le nombre de centres diffuseurs qui ont été illuminés par le faisceau mais qui ne le sont plus après un temps τ, du fait du mouvement imposé à l'échantillon.

Scheffold et al. (2001) proposent une autre technique qu'ils nomment "double-cell technique". Un laser illumine une cellule contenant deux échantillons (figure 1.9). L'un est non ergodique et inconnu (épaisseur e_1) et le second est ergodique et connu (épaisseur e_2). La fonction d'autocorrélation

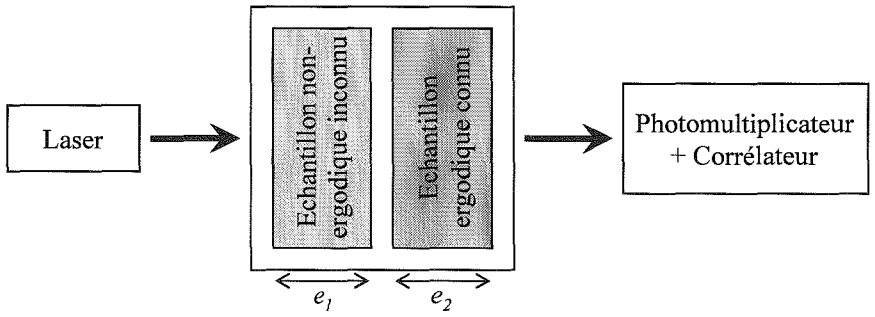


Figure 1.9 – Schéma de l'expérience utilisant la technique "double-cell".

de la double cellule $g_1(e_1,e_2,\tau)$ montre alors une décroissance rapide due au

premier échantillon (e_1, fonction d'autocorrélation $g_1(e_1,\tau)$) et décroit jusque zéro pour les temps de corrélation τ longs à cause du second échantillon ergodique (e_2, fonction d'autocorrélation $g_1(e_2,\tau)$). Pour les τ intermédiaires, un point d'inflection supplémentaire apparait, traduisant l'influence simultanée de la non ergodicité du premier échantillon et de l'ergodicité du second sur $g_1(e_1,e_2,\tau)$. La figure 1.10 montre la variation de $g_1(e_1,e_2,\tau)$ (double cellule) et $g_1(e_2,\tau)$ (échantillon ergodique seul) en fonction de τ.
La "règle de multiplication" calculée par Scheffold et al. (2001) est la suivante

$$g_1(e_1,e_2,\tau) = g_1(e_1,\tau) \times g_1(e_2,\tau) \times F_{geom} \ , \tag{1.34}$$

qui est applicable si $\alpha_{att} l_{tr} \ll 1$ et $e_1 + e_2 \gg l_{tr}$. F_{geom} est un facteur lié à la géométrie de l'expérience et α_{att} est un coefficient qui rend compte de la perte de corrélation due au mouvement des centres diffuseurs (particules).

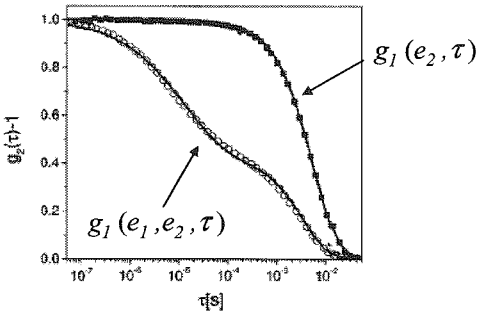


Figure 1.10 – Fonctions d'autocorrélation $g_1(e_1,e_2,\tau)$ (○) et $g_1(e_2,\tau)$ (■). 1^{er} échantillon : gel colloïdal, 2^{nd} échantillon : suspension de poudre de TiO_2. D'après Scheffold et al. 2001.

La technique double-cellule a été appliqué à une suspension d'alumine durant sa gelification (Wyss et al. 2001). La première cellule contient l'échantillon en cours de gelification tandis que la seconde contient une solution ergodique de sphères de polystyrène dans un mélange eau/glycérol. La fonction d'autocorrélation g_1 du gel est alors mesurée puis analysée avec l'expression :

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty P(s) \exp\left[-\frac{s}{l_{tr}} k^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle\right] ds \ , \tag{1.35}$$

où $\langle \Delta r^2 \rangle$ est le carré moyen du déplacement. Pour un échantillon ergodique,

$\langle \Delta r^2 \rangle$ est linéaire en τ alors que pour un échantillon non ergodique, il ne l'est pas (comparer les équations 1.25 et 1.35). Cette non linéarité est exploitée par Wyss et al. (2001) pour observer la transition sol-gel et déterminer la valeur du module élastique G'_0 du gel à l'état final.

1.4.5 Time-resolved correlation

Afin d'étudier des systèmes qui possèdent des dynamiques qui ne sont pas stationnaires (mousses, gels fortement aggrégés, suspensions de sphères dures concentrées, etc), Cipelletti et al. (2003) proposent une technique qu'ils nomment Time-resolved correlation (TRC).

Les mesures d'intensité sont enregistrées à des intervalles de temps τ réguliers à l'aide d'un détecteur CCD. Notons t_w l'age de l'échantilon. Le degré de corrélation $c_I(t_w,\tau)$ est calculé par l'expression

$$c_I(t_w,\tau) = \frac{\langle I_p(t_w) I_p(t_w+\tau)\rangle_p}{\langle I_p(t_w)\rangle_p \langle I_p(t_w+\tau)\rangle_p} - 1 \,, \tag{1.36}$$

où $I_p(t)$ désigne l'intensité mesurée au temps t pour le p-iéme pixel du tableau CCD. Les symboles $\langle \ldots \rangle_p$ font référence à la moyenne d'ensemble sur tous les pixels du détecteur. La figure 1.11 montre la variation de c_I en fonction de t_w pour une suspension brownienne (a) et pour un gel colloïdal concentré (b). Pour une suspension brownienne, nous observons que c_I fluc-

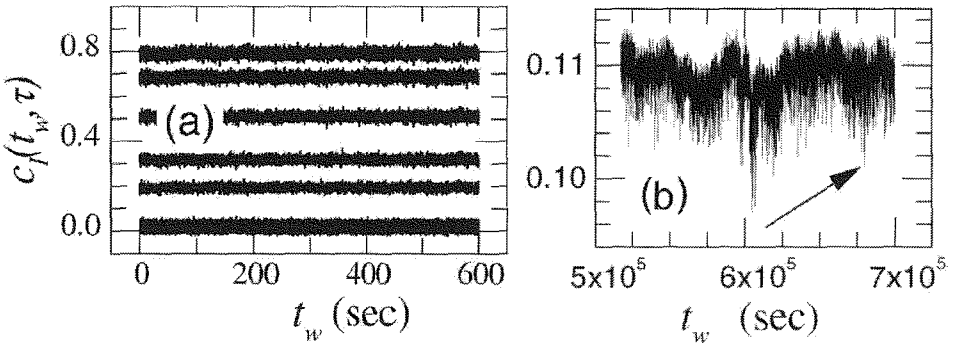


Figure 1.11 – Degré de corrélation $c_I(t_w,\tau)$. (a) Suspension brownienne de billes de polystyrène à 1.8% en volume. (b) : Gel colloïdal concentrée à 4.5% en volume (Cipelletti et al. 2003).

tue aléatoirement autour d'une valeur moyenne constante au cours du temps

t_w. Dans ce cas, il existe une lien entre la fonction d'autocorrélation $g_2(\tau)$ mesurée habituellement en DWS (ou DLS) et c_I :

$$\langle c_I(t_w,\tau)\rangle_{t_w} = g_2(\tau) - 1 \,. \tag{1.37}$$

En revanche, la courbe $c_I(t_w,\tau)$ correspondant à un gel présente des pics de courte durée (flèché sur la figure 1.11b). Ces pics traduisent un grand mouvement des particules, localisé dans le temps. Comme par exemple, une réorganisation brutale des bulles dans une mousse.

La technique TRC permet également de voir que le degré de corrélation décroit au bout de $t_w \simeq 15$ jours ($\simeq 1.3 \cdot 10^6$ s) pour le gel colloïdal de la figure 1.11b. Cette perte de corrélation peut traduire un affaiblissement du réseau du gel.

Cette technique a également été appliquée à l'observation de l'évolution de divers systèmes : sphères de polystyrène aggrégées (Bissing et al. 2003), Ballesta et al. 2004), sphères dures colloïdales concentrées (poly-methyl-methacrylate de rayon 140 μm, voir ElMasri et al. 2005) ainsi que des mousses (Mayer et al. 2004).

1.5 Techniques étudiant l'intensité transmise

Dans cette section, les techniques de diffusion de lumière présentées ont pour objet l'étude de l'intensité lumineuse totale transmise au travers d'un échantillon d'épaisseur finie. Comme celles décrites précédemment, ces techniques utilisent un photomultiplicateur.

1.5.1 Static Light Scattering

La technique SLS (Static Light Scattering) est souvent utilisée pour la caractérisation de polymères. Pour un échantillon de polymère dissout en faible quantité dans un solvant, la mesure de l'intensité transmise I_p pour différents angles de dispersion θ (voir figure 1.12) est comparée à celle transmise par le solvant seul I_s ; cela permet d'obtenir la masse moléculaire M et le rayon de giration R_g du polymère. Le vecteur de dispersion (ou vecteur

d'onde) q est défini par

$$q = \frac{4\pi N}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) , \tag{1.38}$$

et l'intensité normalisée $I_{norm} = (I_p - I_s)/I_s$.

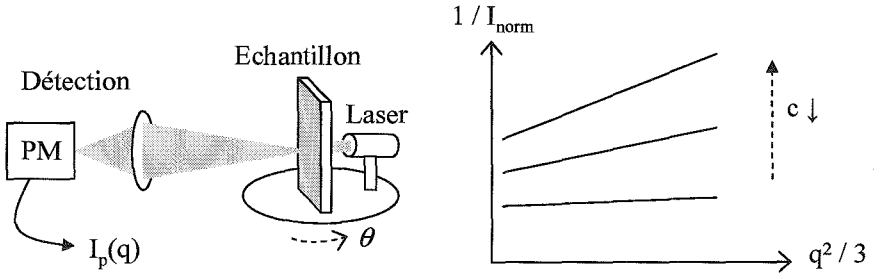


Figure 1.12 – Schéma d'une expérience de SLS et représentation de $1/I_{norm}$ en fonction de $q^2/3$.

$I_{norm}(q)$ est alors mesurée pour plusieurs concentrations c en polymère (figure 1.12). La relation suivante permet d'ajuster M et R_g :

$$\frac{1}{I_{norm}} = \frac{\alpha_s \alpha_p(c)}{M} + \frac{R_g^2 \alpha_s \alpha_p(c)}{M} \frac{q^2}{3} , \tag{1.39}$$

où α_s et $\alpha_p(c)$ dépendent des caractéristiques du solvant et du polymère, respectivement. Ces informations viennent de la documentation du site web *http://www.lsinstruments.ch.*

1.5.2 Diffuse Transmission Spectroscopy (DTS)

Le but de la technique DTS est la mesure de la longueur de transport l_{tr}. En régime de diffusion multiple, nous mesurons l'intensité transmise T au travers d'un échantillon d'épaisseur e. Le rapport entre T et l'intensité transmise T^s par un échantillon de longueur de transport l_{tr}^s connue permet la détermination de l_{tr} (Kaplan et al. 1994, Rojas-Ochoa et al. 2002) :

$$\frac{T}{T^s} = \frac{l_{tr}}{l_{tr}^s} \frac{1 + \frac{4l_{tr}^s}{3e}}{1 + \frac{4l_{tr}}{3e}} . \tag{1.40}$$

Cette technique permet, par exemple, de mesurer la dépendance de la longueur de transport avec la fraction volumique ϕ en particule dans la sus-

pension étudiée (Kaplan et al. 1994, Rojas-Ochoa et al. 2002, voir figure 1.13). Cette courbe permet, par comparaison avec la théorie de Mie (avec

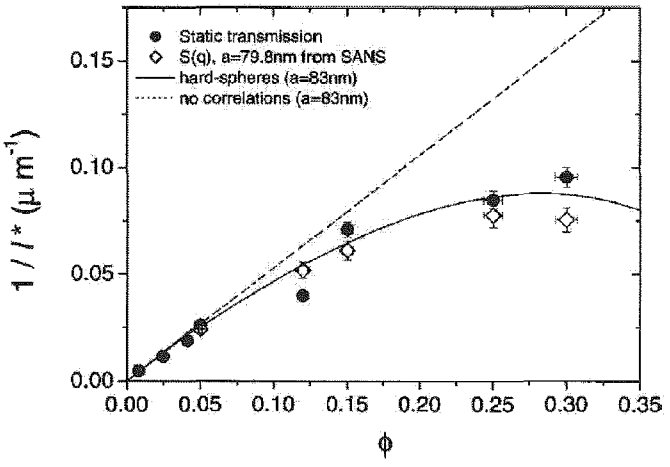


Figure 1.13 – Variation de $1/l_{tr}$ en fonction de ϕ pour des suspensions aqueuses de billes de polystyrène (Rojas-Ochoa et al. 2002). •: mesures DTS, ◇: points déduits des mesures indépendantes de $S(q)$ par diffusion de neutrons, - -: théorie de Mie et —: Percus-Yevick.

ou sans prise en compte de la diffusion dépendante, voir la discussion sur le facteur de structure $S(q)$ au chapitre 4), de déterminer un rayon moyen de particule.

En faisant varier la longueur d'onde λ de la source lumineuse, Kaplan et al. comparent leurs mesures (sphères de polystyrène de rayon environ 0.3 μm à 30% en volume) au calcul utilisant l'approximation de Percus-Yevick pour $S(q)$. Ils montrent que $l_{tr}(\lambda)$ permt d'obtenir correctement le premier pic de corrélation de $S(q)$.

1.5.3 Application à la biooptique

Nous présentons ici comment la mesure de l'intensité transmise par un échantillon de sang sert à en mesurer le taux d'oxygène OS (Ishimaru 1997, chapitre 3). Le sang est constitué de globules rouges à environ 40% en volume et de plasma (eau salée à 60%). Les globules rouges sont constitués de molécules d'hemoglobine Hb qui peuvent être facilement oxygènées en

oxyhemoglobine HbO_2. Le taux d'oxygène OS est alors définit par

$$OS = \frac{C_{HbO_2}}{C_{Hb} + C_{HbO_2}} , \tag{1.41}$$

où C_{HbO_2} et C_{Hb} sont les concentrations moléculaires respectives en oxyhemoglobine et hemoglobine.
La mise en suspension de Hb et HbO_2 donnent des échantillons très absorbant dans lesquels l'intensité décroit exponentiellement avec la distance z parcourue dans le milieu (loi de Beer-Lambert):

$$I(z) = I(0)\exp(-C_i\kappa_i z) . \tag{1.42}$$

C_i et κ_i sont respectivement la concentration moléculaire et le coefficient d'absorption de l'espèce i. La variation de κ_i avec la longueur d'onde λ de la lumière émise sont mesurés pour des suspensions de Hb et HbO_2 séparément. Lorsque les courbes $\kappa_i(\lambda)$ pour Hb et HbO_2 sont représentées sur un même graphique, des points d'intersection apparaissent à certaines longueurs d'onde (λ = 0.548, 0.568, 0.587 et 0.805). La densité optique $OD = \ln(I(0)/I_T)$, où I_T est l'intensité transmise est alors mesurée pour la suspensions de $Hb + HbO_2$. Pour ce type d'échantillon,

$$OD \propto C_{Hb}\kappa_{Hb} + C_{HbO_2}\kappa_{HbO_2}. \tag{1.43}$$

La mesure de la densité optique de la suspension de $Hb + HbO_2$ à deux longueurs d'onde λ_1 (hors points d'intersection) et λ_2 (correspondant à un point d'intersection) permet la détermination de OS:

$$OS = \frac{\kappa_{Hb,\lambda_1}}{\kappa_{Hb,\lambda_1} + \kappa_{HbO_2,\lambda_1}} - \frac{\kappa_{Hb,\lambda_2}}{\kappa_{Hb,\lambda_1} + \kappa_{HbO_2,\lambda_1}} \left(\frac{OD_{\lambda_1}}{OD_{\lambda_2}}\right) . \tag{1.44}$$

1.6 Conclusion

Cette étude bibliographique met en lumière plusieurs points importants concernant quelques techniques de diffusion de la lumière.

1. Mis à part Cipelletti et al. (2003) et Wyss et al. (2001), qui étudient des matériaux dont l'évolution dans le temps est lente (vieillissement

à l'échelle de l'heure), les mesures se font sur des échantillons statiques (SLS, DTS, DLS, DWS, Bandyopadhyay et al. 2005, etc).

2. Toutes les techniques présentées ici nécessitent l'utilisation d'un matériau étalon dont les propriétés de diffusion (longueur de transport, intensité totale transmise) sont connues.
3. Beaucoup d'études utilisent des supensions diluées (Pine et al. 1988) ou concentrées jusqu'à une dizaine de pourcents en volume (Bandyopadhyay et al. 2005, Popescu and Dogariu 2001, Cipelletti et al. 2003).

Les techniques étudiant les fluctuations temporelles d'intensité permettent de mesurer des tailles de particules ou d'obtenir des informations sur la dynamique des échantillons testés. De plus, toute mesure de la longueur de transport permet, par inversion de la théorie de Mie, de déterminer une taille moyenne de particule (x), une fraction volumique (ϕ) ou un rapport d'indices (m) connaissant deux de ces trois paramètres (pour des échantillons non absorbants).

Cependant, pour appliquer ces techniques, il est nécessaire d'avoir une connaissance préalable de l'échantillon étudié. En effet, il faut savoir quel est le régime de diffusion qui lui correspond, s'il est ergodique ou non et quel mouvement il subit.

Il existe une seconde catégorie de techniques utilisées principalement dans les domaines médicaux, atmosphérique et de l'astrophysique. Ces techniques, qui ne nécessitent pas l'utilisation d'un étalon, ni la connaissance préalable de l'échantillon testé, ont pour objet d'étude la répartition spatiale de l'intensité lumineuse, ce dont nous allons discuter dans le chapitre suivant.

Nous présenterons plus loin (chapitres 3 et 4) un appareillage expérimental qui permet d'appliquer des mouvements macroscopiques à l'échantillon tout en suivant de manière dynamique la longueur de transport. De plus, à l'instar de Rojas-Ochoa et al. (2002) et Fraden et Maret (1990), nous étudierons des suspensions très concentrées.

Annexe : calcul des fonctions d'amplitude par la théorie de Mie

Voici les différentes étapes de calcul permettant d'obtenir les fonctions d'amplitude S_1 et S_2 (Bohren and Huffman 1998) pour une sphère homogène, connaissant $x = 2\pi Na/\lambda$ et $m = N_p/N$.

Calcul des fonctions de Bessel j_n et y_n par récurrence :

$$\left|\begin{array}{l} j_0 = (\sin x)/x \\ j_1 = (\sin x)/x^2 - (\cos x)/x \\ j_n = \frac{2n-1}{x} j_{n-1} - j_{n-2} \end{array}\right. \quad \text{et} \quad \left|\begin{array}{l} y_0 = -(\cos x)/x \\ y_1 = -(\cos x)/x^2 - (\sin x)/x \\ y_n = \frac{2n-1}{x} y_{n-1} - y_{n-2} \end{array}\right.$$

Calcul des fonctions ψ_n, ξ_n et D_n :

$$\psi_n = x j_n \quad \text{et} \quad \xi_n = x j_n + i x y_n$$

$$\left|\begin{array}{l} D_0(mx) = \frac{d}{d\,mx}[\ln \psi_0(mx)] = \frac{1}{\tan mx} \\ D_n = \left(\frac{n}{mx} - D_{n-1}\right)^{-1} - \frac{n}{mx} \end{array}\right.$$

Calcul de π_n, τ_n, a_n et b_n :

$$\left|\begin{array}{l} \pi_0 = 0 \\ \pi_1 = 1 \\ \pi_n = \frac{2n-1}{n-1} \cos\theta \pi_{n-1} - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2} \end{array}\right.$$

$$\tau_n = n \cos\theta \pi_n - (n+1)\pi_{n-1}$$

$$a_n = \frac{\left[\left(\frac{D_n}{m} + \frac{n}{x}\right)\psi_n - \psi_{n-1}\right]}{\left[\left(\frac{D_n}{m} + \frac{n}{x}\right)\xi_n - \xi_{n-1}\right]} \quad \text{et} \quad b_n = \frac{\left[\left(mD_n + \frac{n}{x}\right)\psi_n - \psi_{n-1}\right]}{\left[\left(mD_n + \frac{n}{x}\right)\xi_n - \xi_{n-1}\right]}$$

Les fonctions S_1 et S_2 sont alors données par :

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)}(a_n \pi_n + b_n \tau_n) \quad \text{et}$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)}(a_n \tau_n + b_n \pi_n) \, .$$

Chapitre 2

Théorie du transport stationnaire incohérent

Les techniques que nous allons présenter dans ce chapitre ont pour objet d'étude la répartition spatiale de l'intensité lumineuse diffusée par un échantillon. Elles sont basées sur la théorie du transport radiatif stationnaire d'une onde électromagnétique plane dans un milieu aléatoire. Nous allons donc faire un point bibliographique sur ce sujet en rappelant les éléments principaux de la théorie puis les différents modèles d'analyse de données qui en découlent.
Nous proposerons également un nouveau modèle nommé *modèle à double source* qui permet d'extraire de nouvelles informations sur l'échantillon étudié.

2.1 Equation du transfert radiatif

La grandeur fondamentale en jeu est la densité de flux moyenne émise au travers d'un angle solide unitaire. Nous l'appelons *intensité spécifique* ou *radiance* et la notons $L(\mathbf{r},\mathbf{s})$. Elle se mesure en $Wm^{-2}sr^{-1}$.

Cette radiance émise au point $\mathbf{r}$ dans la direction du vecteur unitaire $\mathbf{s}$

obéit à l'équation du transfert radiatif (ETR) ci-dessous (Ishimaru 1997).

$$\mathbf{s}\cdot\nabla L(\mathbf{r},\mathbf{s}) = -\left(\frac{1}{l_s}+\frac{1}{l_a}\right)L(\mathbf{r},\mathbf{s}) + \frac{1}{2\pi l_s}\int_{4\pi} p(\mathbf{s},\mathbf{s}')L(\mathbf{r},\mathbf{s}')\,d\Omega' + Q(\mathbf{r},\mathbf{s})\,, \tag{2.1}$$

où $Q(\mathbf{r},\mathbf{s})$ est un terme source et $p(\mathbf{s},\mathbf{s}')$ est la fonction de phase associée à un évènement de dispersion (cf. chapitre 1).

Considérons un élément de volume cylindrique dans la suspension dont l'axe est défini par $\mathbf{s}$, direction de l'observation. Physiquement, l'équation 2.1 représente la variation de radiance entre l'entrée et la sortie du cylindre. Le premier terme du second membre de l'équation 2.1 décrit comment la radiance incidente dans la direction $\mathbf{s}$ diminue à cause de la dispersion et l'absorption par les particules (figure 2.1a). Le second traduit la contribution de la radiance arrivant dans la direction $\mathbf{s}'$ (différente de $\mathbf{s}$) et dispersée dans la direction $\mathbf{s}$ (figure 2.1b). Le terme source $Q(\mathbf{r},\mathbf{s})$ rend compte de l'éventuelle présence d'une source à l'intérieur du cylindre.

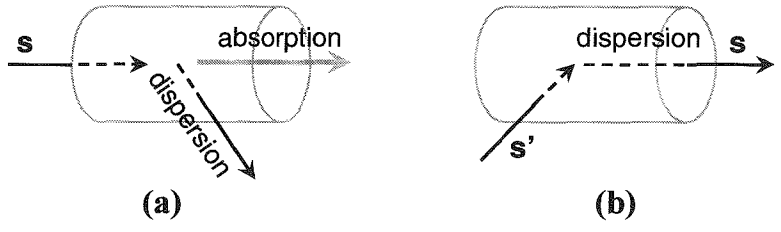


Figure 2.1 – Cylindre contenant des particules. a : atténuation de la radiance dans la direction d'observation s par dispersion et absorption. b : augmentation de radiance par dispersion depuis la direction s′ vers s.

La démarche suivie dans cette section est celle de Haskell et al. (1994). Dans la suite, nous allons réduire l'ETR à une équation de diffusion (par exemple Ishimaru 1997, Haskell et al. 1994) afin de simplifier le problème et de la résoudre analytiquement.

N.B. : L'équation du transfert radiatif (2.1) peut être résolue par des simulations numériques de type Monte-Carlo. Nous utiliserons ces simulations dans la suite (section 2.4.2), afin de valider les modèles simplifiés.

2.2 Approximation de diffusion

Lorsque le nombre de particules rencontrées par un photon est suffisant (le changement de direction des photons est uniforme dans tout l'espace) et que le phénomène de *diffusion* caractérisé par l_{dec} est plus important que l'absorption, c'est-à-dire $l_{dec} < l_a$, la radiance L est alors habituellement approchée par un développement limité au premier ordre en fonction de $\mathbf{s}$. Cela correspond à la somme d'un terme isotrope et d'un terme anisotrope d'amplitude plus faible (voir par exemple Ishimaru 1997, Prahl 1988, Haskell et al. 1994, Paasschens 1997, Lorenzo 2000). Cette expression de la radiance est nommée approximation de diffusion

$$L(\mathbf{r},\mathbf{s}) \approx \frac{1}{4\pi}\Phi(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi}\mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s} + \text{t.o.s.} , \tag{2.2}$$

t.o.s. signifie termes d'ordre supérieur. Les grandeurs $\Phi(\mathbf{r})$ et $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ sont respectivement nommées *fluence* (partie isotrope de la radiance) et *flux* de radiance au point $\mathbf{r}$ (partie anisotrope de la radiance) et sont définies par les équations (2.3) et (2.4) ci-dessous.

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\mathbf{s})\, d\Omega , \tag{2.3}$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\mathbf{s})\mathbf{s}\, d\Omega . \tag{2.4}$$

Dans un premier temps, nous intégrons l'équation 2.1 sur tous les angles solides pour obtenir une expression de la divergence du flux :

$$\nabla \,.\, \mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{l_a}\Phi(\mathbf{r}) + S(\mathbf{r}) , \tag{2.5}$$

où $S(\mathbf{r})$ est la source de lumière émettant des photons diffusifs dans le milieu. Elle est différente de la source ($\int_{4\pi} Q(\mathbf{r},\mathbf{s})\, d\Omega$) présentes dans l'ETR (2.1) qui prend en compte tous les photons. $S(\mathbf{r})$ est appelée source diffusive.

Remplaçons L par son expression (équation 2.2) dans 2.1 :

$$\mathbf{s} \,.\, \nabla\Phi + 3\mathbf{s} \,.\, \nabla[\mathbf{F} \,.\, \mathbf{s}] + \frac{\Phi}{l_a} + 3\frac{\mathbf{F} \,.\, \mathbf{s}}{l_a} + 3(1-g)\frac{\mathbf{F} \,.\, \mathbf{s}}{l_s} = 4\pi Q . \tag{2.6}$$

Notons la présence du facteur d'anisotropie, provenant naturellement de

l'intégration du flux de radiance. Ensuite, nous multiplions cette équation par $\mathbf{s}$ et nous l'intégrons sur tout l'espace pour trouver une autre expression du flux $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\frac{l_{tr}}{3}\nabla\Phi(\mathbf{r}) \; . \tag{2.7}$$

N.B. : Nous rappelons que pour tout vecteur $\mathbf{A}$, l'intégrale sur tout l'espace $\int_{4\pi} \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{A})d\Omega$ vaut $\frac{4\pi}{3}\mathbf{A}$.

Nous prenons alors la divergence de l'équation (2.7) que nous substituons dans (2.5) et déduisons une équation de diffusion pour la fluence Φ :

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) - \frac{3}{l_a l_{tr}}\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{3}{l_{tr}}S(\mathbf{r}) \; , \tag{2.8}$$

Cette équation met en évidence que le problème du transport de la lumière possède deux grandeurs caractéristiques : les longueurs de transport l_{tr} et d'absorption l_a. Dans la section suivante, afin de comparer les différentes conditions à la frontière habituellement utilisées, la position z_0 de la source diffusive $S(\mathbf{r})$ est choisie telle que $z_0 = l_{tr}$. Nous précisons que le choix de la source $S(\mathbf{r})$ est indépendant des conditions à la frontière et que la nature de cette source diffusive sera discutée à la section 2.4.

2.3 Condition à la frontière

En cohérence avec notre dispositif expérimental (chapitre 3), nous cherchons à résoudre l'équation 2.8 dans le cas d'un milieu semi infini illuminé à incidence normale par une source collimatée à la surface de l'échantillon. Nous définissons deux milieux : le milieu intérieur (le milieu aléatoire étudïé) et le milieu extérieur (typiquement de l'air) d'indices de réfraction n_{int} et n_{ext}, respectivement. L'interface entre ces milieux est le plan $z = 0$ tel que le milieu intérieur soit situé du coté $z > 0$. La direction verticale $\mathbf{z}$ est dirigée vers le haut comme il est représenté sur la figure 2.2 et $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ définit le rayon polaire dans le plan $z = 0$.

L'influence des conditions à la frontière sur la diffusion de la lumière en milieu aléatoire a été l'objet d'un grand nombre d'études (Prahl 1988, Haskell et al. 1994, Kienle and Patterson 1997, Durian and Rudnick 1999). Trois types de conditions sont généralement utilisés : "zero-", "extrapolated-" et

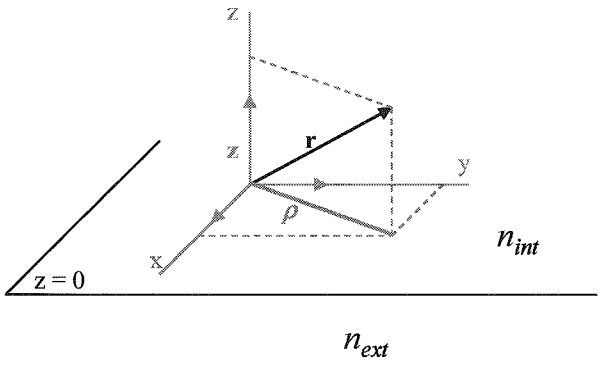


Figure 2.2 – Frontière entre deux milieux d'indices de réfraction n_{int} et n_{ext}.

"partial current-boundary condition". Nous donnons dans cette section, les expressions de la fluence $\Phi(\rho,z)$ correspondant à ces conditions. Nous donnons également l'*intensité retrodiffusée* ou *réflectance* $I_R(\rho)$ car c'est cette grandeur qui sera mesurée par la suite et que nous cherchons à modéliser. La relation générale qui permet son calcul à partir de $\Phi(\rho,z)$ est

$$I_R(\rho) = \int_{\Omega_D} \frac{1 - R_{Fresnel}}{4\pi} \left[\Phi(\rho,z=0) + 3D \left. \frac{\partial \Phi(\rho,z)}{\partial z} \right|_{z=0} \cos\theta \right] \cos\theta \, d\Omega \,, \tag{2.9}$$

où $R_{Fresnel}$ est le coefficient de réflexion de Fresnel et Ω_D représente l'angle solide de détection. Nous choisissons $\Omega_D = 2\pi$, ce qui signifie que nous collectons tous les photons, quelle que soit leur direction de sortie.

2.3.1 Partial Current Boundary Condition (PCBC)

Les indices n_{int} et n_{ext} étant différents, la partie du flux de radiance réfléchie par l'interface doit égaler le flux total provenant du milieu intérieur vers la frontière pondéré par le coefficient de réflexion de Fresnel $R_{Fresnel}$ (voir figure 2.3a). La formulation correspondante est

$$\int_{2\pi^+} L_d(\mathbf{r},\mathbf{s})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{z})\, d\Omega = \int_{2\pi^-} R_{Fresnel}(\cos\theta) L_d(\mathbf{r},\mathbf{s})(-\mathbf{s}\cdot\mathbf{z})\, d\Omega \quad \text{en} \quad z = 0 \,. \tag{2.10}$$

La notation $2\pi^+$ indique que l'intégration se fait dans le demi-espace définit par tous les vecteurs $\mathbf{s}$ tels que $\mathbf{s}\cdot\mathbf{z} \geq 0$ (voir figure 2.3b). Le coefficient de

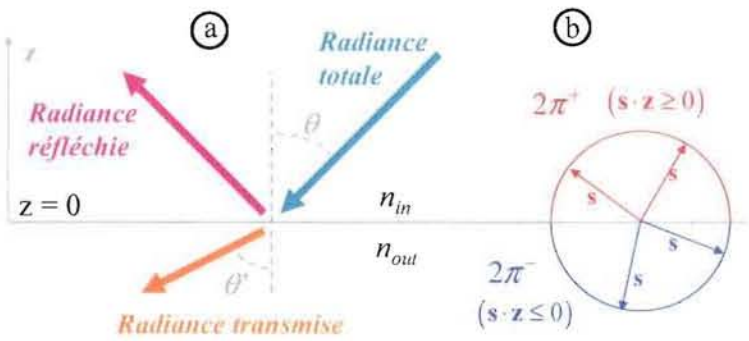


Figure 2.3 – (a) **Vue schématique de la condition à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents.** (b) **Définition des deux demi-espaces** $2\pi^+$ **et** $2\pi^-$**.**

réflexion de Fresnel $R_{Fresnel}(\theta)$ est définit de la manière suivante pour une lumière non polarisée :

$$\begin{aligned} R_{Fresnel}(\theta) &= \frac{1}{2}\left(\frac{n_{int}\cos\theta' - n_{ext}\cos\theta}{n_{int}\cos\theta' + n_{ext}\cos\theta}\right)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{n_{int}\cos\theta - n_{ext}\cos\theta'}{n_{int}\cos\theta + n_{ext}\cos\theta'}\right)^2 \\ &\qquad\qquad \text{pour} \quad 0 \leq \theta \leq \theta_c\,, \\ &= 1 \qquad \text{pour} \quad \theta_c \leq \theta \leq \pi/2\,, \end{aligned} \tag{2.11}$$

θ est l'angle d'incidence, θ' est l'angle de réfraction ($n_{int}\sin\theta = n_{ext}\sin\theta'$) et θ_c l'angle critique au delà duquel la réflexion est totale ($n_{int}\sin\theta_c = n_{ext}$).

Le membre de gauche de l'équation (2.10) s'écrit

$$\int_{2\pi^+} L(\mathbf{r},\mathbf{s})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{z})\,d\Omega = \frac{1}{4}\Phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{z}\,, \tag{2.12}$$

quant au second membre, sachant que $d\Omega = \sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ (équation 1.1), il devient

$$\begin{aligned} &\int_{2\pi^-} R_{Fresnel}(\theta)\left[\frac{\Phi(\mathbf{r})}{4\pi} + \frac{3\,\mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{s}}{4\pi}\right](-\mathbf{s}\cdot\mathbf{z})\,d\Omega \\ &\qquad = \frac{R_1}{4}\Phi(\mathbf{r}) - \frac{R_2}{2}\mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{z}\,. \end{aligned} \tag{2.13}$$

Les coeffecients de réflexion moyennés sur les angles à la frontière, R_1 et R_2,

sont définis par les expressions suivantes

$$\begin{aligned} R_1 &= 2\int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta R_{Fresnel}(\theta)\,d\theta\ , \\ R_2 &= 3\int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos^2\theta R_{Fresnel}(\theta)\,d\theta\ . \end{aligned} \tag{2.14}$$

Les équations (2.12) et (2.13) donnent

$$\frac{1}{4}\Phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{z} = \frac{R_1}{4}\Phi(\mathbf{r}) - \frac{R_2}{2}\mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{z}\ ,$$

qui permet, grâce à l'équation (2.7), d'obtenir la condition

$$\Phi(\mathbf{r}) - \frac{1+R_2}{1-R_1}\frac{2l_{tr}}{3}\frac{\partial\Phi(\mathbf{r})}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z = 0\ , \tag{2.15}$$

de type Robin (Dirichlet-Neuman). La solution correspondant à l'équation de diffusion (2.8) avec cette condition s'écrit

$$\begin{aligned} \Phi(\rho,z) = \frac{1}{4\pi D} \Bigg(& \frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z-z_0)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z-z_0)^2+\rho^2]^{1/2}} \\ & + \frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z+z_0)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z+z_0)^2+\rho^2]^{1/2}} \\ & - \frac{2}{z_b}\int_0^{\infty} dl\,\exp(-l/z_b) \\ & \times \frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z+z_0+l)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z+z_0+l)^2+\rho^2]^{1/2}} \Bigg)\ , \end{aligned} \tag{2.16}$$

où $z_b = \frac{1+R_2}{1-R_1}\frac{2l_{tr}}{3}$ est souvent appelé longueur d'extrapolation.
Comme le montre Haskell et al. (1994), la réflectance (quantité mesurable expérimentalement) calculée par l'équation 2.9 est alors proportionnelle à $\Phi(\rho,z=0)$:

$$I_R(\rho) = \frac{1-R_1}{2(1+R_2)}\Phi(\rho,z=0)\ . \tag{2.17}$$

Les paramètres du modèle utilisant la condition PCBC sont l_a et $z_0 \equiv l_{tr}$. Nous allons maintenant présenter deux conditions qui sont des approximations de la condition PCBC mais qui sont souvent utilisées : "zero" et "extrapolated boundary condition".

2.3.2 Zero Boundary Condition (ZBC)

Par définition, $\Phi(\rho,z=0)=0$. Bien qu'elle viole l'approximation de diffusion, cette condition peut être une bonne approximation pour certain tissus biologiques (Haskell et al. 1994). La solution correspondant à l'équation 2.8 est obtenue par la méthode des images :

$$\Phi(\rho,z)=\frac{1}{4\pi D}\left(\frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z-z_0)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z-z_0)^2+\rho^2]^{1/2}} - \frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z+z_0)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z+z_0)^2+\rho^2]^{1/2}}\right), \tag{2.18}$$

où $D=l_{tr}/3$ est associé au coefficient de diffusion des photons et $1/l_d=\sqrt{3/l_a l_{tr}}$.

Comme $\Phi(\rho,z=0)=0$, l'équation 2.9 devient (Dogariu and Asakura 1994, Haskell et al. 1994, Kienle and Patterson 1997)

$$I_R(\rho)=-D\left.\frac{\partial\Phi(\rho,z)}{\partial z}\right|_{z=0}. \tag{2.19}$$

En remplaçant $\Phi(\rho,z)$ par son expression (équation 2.18), nous obtenons la réflectance

$$I_R(\rho)=\frac{z_0}{2\pi}\left(\frac{1}{l_d}+\frac{1}{r_1}\right)\frac{\exp(-r_1/l_d)}{r_1^2}, \tag{2.20}$$

avec $r_1=(z_0^2+\rho^2)^{1/2}$. Ce modèle pour $I_R(\rho)$ possède seulement deux paramètres ajustables : la longueur d'absorption l_a et z_0 qui est choisi égal à l_{tr}, comme nous l'avons précisé précédemment.

Bien que cette condition à la frontière soit la plus simple des trois présentées, nous rappelons qu'elle n'est pas correcte physiquement.

2.3.3 Extrapolated Boundary Condition (EBC)

La condition à la frontiére extrapolée est (Haskell et al. 1994, Durian and Rudnick 1999)

$$\Phi(\rho,z=-z_b)=0\,. \tag{2.21}$$

La solution de l'équation de diffusion 2.8 pour cette condition à la frontière EBC est

$$\Phi(\rho,z) = \frac{1}{4\pi D} \left(\frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z-z_0)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z-z_0)^2+\rho^2]^{1/2}} - \frac{\exp\{-l_d^{-1}[(z+z_0+2z_b)^2+\rho^2]^{1/2}\}}{[(z+z_0+2z_b)^2+\rho^2]^{1/2}} \right). \tag{2.22}$$

L'EBC implique que la fluence n'est pas nulle à l'interface $z = 0$. Le calcul de la réflectance $I_R(\rho)$ (équation 2.9) donne alors

$$I_R(\rho) = \frac{1-R_1}{4}\Phi(\rho,z=0) + \frac{1-R_2}{6} l_{tr} \left.\frac{\partial\Phi(\rho,z)}{\partial z}\right|_{z=0}. \tag{2.23}$$

De nouveau, le nombre de paramètres de ce modèle (noté EBC_2) est égal à deux : l_a et $z_0 \equiv l_{tr}$.

Dans le cas pratique où nous négligeons l' absorption ($l_a \to \infty$) et où nous nous donnons les indices de réfraction $n_{int} \equiv n_{eau}$ et $n_{ext} \equiv n_{air}$, l'équation 2.23 se réduit à (Baravian et al. 2005)

$$I_R(\rho) = \frac{1}{l_{tr}^2}\left\{ \frac{\chi_1}{[1+(\rho/l_{tr})^2]^{3/2}} + \frac{\chi_2}{[\chi_3+(\rho/l_{tr})^2]^{3/2}} + \frac{\chi_4}{[1+(\rho/l_{tr})^2]^{1/2}} - \frac{\chi_4}{[\chi_3+(\rho/l_{tr})^2]^{1/2}} \right\}, \tag{2.24}$$

où $\chi_1 = 0.0398$, $\chi_2 = 0.0928$ et $\chi_4 = 0.0597$ sont en mm^2 et $\chi_3 = 5.4444$ est sans dimension. Cette équation qui possède un unique paramètre ajustable (l_{tr}) est nommée *modèle de Haskell.*

Nous trouvons également dans la littérature (Kienle and Patterson 1997), le calcul de la réflectance utilisant l'équation 2.19 :

$$I_R(\rho) = \frac{1}{4\pi}\left[z_0\left(\frac{1}{l_d}+\frac{1}{r_1}\right)\frac{\exp(-r_1/l_d)}{r_1^2} + (z_0+2z_b)\left(\frac{1}{l_d}+\frac{1}{r_2}\right)\frac{\exp(-r_2/l_d)}{r_2^2}\right], \tag{2.25}$$

avec $r_2 = [(z_0+2z_b)^2+\rho^2]^{1/2}$. Cette équation est notée EBC_1.

2.3.4 Conclusion intermédiaire

Les différentes conditions à la frontière: ZBC (équation 2.20), EBC_1 (équation 2.25), EBC_2 (équation 2.23) et PCBC (équation 2.17) sont représentées sur la figure 2.4. Elles ont été testées par Prahl (1988), Haskell et al. (1994), Dogariu et Asakura (1994), Durian et Rudnick (1999), Kienle et Patterson (1997), entre autres. Ces derniers comparent différentes conditions à des simulations de type Monte-Carlo et établissent que les conditions à la frontière EBC_2 et PCBC décrivent correctement les simulations (graphique inséré dans la figure 2.4). En revanche, la concordance entre les simulations et les conditions ZBC et EBC_1 n'est pas bonne.

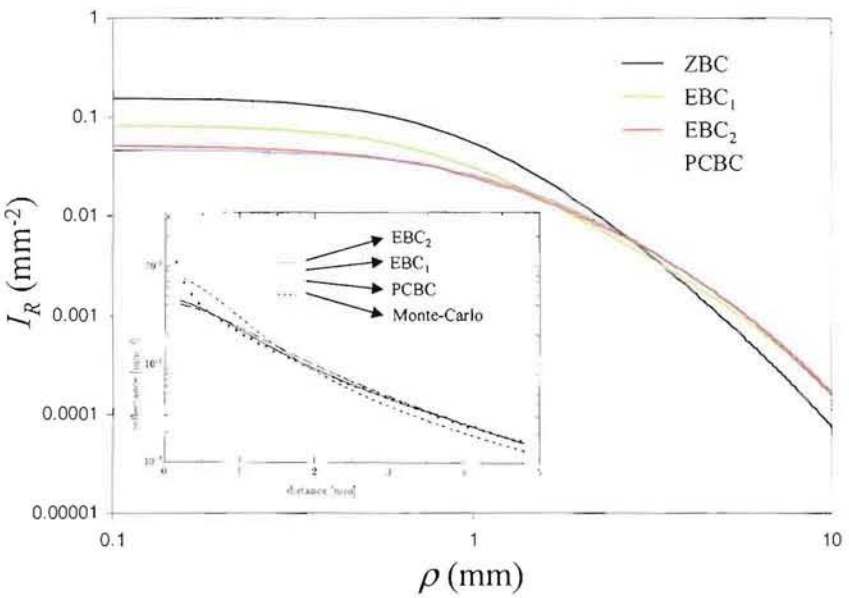


Figure 2.4 – Les différentes conditions à la frontière comparées aux entre elles avec $l_{dec} = 1$ mm, $l_a = 100$ mm, $g = 0.9$, $n_{int} = 1.40$ et $n_{ext} = 1.00$. Insertion : comparaison à une simulation de Monte-Carlo avec les mêmes paramètres (Kienle and Patterson 1997).

En conclusion, bien que la bonne condition à la frontière d'un point de vue physique soit la "partial current" (PCBC), la condition extrapolée EBC_2 en est une très bonne approximation et posséde l'avantage de fournir une solution analytique au problème posé.

Il convient également de souligner que les modèles de $I_R(\rho)$ qui découlent de chacune des conditions à la frontière présentées, possèdent seulement deux

paramètres : la longueur d'absorption l_a et la longuer de transport l_{tr}.

Comme nous l'avons vu, il existe un nombre important de publications à propos des condition à la frontière, en revanche, peu d'auteurs s'intéressent à la forme de la source elle-même (Ishimaru 1997). Dans la section suivante, nous allons étudier l'infuence de cette source $S(\mathbf{r})$ (voir équation 2.8).

2.4 Source diffusive

Dans la section 2.3, nous avons utilisé une source ponctuelle (Dirac en $\rho = 0$, $z = l_{tr}$) pour comparer les différentes conditions à la frontières. Nous trouvons, dans la littérature, une autre forme pour la source diffusive $S(\mathbf{r})$: exponentielle (Durian and Rudnick 1999). Nous proposons ici une troisième possibilité : le *modèle à double-source.*

2.4.1 Les différents modèles

Modèle de Haskell

Le modèle de Haskell (équation 2.23 ou équation 2.24, sans absorption) utilise la condition à la frontière extrapolée (EBC) et une source $S_{Haskell}$ approximée par une distribution de Dirac qui est localisée en $\rho = 0$, $z = z_0 \equiv l_{tr}$, distance à laquelle le photon subit son premier évènement de diffusion.

Modèle exponentiel

Cette approche (Ishimaru 1997, Prahl 1988, Durian and Rudnick 1999) repose sur l'hypothèse de décomposition de la radiance L en une partie ballistique L_b plus une partie diffuse L_d : $L(\mathbf{r},\mathbf{s}) = L_b(\mathbf{r},\mathbf{s}) + L_d(\mathbf{r},\mathbf{s})$. Pour un faisceau collimaté incident perpendiculairement à l'échantillon en $\rho = 0$, la source qui en découle s'écrit

$$S_{Exponentiel}(\rho,z) = S_0(\rho = 0)\exp(-z/l_{tr})\delta(\rho = 0)\ . \tag{2.26}$$

Il convient de préciser que S_0 est proportionnel à l_{tr}. L'intensité qui découle de ce modèle dépend donc de g.

Modèle à double-source

La conversion des photons ballistiques en photons diffusifs requiert qu'un certain nombre $n_e = 1/(1-g)$ d'évènements de dispersion soit atteint, c'est pourquoi la source diffusive doit se trouver près de $z = l_{tr}$. Cependant, certains photons (appelés "photons courts" ou "snake photons") reviennent dans la direction arrière avant d'avoir atteint $z = l_{tr}$. Ces deux phénomènes forment une source possèdant une certaine étendue spatiale. Nous approximons cette source volumique par deux sources ponctuelles : une en $z = 0$ et l'autre en $z = l_{tr}$. Un paramètre $\alpha_{ds} \in [0,1]$ représentant l'amplitude relative des deux sources est introduit.

$$S(\rho,z) = [\alpha_{ds}\delta(z=0) + (1-\alpha_{ds})\delta(z=l_{tr})]\delta(\rho=0)\,. \tag{2.27}$$

Quand $\alpha_{ds} = 0$, il n'y a qu'une seule source en $z = l_{tr}$ (modèle de Haskell) et quand $\alpha_{ds} = 1$, il n'y a qu'une seule source en $z = 0$.

Nous choisissons de plus de résoudre l'équation de diffusion 2.8 dans le cas d'un milieu d'épaisseur finie e. Nous utilisons alors des conditions aux frontières PCBC (voir § 2.3.1, Ishimaru 1997, Durian and Rudnick 1999, Prahl 1988) :

$$\begin{cases} \Phi(\rho,z) - \dfrac{2l_{tr}}{3}\dfrac{1+R_2}{1-R_1}\dfrac{\partial\Phi(\rho,z)}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z=0\,, \\ \\ \Phi(\rho,z) + \dfrac{2l_{tr}}{3}\dfrac{1+R_1}{1-R_2}\dfrac{\partial\Phi(\rho,z)}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z=e\,. \end{cases} \tag{2.28}$$

L'utilisation de la fonction de Green donnée par Ishimaru (1997, pages 184-185) et la méthode numérique de Prahl (1988) permettent de trouver la solution à l'équation de diffusion 2.8 en géométrie de rétrodiffusion comme en transmission.

N.B. : Le paramètre α_{ds} doit être relié à la capacité qu'ont les photons courts d'aller dans la direction arrière. α_{ds} doit donc a priori être corrélé à la fonction de phase.

Conclusion partielle

Nous traçons (figure 2.5) les différents modèles ci-dessus dans une représentation adimensionnée suggérée par le modèle de Haskell : $I \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr} (voir également Baravian et al. 2005). Les modèles exponentiel

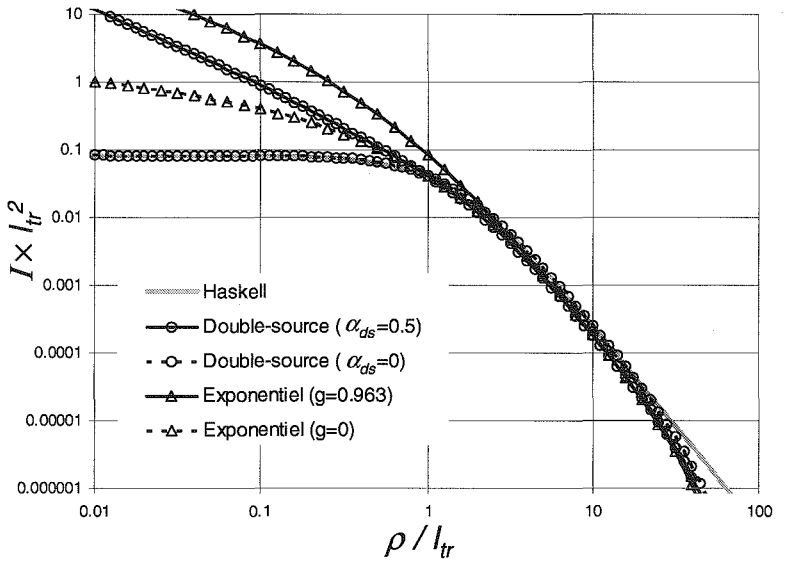


Figure 2.5 – $I \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr} pour les modèles présentés plus haut.

et double-source ont été calculés pour un milieu d'épaisseur $e = 20 \times l_{tr}$ (le milieu peut alors être considéré comme semi infini et les modèles comparés à celui de Haskell). Ayant mesuré expérimentalement α_{ds} entre 0 et 0.5, nous traçons sur la figure 2.5 le modèle à double-source pour $\alpha_{ds} = 0.5$ et pour $\alpha_{ds} = 0$. Ce dernier cas (correspondant à une seule source en $z = l_{tr}$) se superpose d'ailleurs au modèle de Haskell (équation 2.24) jusqu'à $\rho = 20 l_{tr}$. Au-delà, les effets de milieu fini interviennent naturellement.

Nous constatons que tous les modèles se superposent depuis $\rho/l_{tr} = 1$ jusqu'à l'infini. En revanche, pour $\rho < l_{tr}$, de grandes différences apparaissent entre les modèles. Dans le paragraphe suivant, nous confrontons les modèles (Haskell, exponentiel et double-source) à des simulations de Monte-Carlo afin de déterminer quel modèle décrit au mieux le transport de la lumière dans un milieu aléatoire.

2.4.2 Confrontation à des simulations de Monte-Carlo

Simulation de Monte-Carlo

L'utilisation des simulations de Monte-Carlo s'est beaucoup dévéloppée durant ces dernières années dans le domaines du transport de la lumière dans les milieux aléatoires (Prahl 1988, Kienle and Patterson 1997, Durian and Rudnick 1999, Yamada 2000). Ces simulations permettent de résoudre l'équation du transfert radiatif (2.1). Dans notre cas, les simulations sont effectuées pour des milieux non absorbants.
L'onde éléctromagnétique est représentée par des photons qui se propagent ballistiquement dans un milieu effectif possèdant les propriétés de dispersion moyennes du milieu réel. L'extinction d'intensité dans le milieu étant exponentielle ($\propto \exp(-z/l_s)$), ces photons subissent des évènements de dispersion séparés par une distance d_{ed} qui est échantillonnée par $d_{ed} = -l_s \log(random)$, où *random* est un nombre aléatoire distribué uniformément sur l'intervalle]0,1] (Wang and Wang 2002).

Pour chaque évènement de dispersion, nous devons tirer aléatoirement les deux angles θ_i et φ_i qui définissent la direction du photon dans l'espace. Dans le cas de lumière non polarisée, la probabilité de sortie est uniforme par rapport à l'angle azimutal φ, c'est-à-dire que φ_i est uniformément distribué dans l'intervalle]0,2π]. La détermination de l'angle polaire θ_i est différente car elle dépend de la fonction de phase $p(\theta)$. En général, l'utilisation de la fonction de phase de Henyey-Greenstein est préférée à celle de Mie car elle est monotone et beaucoup moins couteuse en temps de calcul. Néanmoins, nous choisissons d'utiliser la véritable fonction de phase de Mie pour nos simulations. L'échantillonage de θ_i est alors réalisé sur la fonction de distribution cumulée suivante (Wang and Wang 2002)

$$CDF(\theta) = \int_0^{\theta} p(\theta) \sin(\theta)\, d\theta \,. \tag{2.29}$$

Dans notre cas, la valeur élevée des facteurs d'anisotropie g rencontrés (typiquement 0.9) font que la $CDF(\theta)$ tend vers 1 rapidement. Une fois qu'un nombre aléatoire est choisi uniformément dans [0,1], il est très rapide de parcourir la CDF depuis $\theta = 0$ pour déterminer l'angle θ_i. Dans notre cas,

le pas de discrétisation en θ est $\pi/200$.

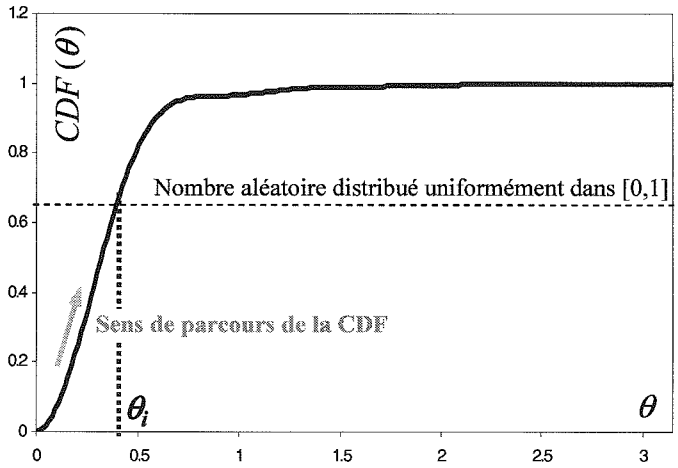


Figure 2.6 – Illustration de l'échantillonage de l'angle θ_i ($m = 1.1$ et $x = 5$).

A partir de la direction de sortie du photon (θ_i,φ_i), nous calculons sa nouvelle position. Si cette dernière est telle que $z \leq 0$ alors le photon est stocké dans la matrice de rétrodiffusion. Si $z \geq e$, le photon est stocké dans la matrice de transmission. Sinon, le photon subit un autre évènement de dispersion. Le nombre total de photons envoyés est de 10 millions et l'intensité lumineuse $I(\rho)$ est normalisée par le nombre N_{pr} de photons reçus en retrodiffusion et transmission.

Le transport de la lumière dans un milieu aléatoire non absorbant est déterminé par la connaissance de trois paramètres (voir chapitre 1) : l'évènement de dispersion local caractérisé par le couple (x,m) et la quantité de centres disperseurs caractérisée par la fraction volumique ϕ. Néanmoins, comme notre simulation est normalisée par la distance entre deux évènements de dispersion ($l_s = 1$), alors la longueur de transport est connue : $l_{tr} = 1/[1 - g(x,m)]$. La collecte des photons dans les matrices de retrodiffusion et transmission s'effectue sur un espace adimensionné par l_{tr} (carré de côté $20 \times l_{tr}$) avec une résolution spatiale de $l_{tr}/25$. L'intensité est donc adimensionnée, rendant la simulation indépendante de la fraction volumique. Les paramètres d'entrée de la simulation sont x, m et e/l_{tr}.

Choix du modèle le plus performant

La figure 2.7 montre, en représentation adimensionnée, la comparaison des trois modèles avec des simulations de Monte-Carlo (a : $x = 10$, $m = 1.1$, $e/l_{tr} = 10$ et b : $x = 0.01$, $m = 1.1$, $e/l_{tr} = 10$) en géométrie de retrodiffusion et sans absorption ($l_a \to \infty$). Les modèles de Haskell et exponentiel ne possédent aucun paramètre (en effet, la valeur de g est fixée par les paramètres d'entrée de la simulation) alors que le modèle à double-source en possède un (α_{ds}). Cependant, nous observons que le choix d'une source dif-

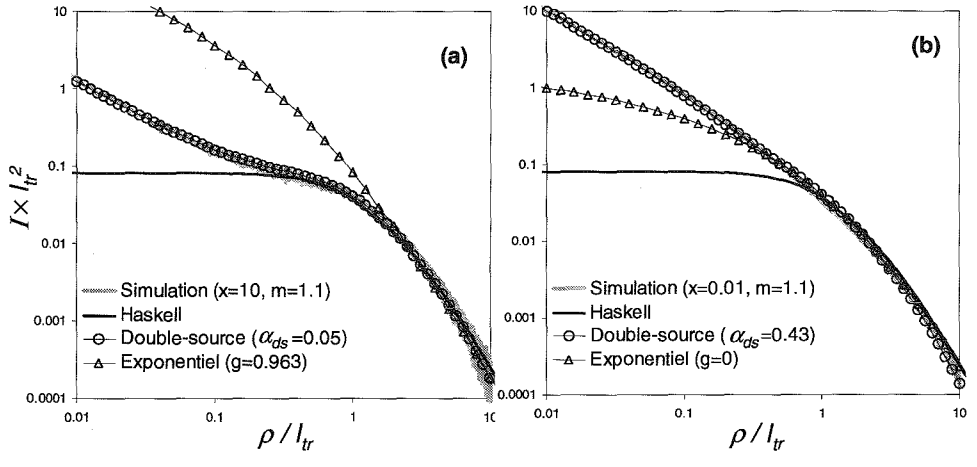


Figure 2.7 – Intensité sans dimension en fonction de ρ/l_{tr} : comparaison entre les modèles de Haskell, à double-source, exponentiel et les simulations de Monte-Carlo. (a) $x = 10$, $m = 1.1$, $\alpha_{ds} = 0.05$ **et** $g = 0.963$. **(b)** $x = 0.01$, $m = 1.1$, $\alpha_{ds} = 0.43$ **et** $g = 0$.

fusive unique en $z_0 = l_{tr}$ (modèle de Haskell) ou d'une source exponentielle (modèle exponentiel) ne permet pas de modèliser le comportement pour des $\rho < l_{tr}$. En revanche, la présence de deux sources (en $z = 0$ et $z = l_{tr}$) superpose parfaitement le modèle à double-source à la simulation sur toute la gamme de ρ/l_{tr} (figure 2.7 : le paramètre d'ajustement vaut a : $\alpha_{ds} = 0.05$ et b : $\alpha_{ds} = 0.43$). Nous constatons que le modèle à double-source est le mieux adpaté pour décrire le transport stationnaire de la lumière en milieu aléatoire.

Nous montrons également (figure 2.8) quelques ajustement du modèle à double source sur des simulations à $m = 1.1$ et $e/l_{tr} = 20$ pour différentes valeurs de x (0.01, 1, 1.5, 3, 6 et 10). Pour chaque courbe, le seul paramètre

ajustable est α_{ds}. Nous constatons que le modèle à double-source permet

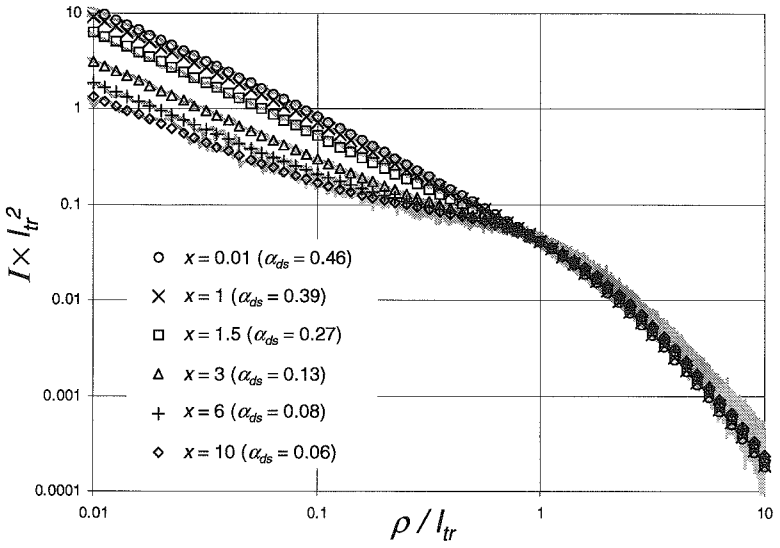


Figure 2.8 – Ajustement du modèle à double source (symboles) sur des simulations de Monte-Carlo (lignes continues) pour $m = 1.1$, $e/l_{tr} = 20$ et différentes valeurs de x. Les valeurs ajustées de α_{ds} sont dans la légende.

de décrire toute la décroissance radiale d'intensité et de rendre compte précisément des changements de forme de cette courbe quand les propriétés microscopiques (x, m) changent.

2.5 Interprétation physique et validité du modèle à double-source

2.5.1 Corrélation entre α_{ds} et $p(\pi)$

Comme nous l'avons suggéré précèdemment, le paramètre α_{ds} doit être lié à la fonction de phase. Des tests ont permis de montrer qu'il est uniquement corrélé à $p(\pi)$. Pour tester cette possibilité, un grand nombre de simulations ($e/l_{tr} = 20$ et $m = 0.8 : 0.01 \leq x \leq 15$, $m = 0.9 : 0.01 \leq x \leq 15$, $m = 1.1 : 0.01 \leq x \leq 15$, $m = 1.2 : 0.01 \leq x \leq 15$, $m = 1.3 : 0.01 \leq x \leq 15$) ont été réalisées et le modèle à double-source est ajusté sur chacune d'elles afin de déterminer α_{ds} et de le comparer à la partie arrière de la fonction de phase ($p(\pi)$ calculé par la théorie de Mie). Le résultat est présenté sur la

figure 2.9.

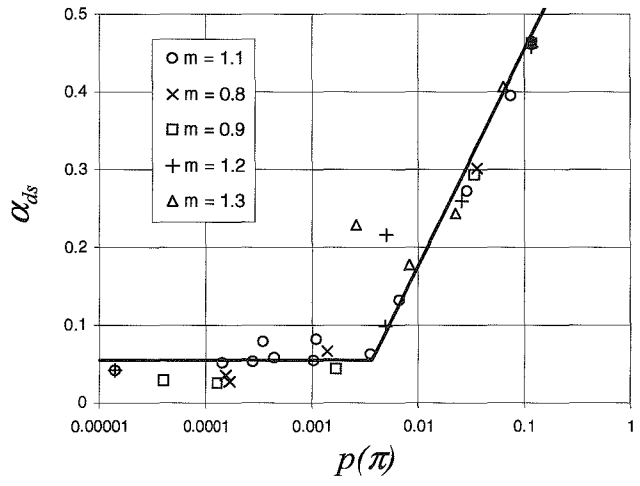


Figure 2.9 – Variation de α_{ds} (déterminé par ajustement sur des simulations de Monte-Carlo) avec $p(\pi)$ (calculé par la théorie de Mie) pour différents m et différents x.

Comme la variation de α_{ds} est monotone, nous pouvons déterminer une fonction f telle que $\alpha_{ds} = f(p(\pi))$:

$$f(p) = \begin{cases} 0.055 \quad \text{si} \quad p < 0.0036 \\ 0.73 + 0.12\ln(p) \quad \text{si} \quad p \geq 0.0036\,. \end{cases} \tag{2.30}$$

Cette fonction devrait être *a priori* la même quelque soient x, m et ϕ. Cependant, dans certaines plages de x et m, le calcul de $p(\pi)$ engendre des oscillations (figure 2.10a) et cette corrélation est alors délicate à appliquer. Nous trouvons que la corrélation est correcte sur toute la gamme de x quand $m < 1.2$ et également pour les $x \lesssim 10$ quand $m \geq 1.2$. Concernant ϕ, le calcul de la fonction de phase en $\theta = \pi$ n'engendre pas d'oscillations (figure 2.10b).

Dans les plages de x et m où la corrélation s'applique aisément, nous constatons que α_{ds} est discriminant pour les $p(\pi) > 0.0036$. De plus, α_{ds} n'est plus ajusté sur la simulation, mais est calculé à partir des paramètres d'entrée de la simulation, tout comme g. La fonction f est alors utilisée pour passer de α_{ds} à $p(\pi)$ et inversement. Un exemple d'utilisation de cette fonction, concernant la diffusion dépendante, sera donné au chapitre 4. Nous

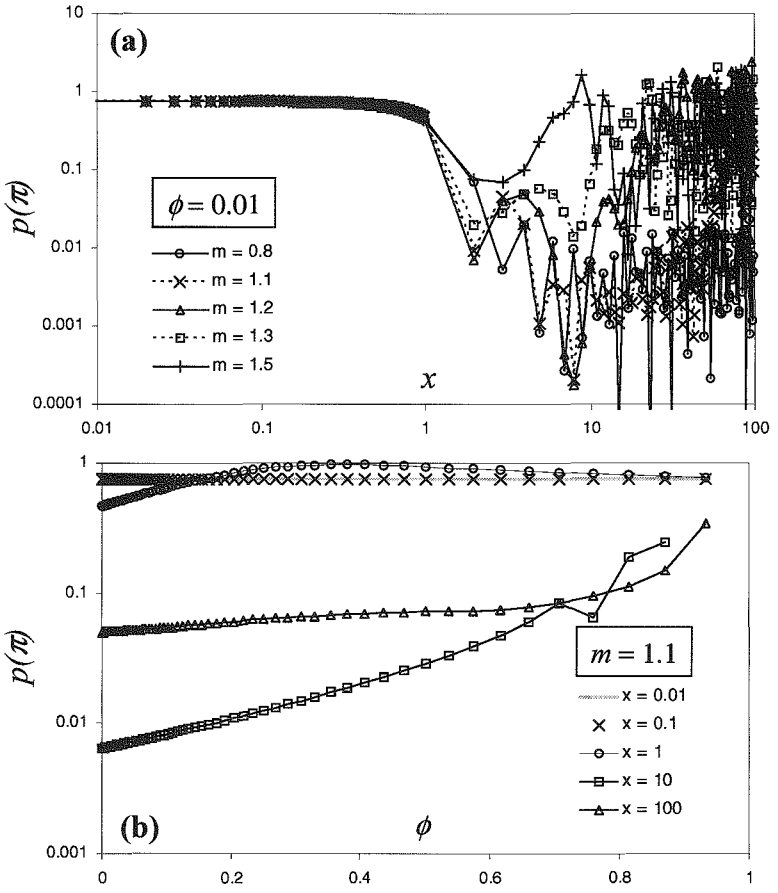


Figure 2.10 – $p(\pi)$ calculé par la théorie de Mie-Percus-Yevick. (a) : en fonction de x pour différentes valeurs de m ($\phi = 0.01$). (b) : en fonction de ϕ pour différentes valeurs de x ($m = 1.1$).

verrons, à cette occasion, comment déterminer une taille moyenne de particules à partir de la mesure expérimentale du paramètre α_{ds}.

2.5.2 Etude de milieux d'épaisseur finie

En parallèle, nous pouvons étudier comment le modèle à double source décrit les décroissances radiales d'intensité retrodifusée et transmise au travers d'un échantillon d'épaisseur finie e. Des simulations de Monte-Carlo pour $m = 1.1$, $x = 10$ et des épaisseurs allant de $e/l_{tr} = 1.2$ à $e/l_{tr} = 20$ sont réalisées. Ensuite, le modèle à double source est ajusté sur ces simulations, donnant des valeurs de α_{ds} comprises entre 0.045 et 0.056. La figure 2.11 (page 60) montre les décroissances d'intensité en retrodiffusion et la

figure 2.12 (page 61) en transmission pour tous les e.

Cette confrontation avec des simulations de Monte-Carlo pour des milieux d'épaisseur finie e permet de déterminer *a priori* les limites de validité du modèle à double source. En retrodiffusion, le modèle décrit les simulations pour des milieux dont l'épaisseur est supérieure à l_{tr}. En transmission, les courbes de décroissance radiale d'intensité sont parfaitement décrites pour des épaisseurs $e/l_{tr} \geq 1.2$. En revanche, il ne convient pas d'analyser les données correspondant à des épaisseurs e plus petites que l_{tr} avec ce modèle car la source située en $z = l_{tr}$ se trouverait alors à l'extérieur du milieu étudié.

Nous pouvons également calculer le $p(\pi)$ correspondant aux paramètres $m = 1.1$ et $x = 10$ des simulations : $p(\pi) = 0.0064$. La valeur de α_{ds} correpondante est 0.055 (déduite grâce à la fonction f, équation 2.30). Nous constatons que cette valeur est en excellent accord avec les valeurs ajustées sur les simulations ($0.045 \leq \alpha_{ds} \leq 0.056$), validant ainsi la corrélation trouvée entre α_{ds} et $p(\pi)$.

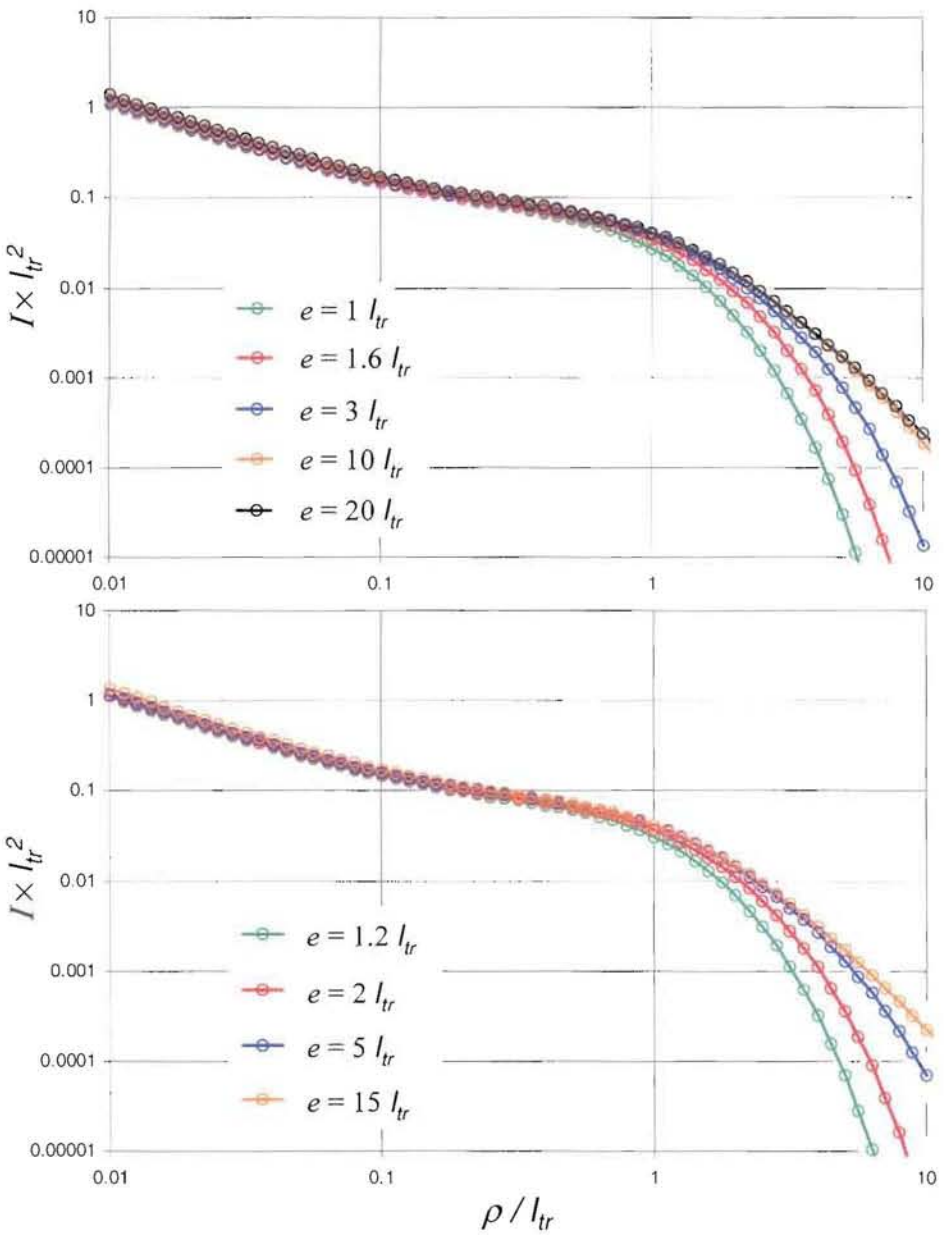


Figure 2.11 – Confrontation du modèle à double source (en couleur) avec des simulations de Monte-Carlo (en gris) pour des milieux d'épaisseurs e variées en retrodiffusion. Pour des raisons de lisibilité, les résultats sont présentés sur deux graphiques séparés.

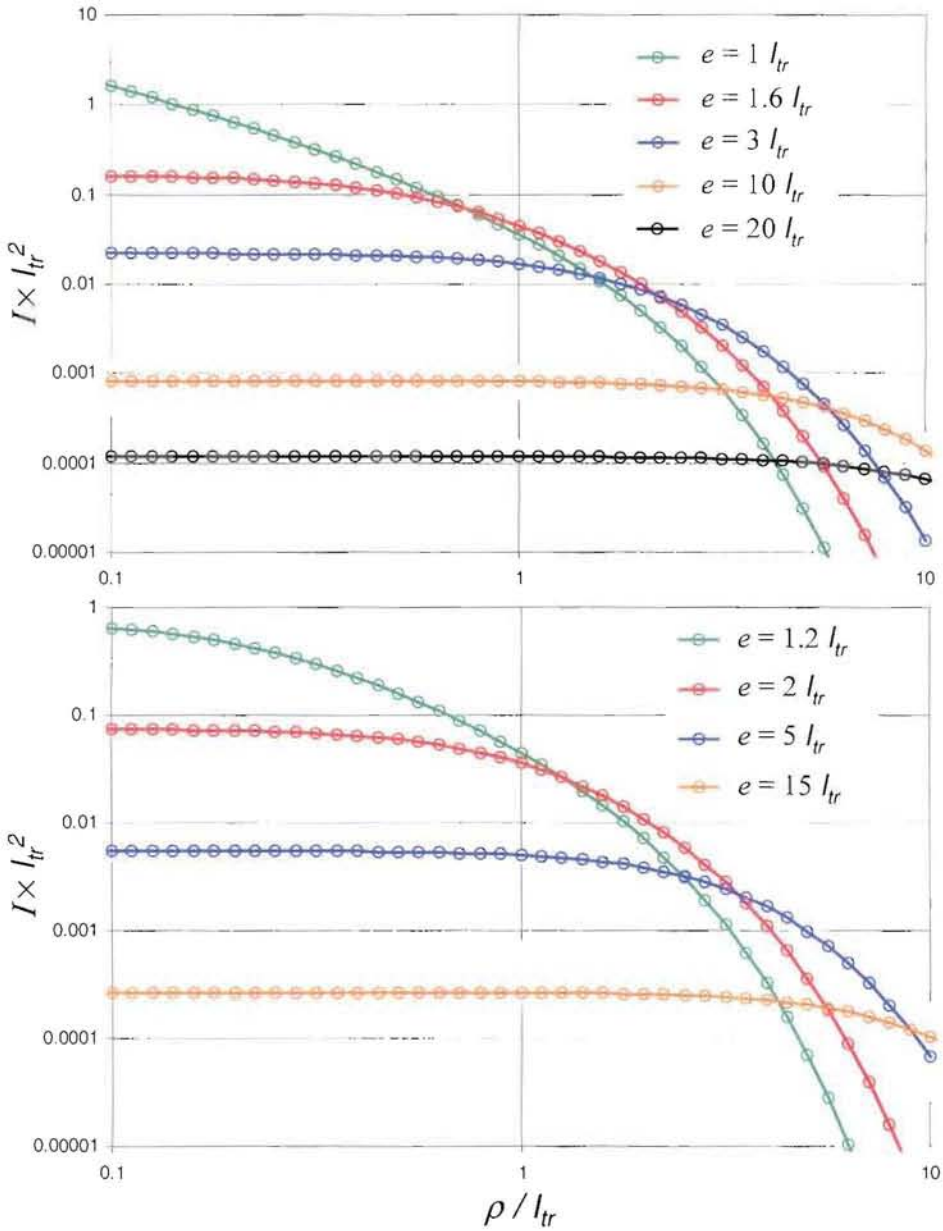


Figure 2.12 – Confrontation du modèle à double source (en couleur) avec des simulations de Monte-Carlo (en gris) pour des milieux d'épaisseurs e variées en transmission. Pour des raisons de lisibilité, les résultats sont présentés sur deux graphiques séparés.

2.6 Conclusion

Nous avons établi, dans ce chapitre, les équations qui régissent le transport stationnaire d'une onde lumineuse plane dans un milieu aléatoire.

Nous avons également rappelé quelles sont les conditions à la frontière habituellement utilisées. Parmi ces dernières, les conditions EBC_2 et PCBC sont celles qui décrivent le mieux la répartition spatiale de l'intensité lumineuse retrodiffusée par un milieu semi infini (Haskell et al. 1994, Kienle and Patterson 1997, Ishimaru 1997). La condition EBC_2 offre cependant l'avantage de donner un modèle analytique pour l'intensité retrodiffusée. Pour un milieu d'épaisseur finie, elle ne peut cependant pas s'appliquer et c'est la condition PCBC (condition de type Robin) qui est la seule adaptée (Ishimaru 1997, Durian and Rudnick 1999).

Une discussion sur la position de la source nous a conduit à constater que le modèle à double source décrit les courbes de répartition d'intensité sur toute la gamme de ρ/l_{tr}, contrairement aux modèles de Haskell et exponentiel qui décrivent correctement ces courbes pour $\rho/l_{tr} \geq 1$. Le modèle à double source est donc le plus adapté à la description de la répartition spatiale de l'intensité lumineuse retrodiffusée ou transmise en milieu d'épaisseur semi infinie ou finie. Il convient néanmoins de préciser que les trois modèles présentés permettent de déterminer la longueur de transport l_{tr} correctement. De plus, le modèle de Haskell (milieu semi infini) a l'avantage d'être analytique, et de ce fait est plus simple d'utilisation lorsque l'on souhaite déterminer uniquement l_{tr}.

La comparaison entre les différents modèles présentés a montré que l'approximation de diffusion est valable quelle que soit la nature de la source, et que la description de l'intensité retrodiffusée est correcte de $\rho/l_{tr} = 1$ jusque $\rho/l_{tr} \to \infty$. La comparaison avec des simulations de Monte-Carlo a permis de donner un sens physique au modèle à double source : α_{ds} est corrélé à la partie arrière de la fonction de phase $p(\pi)$. De plus, l'étude du milieu d'épaisseur finie (réalisée avec le modèle à double source) montre que la description du transport de la lumière est possible tant que l'épaisseur e du milieu est supérieure à l_{tr}.

Nous avons donc à notre disposition des modèles qui permettent d'ana-

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
[illegible]

lyser les mesures d'intensité diffusée par une suspension. Dans le cas d'un milieu d'épaisseur finie, seul le modèle à double source est valable et permet la détermination de la longueur de transport l_{tr} et de l'amplitude relative α_{ds} des deux sources. En milieu semi infini, les mêmes informations sont accessibles grâce au même modèle et nous avons également la possibilité de déterminer l_{tr} grâce au modèle analytique de Haskell. Nous illustrons cela dans les chapitres suivants.

Partie II

Validation expérimentale

Chapitre 3

Dispositif expérimental

Nous présentons ici la technique rhéo-optique que nous avons mise au point et utilisée pour étudier des suspensions colloïdales concentrées. Cette technique permet de réaliser simultanément la mesure d'une grandeur rhéologique macroscopique et de la longueur de transport de la suspension étudiée.

Deux parties composent le montage expérimental (voir figure 3.1) : un rhéomètre et un système de diffusion de lumière. Le rhéomètre à contrainte imposée utilisé est le modèle AR1000 de la marque TA Instrument. Il est équipé d'un palier à air pour la mesure des faibles couples dont la gamme est 0.1 à 10^5 Nm. La gamme de vitesses angulaires accessibles s'étend de 10^{-3} à 100 rad/s et la résolution angulaire du rhéomètre est de $5 \cdot 10^{-6}$ rad/s. Nous l'utiliserons, dans la suite de ce travail, pour réaliser des essais d'oscillation sur des gels, pour appliquer un cisaillement sur un matériau ou pour contrôler l'énergie mécanique fournie à un système huile-eau lors de la fabrication d'une émulsion. La diversité des géométries de mesure disponibles permet de faire des tests variés en fonction de la nature de l'échantillon.

Quant à la partie optique du montage, elle donne une mesure qui caractérise la manière dont la suspension diffuse la lumière. Les différents éléments de ce dispositif ainsi que la méthode d'analyse des données sont décrits dans les sections suivantes.

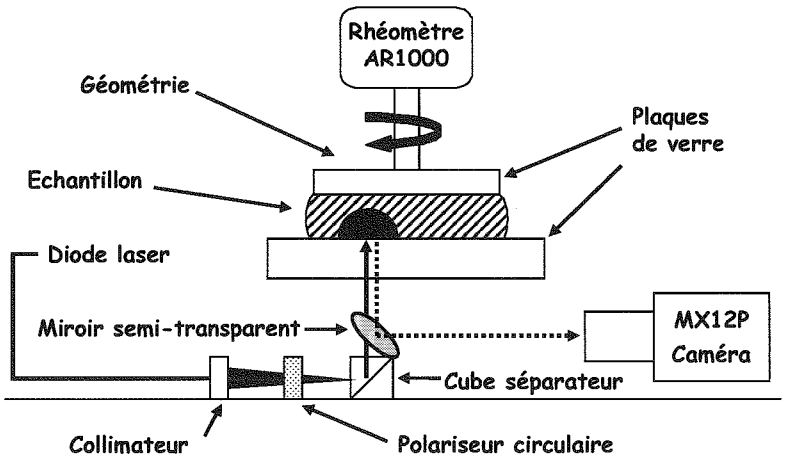


Figure 3.1 – Représentation schématique du montage expérimental de rhéo-optique.

3.1 Présentation du dispositif optique

Le plan inférieur du rhéomètre est remplacé par une plaque de verre de manière à éclairer l'échantillon par le bas. Le traitement optique de cette plaque permet de limiter les réflexions. La source de lumière utilisée est une diode laser de longueur d'onde $\lambda = 635 \pm 5$ nm et de puissance $\simeq 0.5$ mW. Cette puissance est suffisante car les suspensions étudiées diffusent efficacement la lumière. Nous focalisons le laser dans l'échantillon placé sur la face supérieure de la plaque de verre. La taille du laser à cette position a un diamètre d'environ 50 μm. Nous avons la possibilité d'observer soit la lumière retrodiffusée (montage présenté figure 3.1), soit la lumière transmise en modifiant le dispositif comme le montre la figure 3.2. La géométrie de

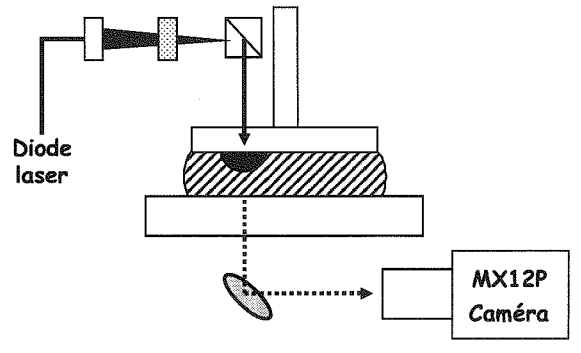


Figure 3.2 – Montage en transmission.

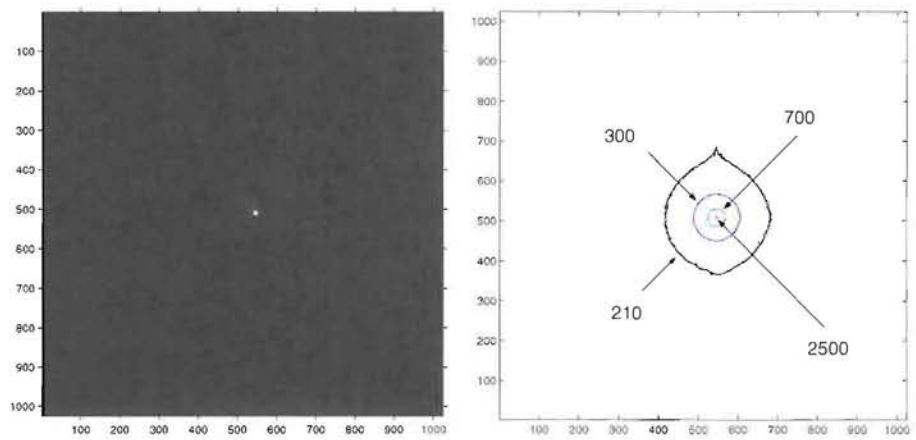
mesure est alors un plan en verre de 5 cm de diamètre et de 1 cm d'épaisseur, spécifiquement usiné.

D'un point de vue théorique, nous considèrons que la lumière est non polarisée (polarisée aléatoirement) avant d'entrer dans le matériau mais en pratique, elle possède une polarisation. Nous choisissons alors de contrôler l'état de polarisation de la lumière entrante (voir section 3.3.1) en plaçant un polariseur circulaire à la sortie du faisceau laser après le collimateur. Le cube séparateur qui dirige le faisceau vers l'échantillon et le miroir semi-transparent qui dirige la lumière retrodiffusée sur le détecteur maintiennent la polarisation à 1% près.

La donnée brute que nous obtenons est une image en niveau de gris (voir figure 3.3a) enregistrée par une camera CCD MX12P de marque Adimec qui possède une résolution de 1024×1024 pixels et une dynamique de 12 bits correspondant à 4096 niveaux de gris. Le rapport signal sur bruit est supérieur à 60 dB. Nous pouvons également contrôler le temps d'intégration de la caméra qui est compris entre 1 et 1000 ms. Nous ajoutons un zoom Navitar dont le diaphragme possède une ouverture maximale f/6, la distortion est $< 0.1\%$ et la profondeur de champ vaut ± 0.4 mm. L'image mesurée, dans ces conditions, représente un carré d'environ 5 à 10 mm de côté selon la focale choisie. L'information contenue dans cette image est la répartition spatiale d'intensité lumineuse (en bits) centrée sur l'impact du laser. La section suivante décrit comment l'image est analysée.

3.2 Traitement d'image

Pour faciliter la visualisation , nous représentons quelques lignes d'isointensité sur la figure 3.3b. Nous constatons que l'image obtenue possède une symétrie circulaire. Cela est dû au fait que nous imposons une polarisation circulaire à la source laser et que les milieux étudiés sont isotropes. Cette symétrie va nous permettre d'augmenter la précision des mesures d'intensité en réalisant une moyenne sur des couronnes circulaires, centrées sur le barycentre de l'image. La méthode de calcul de ce dernier est décrite à la section suivante.



(a) (b)

Figure 3.3 – Tache de lumière retrodiffusée par une émulsion industrielle (STT063 concentrée à 11.11% en masse). (a) : image brute en niveau de gris, (b) : représentation de quelques lignes d'isointensité en bits. L'image représente dans ce cas une surface de 7×7 mm^2.

3.2.1 Barycentre

Le barycentre (centre de symétrie de l'image) correspond à un point où l'intensité est maximale, c'est-à-dire au point d'impact du laser. A partir du tableau de la matrice CCD de l'image (matrice cartésienne, nommée $\mathbf{I^{ccd}}$), nous calculons les coordonnées (x_B, y_B) du barycentre. Nous choisissons de prendre en compte tous les points pour lesquels l'intensité est supérieure à la moitié de l'intensité maximale (I_{max}) pour diminuer les perturbations engendrées par les niveaux de gris proches du bruit, les éventuelles réflexions parasites et les tavelures (*speckles* en anglais : variation temporelle d'intensité en un point précis). Les éléments $I_{ij}^{ccd} < I_{max}/2$ sont rendus nuls. $i \in [1, 1024]$ et $j \in [1, 1024]$ sont les indices désignant les lignes et les colonnes de $\mathbf{I^{ccd}}$, respectivement. Les coordonnées (en pixel) du barycentre sont alors définies par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} x_B &= \sum_j \left(j \sum_i I_{ij}^{ccd} \right) / \sum_{i,j} I_{ij}^{ccd} , \\ y_B &= \sum_i \left(i \sum_j I_{ij}^{ccd} \right) / \sum_{i,j} I_{ij}^{ccd} . \end{aligned} \tag{3.1}$$

3.2.2 Représentation polaire

L'image est ensuite discrétisée en éléments de surface polaires avec ρ, la distance au barycentre et θ, l'angle par rapport à l'axe horizontal, dirigé vers la gauche (voir figure 3.4). L'élément de surface est alors définit par $\Delta S = \rho \Delta\rho \Delta\theta$, où $\Delta\rho = 1$ pixel et $\Delta\theta = 10°$. Les intensités de chaque pixel

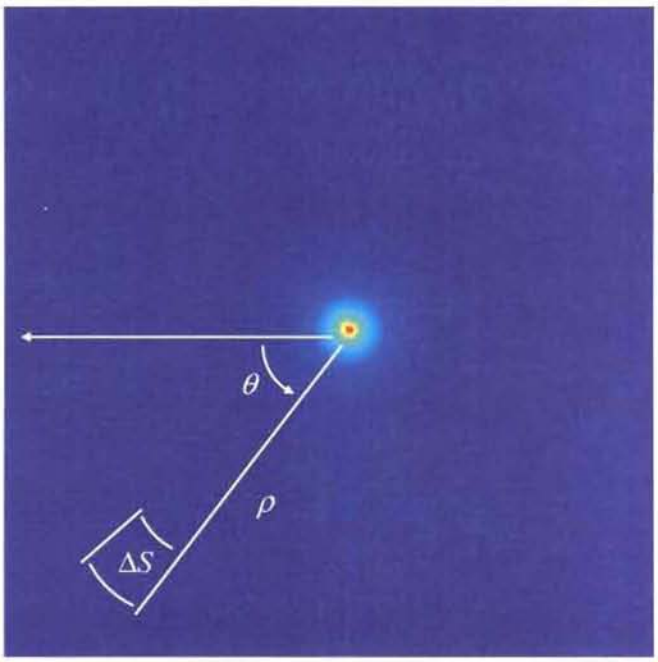


Figure 3.4 – Discrétisation d'une image en coordonnées polaires.

appartenant à ΔS sont alors moyennées et stockées dans un tableau (la matrice d'intensité $\mathbf{I}$). Les éléments I_{ij} de $\mathbf{I}$ donnent l'intensité lumineuse en bit pour chaque ρ en pixel et chaque θ en degré. Cette discrétisation de l'image nous donne la possibilité d'analyser des images possédant une symétrie circulaire, mais aussi des images qui ne possédent pas cette symétrie (cf. section 3.3.1 où nous étudions sommairement l'influence de la polarisation de la source laser).

Il convient de remarquer que plus ρ est grand, plus le nombre de pixels dans ΔS est grand, valant 1 au centre de l'image jusqu'environ 90 quand $\rho = 512$ pixels. Lorsque l'on s'éloigne du centre de l'image, la dynamique est améliorée alors que la valeur de l'intensité s'approche du bruit de fond.

3.2.3 Intégration angulaire

Nous réalisons la moyenne des intensités sur tous les angles θ pour chaque ρ afin d'obtenir la répartition spatiale d'intensité $I_m(\rho)$. Par exemple, pour l'émulsion STT063 (voir figure 3.3), le résultat de cette analyse est tracé sur la figure 3.5 où ρ, initialement en pixels, est converti en millimètres grâce à une mire qui permet de mesurer la taille précise de l'image.

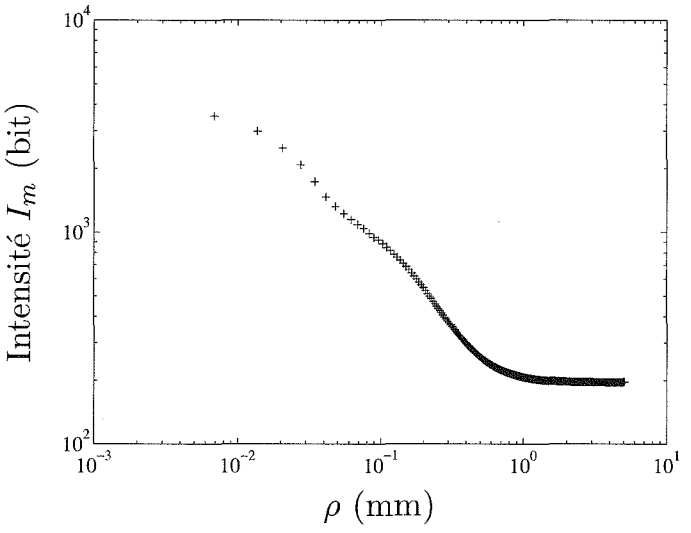


Figure 3.5 – Répartition spatiale d'intensité calculée à partir de l'image de la figure 3.3 pour l'émulsion STT063 concentrée à 11.11% en masse.

N.B. : Même si le demi côté de l'image mesure 3.5 mm, la donnée d'intensité I_m est mesurée jusqu'à $\rho \simeq 5$ mm, qui correspond à la moitié de la diagonale de l'image.

3.2.4 Bruit et flux total

Pour modéliser la variation d'intensité réelle, nous devons tenir compte du bruit de la caméra. Ce paramètre, mesuré en bit, est dû à l'incidence de l'agitation thermique sur les capteurs et bien qu'il ne soit, en réalité, pas tout à fait le même sur l'ensemble du détecteur, une approximation suffisante consiste à retirer une valeur fixe Br à toute la répartition d'intensité. Nous avons pu constater expérimentalement que Br varie entre 190 et 196 bits. La plage d'intensité en bits que la caméra est capable de mesurer s'étend

donc sur une décade et demi (de 190 à 4096 bits). Il convient cependant de préciser que la réponse de la caméra n'est pas linéaire sur toute cette plage d'intensité mais jusque 3500 bits environ, valeur que nous ne dépasserons pas.

Afin d'obtenir l'intensité en mm^{-2}, nous devons normaliser la mesure en bit par le flux total F_{total} (en bits.mm^2) purement diffusif capté par la caméra. Nous ne connaissons pas a priori la valeur de cette grandeur, cependant, nous pouvons l'approcher par le flux total d'intensité reçu par la caméra lorsque le milieu est non absorbant :

$$F_{total} \simeq \sum_i 2\pi\rho_i[I_m(\rho_i) - Br]\Delta\rho \,. \tag{3.2}$$

Le fait de ne pas dépasser l'intensité 3500 bits permet de ne pas saturer la caméra et de déterminer correctement F_{total}.

L'intensité lumineuse expérimentale I en mm^{-2} est alors déterminée par la relation

$$I(\rho) = \frac{I_m(\rho) - Br}{F_{total}} \,. \tag{3.3}$$

Les valeurs précises du bruit et du flux total sont déterminées par l'ajustement soit du modèle analytique de Haskell (en retrodiffusion, cf. chapitre 2) pour des milieux considérés comme semi-infinis (épaisseur $e \geq 10 \times l_{tr}$), soit du modèle à double source (voir chapitre 2) qui est valable pour tous les $e \geq l_{tr}$. L'optimisation des paramètres est réalisée par une méthode standard des moindres carrés. Pour l'échantillon STT063 à 11.11% en masse, nous utilisons le modèle de Haskell (voir figure 3.6) qui donne les valeurs suivantes : $Br = 195.4$ bit, $F_{total} = 305.7$ bit.mm^2 et $l_{tr} = 0.155$ mm.

Nous remarquons que malgré les tavelures et la non linéarité de la caméra, la qualité de cette dernière (rapport signal / bruit > 60 dB), le fait d'oter un bruit de fond constant et la moyenne réalisée sur tous les angles θ permettent d'augmenter sa dynamique jusqu'à mesurer des intensités lumineuses sur environ trois décade et demi (figure 3.6).

Nous précisons également que l'ajustement n'est pas effectué sur la totalité de la répartition d'intensité mais entre ρ_{min} et ρ_{max} (lignes en pointillés de la figure 3.6), de telle sorte que la contribution du laser au centre de

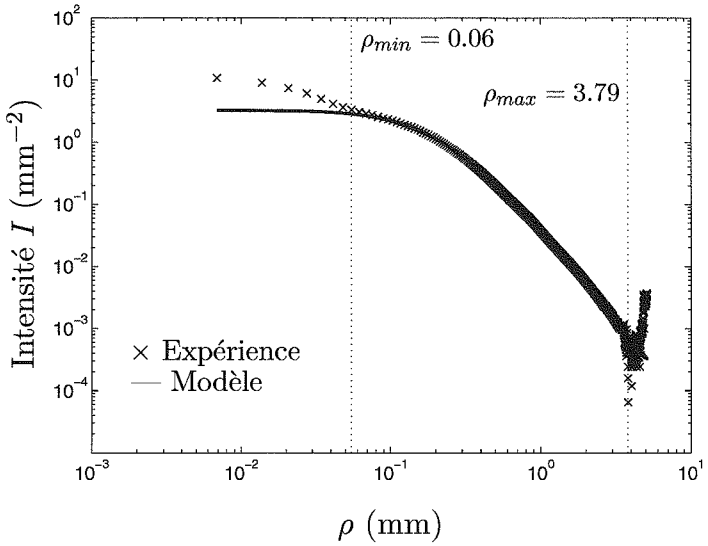


Figure 3.6 – Ajustement du modèle de Haskell (—) sur la mesure de lumière retrodiffusée (×) par l'émulsion STT063 concentrée à 11.11%. Les paramètres ajustés sont la longueur de transport $l_{tr} = 0.155$ mm, le bruit $Br = 195.4$ bit et le flux total reçu $F_{total} = 305.7$ bit.mm^2. Les lignes en pointillés sont les bornes de l'ajustement.

l'image (voir section 3.3) et les points correspondant au bruit de fond ne soient pas pris en compte.

Des tests effectués sur des échantillons possédant des longueurs de transport très variées ont permis de déterminer les limites du dispositif: nous sommes capables de mesurer des longueurs de transport allant de la dizaine de micromètres à environ 2 mm. En effet, pour $l_{tr} \gtrsim 2$ mm, l'ajustement ne peut plus être réalisé sur une décade complète, augmentant alors l'erreur commise sur la détermination des paramètres. Nous constatons que, dans la gamme de validité de notre dispositif expérimental, l'erreur sur l_{tr} est d'environ $\pm$ 10%. Il y a deux origines possibles à cette erreur: la mesure expérimentale et l'ajustement du modèle de diffusion de lumière. En effet, le choix des bornes de l'ajustement peut influer légèrement sur la détermination des paramètres.

3.3 Source laser

Dans cette section, nous cherchons à estimer l'influence du faisceau laser sur la répartition spatiale d'intensité. Premièrement, nous réalisons une étude qualitative de l'effet de la polarisation incidente du laser. Ensuite, nous expliquons comment mesurer et modéliser la tache de retrodiffusion formée par le faisceau laser (sur la plaque de verre), dans le but de déterminer le rôle joué par sa taille sur la mesure de la longueur de transport.

3.3.1 Polarisation incidente

Afin d'observer l'effet de l'état de polarisation de la lumière incidente, nous ajoutons un polariseur en sortie d'échantillon (entre le miroir semi transparent et la caméra). En modifiant la configuration des polariseurs placés en entrée (voir figure 3.1) et en sortie, nous obtenons les états de polarisation suivants : parallèle (entrée linéaire, sortie linéaire parallèle), perpendiculaire (entrée linéaire, sortie linéaire perpendiculaire) et circulaire (créée par un polariseur linéaire suivi d'une lame quart d'onde inclinée à 45° en entrée).
Pour un milieu isotrope, une lumière incidente possédant l'état de polarisation circulaire est équivalente à une lumière non polarisée (cf. annexe 3.4, Bartel and Hielscher 2000, Dillet et al. 2005). Cet état de polarisation circulaire permet donc de réaliser des mesures en cohérence avec la théorie présentée aux chapitres 1 et 2. En effet, nous rappelons qu'une hypothèse théorique fondamentale impose à l'onde électromagnétique incidente d'être non polarisée.

La figure 3.7 montre les taches de retrodiffusion pour ces différents états de polarisation. L'échantillon utilisé est une émulsion d'huile dans l'eau (STT063) de concentration massique 2.34%. La tache diffère suivant l'état de polarisation ; elle forme un + en polarisation parallèle, un × en perpendiculaire et elle est circulaire lorsque la polarisation incidente est circulaire.

Si nous traçons les décroissances spatiales d'intensité moyennée sur tous les angles pour ces trois images, nous obtenons le graphique de la figure 3.8. Bien que certains états de polarisation induisent une tache de retrodiffusion qui n'est pas circulaire, la moyenne sur tous les angles permet de déterminer

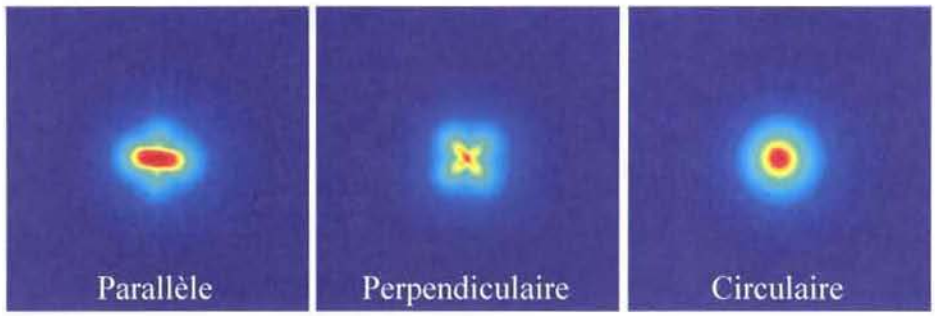


Figure 3.7 – Taches de retrodiffusion de l'émulsion STT063 à 2.34% en masse pour différents états de polarisation : parallèle, perpendiculaire et circulaire.

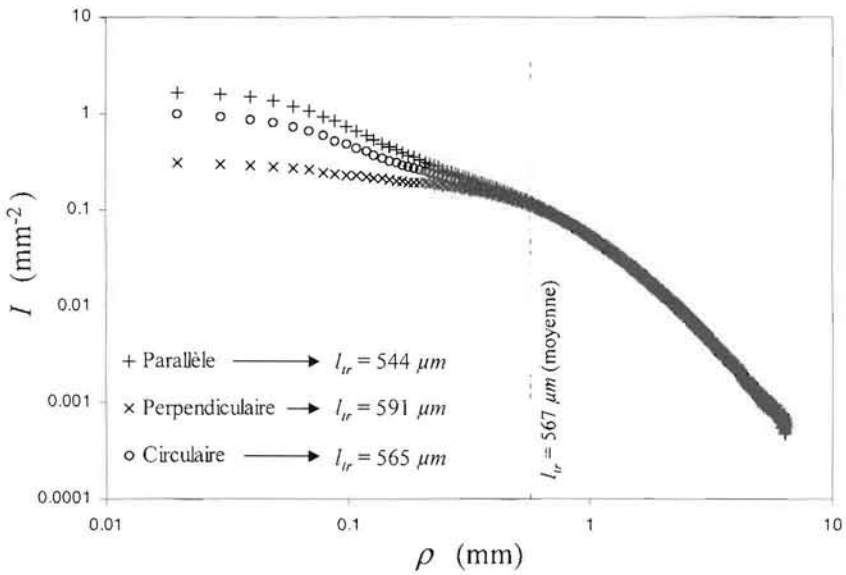


Figure 3.8 – Répartitions spatiales d'intensité pour différentes configurations de polarisation. + : paralléle, × : perpendiculaire et ○ : circulaire.

correctement l_{tr} quelle que soit la polarisation incidente. En effet, les trois courbes se superposent pour $\rho \geq l_{tr}$ et l'écart maximum sur les longueurs de transport déterminées (8%) est inférieur à l'erreur de mesure.

En revanche, quand $\rho < l_{tr}$, les courbes $I(\rho)$ ne sont pas superposées. Conformément à l'hypothèse d'OEM non polarisée, il est donc impératif de choisir une polarisation circulaire incidente lorsque l'on souhaite déterminer α_{ds} (voir chapitre 2, page 51). Nous constatons que l'intensité mesurée en polarisation circulaire se trouve au-dessous de la courbe en parallèle et au-

dessus de celle en perpendiculaire. Une interprétation en terme de sélection des photons par la polarisation peut être associée à cette observation. En effet, lorsque les polariseurs sont perpendiculaires, les photons récoltés par le détecteur sont ceux dont la polarisation a été modifiée par le voyage dans l'échantillon, c'est-à-dire les photons *longs* qui ont parcouru une distance suffisante dans l'échantillon. En revanche, en polarisation parallèle, les photons cohérents (proches de $\rho = 0$) sont détectés.

Comme la diode laser utilisée est polarisée linéairement (+ résidu elliptique), l'ajout d'un polariseur circulaire en entrée permet de réaliser des mesures en cohérence avec la théorie, dans le cas où le milieu étudié est isotrope. Cependant, lorsque l_{tr} est la seule grandeur que l'on souhaite mesurer, les trois états de polarisation testés (parallèle, perpendiculaire et circulaire) conviennent. Après cette étude concernant l'effet de la polarisation incidente, nous nous intéressons à l'influence de la taille du laser.

3.3.2 Modélisation de la tache laser

Afin de mesurer la tache de retrodiffusion formée par le laser, nous plaçons une goutte d'encre noire sur la plaque de verre inférieure, à la place de l'échantillon. L'image prise par la caméra est alors analysée pour obtenir la répartition spatiale d'intensité du faisceau (voir figure 3.9). Sur cette courbe, nous ajustons un modèle de Gaussienne :

$$I(\rho) = A_l \exp\left(-\frac{\rho^2}{R_l^2}\right) + B_l \,. \tag{3.4}$$

Les paramètres d'ajustement sont A_l et B_l en bit ainsi que R_l que nous nommerons *rayon du laser* dans la suite. Pour l'exemple de la figure 3.9, $A_l = 3399$ bits, $B_l = 196.2$ bits et $R_l = 21$ μm. Nous allons maintenant étudier l'influence du rayon du laser R_l sur la longueur de transport mesurée, pour une émulsion industrielle d'huile dans l'eau à des concentrations en gouttes variées.

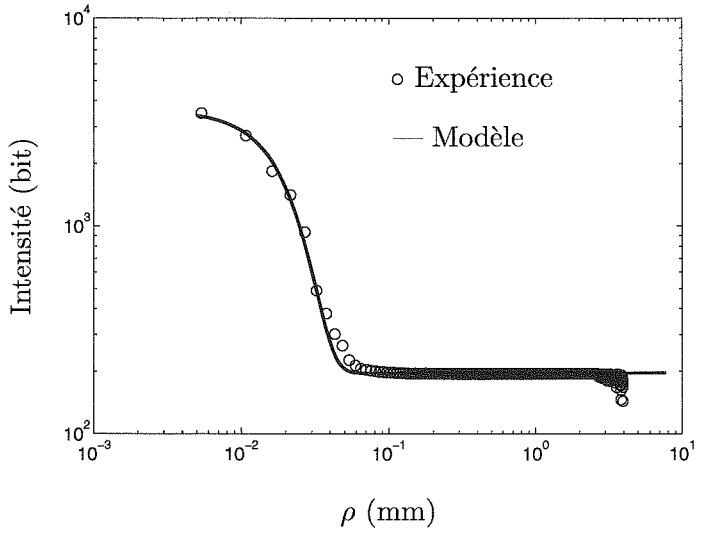


Figure 3.9 – Modélisation de la source laser. L'intensité retrodiffusée par une goutte d'encre noire (o) est décrite par une gaussienne (—: équation 3.4). Les paramètres ajustés sont $A_l = 3399$ bits, $B_l = 196.2$ bits et $R_l = 21$ μm.

3.3.3 Influence du rayon du laser

Différentes tailles de laser sont obtenues en éloignant la source du dispositif, puis en focalisant à nouveau le laser sur la face supérieure de la plaque de verre. Les rayons ainsi obtenus sont $R_l = 21$, 32, 48, 63, 93 et 100 μm. Les figures 3.9 et 3.11 montrent les ajustements de l'équation 3.4 et la table 3.1 présente les valeurs des paramètres d'ajustement A_l et B_l.

Table 3.1 – Paramètres d'ajustement pour les différentes tailles de laser.

Rayon du laser (μm)	21	32	48	63	93	100
A_l (bit)	3399	3553	2717	2633	3596	3457
B_l (bit)	196.2	195.3	196.3	196.7	191.8	186.8

Après avoir présenté les différentes tailles de laser choisies, nous nous intéressons à leur influence sur la mesure de longueur de transport l_{tr}. Les émulsions testées dans ce cadre sont des dilutions d'un même échantillon mère (BC 010, fourni par Firmenich) dont les gouttes d'huile ont un diamètre moyen d'environ 2.23 μm ($D[4,3]$: diamètre moyen en volume déterminé à partir de la distribution des tailles présentée sur la figure 3.10). Les concentrations massiques C_m étudiées sont 43.67%, 21.99% et 10.99%. L'épaisseur

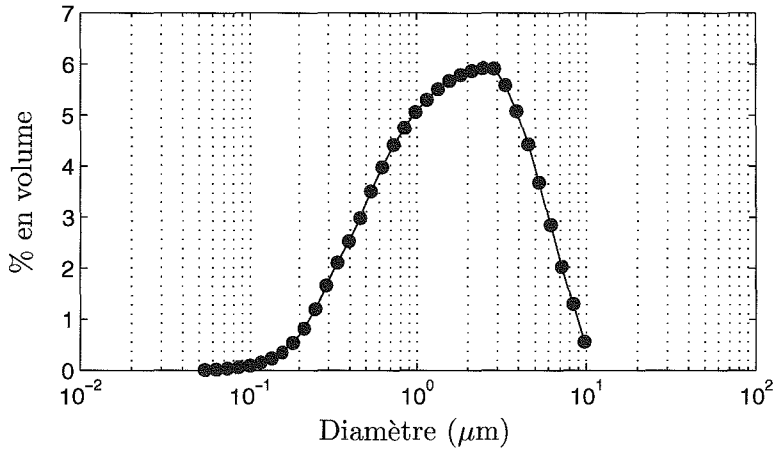


Figure 3.10 – Distribution granulométrique de l'émulsion BC010.

e du milieu est choisie égale à $\simeq 1.5$ mm afin de se placer dans le cas de milieu semi infini ($e > 10 \times l_{tr}$).

Nous avons vu à la section 3.3.1, que différents états de polarisation conviennent lorsque nous voulons déterminer la longueur de transport l_{tr}. Nous choisissons de tester les polarisations parallèle et perpendiculaire.
Pour chaque dilution et chaque R_l, les images de retrodiffusion sont mesurées. Elles sont ensuite analysées de la manière décrite plus haut. Les l_{tr} sont alors déterminés par ajustement du modèle de Haskell sur les décroissances spatiales d'intensité. Les résultats sont présentés sur la table 3.2. L'écart relatif maximum entre les l_{tr} mesurés pour une même concentration

Table 3.2 – Mesures des longueurs de transport (en μm) d'émulsions de concentrations variées avec plusieurs tailles de laser par ajustement du modèle de Haskell.

Rayon du laser (μm)	21	32	48	63	93	100
Polarisation parallèle						
$C_m = 43.67\%$	123	123	121	124	123	125
$C_m = 21.99\%$	96	94	92	97	98	86
$C_m = 10.99\%$	168	157	156	152	154	149
Polarisation perpendiculaire						
$C_m = 43.67\%$	115	127	122	122	118	119
$C_m = 21.99\%$	94	91	89	93	94	87
$C_m = 10.99\%$	163	161	162	163	167	167

est de $\pm 6\%$ environ. Cet écart est inférieur à la précision que nous avons sur

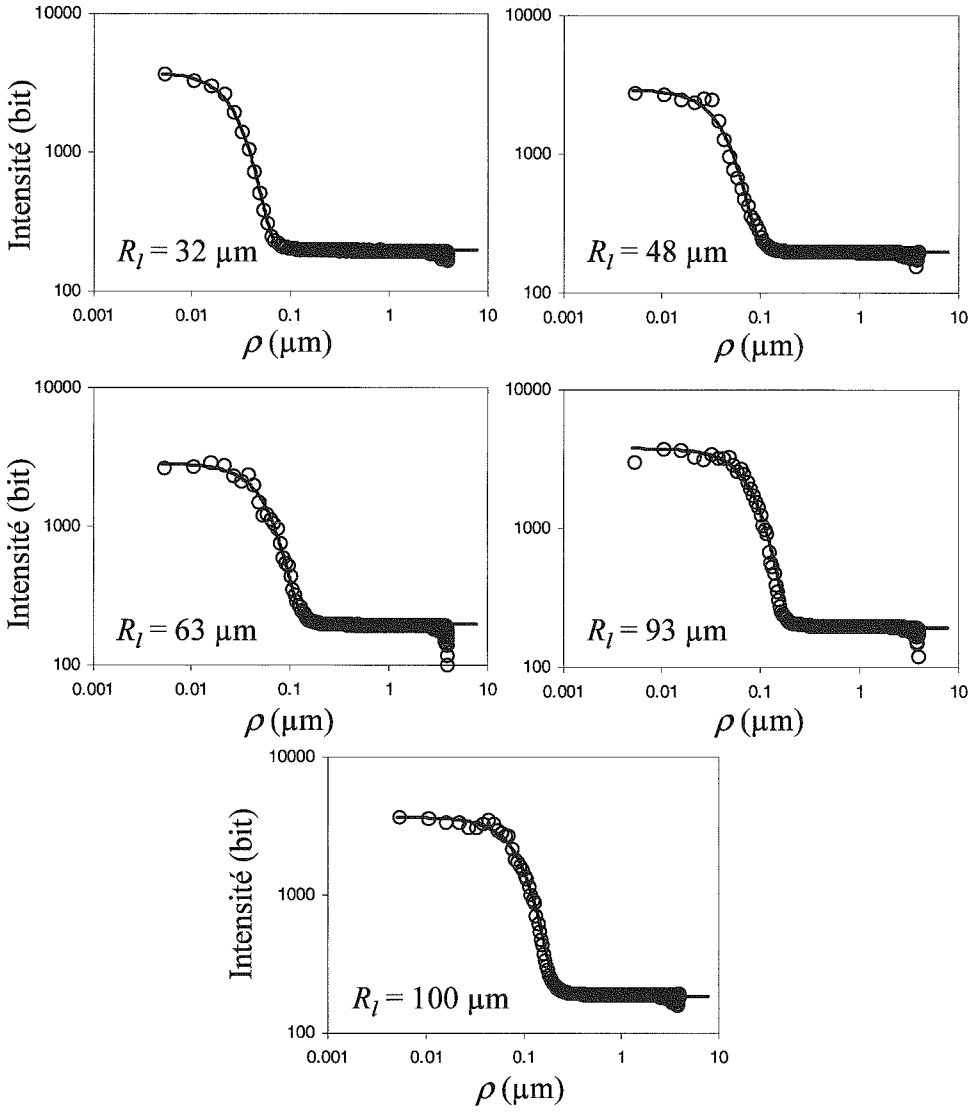


Figure 3.11 – Modélisation des sources laser de rayons R_l = 32, 48, 63, 93 et 100 μm.

la mesure de l_{tr}, donc nous considérons que la taille du faisceau n'influe pas sur la mesure de la longueur de transport. Sur la représentation graphique $I(\rho)$ (figures 3.12 et 3.13), cela se traduit par une superposition des courbes pour les $\rho \geq l_{tr}$.

N.B. : L'observation des figures 3.12 et 3.13 nous conduit à mener une réflexion sur la comparaison de l_{tr} et R_l. Pour une concentration donnée, les courbes d'intensité mesurées avec des rayon de laser $R_l \gtrsim l_{tr}$ ne sont pas superposées aux autres. Par exemple, pour l'émulsion à $C_m = 21.99\%$ dont la longueur de transport moyenne est 93 μm, les deux courbes concernées sont $R_l = 100$ μm et $R_l = 93$ μm. Il en va de même pour la concentration $C_m = 43.67\%$ lorsque $R_l = 100$ μm. Dans ce cas, l'ajustement du modèle est plus délicat et la longueur de transport déterminée est donc moins précise. Il est alors préférable d'utiliser un laser dont la tache est la plus petite possible afin d'éviter ce phénomène et de modéliser une plus grande partie de la courbe.

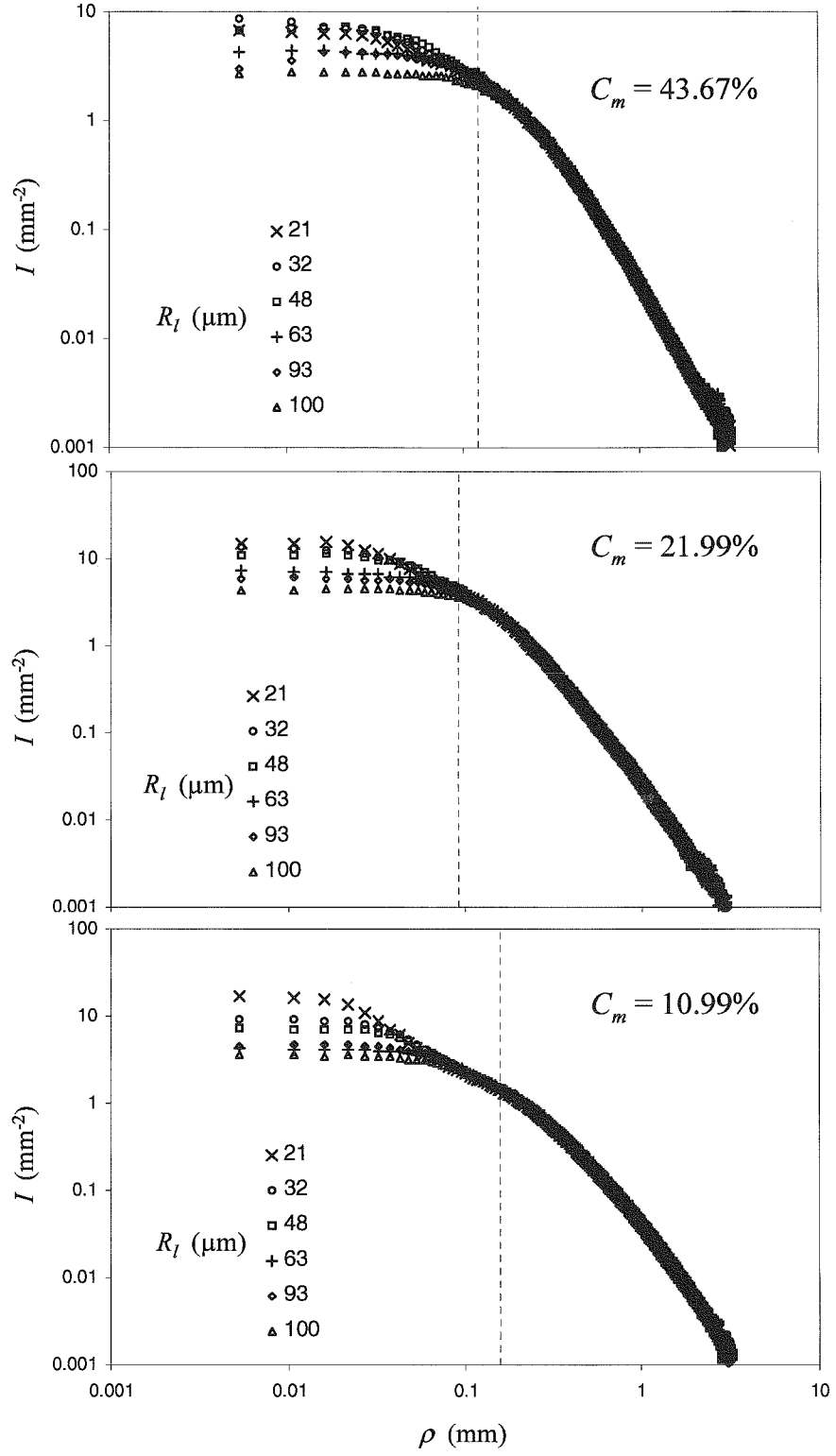


Figure 3.12 – Polarisation parallèle. Répartitions spatiales d'intensité mesurées avec des lasers de tailles différentes, pour les émusions BC010 à 43.67, 21.99 et 10.99% en masse. Les lignes discontinues représentent la valeur de l_{tr} moyennée sur tous les R_l.

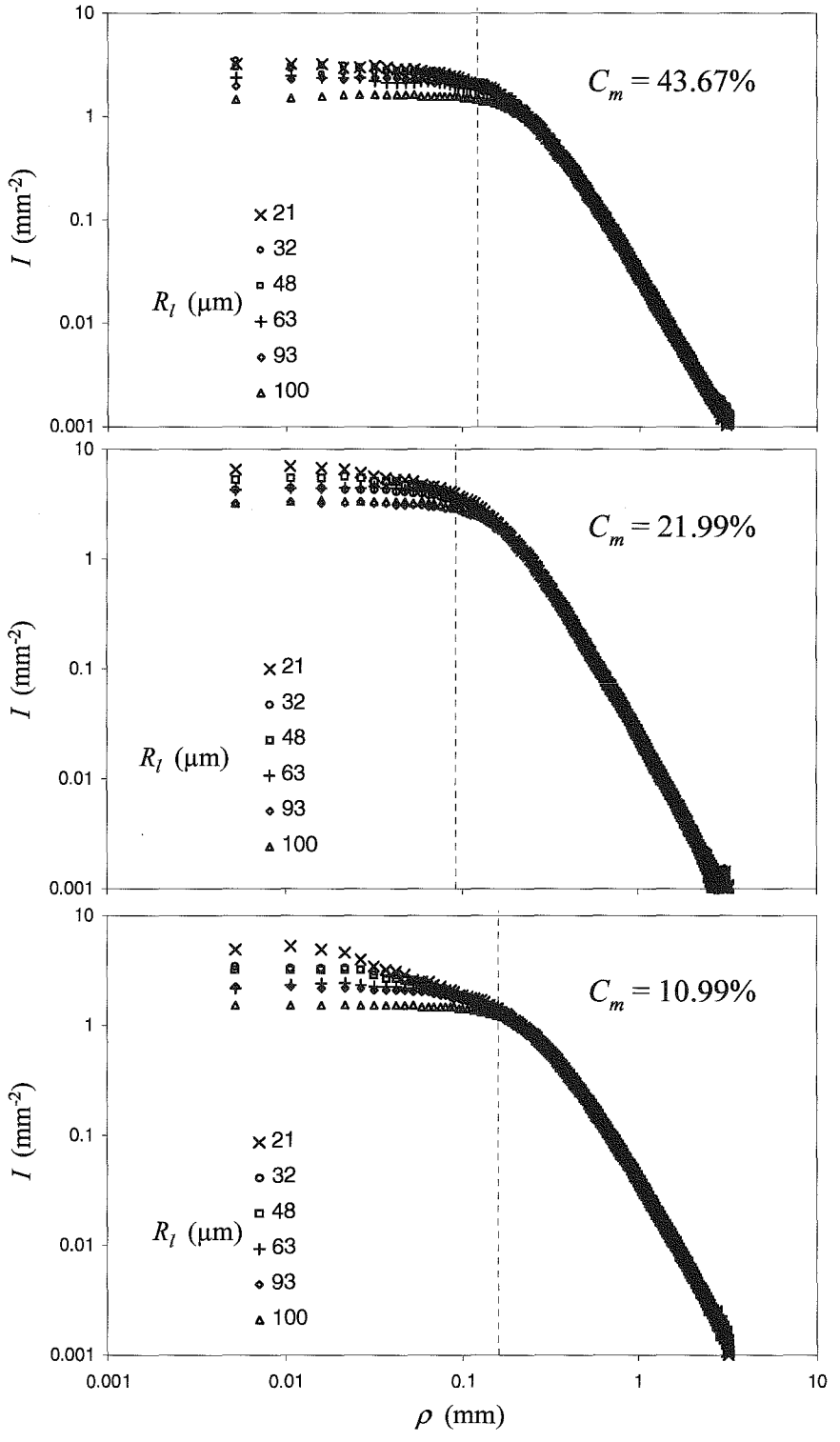


Figure 3.13 – Polarisation perpendiculaire. Répartitions spatiales d'intensité mesurées avec des lasers de tailles différentes, pour les émusions BC010 à 43.67, 21.99 et 10.99% en masse. Les lignes discontinues représentent la valeur de l_{tr} moyennée sur tous les R_l.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit notre dispositif de mesure optique. Il enregistre une image de la répartition spatiale d'intensité lumineuse diffusée par l'échantillon. Cette image est ensuite analysée pour donner la décroissance radiale d'intensité. En ajustant un modèle théorique (Haskell ou double-source, voir chapitre 2) sur cette courbe, nous déterminons la longueur de transport l_{tr} de l'échantillon (ainsi que α_{ds} si l'on utilise le modèle à double source).

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de la polarisation de la lumière incidente sur la répartition spatiale d'intensité et nous avons montré que quelle que soit cette polarisation (parallèle, perpendiculaire ou circulaire), la valeur de la longueur de transport déterminée est pratiquement identique. Cependant, nous avons mis en évidence que pour mesurer α_{ds}, il est nécessaire d'imposer une polarisation circulaire d'entrée.
Nous avons également vérifié que la taille de la tache formée par le laser sur la plaque de verre n'influait pas sur la mesure de la longueur de transport l_{tr}. Cependant, la condition $R_l \lesssim 1.2 \times l_{tr}$ doit être vérifiée. Il convient alors d'utiliser un rayon de laser R_l le plus petit possible.

Après avoir décrit la technique optique mise au point, nous consacrerons le chapitre suivant à la détermination de ses limites de validité et à montrer la pertinence de ses mesures par comparaison à la théorie de Mie.

Annexe : milieu isotrope éclairé par une lumière polarisée circulairement

Le transport de la polarisation dans un milieu aléatoire est décrit par la relation

$$S_{sortant} = M_{milieu} \bullet S_{incident} \ .$$

$S_{incident}$ et $S_{sortant}$ désignent les vecteurs de Stokes pour la lumière incidente et pour celle sortant du milieu. Ces vecteurs possèdent quatre composantes (S_0,S_1,S_2,S_3) correspondant respectivement aux états de polarisation non-polarisé (ou aléatoire), parallèle, perpendiculaire et circualire. Dans le cas d'une *polarisation incidente circulaire*, nous avons $S_{incident} = (1,0,0, \pm 1)$.

La grandeur M_{milieu} est une matrice 4×4 caractéristique du milieu qui est appelée matrice de Mueller. Sa composante m_{11} caractérise le transport d'énergie electromagnétique dans le milieu, c'est-à-dire le transport scalaire de la lumière. Dans le cas d'un *milieu isotrope*, $m_{14} = m_{41} = 0$ et toutes les autres composantes sont non nulles.

Le transport de polarisation dans un milieu isotrope éclairé par une lumière incidente polarisée circulairement est par conséquent tel que

$$S_{sortant} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & 0 \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ 0 & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \pm 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} \\ \times \\ \times \\ \times \end{pmatrix} .$$

Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous intéressons qu'au transport scalaire de la lumière, c'est-à-dire à la première composante de Stokes uniquement.

Dans un milieu considéré comme isotrope, une lumière incidente polarisée circulairement est donc équivalente à une lumière incidente non polarisée du point de vue du transport scalaire.

Chapitre 4

Validation expérimentale

Aprés avoir donné les bases théoriques de notre étude (chapitre 2) et décrit notre dispositif expérimental (chapitre 3), nous allons maintenant tester différentes suspensions de tailles, rapports d'indices de réfraction, fractions volumiques et épaisseurs variés. Les buts de ces tests sont les suivants : 1) définir les limites de validité de notre technique, 2) vérifier la pertinence de nos résultat en comparant ceux-ci à des mesures de distribution de tailles par une technique reconnue ("Small Angle Light Scattering" - SALS - avec un appareil Mastersizer X, Malvern) et 3) valider la longueur de transport et α_{ds} déterminés par le modèle à double source.

Dans une première section, nous présenterons les suspensions sur lesquelles nous allons tester notre technique expérimentale. Ensuite, nous comparerons nos résultats en milieu semi-infini (retrodiffusion) pour des suspensions de fractions volumiques ϕ variées, de tailles (paramètre x) variées et de rapports d'indices m variés. Nous verrons comment prendre en compte la polydispersité des systèmes étudiés et les corrélations de position pour des suspensions concentrées. Nous poursuivrons par l'étude d'échantillons d'épaisseur finie (retrodiffusion et transmission) afin de tester les limites d'applicabilité du modèle à double source présenté au chapitre 2.

4.1 Systèmes étudiés

Les suspensions utilisées sont des émulsions de gouttes d'huile dans de l'eau qui ont été préparées par Firmenich S.A. Elles sont composées d'huile, d'eau et de surfactant (table 4.1). L'huile est du Neobee® de masse volumique $\rho_{neobee} = 0.948$ kg/m^3 et d'indice de réfraction 1.4564. L'indice de l'eau est pris égal à 1.33 et sa masse volumique $\rho_{eau} = 1000$ kg/m^3. Les surfactants utilisés sont de la lecithine de riz (STT025), du solutol 80K (STT046), du citrem (STT063) et du POE (EC06-01a et EC08-01a).

Table 4.1 – Composition des émulsions étudiées (en fraction massique).

Emulsion	Surfactant	Huile neobee®	Eau
STT025	0.04	0.50	0.46
STT046	0.03	0.60	0.37
STT063	0.02	0.60	0.38
EC06-01a	0.06	0.60	0.34
EC08-01a	0.06	0.60	0.34

Les distributions de tailles ont été mesurées sur un granulomètre Malvern Mastersizer X et sont présentés sur la figure 4.1.

A partir des distribution granulométriques, nous calculons les diamètres moyens $D[4,3]$ et $D[3,2]$ correspondant à chaque émulsion (table 4.2).

Table 4.2 – Diamètres caractéristiques $D(4,3)$ et $D(3,2)$ des émulsions STT et EC. Nous donnons également la fraction volumique ϕ.

Emulsion	ϕ	$D[4,3]$ (μm)	$D[3,2]$ (μm)
STT025	0.589	1.07	0.87
STT046	0.647	0.50	0.43
STT063	0.638	0.75	0.61
EC06-01a	0.672	0.46	0.44
EC08-01a	0.672	1.79	1.55

N.B. : Les échantillons que nous avons choisis possèdent des diamètres compris entre 0.46 et 1.79 μm et des polydispersités variées (en particulier entre les émulsions STT et les émulsions EC).

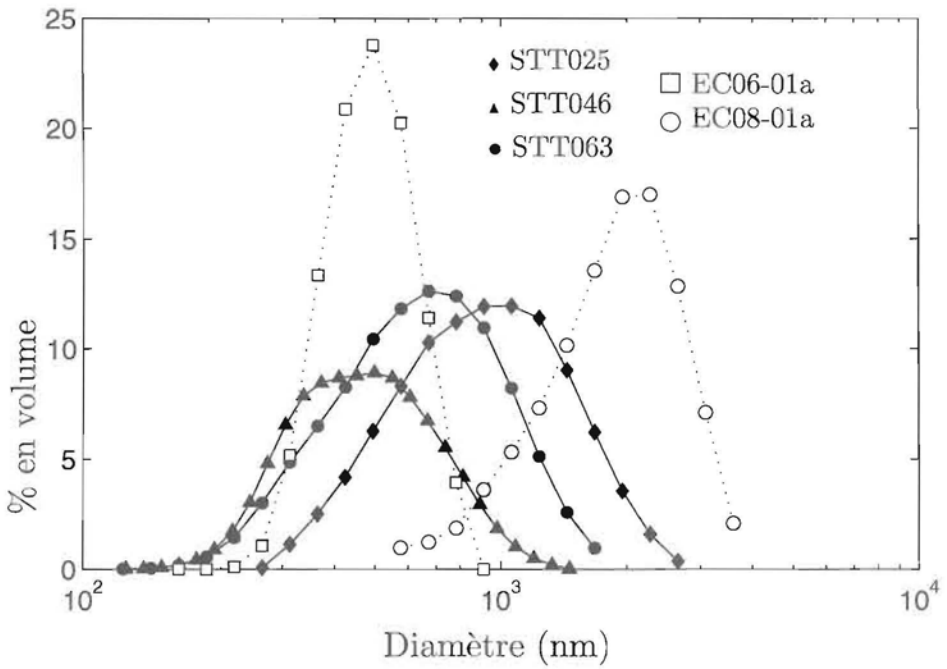


Figure 4.1 – Distribution des tailles des émulsions STT025 (♦), STT046 (▲), STT063 (●), EC06-01a (□) et EC08-01a (○).

4.2 Comparaison expérience-simulation

Nous étudions ici l'émulsion EC-06-01a diluée à $\phi = 0.025$ car elle à une faible polydispersité. Nous réalisons la simulation de Monte-Carlo associée au $D[4,3]/2$ correspondant, c'est-à-dire $a = 230$ μm, $N_p = 1.4564$ et $N = 1.33$. Nous effectuons alors la mesure expérimentale de la décroissance d'intensité. Sur la figure 4.2, nous constatons qu'il existe un bon accord entre les intensités simulée et mesurée pour tous les ρ supérieurs au rayon du laser. Le flux total et le bruit utilisés sont $F_{total} = 220$ bits.mm^2 et $Br = 195.7$ bits. Nous montrons également sur la figure 4.2, le meilleur ajustement du modèle à double source sur l'expérience. Les paramètres du modèle ont les valeurs suivantes : $l_{tr} = 586$ μm et $\alpha_{ds} = 0.15$. Les trois courbes (expérience, modèle et simulation) se superposent pour $\rho \gtrsim 0.05$ mm proche du rayon R_l du laser, montrant ainsi la cohérence des trois approches. Cela signifie également que la décroissance d'intensité que nous mesurons à l'aide de notre dispositif expérimental est correcte.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11

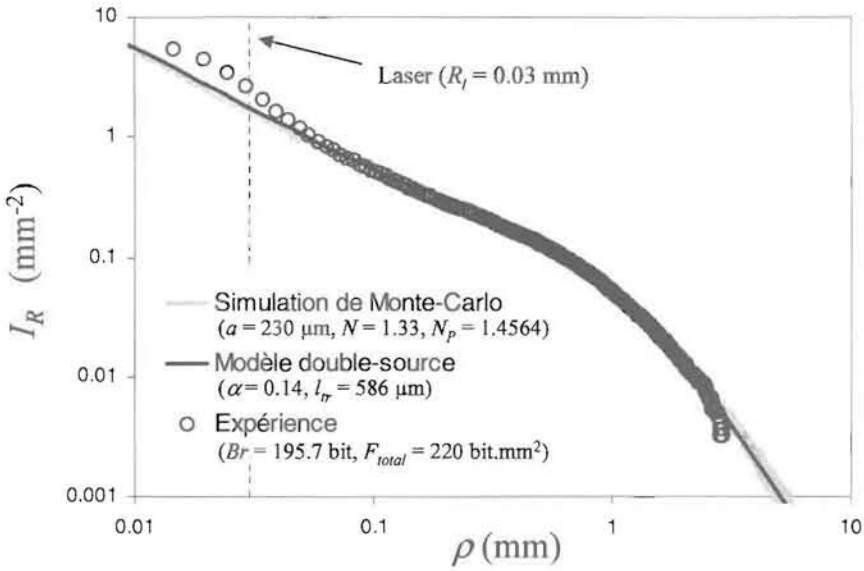


Figure 4.2 – Intensité retrodiffusée I_R en fonction de ρ pour l'émulsion EC06-01a à $\phi = 0.025$. ○: expérience, ligne continue noire: modèle double-source, ligne continue grise: simulation de Monte-Carlo.

4.3 Universalité de la décroissance d'intensité

Nous étudions des suspensions possèdant une large gamme de fraction volumique (dilution des échantillons présentés au § 4.1), de taille et de rapports d'indices. Toutes les expériences présentées dans cette section ont été réalisées en géométrie de retrodiffusion sur un milieu considéré comme semi infini d'épaisseur environ 15 mm ($> 10 l_{tr}$). Nous nous donnons comme but de montrer que la décroissance radiale d'intensité retrodiffusée $I_R \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr} est une courbe unique quels que soient x, m et ϕ pour $\rho/l_{tr} > 1$. Nous rappelons que x, m et ϕ sont les seuls paramètres microscopiques qui contrôlent la diffusion de la lumière. Nous analyserons nos données expérimentales avec les modèles de Haskell (Haskell et al. 1994) et à double source (cf. chapitre 2, section 2.4.1).

4.3.1 Adimensionnement pour des concentrations variées

Des dilutions successives sont préparées avec les émulsions STT et EC afin d'étudier l'influence de la fraction volumique sur la diffusion de la lumière (x et m sont constants pour chaque émulsion).

Ajustement du modèle de Haskell

Nous ajustons le modèle de Haskell sur les courbes d'intensité (la figure 4.3 montre ces ajustements pour l'exemple de l'émulsion STT063) et présentons dans la table 4.3 les longueurs de transport ainsi déterminées pour les cinq émulsions testées.

Table 4.3 – Longueurs de transport des émulsions STT et EC à des fractions volumiques variées. Les mesures ont été réalisées en milieu semi-infini et les valeurs de l_{tr} déterminées avec le modèle de Haskell.

STT025		**STT046**		**STT063**	
ϕ (%)	l_{tr} (μm)	ϕ (%)	l_{tr} (μm)	ϕ (%)	l_{tr} (μm)
58.9	66	64.7	92	63.8	113
27.4	93	32.9	84	32.4	80
18.3	129	22.0	96	21.8	95
6.1	341	11.1	151	10.9	153
3.0	733	7.4	200	7.3	218
2.0	1123	3.7	398	3.7	425
1.0	2645	2.5	573	2.4	617
		1.2	1114	1.2	1273

EC06-01a		**EC08-01a**	
ϕ (%)	l_{tr} (μm)	ϕ (%)	l_{tr} (μm)
67.2	120	67.2	122
63.1	102	63.1	106
60.2	101	60.0	100
55.0	86	54.8	95
50.0	83	49.9	92
44.9	78	45.0	86
40.1	79	40.0	93
35.0	87	30.0	104
30.0	94	20.0	137
25.0	107	10.0	245
20.0	106	6.0	402
15.0	107	3.5	710
10.0	152	2.0	1200
5.0	273	1.0	2105
2.5	509		
1.0	1176		

Nous montrons que nous sommes capables de mesurer des longueurs de transport allant de 60 μm à 2.5 mm. La limite inférieure correspond à la

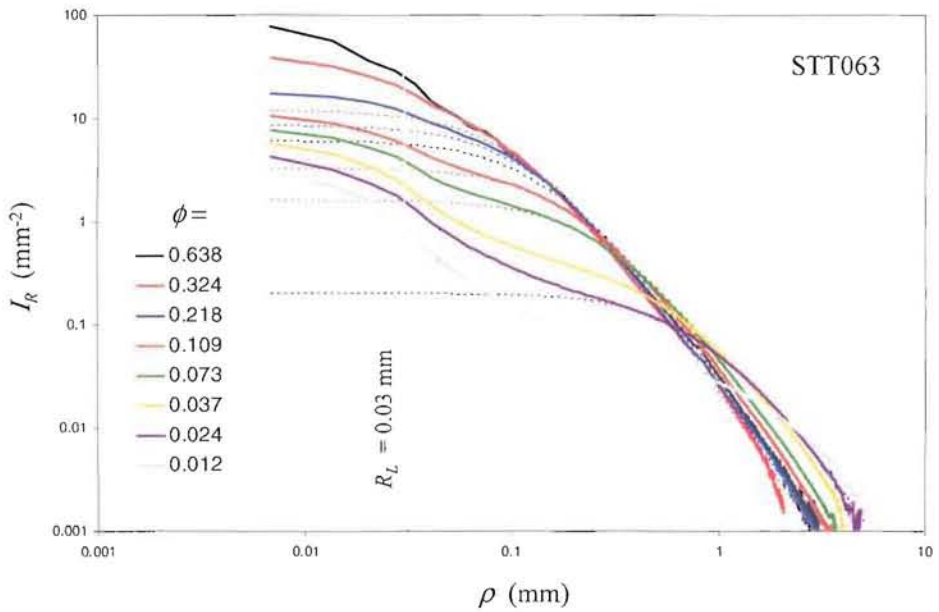


Figure 4.3 – Répartition spatiale d'intensité retrodiffusée en espace réel pour les dilutions de l'émulsion STT063 (de $\phi = 0.012$ à 0.638). Lignes continues : expériences, lignes discontinues : modèle de Haskell.

taille de la tache laser (dans le cas présent, $R_l \simeq 30$ μm) tandis que la limite supérieure est due à la dynamique de la caméra. En effet, dans le cas d'une suspension concentrée, la courbe de répartition spatiale d'intensité $I(\rho)$ offre plusieurs décades d'intensité (généralement entre deux et trois) entre $\rho = l_{tr}$ et le ρ maximal mesuré (voir figure 4.3). En revanche, lorsque l'émulsion est très diluée ($\phi \lesssim 0.03$), l_{tr} est déterminée à partir d'une seule décade (quelques fois moins). L'ajustement du modèle sur les expériences en régime concentré donne alors des valeurs de l_{tr} plus précises que lorsque le régime est dilué. La gamme des l_{tr} mesurés ne dépend donc que des appareils constituant le dispositif expérimental. Un laser formant une tache plus petite permettrait de mesurer des l_{tr} plus petits et une caméra de meilleur rapport signal sur bruit d'en augmenter la limite supérieure.

N.B. : Les fractions volumiques des émulsions STT ont été mesurées par extraits secs, c'est-à-dire qu'un échantillon est pesé, placé dans une étuve (à 60 °C pendant quelques jours) puis le résidu sec est pesé. Connaissant les masses avant et après séchage et les densités des différents constituants, nous calculons la fraction volumique correspondante. Les fractions volumiques des

émulsions EC sont calculées à partir des quantités de produits utilisées pour effectuer les dilutions.

Représentation adimensionnée

Comme le montre les figures 4.4 (page 91) et 4.5 (page 92), nous validons l'adimensionnement choisi pour plusieurs fractions volumiques en traçant l'intensité normalisée $I \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr}. En effet, pour chacune des émulsions STT et EC, toutes les courbes d'intensité se superposent de $\rho/l_{tr} \simeq 1$ à $\rho/l_{tr} \to \infty$.

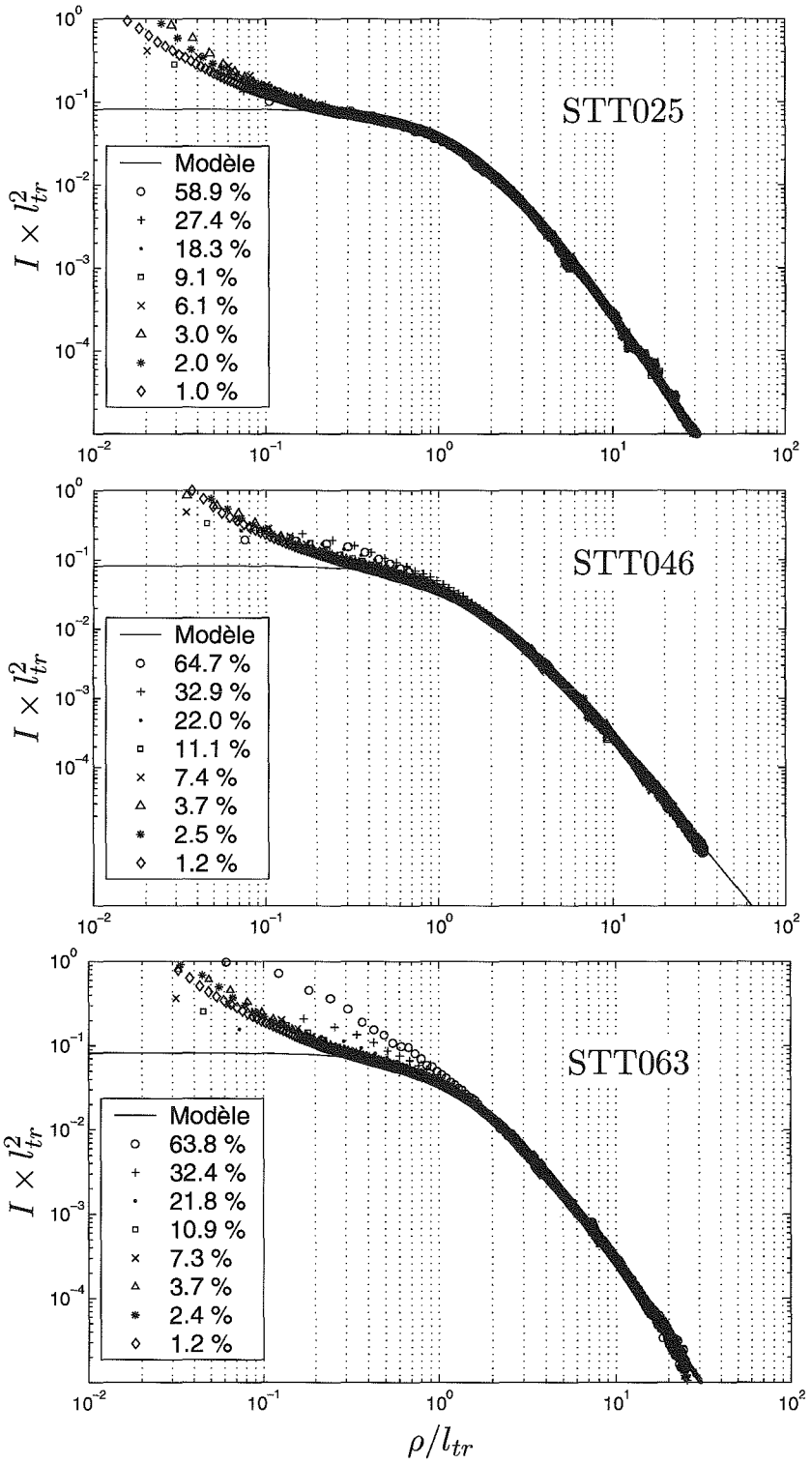


Figure 4.4 – Représentation sans dimension de la répartition spatiale d'intensité retrodiffusée pour les trois émulsions STT à des concentrations en volume variées.

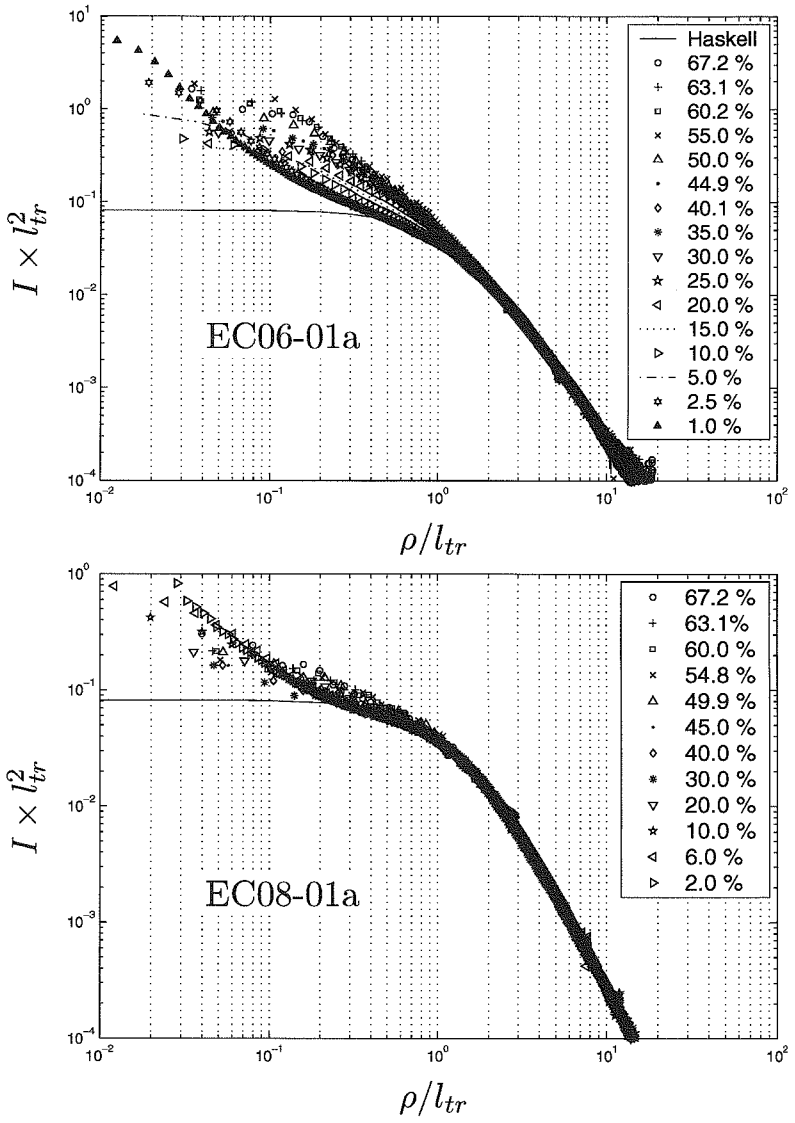


Figure 4.5 – Représentation sans dimension de la répartition spatiale d'intensité retrodiffusée pour les émulsions EC à des concentrations en volume variées.

4.3.2 Adimensionnement pour des x et m variés

x variés

Nous choisissons d'étudier une dilution de chacune des cinq émulsions présentées plus haut. Leurs caractéristiques sont données dans la table 4.4, où nous notons que les valeurs de x sont comprises entre 3 et 12. Nous précisons que les fractions volumiques changent légèrement (de 1% à 3.7%) mais que toutes ces émulsions ont un rapport d'indice identique $m = 1.095$.

Table 4.4 – Caractéristiques des émulsions STT et EC diluées. Résultat de l'ajustement des modèles de Haskell et double-source. Les longueurs de transport sont données en μm.

			Haskell	Double-source	
Emulsion	ϕ	x	l_{tr}	α_{ds}	l_{tr}
STT025	0.030	7.04	733	0.06	830
STT046	0.037	3.29	398	0.12	430
STT063	0.012	4.94	1273	0.08	1400
EC06-01a	0.010	3.03	1180	0.15	1400
EC08-01a	0.020	11.78	1200	0.07	1420

Nous ajustons tout d'abord les deux modèles théoriques (Haskell et double-source) sur les courbes expérimentales d'intensité retrodiffusée (figure 4.6a). Il est clair que le modèle à double source décrit les données expérimentales sur une plus large gamme que le modèle de Haskell, en particulier pour les $0.05 l_{tr} \leq \rho \leq l_{tr}$. Les valeurs des paramètres d'ajustement sont présentées sur la table 4.4. Nous constatons que les longueurs de transport déterminées avec le modèle à double source sont légèrement supérieures (environ 15%) à celles déterminées avec le modèle de Haskell.

La seconde étape consiste à représenter les données en espace renormalisé, c'est-à-dire tracer $I_R \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr} (figure 4.6b). Les longueurs de transport choisies pour adimensionner les données sont celles déterminées par le modèle à double source.

Nous observons alors la superposition des courbes de $\rho/l_{tr} \simeq 0.5$ à ∞ sur plusieurs décades d'intensité. Notons que les points situés dans la région $\rho \lesssim 0.03$ correspondent à l'épaisseur de la tache du laser. Ce recouvrement des courbes pour des tailles de particules différentes valide expérimentalement

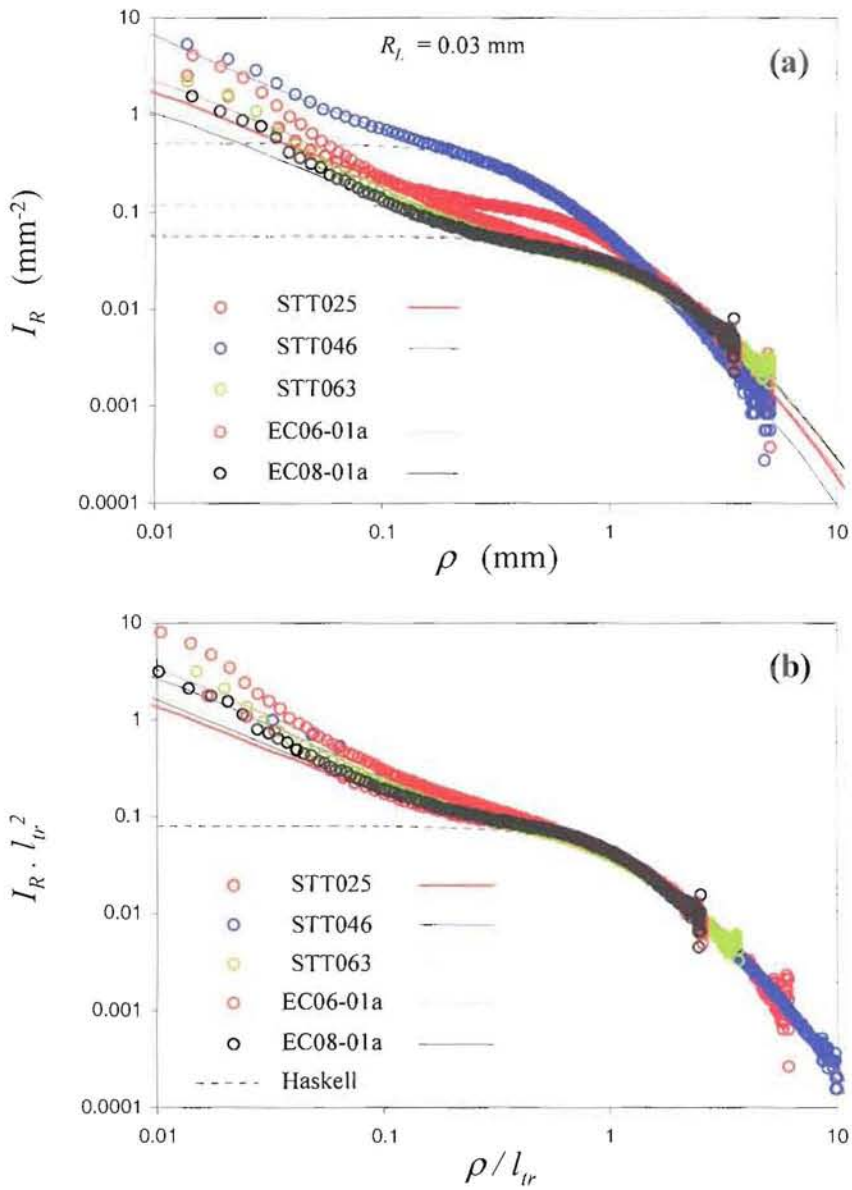


Figure 4.6 – Répartition spatiale d'intensité retrodiffusée pour des émulsions de tailles variées ($x_{STT025} = 7.04$, $x_{STT046} = 3.29$, $x_{STT063} = 4.94$, $x_{EC06-01a} = 3.03$, $x_{EC08-01a} = 11.78$). (a) Espace réel, (b) espace renormalisé. Les symboles ○ correspondent aux expériences, les lignes continues aux ajustements du modèle à double source et les lignes discontinues aux ajustements du modèle de Haskell.

la mesure de décroissance spatiale d'intensité et le modèle de diffusion de lumière.

m variés

Les émulsions de rapports d'indices m variés, sont présentées dans la table 4.5. Les émulsions Hexa-Eau et Eau-Dode seront étudiées en détail aux chapitres 5 et 6 respectivement. Notons que les valeurs de x s'étendent sur une décade et demie (de 5 à 220 environ) et que $2\% < \phi < 85\%$ alors que les valeurs de m sont plus rapprochées (de 0.9 à 1.1). Cependant, comme nous étudions des $m < 1$ *et* des $m > 1$, de part et d'autre de la divergence prédite par la théorie de Mie ($l_{tr} \to \infty$ en $m = 1$), la gamme de m est significatives. [1] Nous suivons les mêmes étapes que précédemment. Les ajustements des deux

Table 4.5 – Propriétés des systèmes de rapport d'indices m variés. Ph Cont : phase continue, Ph Disp : phase dispersée, TA : tensioactif.

Nom	Ph Cont	Ph Disp	TA	ϕ	x	m
STT063	eau	neobee®	citrem	0.024	4.94	1.095
Hexa-Eau	eau	hexadécane	dextrane	0.50	223.06	1.076
Eau-Dode	dodécane	eau	span 80	0.85	80.96	0.922

modèles d'analyse sont présentés en espace réel sur la figure 4.7a et les valeurs des paramètres dans la table 4.6. Comme pour les x variés, nous constatons que le modèle à double source décrit une plus grande partie des données que le modèle de Haskell et que les valeurs des l_{tr} déterminées avec lui sont plus élevées que celles du modèle de Haskell.

Table 4.6 – Résultat de l'ajustement des modèles de Haskell et double-source. Les longueurs de transport sont données en μm.

				Haskell	Double-source	
Emulsion	ϕ	x	m	l_{tr}	α_{ds}	l_{tr}
STT063	0.024	4.94	1.095	617	0.10	700
Hexa-Eau	0.50	223.06	1.076	410	0.22	480
Eau-Dode	0.85	80.96	0.922	200	0.08	220

Ensuite, la représentation adimensionnée $I_R \times l_{tr}^2(\rho/l_{tr})$ montre une superposition des courbes de $\rho/l_{tr} = 0.5 \to \infty$ (figure 4.7b). Ces résultats

1. De plus, les cas ϕ et x variés ont été étudiés dans les sections précédentes.

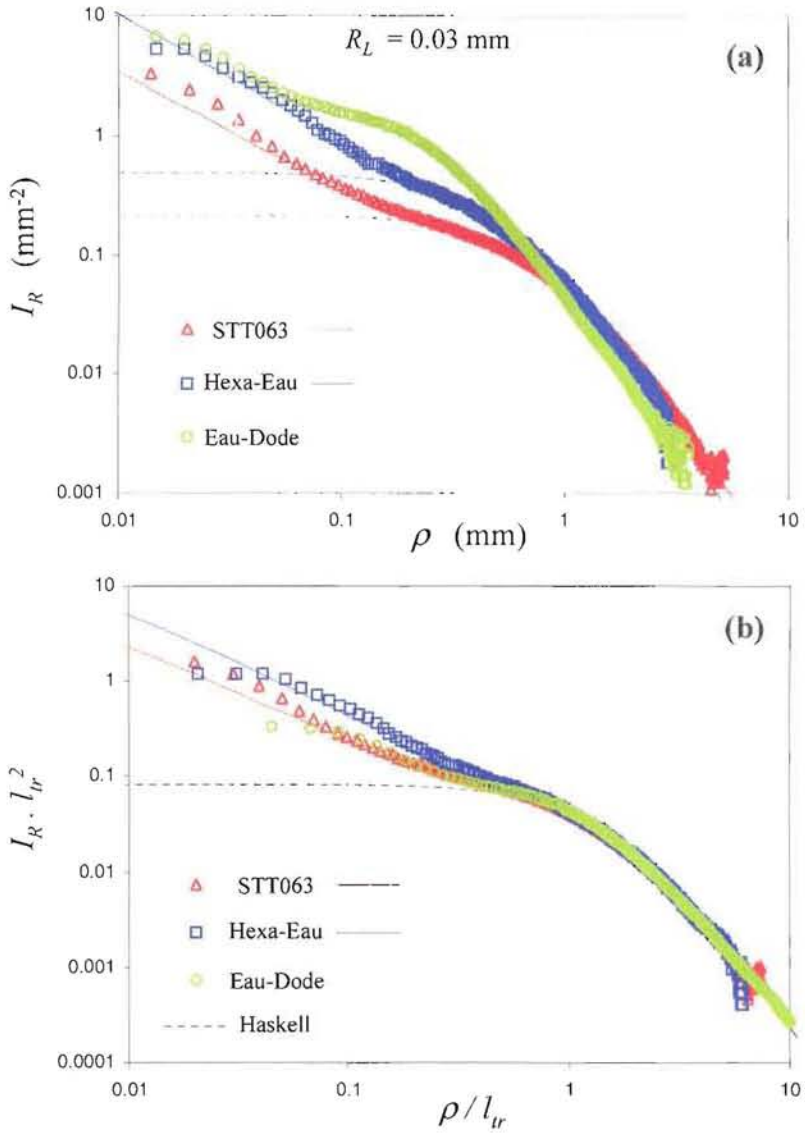


Figure 4.7 – Répartition spatiale d'intensité retrodiffusée en espace réel (a) et renormalisé (b) pour des émulsions de rapports d'indices m variés. △ : STT063 à 2.4%, $m = 1.095$. □ : hexadécane dans l'eau, $m = 1.076$. ○ : eau dans du dodécane, $m = 0.922$. Les lignes continues sont les ajustements du modèle à double source et les lignes discontinues ceux du modèle de Haskell.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
VILLERS-LES-NANCY Cédex

sont satisfaisants et permettent de montrer l'universalité de la décroissance d'intensité en fonction de x et m.

4.3.3 Conclusion partielle

Nous avons comparé les courbes expérimentales de décroissance radiale d'intensité avec des simulations de Monte-Carlo. La concordance est très bonne et valide notre mesure de $I(\rho)$.

De plus, il a été mis en évidence que la gamme des l_{tr} mesurés s'étend de la taille de la tache du laser (R_l) pour sa limite inférieure jusqu'à une valeur supérieure limitée seulement par la dynamique de la caméra. Dans le cas présent, $30 \leq l_{tr} \leq 2500$ μm.

Nous avons montré, dans le cas d'un milieu semi infini, que la représentation adimensionnée $I \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr} suggérée par le modèle de Haskell est une courbe maîtresse. En effet, quels que soient x, m et ϕ, toutes les courbes expérimentales se superposent de $\rho/l_{tr} = 1 \rightarrow \infty$, désignant l_{tr} comme le paramètre pertinent dans cette zone.

Nous allons maintenant comparer les l_{tr} "mesurés" pour chacune des émulsions présentées aux valeurs théoriques calculées par la théorie de Mie prenant en compte la polydispersité et la diffusion dépendante (chapitre 1, sections 1.2 et 1.3).

4.4 Comparaison des l_{tr} "mesurés" à la théorie de Mie

D'un point de vue général, la comparaison des longueurs de transport expérimetales et théoriques est délicate car il faut tenir compte de la polydispersité du système étudié et de la présence éventuelle de diffusion dépendante (interactions structurelles aux fortes concentrations).
Nous confrontons ici la mesure expérimentale des longueurs de transport pour les dilutions des cinq émulsions étudiées (voir table 4.3) au calcul théorique de Mie prenant en compte la polydispersité (Mie polydisperse). [2]

2. Ce calcul théorique de Mie polydisperse a été programmé dans une macro Excel.

Nous travaillerons ici avec des suspensions diluées[3] car nous ne savons pas prendre en compte, au niveau théorique, la diffusion dépendante pour des suspensions polydisperses (cas traité au § 4.5.2).

Dans le calcul polydisperse, la longueur de dispersion, la fonction de phase et le facteur d'anisotropie définis par les équations 1.10, 1.11 et 1.13 pour une concentration donnée, sont utilisées pour déterminer la longueur de transport équivalente $l_{tr,poly}$:

$$l_{tr,poly} = \frac{l_{s,poly}}{1 - g_{poly}} .$$

La table 4.7 présente la comparaison des longueurs de transport expérimentales $l_{tr,exp}$ avec celles calculées par la théorie de Mie polydisperse $l_{tr,poly}$.

Table 4.7 – Comparaison des longueurs de transport mesurées $l_{tr,exp}$ et calculées par la théorie de Mie polydisperse $l_{tr,poly}$ pour les émulsions STT et EC.

STT025	ϕ (%)	1.0	2.0	3.0	6.1	×
	$l_{tr,exp}$ (μm)	2645	1123	733	341	×
	$l_{tr,poly}$ (μm)	1964	982	655	322	×
	Ecart (%)	29.6	13.4	11.2	5.7	×
STT046	ϕ (%)	1.2	2.5	3.7	7.4	×
	$l_{tr,exp}$ (μm)	1114	573	398	200	×
	$l_{tr,poly}$ (μm)	1153	554	374	187	×
	Ecart (%)	3.4	3.4	6.2	6.7	×
STT063	ϕ (%)	1.2	2.4	3.7	7.3	10.9
	$l_{tr,exp}$ (μm)	1273	617	425	218	153
	$l_{tr,poly}$ (μm)	1344	672	436	221	148
	Ecart (%)	5.4	8.5	2.6	1.4	3.3
EC06-01a	ϕ (%)	1.0	2.5	5.0	×	×
	$l_{tr,exp}$ (μm)	1176	509	273	×	×
	$l_{tr,poly}$ (μm)	1263	505	253	×	×
	Ecart (%)	7.1	0.8	7.6	×	×
EC08-01a	ϕ (%)	1.0	2.0	3.5	6.0	10.0
	$l_{tr,exp}$ (μm)	2105	1200	710	402	245
	$l_{tr,poly}$ (μm)	2637	1318	753	439	264
	Ecart (%)	22.4	9.4	5.9	8.8	7.5

3. Au sens de la diffusion de la lumière, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de diffusion dépendante.

Le calcul de Mie polydisperse permet d'obtenir les courbes épaisses grises notées *Mie poly* sur la figure 4.8 (page 100). Nous observons que cette démarche, basée sur la distribution des tailles de particules, décrit de manière satisfaisante les variations de l_{tr} avec ϕ en régime dilué pour toutes les émulsions testées. Ceci valide clairement notre technique de mesure de la longueur de transport. L'observation de la table 4.7 nous permet cependant de dire que, d'une manière générale, la précision que nous commettons sur l_{tr} est d'autant plus élevée que l_{tr} est grand.

4.5 Suspension monodisperse équivalente

4.5.1 En régime dilué

Comme le calcul théorique du facteur de structure n'est pas possible pour une suspension polydisperse et qu'il en va de même pour les simulations de Monte-Carlo, nous cherchons à définir un milieu *monodisperse équivalent* de rayon a_{eq}. De plus, nous chercherons dans les applications (chapitres 5 et 6) à inverser la théorie de Mie, c'est-à-dire déterminer un paramètre de taille moyen x_{eq} grâce à la mesure de l_{tr}, connaissant m et ϕ. Pour ces systèmes polydisperses, si il n'existe pas de milieu monodisperse équivalent, nous ne pouvons pas réaliser cette inversion.

Ce milieu équivalent est alors défini tel que le calcul théorique de Mie seul pour a_{eq} donne, en régime dilué, une longueur de transport $l_{tr,eq} = l_{tr,poly}$ (voir figure 4.8, courbes continues noires et grises). Nous rappelons que par régime dilué, nous entendons au sens de la diffusion de la lumière, qu'il n'y a pas de diffusion dépendante. Le facteur d'anisotropie calculé à partir de a_{eq} pour ce milieu monodisperse équivalent est noté g_{eq}.

N.B. : Nous rappelons que les indices de réfraction des émulsions STT et EC sont $N = 1.33$ et $N_p = 1.4564$. Cependant, comme nous ne connaissons pas la manière dont le tensioactif se répartit dans l'émulsion, nous nous autorisons à modifier légèrement (dans une limite de 1%) le rapport $m = N_p/N$. Les résultats théoriques obtenus utilisent les valeurs $N = 1.33$ et $N_p = 1.45$, identiques pout tous les systèmes bien que les surfactants utilisés soit différents.

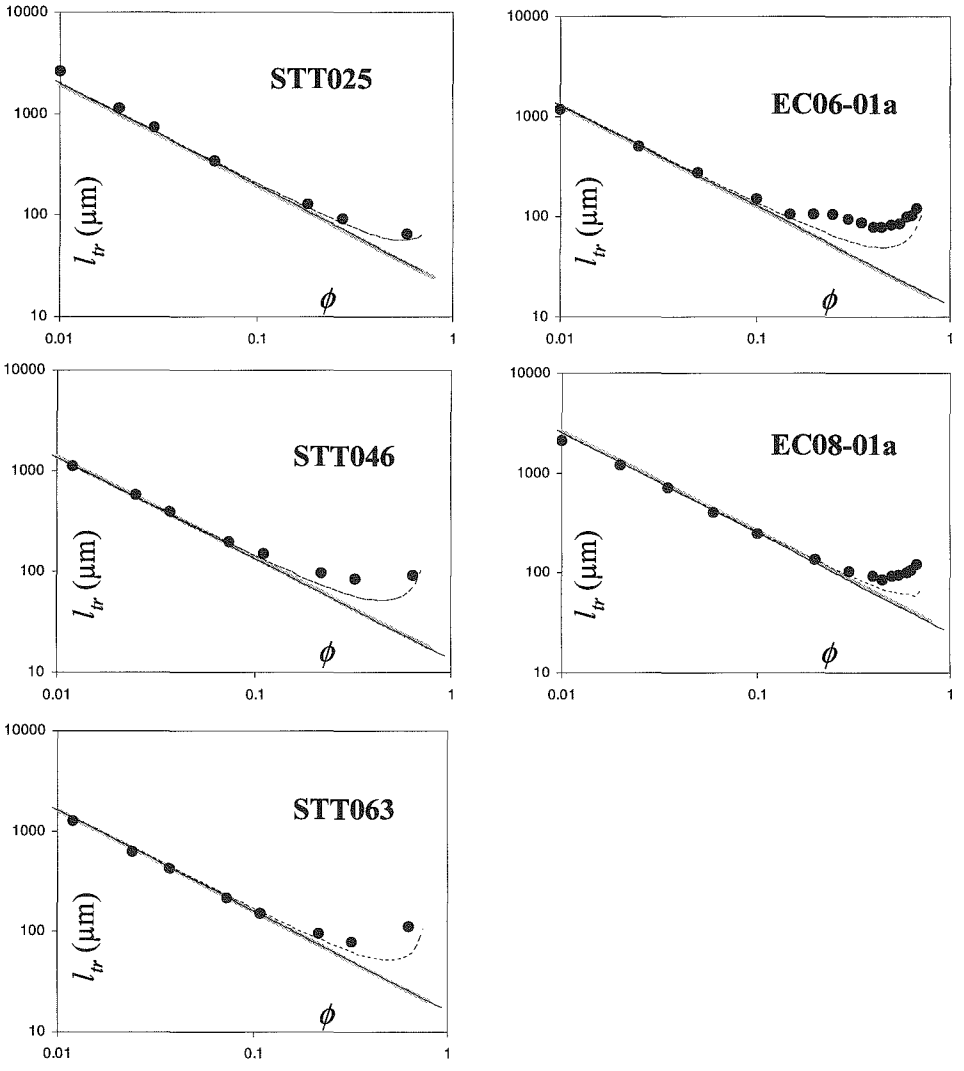


Figure 4.8 – Variation de l_{tr} avec ϕ pour les émulsions STT et EC. •: expériences, —: Mie, - -: Mie+Percus-Yevick et ligne grise épaisse: Mie polydisperse.

Les rayons équivalents pour les émulsions STT et EC sont donnés dans la table 4.8 où nous rappelons également les $D[4,3]/2$ (mesures SALS, Malvern Mastersizer X). Nous constatons que les rayons équivalents a_{eq} issus de la

Table 4.8 – Facteurs d'anisotropie polydisperses et monodisperses équivalents, rayons monodisperses équivalents et $D(4,3)/2$ des émulsions STT et EC.

Emulsion	g_{poly}	g_{eq}	a_{eq} (μm)	$D[4,3]/2$ (μm)	Ecart (%)
STT025	0.963	0.957	0.640	0.535	17.9
STT046	0.903	0.845	0.270	0.250	7.7
STT063	0.941	0.927	0.450	0.375	18.2
EC06-01a	0.859	0.826	0.255	0.230	10.3
EC08-01a	0.977	0.974	0.980	0.895	9.1

diffusion de lumière sont systématiquement supérieurs aux $D[4,3]/2$, l'écart maximal valant environ 18%. Nous précisons que la technique SALS utilise seulement une partie de la fonction de phase (la partie avant) pour inverser Mie. De plus, le rayon n'est pas indépendant de la longueur d'onde éclairante λ et de l'indice N du milieu suspendant ($x = 2\pi Na/\lambda$).
Les courbes théoriques de Mie pour a_{eq} (lignes continues noires sur la figure 4.8), donnant la variation de l_{tr} avec ϕ, confirment d'autre part le bon accord entre l'expérience et la théorie dans la limite de systèmes dilués.

Nous pouvons donc affirmer que, connaissant m, il existe toujours un x_{eq} équivalent monodisperse, de propriétés optiques identiques, tel que $l_{tr,eq}(\phi) = l_{tr,poly}(\phi)$ en régime dilué. De plus, connaissant la longueur d'onde λ de la source lumineuse, nous sommes capable de calculer le rayon équivalent monodisperse a_{eq}. L'écart entre a_{eq} et le $D[4,3]/2$ tend d'ailleurs vers 0 pour un système monodisperse. En effet, pour une suspension monodisperse $a_{eq} = a$ alors que dans le cas contraire, une pondération de la fonction de phase par la longueur de dispersion polydisperse $l_{s,poly}$ intervient. Néanmoins, la taille déterminée est toujours proche du $D[4,3]$. Ce résultat est important dans le cas de l'inversion de la longueur de transport pour la détermination de la taille. En effet, si nous comparons les distributions de tailles des émulsions STT046 et EC-06-01a (figure 4.1), nous constatons qu'elles possèdent des polydispersités très différentes et des tailles moyennes volumiques proches. Le rayon équivalent est pour ces deux

émulsions très proche du $D[4,3]/2$. Nous pouvons donc conclure que la taille équivalente correspond effectivement à une taille moyenne en volume, quelle que soit la polydispersité.

Nous présentons sur la figure 4.9, la comparaison entre les fonction de phase $p(\theta)$ polydisperse et monodisperse équivalente (calculée à partir de a_{eq}). Nous observons que la polydispersité minimise les oscillations de la fonction de phase. Pour les émulsions de grande tailles (STT025 et EC08-01a), nous constatons également que les maximums locaux sont identiques pour les $p(\theta)$ polydisperse et monodisperse.

4.5.2 En régime concentré

Le calcul de Mie prenant en compte la diffusion dépendante (Mie + Percus-Yevick)[4] est effectué à partir de la taille équivalente a_{eq}. Ceci afin d'essayer de modéliser les variations de l_{tr} avec ϕ pour les concentrations élevées.

Ce calcul permet effectivement de décrire les données expérimentales pour des ϕ plus élevées que la théorie de Mie seule : jusque $\phi \simeq 0.2$ ou 0.3, selon l'émulsion (figure 4.8).

Cette limite supérieure est due aux hypothèses du calcul. En effet, en dehors de l'utilisation d'une corrélation de position associée à un milieu monodisperse, l'approximation de Percus-Yevick utilise un potentiel de sphères dures pour décrire les interactions de paire qui sont à l'origine de la diffusion dépendante dans le système. Or, nos émulsions étant stabilisées par répulsion électrostatique, le potentiel d'interaction de paire n'est donc pas de type sphère dure mais *a priori* exponentiel. Nous comprenons alors que le calcul de Mie-Percus-Yevick ne décrive pas correctement le comportement de nos émulsions concentrées. La prise en compte de différents types de potentiels d'interaction reste une perspective possible à ce travail.

4. Egalement programmé dans une macro Excel.

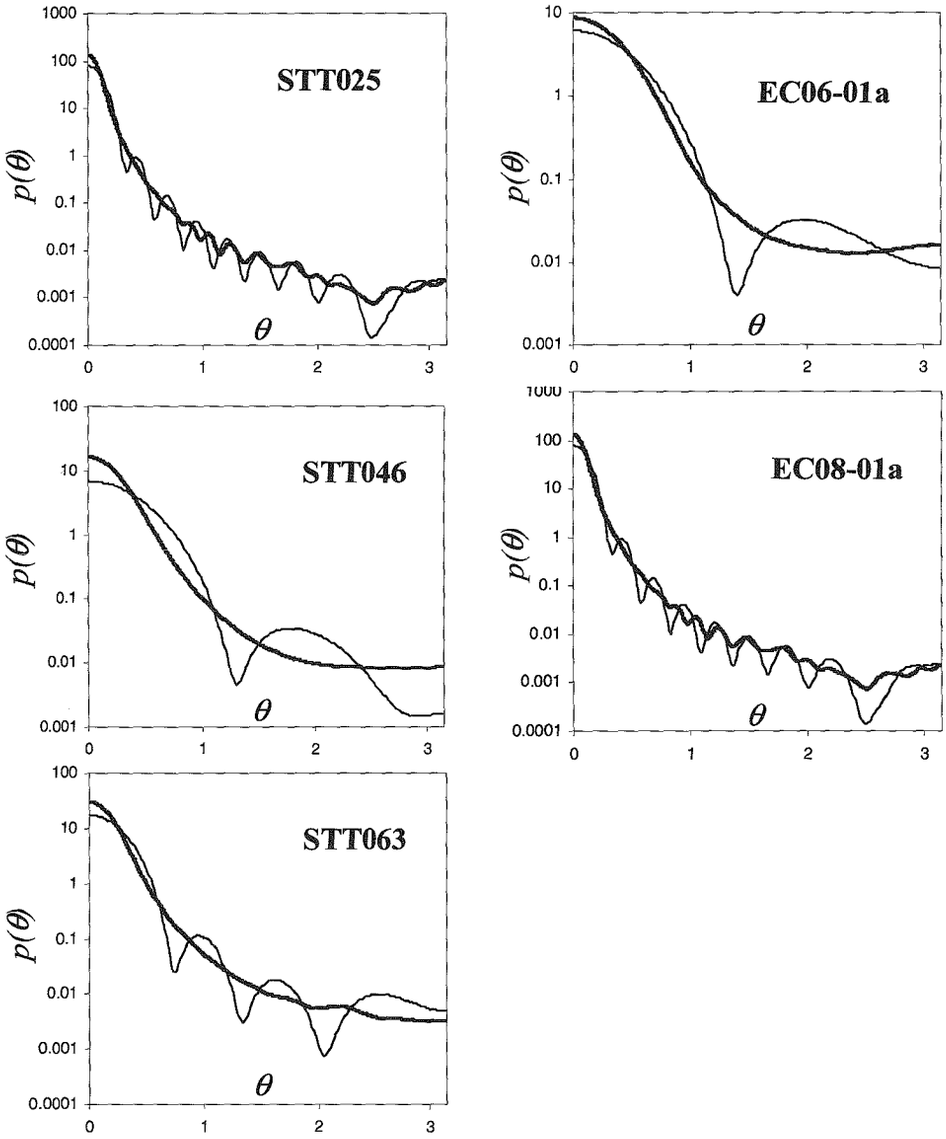


Figure 4.9 – Fonctions de phase polydisperse (ligne épaisse) et monodisperse équivalente (ligne fine) pour les émulsions STT et EC.

4.6 Comparaison des α_{ds} "mesurés" et théoriques

Dans cette section, nous cherchons à valider la mesure de α_{ds}. Pour cela, nous allons comparer les courbes $\alpha_{ds}(\phi)$ expérimentales (déterminées par ajustement du modèle à double source) et celles calculées par la théorie de Mie-Percus-Yevick. La première sous partie présente la démarche suivie avec comme exemple l'émulsion EC06-01a. La seconde, applique cette démarche à l'émulsion STT046.

4.6.1 Emulsion EC06-01a

Dans cette sous partie, nous étudions l'émulsion EC06-01a. Tout d'abord, nous ajustons le modèle à double source sur la répartition d'intensité retro-diffusée expérimentale pour les dilutions de cette émulsion. Nous avons vu précédemment que, dans la représentation adimensionnée $I_R l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr}, toutes les courbes se superposent pour $\rho \geq l_{tr}$ (figure 4.5) quelle que soit ϕ. Pour $\rho < l_{tr}$, ces courbes sont distinctes et le paramètre α_{ds} permet de les décrire (figure 4.10a). Nous obtenons alors la variation expérimentale

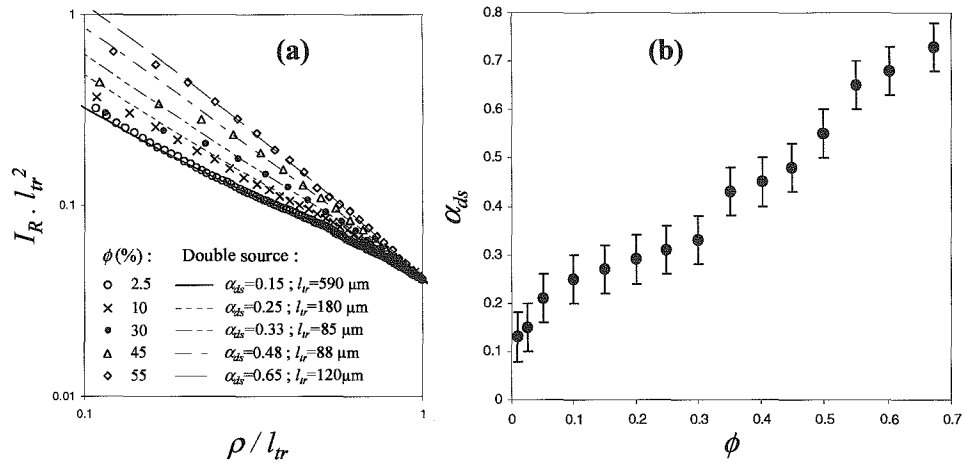


Figure 4.10 – (a) Exemples d'ajustement du modèle à double source (lignes) sur les données expérimentales de l'émulsion EC06-01a à $\phi = 0.025$, 0.10, 0.30, 0.45 et 0.55 (symboles). (b) Variation expérimentale de α_{ds} avec ϕ pour l'émulsion EC06-01a.

de α_{ds} avec ϕ (figure 4.10b). Lorsque ϕ augmente, nous observons une augmentation de α_{ds} correspondant à une influence grandissante de la diffusion

dépendante. Concernant α_{ds}, nous pouvons faire la même remarque que pour l_{tr} : l'ajustement est moins précis dans le régime dilué comme le suggèrent les deux premiers points de la figure 4.10b.

Le calcul de $\alpha_{ds}(\phi)$ théorique s'effectue en deux étapes. Premièrement, pour x et m fixés, nous calculons $p(\pi)$ (noté également p_π) par la théorie de Mie-Percus-Yevick de la manière décrite à la section 1.3. Le résultat est présenté en fonction de ϕ sur la figure 4.11a. La fonction f (équation 2.30) nous permet ensuite de déduire l'évolution théorique $\alpha_{ds}(\phi)$ à partir de $p_\pi(\phi)$ (figure 4.11b).

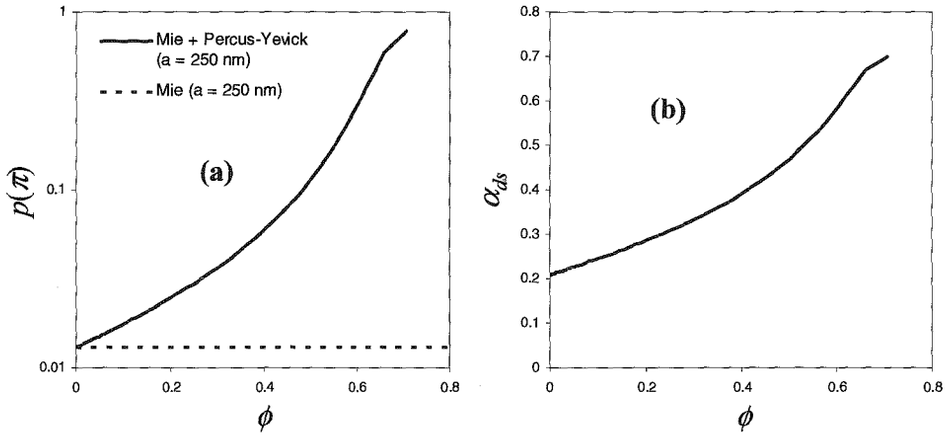


Figure 4.11 – (a) Evolution de $p(\pi)$ avec la fraction volumique pour un rayon de particule $a = 250$ nm. Nous montrons le calcul de Mie (- -) ainsi que celui de Mie+Percus-Yevick (—). (b) Evolution de α_{ds} déduite du calcul de Mie+Percus-Yevick.

La comparaison entre l'expérience et la théorie pour $\alpha_{ds}(\phi)$ est présentée sur la figure 4.12. Nous observons tout d'abord que la prédiction théorique de α_{ds} décrit les données expérimentales jusqu'à une fraction volumique d'environ 0.3. La même remarque a été faite pour la description de la courbe $l_{tr}(\phi)$ (voir figure 4.8). L'utilisation, dans les deux cas d'un potentiel de sphère dure (approximation de Percus-Yevick) au niveau théorique illustre la cohérence de nos mesures.

La taille donnant la meilleure concordance des courbes expérimentale et théorique est $a = 250$ nm. Cette valeur est en bon accord avec la mesure granulométrique ($D[4,3]/2 = 230$ nm). Afin de montrer la sensibilité de cette démarche par rapport à a (le troisième chiffre est significatif), nous

traçons également, sur cette même figure, les courbes théoriques de $\alpha_{ds}(\phi)$ correspondant aux rayons de particules $a = 245$ nm et $a = 255$ nm.

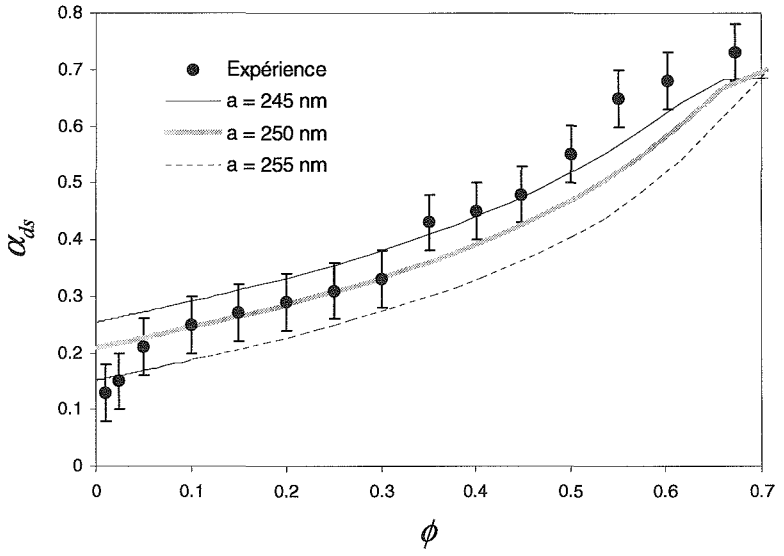


Figure 4.12 – Comparaison des évolutions expérimentale (•) et théoriques (lignes) de α_{ds} avec ϕ pour l'émulsion EC06-01a. Le calcul de Mie-Percus-Yevick est réalisé pour $a = 245$ nm (—), $a = 250$ nm (ligne grise épaisse) et $a = 255$ nm (- -).

Nous constatons que cette méthode donne une taille moyenne de particule très proche de celle déterminée par la variation de l_{tr} avec ϕ, c'est-à-dire $a = 255$ nm. Nous insistons à nouveau sur le fait que la détermination de l_{tr} et de α_{ds} donne des tailles en excellent accord avec la mesure granulométrique du $D[4,3]$.

4.6.2 Comparaison avec l'émulsion STT046

L'analyse de la section 4.6.1 est également effectuée pour l'émulsion STT046. Dans un premier temps, nous comparons les variations de α_{ds} avec ϕ pour ces deux émulsions (figure 4.13). Nous constatons que les variations de α_{ds} en fonction ϕ sont distinctes pour les deux émulsions STT046 et EC06-01a, alors qu'elles ont une taille moyenne quasiment identique (40 nm d'écart sur les $D[4,3]$). Cette démarche permet de déterminer un rayon moyen de particule avec une précision de quelques nanomètres dans le cas présent. En revanche, la détermination de la taille grâce à la longueur de

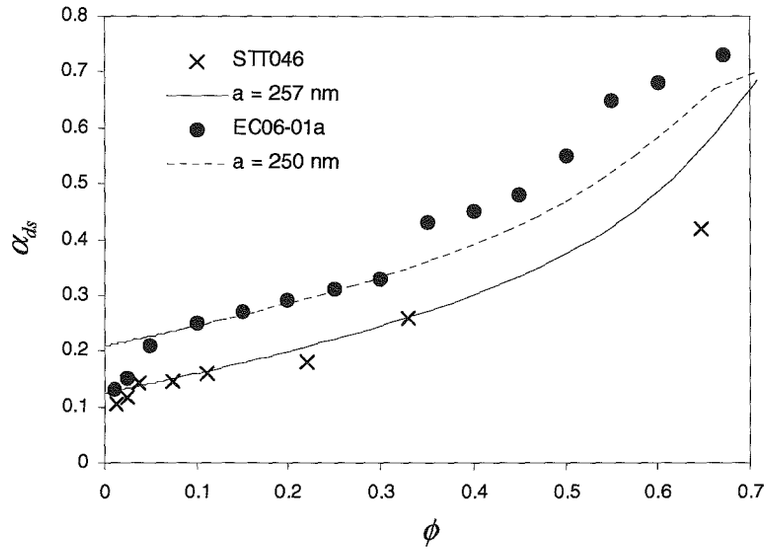


Figure 4.13 – Comparaison des évolutions expérimentales et théoriques de α_{ds} en fonction de ϕ pour les émulsions STT046 (expérience : ×, théorie : —) et EC06-01a (expérience : •, théorie : - -).

transport ne possède pas cette précision. En effet, les courbes correspondant à $a = 250$ nm et $a = 257$ nm sont pratiquement confondues (figure 4.14). Le paramètre α_{ds} du modèle à double source se révèle alors être un outil précis pour la détermination de la taille moyenne d'une dispersion. Nous allons maintenant tester la pertinence de ce modèle pour l'étude d'échantillons d'épaisseur finie.

4.7 Milieu fini

Nous voulons montrer que le modèle à double source permet de décrire la répartition spatiale d'intensité retrodiffusée et transmise par un milieu mince (d'épaisseur e inférieure à une dizaine de longueur de transport). Dans les sections précédentes, nous avons pu constater que le modèle à double source décrivait les courbes d'intensité pour ρ de la taille du laser jusqu'à l'infini. Nous cherchons maintenant quelles sont ses limites de validité en épaisseur. Le milieu choisi ici est une dilution de l'émulsion STT063 de fraction volumique $\phi = 0.053$.

Dans un premier temps, nous déterminons les valeurs de l_{tr} et de α_{ds} en

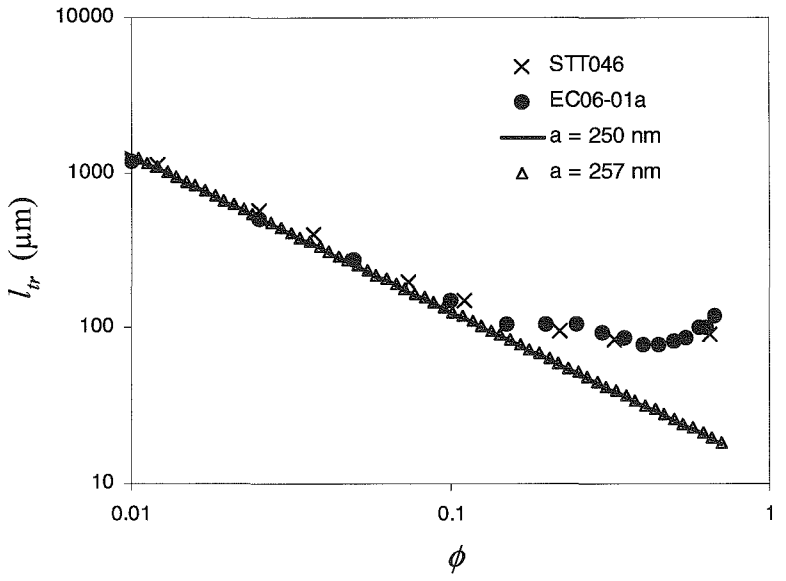


Figure 4.14 – Comparaison des évolutions expérimentales de l_{tr} avec ϕ pour les émulsions STT046 (×) et EC06-01a (•). La théorie de Mie est tracée pour $a = 250$ nm (—) et $a = 257$ nm (△).

milieu semi infini ($e = 6$ mm). Le meilleur ajustement du modèle à double source donne $l_{tr} = 240$ μm, $\alpha_{ds} = 0.10$, $Br = 196.5$ bits et $F_{total} = 487$ bits.mm^2 (voir figure 4.15).

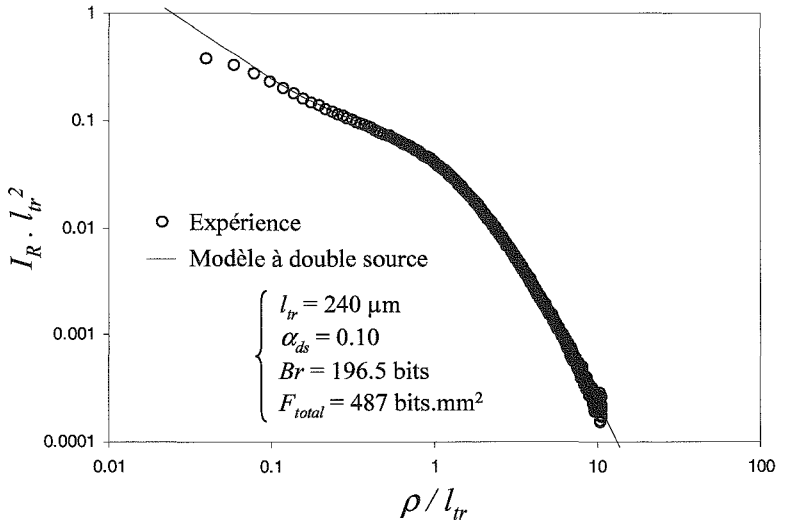


Figure 4.15 – Ajustement du modèle à double source pour l'émulsion STT063 ($\phi = 0.053$) en milieu épais $e = 6$ mm, c'est-à-dire $e/l_{tr} = 24.2$.

Les paramètres α_{ds} et l_{tr} sont des propriétés de la suspension étudiée et ne dépendent donc pas de l'épaisseur e. Comme la valeur de e est connue, *le calcul du modèle pour les différentes épaisseurs est donc une prédiction* car il n'y a pas de paramètres d'ajustement. Nous présentons ci-dessous les mesures et les prédictions théoriques réalisées en retrodiffusion puis en transmission.

4.7.1 Rétrodiffusion

Nous traçons sur la figure 4.16 les courbes d'intensité retrodiffusée en espace renormalisé pour plusieurs épaisseurs de milieu allant de $e/l_{tr} = 1.2$ à 24.2. Seul le bruit a été modifié dans une limite de ± 0.5 bit par rapport

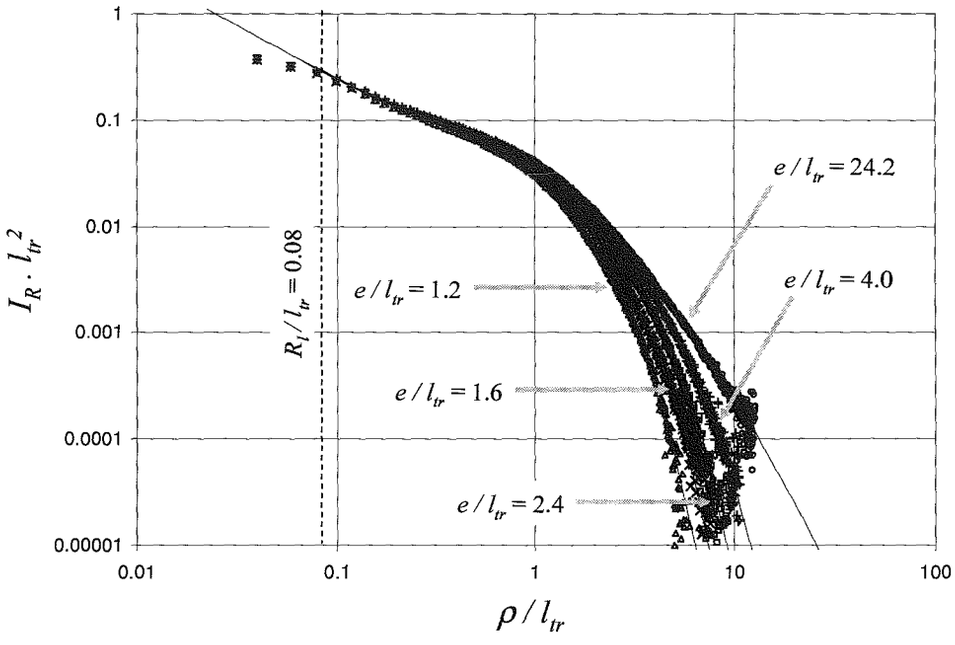


Figure 4.16 – Intensité retrodiffusée par l'émulsion STT063 ($\phi = 0.053$) à différentes épaisseurs de milieu $e/l_{tr} = 24.2$, 4.0, 2.4, 1.6 et 1.2. Les lignes continues représentent le modèle à double source avec $l_{tr} = 240$ μm et $\alpha_{ds} = 0.10$. La ligne discontinue représente le rayon du laser adimensionné R_l/l_{tr}.

au bruit déterminé en milieu semi infini.

Comme pour le milieu semi infini, l'accord avec les données expérimentales est excellent sur toute la gamme de ρ/l_{tr}, c'est-à-dire depuis la taille du laser $R_l/l_{tr} = 0.08$ jusque $\rho/l_{tr} \to \infty$. Nous constatons de plus que le modèle est

capable de décrire les milieux dont l'épaisseur descend jusque $e = 1.2l_{tr}$. La position de la source diffusive en $z = l_{tr}$ est une limite théorique qui rend le modèle incapable de décrire les milieux dont l'épaisseur est plus petite que l_{tr}. En pratique, nous constatons que cette limite est proche de $e = 1.2l_{tr}$.

4.7.2 Transmission

Comme précédemment, nous utilisons les valeurs $l_{tr} = 240$ μm et $\alpha_{ds} = 0.10$ pour décrire les expériences en géométrie de transmission. Les valeurs de bruit sont celles utilisées en retrodiffusion. Sur la figure 4.17, nous constatons que l'intensité mesurée s'étend sur près de cinq décades. Cela est du au changement du temps d'intégration de la caméra car l'intensité totale transmise décroit rapidement quand l'épaisseur du milieu augmente. C'est pourquoi les valeurs du flux total doivent être ajustées pour chaque courbe.

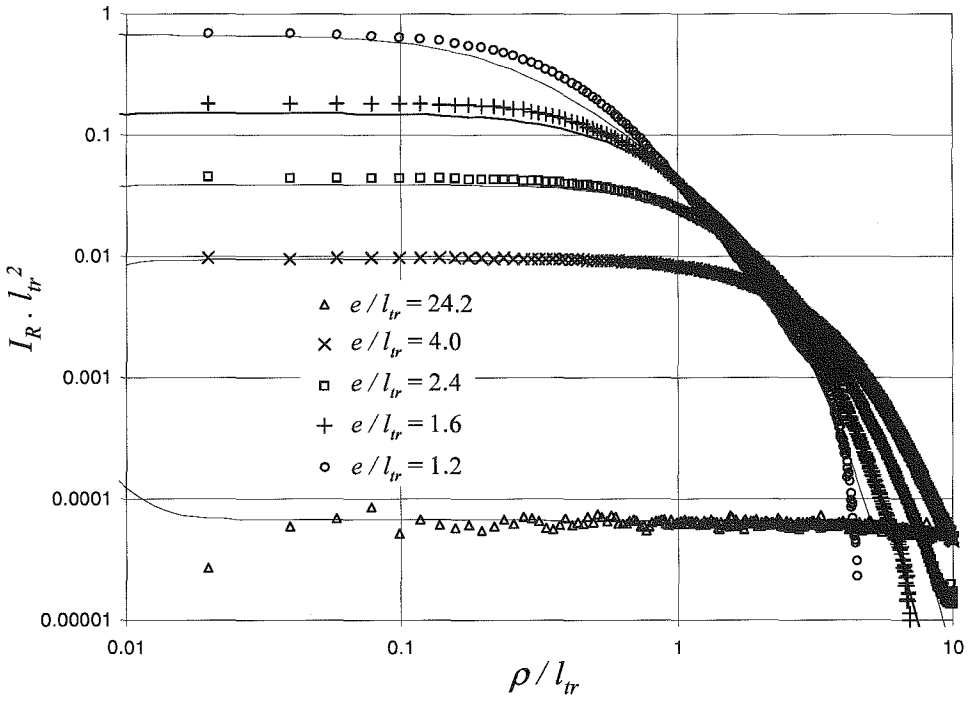


Figure 4.17 – Intensité transmise par l'émulsion STT063 ($\phi = 0.053$) à différentes épaisseurs de milieu $e/l_{tr} = 24.2$, 4.0, 2.4, 1.6 et 1.2. Les lignes continues représentent le modèle à double source avec $l_{tr} = 240$ μm et $\alpha_{ds} = 0.10$.

Comme pour la retrodiffusion, les expériences en transmission sont prédites de manière excellente par le modèle à double source. Nous constatons également la non validité du modèle lorsque $e < l_{tr}$. Expérimentalement, nous observons que le modèle ne permet pas de décrire les milieux dont l'épaisseur est inférieure à $\simeq 1.2 \times l_{tr}$. Remarquons de plus que cette limite expérimentale $e = 1.2 \times l_{tr}$ est identique à celle donnée par les simulations de Monte-Carlo (voir chapitre 2, § 2.5.2).

4.8 Conclusion

Le but de ce chapitre étant de valider notre technique de mesure de longueur de transport et de α_{ds}, nous avons confronté les modèles théoriques de Haskell et à double source avec des expériences. Ces tests ont été réalisés avec des émulsions industrielles dont les propriétés sont connues.

Dans un premier temps, nous avons montré que quelles que soient la taille des particules (dans notre cas, des gouttes d'huile), leur concentration et les propriétés optiques du milieu étudié, la technique permet la mesure de la répartition spatiale d'intensité retrodiffusée par un échantillon en milieu semi infini. Cette mesure est alors modélisée parfaitement par les modèles théoriques définis au chapitre 2 (Haskell et double source) sur une large gamme de ρ allant de l'épaisseur de la tache du laser à l'infini. De plus, la comparaison avec des simulations de Monte-Carlo est excellente et la représentation adimensionnée $I_R l_{tr}^2(\rho/l_{tr})$ superpose toutes les expériences de $\rho/l_{tr} = 1$ à ∞.

A partir de cette modélisation, la longueur de transport de l'échantillon est déterminée de manière robuste jusqu'à des fractions volumiques en particules de 30% (pour les x étudiés) ainsi que le montre la comparaison à la théorie de Mie prenant en compte la polydispersité et la diffusion dépendante. Cette limitation est due à l'approximation de Percus-Yevick qui utilise un potentiel de sphère dure pour calculer le facteur de structure alors que nos échantillons sont stabilisés par répulsion électrostatique (potentiel de forme exponentielle). Le traitement spécifique du facteur de structure calculé avec différentes formes de potentiel d'interaction reste une étude a faire.

La corrélation du paramètre α_{ds} avec la partie arrière de la fonction de phase ($p(\pi)$) a pu être mise en oeuvre. Elle a été vérifiée par comparaison avec les mesures granulométriques réalisées indépendamment, validant expérimentalement le modèle à double source. De plus, quand α_{ds} est discriminant, il a été montré qu'il procure une mesure fine de la taille des objets, quelques pourcents de variation sur cette taille conduisant à une différence significative. L'étude en milieu fini a également permis de montrer la capacité du modèle à double source à décrire les expériences. En effet, les courbes de répartition spatiales d'intensité retrodiffusée et transmise sont de nouveau modélisées de manière excellente pour tous les ρ depuis le rayon de la tache du laser jusque l'infini. Nous avons pu ainsi définir l'épaisseur minimale expérimentale au-dessous de laquelle le modèle ne fonctionne plus : la modélisation des données est possible pour toute épaisseur supérieure à environ $1.2 \times l_{tr}$.

La conclusion la plus importante de cette étude est l'existence d'un milieu monodisperse équivalent à toute dispersion polydisperse, du point de vue de la diffusion de la lumière. Cela signifie qu'en pratique, la mesure de la longueur de transport d'un système polydisperse peut être inversée en mesure de taille moyenne en volume, connaissant m et ϕ. Cette propriété sera utilisée dans les deux chapitres d'application qui suivent.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
VANDOEUVRE-LES-NANCY Cédex

Partie III
Applications

Chapitre 5

Application au suivi de l'émulsification

L'émulsification consiste à fabriquer, à partir de deux fluides non miscibles séparés, une dispersion de l'un dans l'autre. Une méthode fréquemment rencontrée dans l'industrie consiste à créer un écoulement fortement recirculatoire au moyen d'agitateurs à pales. Un grand nombre de publications concerne l'influence des conditions de procédé (forme de l'agitateur, durée de l'agitation) ou de formulation (nature des deux phases non miscibles et du/des tensioactifs utilisés) sur la taille moyenne finale des gouttes formées ou sur leur polydispersité (Sanchez et al. 1998, Shervin et al. 1991, Aronson and Petko 1993, Mabille et al. 2003).

En revanche, peu d'études ont été réalisées à propos du mécanisme physique transitoire qui se produit entre l'état initial où les deux phases sont séparées et l'état final où l'une est dispersée dans l'autre. L'étude de Taylor en 1934, menée sur une goutte isolée, a mis en évidence que le nombre capillaire est un paramètre de contrôle pertinent. Une analyse expérimentale détaillée du mécanisme d'allongement-rupture d'une goutte a été menée par Grace (1982), en régime dynamique et pour des écoulements variés (cisaillement simple, élongationnel et jet). Dans l'ensemble de son étute, Grace modifie la viscosité de la phase continue et observe son influence sur le temps de rupture d'une goutte. Ses résultats ont été confirmés par des simulations numériques, toujours sur une goutte isolée (Khismatullin et al.

2003). Nous pouvons encore citer Mabille et al. (2003) qui fabriquent des gouttes d'huile dans de l'eau et mesurent leur rayon moyen en différents instants au cours du mécanisme par SALS ("Small Angle Light Scattering"). Ils testent des phases dispersées (huile) de viscosités variées à faible concentration volumique (3%). Nous nous proposons, dans cette étude, de suivre dynamiquement le processus d'émulsification en milieu concentré (50% en volume). Nous cherchons à caractériser à la fois les mécanismes instationnaires de réduction de la taille des gouttes et l'état final de l'émulsion. Pour cela, nous allons tester des phases continues de viscosités variées. Un des avantages de notre dispositif est de pouvoir effectuer des mesures de diffusion de lumière sur un matériau *en écoulement cisaillé*. Nous effectuons alors le suivi dynamique de la taille moyenne des gouttes (par diffusion de lumière) à vitesse de cisaillement constante, lors de l'émulsification ainsi que les propriétés macroscopiques (contrainte de cisaillement, viscosité) de l'émulsion.

Après avoir décrit le dispositif expérimental adapté à cette application ainsi que sa calibration, nous présenterons les différents systèmes étudiés. Dans la section suivante, nous présenterons les résultats des mesures optiques (taille des gouttes) et rhéologiques (contrainte) pour chacun de ces systèmes. Grace à ces mesures, nous identifierons les différentes étapes qui composent le mécanisme d'émulsification. Nous étudierons enfin, l'influence de la viscosité de la phase continue sur le comportement transitoire et les propriétés finales des émulsions formées.

5.1 Adaptation du dispositif optique et protocole expérimental

5.1.1 Présentation du dispositif

La géométrie choisie pour réaliser les expériences d'émulsification est un agitateur à ailettes (six pales, appelé "vane") de rayon $R_V = 11$ mm présenté sur la figure 5.1. Ce vane est placé dans un cylindre sans fond de rayon $R_{Cyl} = 12.3$ mm qui se positionne sur la plaque de verre (figure 5.2). Le "gap" (distance entre la plaque de verre et le vane) vaut 2 mm.

Figure 5.1 – Vane à six pales utilisé pour étudier le mécanisme d'émulsification.

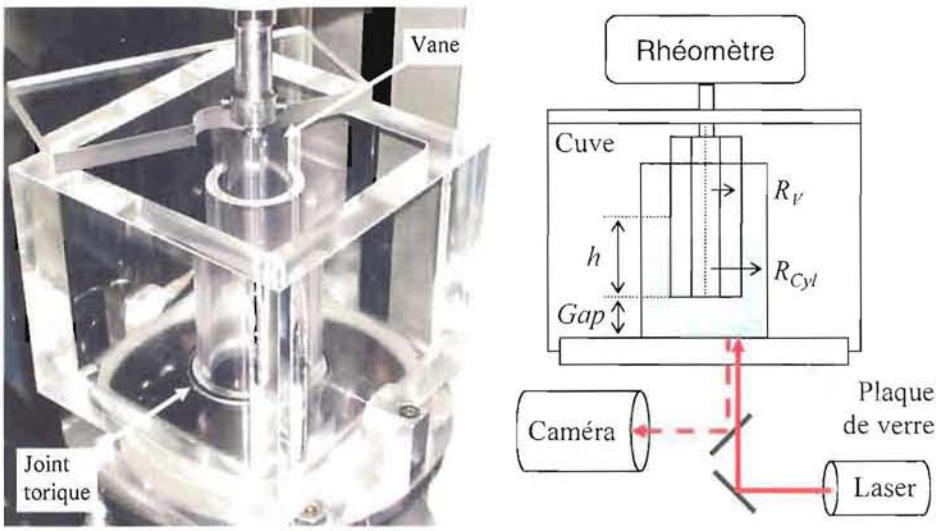


Figure 5.2 – Adaptation du dispositif expérimental de rhéo-optique à l'émulsification.

L'étanchéité entre la plaque de verre et le système cylindre-cuve est assurée par un joint torique. Le cylindre est solidaire d'une cuve que nous remplissons d'eau durant les expériences pour contrôler la température. Pour éviter le séchage des suspensions étudiées (concentrées à 50% en volume), une plaque recouvre la cuve. Le point d'impact du laser se trouve à environ 7 mm de l'axe du vane.

L'écoulement généré par le vane est complexe. Cette gémétrie vane doit alors être calibrée afin de relier la vitesse de rotation Ω appliquée et le couple Γ mesuré à la viscosité réelle du fluide étudié. Cette phase de calibration ainsi que le protocole expérimental sont décrits à la section suivante.

5.1.2 Calibration de la géométrie vane

Frottement du palier à air

Tout d'abord, nous modélisons, pour ce vane, le coefficient C de frottement du palier à air qui dépend de la vitesse angulaire Ω. Pour cela, nous effectuons deux rampes continues de vitesse angulaire Ω (0.1 à 100 rad/s) en montée et descente (1 heure chacune) et nous mesurons le couple Γ lorsque la géométrie est en rotation dans l'air. Le modèle

$$C = \frac{\Gamma}{\Omega} = a\Omega + b \tag{5.1}$$

est alors ajusté sur la moyenne montée-descente pour obtenir les paramètres $a = 5.0610^{-4}$ μNms^2 et $b = 0.801$ μNms (figure 5.3). Nous retirerons ce

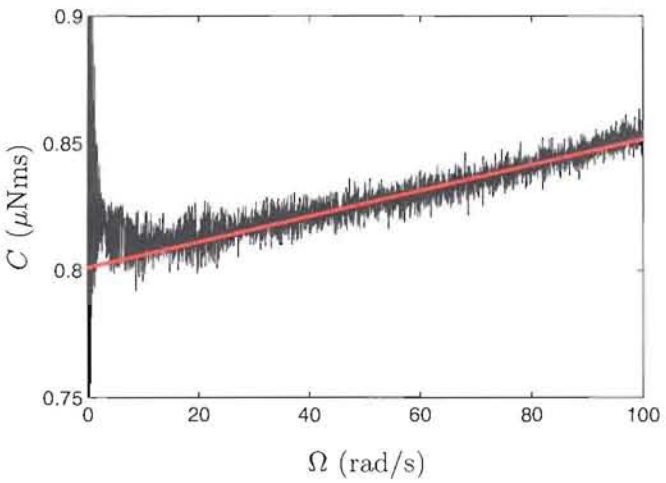


Figure 5.3 – Evolution du coefficient de frottement du palier à air C avec la vitesse de rotation Ω. Ligne noire : expériences, ligne rouge : meilleur ajustement de l'équation 5.1.

coefficient $C(\Omega)$ à toutes les mesures de Γ/Ω que nous effectuerons dans la suite de cette étude.

Détermination des facteurs géométriques du vane

Les fluides utilisés pour la calibration sont des huiles silicones newtoniennes qui ont une viscosité étalonée (VWR International). A partir de

deux huiles de viscosités 19.6 mPas et 1000 mPas dont les masses volumiques sont respectivement 950 et 970 kg/m^3, nous préparons des mélanges de différentes viscosités (voir figure 5.4). Pour chacun de ces mélanges, nous

$\phi_{19.6}$	η_H (mPas)	ρ (kg/m^3)
1	19.6	950
0.9	36.4	952
0.75	77.1	955
0.5	208	960
0.4	298.2	962
0.32	400	964
0.25	500	965
0	1000	970

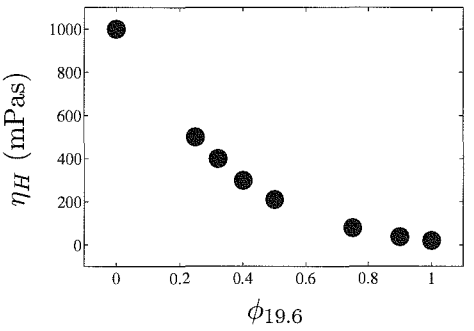


Figure 5.4 – Viscosités (η_H) et masse volumique (ρ) des mélanges d'huiles étalons en fonction de la fraction volumique $\phi_{19.6}$ en huile de viscosité 19.6 mPas.

effectuons les mesures de couple Γ en réponse à une rampe continue de Ω (de 1 à 100 rad/s pendant 10 min), un palier à $\Omega = 100$ rad/s (pendant 1 min) et une rampe continue de Ω (de 100 à 1 rad/s pendant 10 min). N.B. : Pour les huiles $\eta_H \geq 400$ mPas, des bulles apparaissent, rendant ces mesures inexploitables.

Nous suivons la démarche de Baravian et al. (2002) et considérons le vane comme une géométrie cylindrique effective de rayon R_1. Les facteurs géométriques sont alors définis par

$$F_\sigma = \frac{\sigma}{\Gamma} = \frac{1}{2\pi R_1^2 h} \quad \text{et} \quad F_{\dot{\gamma}} = \frac{\dot{\gamma}}{\Omega} = \frac{2R_{Cyl}^2}{R_{Cyl}^2 - R_1^2} , \tag{5.2}$$

où h est la hauteur de vane immergée. En combinant les deux équations précédentes et en prenant en compte le coefficient de friction C nous obtenons la relation suivante

$$\frac{\Gamma}{\Omega} - C = \eta_H A \text{ , avec } A = \frac{F_{\dot{\gamma}}}{F_\sigma} = \frac{4\pi h R_1^2 R_{Cyl}^2}{R_{Cyl}^2 - R_1^2} . \tag{5.3}$$

qui nous permet de déterminer le rayon effectif R_1.

La valeur de A/h est trouvée identique quelle que soit η_H et égale à 0.0075 m^2. Cela correspond à une valeur du rayon $R_1 = 10.99$ mm identique

au rayon R_V du vane. Le gradient de vitesse vaut donc $F_{\dot{\gamma}} = 9.90$. Lors des expériences d'émulsification (voir section 5.3), nous travaillerons toujours à vitesse constante $\Omega = 100$ rad/s, à hauteur d'immersion fixe $h = 24$ mm et à un gap de 2 mm. Dans ces conditions, $A = 1.8\ 10^{-4}$ m^3, le gradient de vitesse vaut $\dot{\gamma} = 990$ s^{-1} et le facteur de contrainte $F_\sigma = 54935$ m^{-3}. Le nombre de Reynolds construit sur l'entrefer e: $Re \sim \Omega R_1 e/\nu$, où ν est la viscosité cinématique, est alors compris entre 0.1 et 60, montrant le caractère laminaire de l'écoulement avec le vane. Nous établissons l'expession qui relie la viscosité réelle η du fluide testé à la mesure de couple fournie par le rhéomètre (valable uniquement dans ces conditions) en ajoutant à l'équation 5.3 une constante B prenant en compte la déformation de la surface libre et les zones de recirculation :

$$\eta = \frac{1}{A}\left(\frac{\Gamma}{\Omega} - C - B\right) . \tag{5.4}$$

L'ajustement de ce modèle linéaire donne $B = 3.95$ μNms. La figure 5.5 montre la viscosité réelle η_H des huiles étalons en fonction de $\Gamma/\Omega - C - B$ à 100 rad/s (moyenne des mesures correspondant au palier de vitesse angulaire) et le modèle linéaire de l'équation 5.4.

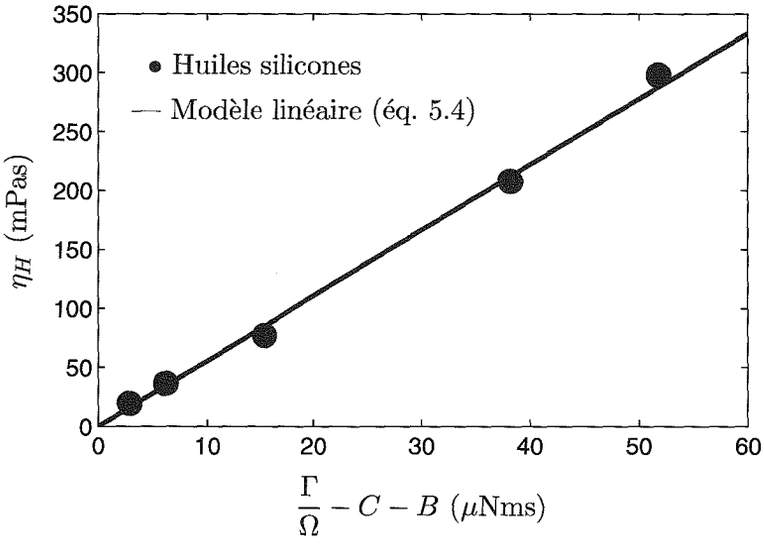


Figure 5.5 – Viscosité réelle en fonction de $\Gamma/\Omega - C - B$. Mesures réalisées avec les huiles étalons (•) et modèle linéaire de l'équation 5.4 (—).

5.1.3 Protocole expérimental

Le protocole expérimental joue un rôle important lors de la fabrication de la dispersion (Sanchez et al. 1998, Shervin et al. 1991).

Au début de l'expérience, nous sommes en présence de deux phases séparées : une phase d'huile et une phase aqueuse à 50% en volume. La phase aqueuse est placée en premier dans le cylindre (voir figure 5.2) car sa masse volumique est supérieure à celle de l'huile. Nous disposons alors la phase d'huile sur la phase aqueuse lentement, de façon à limiter la formation de gouttes à ce stade de l'expérience (cf. première image ($t = 0$ s) de la figure 5.10, page 128). Nous cherchons ainsi à avoir un état initial qui soit facilement reproductible pour le système.

Une fois le système eau/huile en place, nous abaissons la géométrie à la position de mesure (2 mm du fond). Ce gap a été choisi pour considérer que la mesure de diffusion de lumière a lieu en milieu suffisamment épais sans que le caractère laminaire de l'écoulement soit remis en cause. Nous débutons ensuite l'agitation (vitesse constante de 100 rad/s pendant environ trois heures), au cours de laquelle la phase d'huile se disperse en gouttes dans la phase aqueuse continue. La mesure de diffusion de lumière est démarée simultanément.

N.B. : Bien que nous ne contrôlons pas finement la température de l'échantillon, nous n'avons pas constater d'augmentation significative de la température du bain d'eau dans la cuve entre le début et la fin de chaque expérience.

5.2 Systèmes étudiés

Parmi les différents paramètres physiques qui gèrent le mécanisme d'émulsification (nature et propriétés mécaniques des constituants : Aronson and Petko 1993, Mabille et al. 2003 ; géométrie et vitesse d'agitation : Sanchez et al. 1998, Shervin et al. 1991), nous pouvons citer le rapport des viscosités de la phase continue et de la phase dispersée. Nous cherchons à étudier son influence d'une part sur le mécanisme transitoire entre l'état phases séparées et l'état dispersion (quelles sont les grandeur pertinentes), et d'autre part sur les propriétés finales de l'émulsion fabriquée (taille des gouttes, viscosité).

Nous choisissons de faire varier la viscosité de la phase aqueuse en gardant celle de la phase huileuse constante. De même, toutes les expériences présentées dans ce chapitre 5, ont été réalisées avec un tensioactif identique. Les différents constituants (phase huileuse, tensioactif et phase aqueuse) sont décrits de manière détaillée ci-dessous.

5.2.1 Phase huileuse

L'huile que nous utilisons est de l'hexadécane (pur à 99%, fourni par Aldrich®)dont la masse volumique est $\rho_{huile} = 773$ kg/m^3. Sa viscosité a été mesurée avec un rhéomètre AR2000 (TA Instrument) muni d'une géométrie cône-plan (rugeuse, diamètre 6 cm, 1 degré, troncature 24 μm) et vaut $\eta_{huile} = 3.45 \pm 0.1$ mPas.

5.2.2 Tensioactif

La phase aqueuse contient le tensioactif qui est fabriqué par Alain Durand au LCPM (Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire à Nancy). Ce tensioactif est un polymère qui est obtenu par modification chimique d'un polysaccharide amphiphile d'origine bactérienne: le dextrane (T40, Pharmacia©, 4.10^4 g/mol). La fixation de groupements hydrocarbonés (six carbones dans la présente étude) donne au polymère des propriétés tensioactives (Rouzès et al. 2002). Les groupements à six carbones sont répartis aléatoirement sur 20% des unités de répétition de la chaîne de polysaccharide (figure 5.6). Nous nommons ce tensioactif DexC6$_{20}$.

5.2.3 Phases aqueuses

Nous fabriquons une première phase aqueuse constituée de tensioactif dissout dans de l'eau. Elle est appelée phase aqueuse de base. Afin d'obtenir des échantillons dont la gamme de viscosités est importante (de 10^{-3} à 1 Pas), nous avons viscosifié la phase aqueuse de base. Deux séries d'échantillons sont préparées en utilisant pour chacune d'elles un viscosifiant différent. L'une utilise du dextrane non modifié qui possède une masse molaire élevée (T2000, Pharmacia©, 2 10^6 g/mol). La seconde série utilise

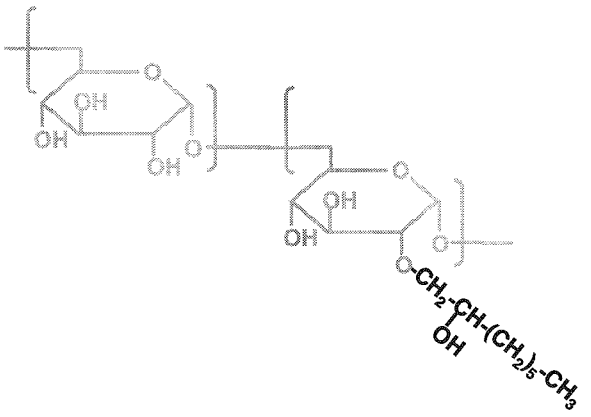


Figure 5.6 – Formule chimique du dextrane modifié utilisé comme tensioactif. En gris sont représentées deux unités de répétition du polysaccharide sur 20% desquelles sont fixés aléatoirement des groupements hydrocarbonés (en noir).

de l'alginate de sodium (Sigma-Aldrich, $\simeq$ 2.4 10^6 g/mol, indice de polymolécularité 1.3). Nous décrivons ci-dessous les différentes phases aqueuses en détail.

Phase aqueuse de base

Le tensioactif est dissout à 20 g/L dans de l'eau pour former la phase aqueuse de base qui est newtonienne (de viscosité $\eta_{eau} = 1.7 \pm 0.1$ mPas) et dont la masse volumique est $\rho_{eau} = 1000$ kg/m^3 (figure 5.7).

Phase aqueuse utilisant le dextrane comme viscosifiant

Cette série est constituée de quatre échantillons qui sont des mélanges de phase aqueuse de base et du viscosifiant dextrane non modifié. Le viscosifiant étant à une concentration différente pour chaque échantillon, nous obtenons quatre nouvelles phases aqueuses qui sont newtoniennes et dont les viscosités sont 6, 12, 20.6 et 29 mPas (figure 5.7). Ces valeurs ont été mesurées avec le même rhéomètre et la même géométrie cône-plan que l'hexadécane en effectuant des rampes continues de gradient de vitesse (montée et descente de 15 min chacunes). La masse volumique de ces solutions est supposée identique à celle de la phase aqueuse de base, c'est-à-dire 1000 kg/m^3.

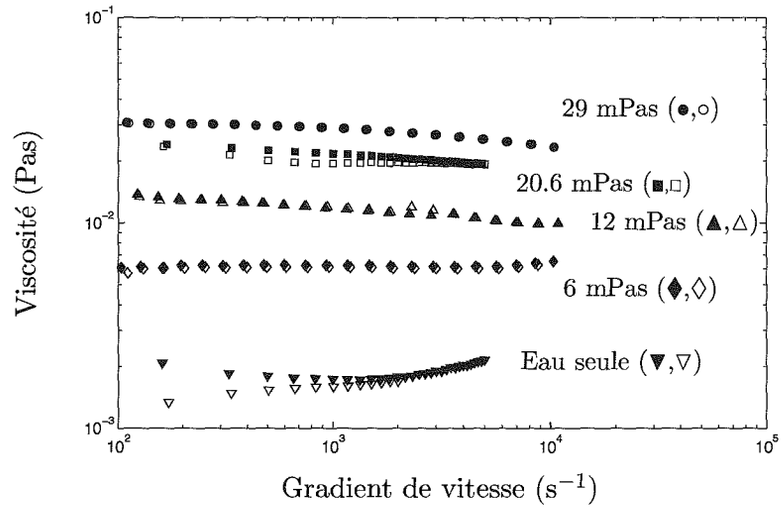


Figure 5.7 – Les différentes phases aqueuses utilisant le dextrane non modifié comme viscosifiant et la phase aqueuse de base (▼,▽) : viscosité en fonction du gradient de vitesse. Symboles pleins : étape de montée en gradient, symboles ouverts : descente.

Phase aqueuse utilisant l'alginate comme viscosifiant

Une solution, nommée J6, contenant de l'alginate à 20 g/L et la phase aqueuse seule sont mélangées pour obtenir une série de phases aqueuses de viscosités variées (figure 5.8). La masse volumique de ces solutions est également identique à celle de la phase aqueuse de base (1000 kg/m^3). Nous notons que ces systèmes, contrairement à ceux utilisant le dextrane non modifié, sont rhéofluidifiants. Un modèle structural (équation 5.5) de description de suspensions colloïdales est alors utilisé pour rendre compte du comportement rhéologique de ces phases aqueuses et déterminer leures viscosités à $\dot{\gamma} = 990$ s^{-1}, gradient de vitesse dans le vane tournant à 100 rad/s.

$$\eta_s = \eta_\infty \left[\frac{1 + Pe^{\varpi}}{\chi + Pe^{\varpi}}\right]^2 , \tag{5.5}$$

où η_s est la viscosité de la suspension et $\chi = (\eta_\infty/\eta_0)^{1/2}$ où η_0 et η_∞ sont les viscosités à cisaillement nul et infini, respectivement.

Le nombre de Peclet Pe est défini comme le rapport Energie mécanique / Energie brownienne. L'énergie brownienne est le produit de la constante de Boltzman par la température absolue : k_BT. Nous prenons comme énergie

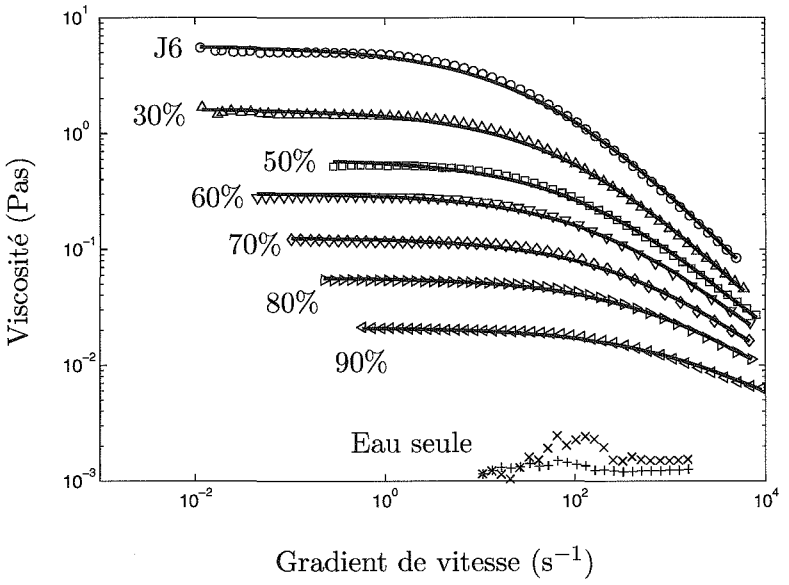


Figure 5.8 – Viscosités des différentes phases aqueuses utilisant l'alginate en fonction du gradient de vitesse. Les légendes donnent le pourcentage en volume de phase aqueuse seule (montée : ×, descente : +) par rapport à la solution J6. Seules les étapes de montée en gradient sont présentées car les descentes leur sont parfaitement superposées. Les lignes continues représente le meilleur ajustement de la loi de comportement (équation 5.7) pour chaque courbe.

mécanique le produit de la force hydrodynamique F_{hydro} de trainée d'une particule sphérique par le rayon r de cette dernière, c'est-à-dire :

$$Pe \sim \frac{6\pi\sigma r^3}{k_B T} \quad \text{ou} \quad Pe \sim \frac{6\pi\eta_\infty \dot{\gamma}\, r^3}{k_B T}\,, \tag{5.6}$$

selon que l'on choisi la contrainte σ ou le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ comme grandeur de contrôle. Expérimentalement, la valeur de l'exposant ϖ est prise égale à 1 quand le nombre de Peclet est définit par la contrainte : $Pe = \sigma/\sigma_C = (6\pi\sigma r^3)/(k_B T)$, où σ_C est la contrainte critique à laquelle les énergies mécanique et brownienne sont du même ordre de grandeur (Quemada and Berli 2002, Baravian et al. 2003). En revanche, lorsque Pe est définit par le gradient de vitesse : $Pe = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_C = (6\pi\eta_\infty\dot{\gamma}r^3)/(k_B T)$, l'exposant ϖ a souvent été trouvé proche de 1/2 (Quemada 1990). Comme nous imposons la vitesse de rotation (le gradient de vitesse au facteur de gradient

près), le modèle s'écrit

$$\eta_s = \eta_\infty \left[\frac{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_C}\right)^{1/2}}{\left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0}\right)^{1/2} + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_C}\right)^{1/2}} \right]^2 , \tag{5.7}$$

Ce modèle possède trois paramètres: η_0, η_∞ et $\dot{\gamma}_C$ dont le second est choisi constant de valeur $\eta_\infty = 0.001$ Pas, viscosité de l'eau, en raison de la faible concentration en polymère (au plus 2% en volume). Nous présentons dans le tableau suivant (5.1) les valeurs des deux autres paramètres ainsi que la viscosité à $\dot{\gamma} = 990$ s^{-1} des différentes phases aqueuses (gradient de vitesse dans le vane tournant à 100 rad/s). Nous présentons en annexe (page 151), une étude complémentaire concernant ces suspensions de polymère.

Table 5.1 – Paramètres du modèle de l'équation 5.7 et viscosité η_{990} des phases aqueuses utilisant l'alginate comme viscosifiant à $\dot{\gamma} = 990$ s^{-1}.

	$\phi_{Alginate}$ (%)	η_0 (Pas)	$\dot{\gamma}_C$ (s^{-1})	η_{990} (Pas)
J6	2	5.7036	423829	0.2899
30% en J5	1.4	1.6227	271288	0.1548
50% en J5	1	0.6074	208171	0.0952
60% en J5	0.8	0.3075	177601	0.0665
70% en J5	0.6	0.1266	147109	0.0401
80% en J5	0.4	0.0572	126606	0.0243
90% en J5	0.2	0.0211	90285	0.0118

5.3 Résultats expérimentaux

A chacune des phases aqueuses présentées à la section précédente, nous mélangeons la phase huileuse (à 50% en volume) à l'aide de la géométrie vane. Chaque mélange est réalisé selon le protocole expérimental décrit plus haut (cf. section 5.1.3). Pendant toute la durée du mélange (environ 3 heures), nous enregistrons à intervalle de temps régulier deux types de données : l'intensité retrodiffusée $I_R(\rho)$ par l'échantillon et la contrainte σ au bout des pales du vane ($R_V = 11$ mm). Les courbes $I_R(\rho)$ sont analysée avec le modèle de Haskell (équation 2.24) afin d'obtenir l'évolution temporelle de la longueur de transport pour chaque mélange. Comme le rapport des indices

de réfraction m et la fraction volumique ϕ sont connus, la mesure de l_{tr} est ensuite inversée selon la théorie de Mie (chapitre 1) pour déterminer le rayon moyen R des gouttes. Dans cette section, nous présentons les évolutions temporelles de σ, de l_{tr} et de R au cours du mélange pour l'ensemble des phases aqueuses utilisées.

5.3.1 Mesures de contrainte

Nous présentons sur la figure 5.9 (page 127) les variations de contrainte mesurée au cours du mécanisme d'émulsification pour l'ensemble des phases aqueuses utilisées.

Commentaire des résultats

D'une part, pour chaque échantillon, nous constatons que la contrainte σ mesurée augmente au cours du temps. Nous distinguons d'ailleurs sur chacun des graphes **a** et **b** de cette figure, deux types de courbes :

- **Type 1** : une augmentation importante de contrainte apparaît entre le début et la fin de la courbe. Cela concerne la courbe 29 mPas de la figure 5.9a et les courbes 24.3, 40.1, 66.5, 95.2 et 154.8 mPas de la figure 5.9b.
- **Type 2** : les courbes pour lesquelles cette variation n'est pas aussi importante. Sur le graphique 5.9a, ce sont les courbes Eau seule, 6, 12 et 20.6 mPas. Sur le graphique 5.9b, cela concerne la courbe 11.8 mPas.

D'autre part, en observant en détail une courbe du type 1 (40.1 mPas, voir figure 5.10), quatre étapes peuvent être distinguées durant l'expérience :

1. *L'établissement de l'écoulement* durant les premières secondes ($\sim$ 20 s). Le temps de diffusion visqueux $t_\nu \sim h^2 \rho_{huile}/\eta_{huile} \sim 30$ s (avec $h \sim 1$ cm), est en bon accord avec le temps observé expérimentalement.
2. *La formation du premix*, c'est-à-dire la fabrication de "grosses" gouttes (durée d'environ 50 s). En effet, pendant cette étape, le système passe d'une couleur transparente à blanche. Il est important de noter que

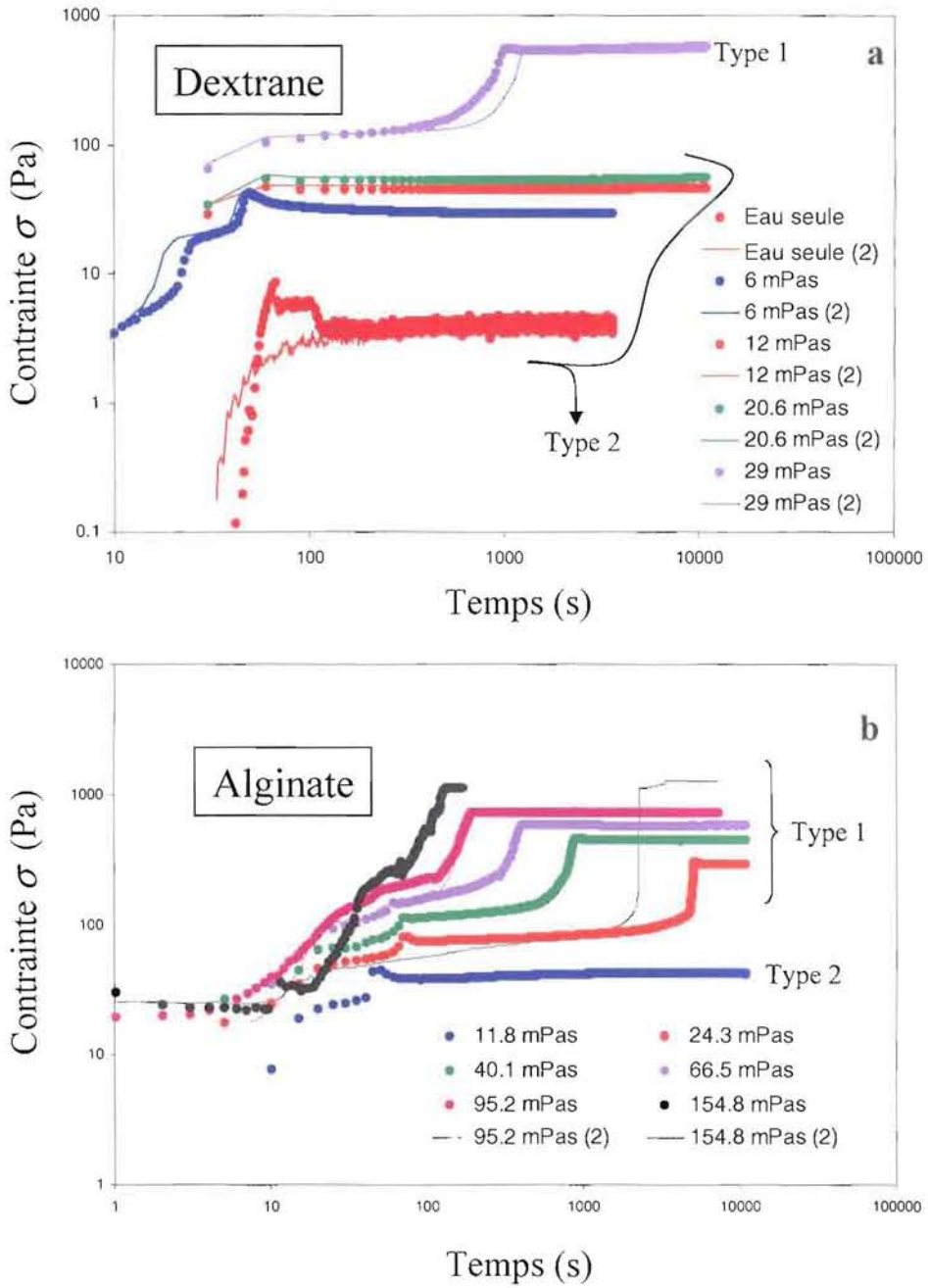


Figure 5.9 – Mesures de contrainte au cours de l'émulsification. Les légendes correspondent à la viscosité de la phase aqueuse. a) Systèmes utilisant la phase aqueuse de base (Eau seule) et les phases aqueuses viscosifiées par du dextrane non modifié. b) Viscosifiant alginate. La 2^{nde} série d'expériences (lignes continues) montre une bonne reproductibilité des résultats.

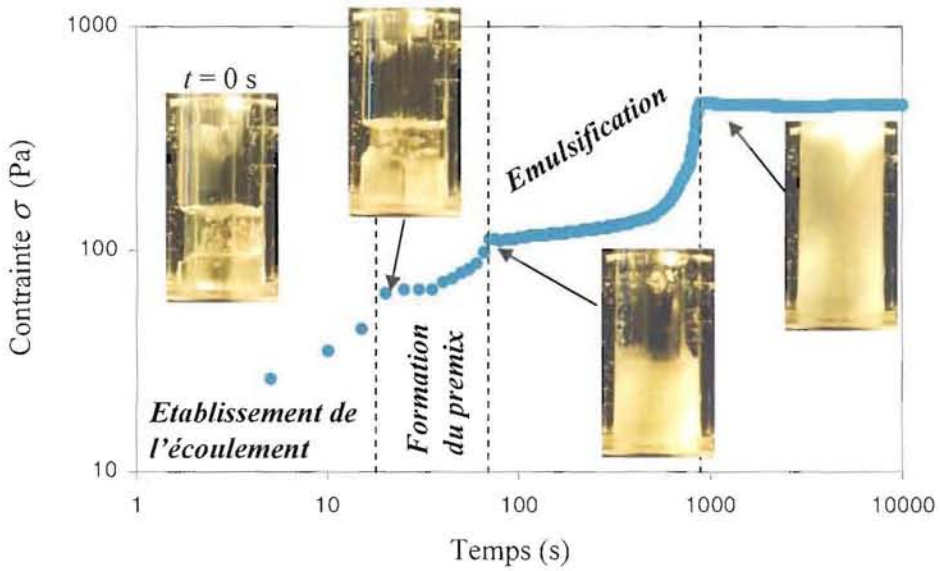


Figure 5.10 – Evolution temporelle de la contrainte mesurée avec le vane lors de l'expérience d'émulsification utilisant la phase aqueuse à 40.1 mPas (•). Nous identifions les quatres étapes du mécanisme d'émulsification et montrons des photographies du système cisaillé correspondant à ces quatre étapes.

toute la phase d'huile est dispersée à l'issue de cette étape, comme le montre la troisème photographie de la figure 5.10.

3. *L'émulsification* où la contrainte augmente jusqu'à atteindre une valeur finale stable. Cette étape n'existe que pour les émulsions de type 1. Les mesures de taille des gouttes (cf. section 5.3.3) corrélent de manière remarquable cette constatation. Cette augmentation de contrainte correspond au mécanisme étirement/rupture (Mabille et al. 2003) des gouttes (voir section 5.3.3).
4. Une zone où l'agitation n'influe plus sur les propriétés de l'émulsion. La contrainte et la taille des gouttes (cf. section 5.3.3) sont constantes. La viscosité correspondante est notée η_{final} et relevée dans la table 5.2.

Pour les courbes de type 2, il n'y a pas d'étape d'émulsification, mais un premix est formé (en effet, l'aspect de l'échantillon est entièrement blanc). En revanche, ces quatre étapes sont visibles sur toutes les courbes de type

1.[1] Pour les courbes de type 1, nous appellerons *temps d'émulsification* t_e le temps à partir duquel les propriétés de l'émulsion ne varient plus, c'est-à-dire le temps qui sépare les étapes 3 et 4 (les valeurs de t_e sont données dans la table 5.2). Si nous observons le temps d'émulsification des différentes courbes, nous constatons qu'il diminue quand la viscosité de la phase aqueuse augmente.

Reproductibilité

Les expériences de reproductibilité, réalisées pour le viscosifiant dextrane non modifié, pour la phase aqueuse de base (figure 5.9a) et pour le viscosifiant alginate (figure 5.9b), sont en très bon accord avec la première série de manipulation effectuée.

Pour le cas de la phase aqueuse à 154.8 mPas, il est clair que les deux expériences réalisées sont différentes. En effet, le temps d'émulsification déterminé à partir de la seconde est beaucoup plus grand que pour la première. Cependant, la figure 5.11 montre que la variation de contrainte durant l'étape d'émulsification est la même. L'étape d'émulsification a été

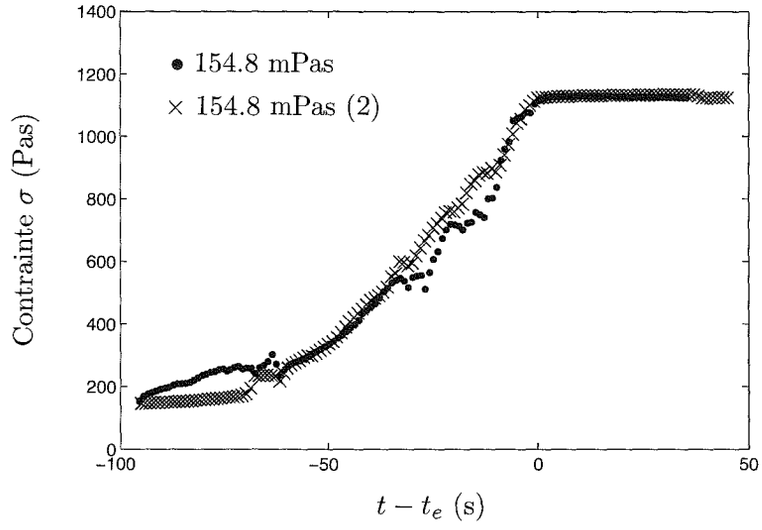


Figure 5.11 – Contrainte au bout des pales mesurée avec le dispositif d'émulsification en fonction de $t - t_e$ pour les deux expériences utilisant la phase aqueuse à 154.8 mPas.

1. Excepté la courbe 29 mPas (viscosifiant dextrane), où le premier point de mesure correspond à 30 s.

retardée lors de la seconde expérience pour une raison indéterminée. Nous choisissons alors d'évaluer t_e à partir de la première expérience.

5.3.2 Mesures de longueur de transport

Nous constatons une remarquable corrélation entre les mesures de longueur de transport l_{tr}, déterminées par ajustement du modèle de Haskell aux mesures optiques, et les mesures de contrainte fournies par le rhéomètre (figure 5.12). Nous observons une diminution de l_{tr} lors de l'étape d'émulsifi-

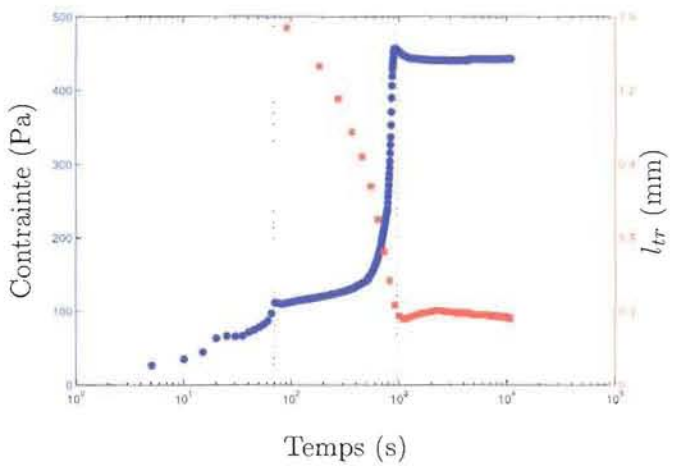


Figure 5.12 – Evolution temporelle comparée de la contrainte au bout des pales (•) et de la longueur de transport l_{tr} (■) pour l'émulison 40.1 mPas.

cation (entre les lignes pointillées) ; nous verrons dans la suite qu'elle correspond à une diminution de la taille des gouttes. Nous constatons également qu'une augmentation de la contrainte lui est associée.

Nous présentons sur la figure 5.13 (page 131) les mesures de longueur de transport au cours du temps pour tous les systèmes étudiés. Dans un premier temps, nous pouvons à partir des mesures de l_{tr} retrouver les deux types de courbes définis plus haut. En effet, seules les courbes du type 1 montrent une diminution de l_{tr} lors de l'étape d'émulsification. Cette diminution correspond à une diminution de la taille moyenne des gouttes (cf. section 5.3.3). Ensuite, pour chaque courbe de type 1, le temps d'émulsification déterminé à partir de la mesure de longueur de transport est identique (à environ 15% près) à celui déterminé par la mesure de contrainte. De plus, durant l'étape

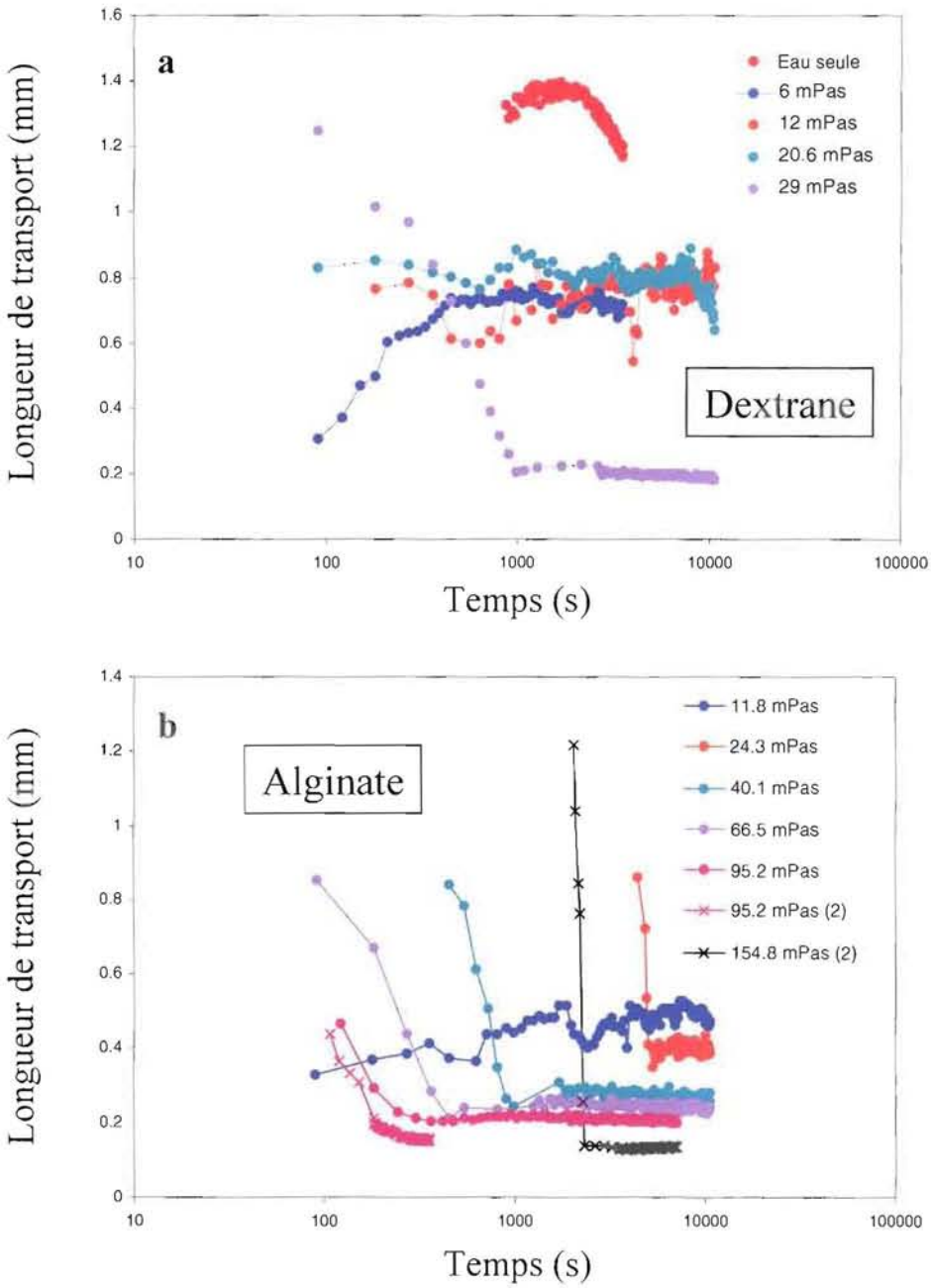


Figure 5.13 – Mesures des longueurs de transport au cours de l'émulsification pour des phases aqueuses de viscosités variées. a) Viscosifiant : dextrane non modifié. b) Viscosifiant : alginate. Le terme "Eau seule" renvoie à la phase aqueuse de base.

4 (zone stable), la longueur de transport, tout comme la contrainte, ne varie pas.

5.3.3 Mesures de taille de goutte

Inversion de Mie

Comme les propriétés optiques et la fraction volumique des différentes phases sont constantes et que la totalité de la phase huileuse a été dispersée lors du premix, seule la taille moyenne des gouttes varie au cours du mécanisme.

Cependant, la valeur du rapport m des indices de réfraction n'est pas connue précisément à cause des propriétés optiques de la phase continue viscosifiée par l'ajout de polymère. De plus, les propriétés optiques doivent également prendre en compte la couche de surfactant. Nous choisissons la valeur $m = 1.14$ (5% supérieure à la valeur calculée à partir de $N_p = 1.4310$) par ajustement de la taille mesurée par diffusion de lumière sur une mesure Malvern pour l'émulsion 40.1 mPas. Cette valeur de m est ensuite considèrée constante pour toutes les émulsions.

Même si la concentration en gouttes est très élevées ($\phi = 0.50$), leur taille est assez grande pour négliger les effet de diffusion dépendante (l'approximation de Percus-Yevick est représentée sur la figure 5.14). Cependant, le calcul de Mie fait apparaître des oscillations sur la courbe d'inversion longueur de transport - rayon (voir figure 5.14). Nous avons vérifié que ces oscillations n'étaient pas d'origine numérique, mais associées à des oscillations des fonctions de phase. Les systèmes étudiés étant polydisperses, la longueur de transport mesurée est une moyenne correspondant à plusieurs classes de taille. En conséquence, le modèle choisi pour inverser systématiquement les longueurs de transport est une droite d'équation :

$$R = 34.0 \times l_{tr} + 3.0 \,, \tag{5.8}$$

où R est en μm et l_{tr} en mm (figure 5.14).

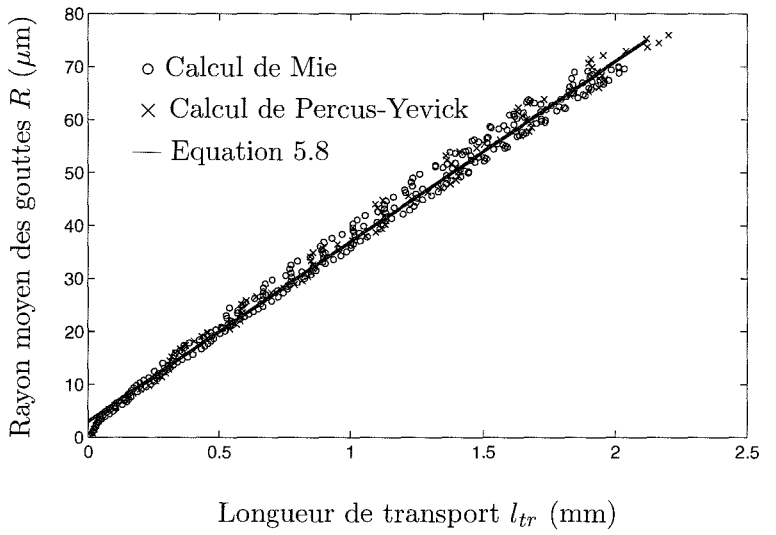


Figure 5.14 – Inversion de la théorie de Mie. ○: Mie, ×: Percus-Yevick, —: Modèle de l'équation 5.8.

Résultats

Les évolutions du rayon moyen des gouttes pour les différentes phases aqueuses sont calculées à partir des mesures de l_{tr} grâce à l'équation 5.8 et sont représentées sur les figures 5.15a (dextrane non modifié) et 5.15b (alginate). Pour les phases aqueuses de type 2, le rayon moyen des gouttes (lié linéairement à l_{tr}) ne varie quasiment pas durant l'expérience alors que pour les phases aqueuses de type 1 il diminue durant l'étape d'émulsification (étape 3) et reste constant ensuite (étape 4). C'est-à-dire que les gouttes, présentes au début de l'émulsification, sont progressivement cassées en plus petites jusqu'à atteindre une taille minimale stable.

N.B. : **Détermination de** R_{premix} (table 5.2). La première mesure de taille a lieu, pour chaque courbe de type 1, au début de l'augmentation brutale de contrainte. Elle nous donne donc une valeur approchée du rayon moyen des gouttes atteint à la fin du premix. De même, la dernière valeur mesurée R_{final} donne la taille finale stable des gouttes (voir table 5.2). Le mécanisme instationnaire est traité à la section 5.4.2.

Nous remarquons que malgré les η_{phe}/η_{huile} différents (deux ordres de grandeur), le rayon des gouttes a la fin de l'étape de premix R_{premix} est à peu près constant et varie entre 20.6 et 50 μm, résultat par ailleurs observé

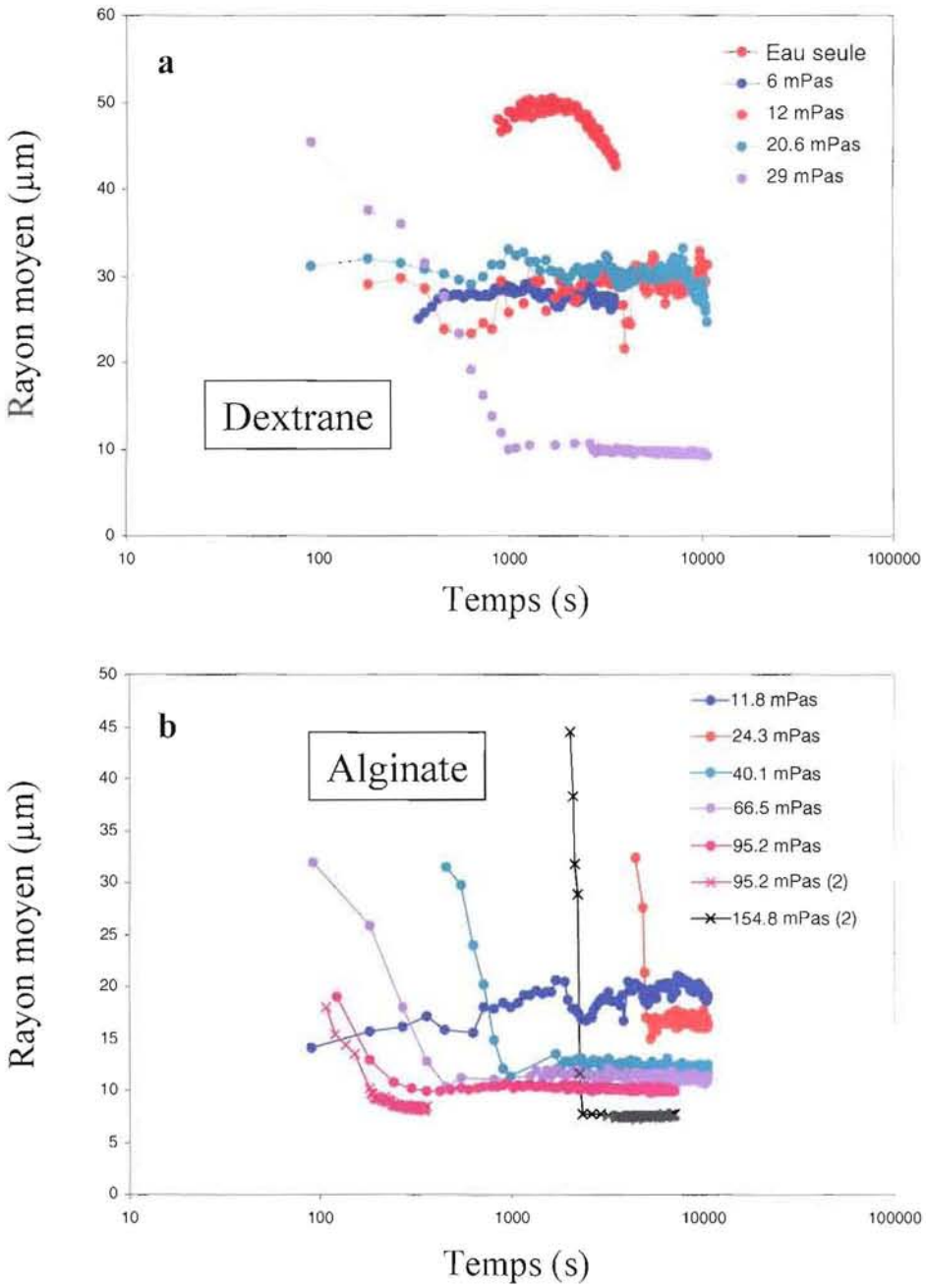


Figure 5.15 – Evolution temporelle du rayon moyen des gouttes pour les phases aqueuses utilisant le dextrane (a) et l'alginate (b) comme viscosifiant. Le terme "Eau seule" renvoie à la phase aqueuse de base.

par Mabille et al. (2003).

Tableau récapitulatif

Les résultats obtenus sont résumés dans la table 5.2.

Table 5.2 – Récapitulatif des principaux résultats (η_{final}, R_{premix}, R_{final}, t_e, Ca_{ini}) concernant les émulsions fabriquées avec les différentes phases aqueuses de viscosité η_{phe}.

Viscosifiant	η_{phe} (mPas)	η_{final} (mPas)	R_{premix} (μm)	R_{final} (μm)	t_e (s)	Ca_{ini}
Type 1						
Dextrane	29	549	45.5	9.5	1100	0.132
Alginate	24.3	290	33	16.5	5500	0.080
Alginate	40.1	446	31.5	12	965	0.127
Alginate	66.5	581	32	11	440	0.212
Alginate	95.2	729	34.5	10	203	0.329
Alginate	95.2	853	33	8	200	0.313
Alginate	154.8	1137	×	×	133	×
Alginate	154.8	1138	44.5	7.5	2298	0.689
Type 2						
Aucun	1.7	6	50	43	×	0.0085
Dextrane	6	30	28	27	×	0.017
Dextrane	12	46	29	29	×	0.035
Dextrane	20.6	55	32	30	×	0.066
Alginate	11.8	38	20.6	20	×	0.024

5.4 Influence de la viscosité de la phase aqueuse

5.4.1 Nombre capillaire

La succession d'une cinétique associée à la création du premix et d'une autre cinétique par étirement/rupture des gouttes a également été observée, notamment par Mabille et al. (2003). Ce mécanisme de fragmentation n'est possible que si le nombre capillaire initial Ca_{ini} (Ca est le rapport entre la force hydrodynamique et la force liée à la tension interfaciale) est supérieur à une valeur critique Ca_{cr} (voir par exemple Taylor 1934, Grace 1982).

L'expression de ce nombre est

$$Ca_{ini} = \frac{\eta_{phe}\dot{\gamma}R_{premix}}{\gamma}\ , \tag{5.9}$$

où γ est la tension interfaciale qui est constante, quelle que soit la phase aqueuse viscosifiée, et de l'ordre de 10 mNm^{-1}. R_{premix} est le rayon des gouttes qui est atteint à la fin de l'étape 2 (premix). La variation de Ca_{ini} en fonction du rapport des viscosités phase aqueuse/huile (η_{phe}/η_{huile}) (figure 5.16) fait apparaître clairement les deux groupes d'émulsions et permet l'estimation du nombre capillaire critique Ca_{cr} au-dessus duquel l'émulsification se produit. Nous constatons que Ca_{cr} est compris entre 0.066 et 0.08. Ces

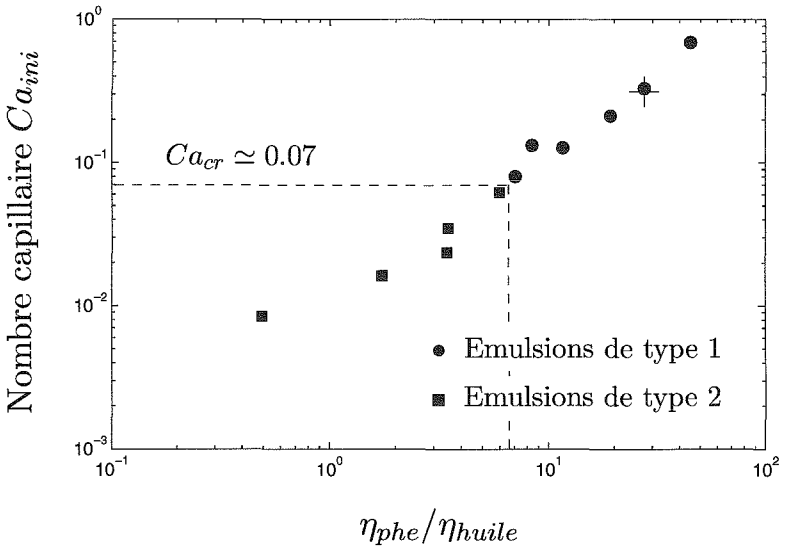


Figure 5.16 – Nombre capillaire Ca_{ini} pour les émulsions de type 1 (•) et 2 (■) en fonction du rapport des viscosités phase aqueuse / huile η_{phe}/η_{huile}. Le symbole + correspond à la seconde expérience $\eta_{phe} = 95.2$ mPas. Le nombre capillaire critique est de l'ordre de 0.07 (- -) pour un rapport de viscosités d'environ 6.5.

valeurs sont très proche de la valeur 0.1 donnée par Mabille et al. (2003) pour des constituants de natures différentes. Nous choisissons la valeur $Ca_{cr} = 0.07$ dans la suite de notre étude.

Bien que, comme le souligne Grace (1982), le nombre capillaire critique dépende du rapport de viscosités, notre étude se situe dans une zone ($10^{-2} < \frac{\eta_{huile}}{\eta_{phe}} < 2$) où Ca_{cr} varie peu. Dans notre cas, $Ca_{cr} = 0.07$ correspond à

$\eta_{phe}/\eta_{huile} \simeq 6.5$, c'est-à-dire $\eta_{huile}/\eta_{phe} \simeq 0.15$.

Nous avons vu qu'au travers du nombre capillaire Ca_{ini}, qui est un paramètre de contrôle pertinent, la viscosité de la phase aqueuse influe sur l'existence ou la non-existence de l'étape d'émulsification. Dans cette section, nous allons voir comment elle influe sur la partie instationnaire du mécanisme d'émulsification et sur l'état final de l'émulsion formée.

5.4.2 Etude du phénomène instationnaire

Cinétique de rupture des gouttes

Nous observons les courbes d'évolution temporelle du rayon moyen des gouttes durant l'étape d'émulsification. Pour cela, nous traçons le rayon R en fonction de $t - t_e$ (figure 5.17). Nous déterminons, à partir de ces

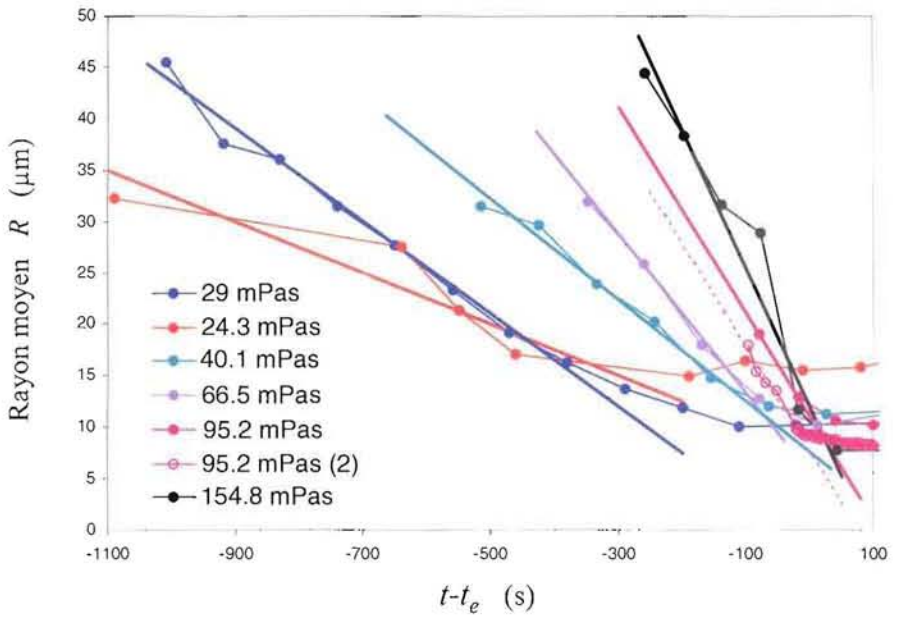


Figure 5.17 – Evolution du rayon moyen des gouttes R en fonction de $t - t_e$. Les droites continues correspondent au meilleur ajustement du modèle linéaire (équation 5.10) sur les premiers points de chaque courbe expérimentale.

courbes, la cinétique initiale de diminution du rayon. Comme nous possèdons peu de points expérimentaux pour certaines expériences, nous choisissons de

représenter cette cinétique initiale par le modèle linéaire

$$R = -V_r^{ini} \times t + \text{constante}\,, \tag{5.10}$$

dont la pente $V_r^{ini} = -\left.\frac{dR}{dt}\right|_{ini}$ donne la vitesse de rupture des gouttes (figure 5.18) au début de l'étape d'émulsification. N.B. : Le modèle, de type exponentiel, proposé par Mabille et al. (2003) a été testé mais n'est pas ajustable sur nos données expérimentales.

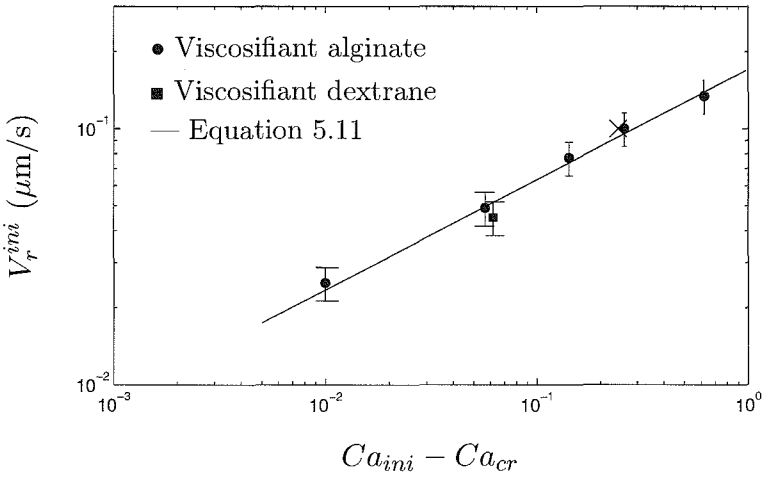


Figure 5.18 – Influence de $Ca_{ini} - Ca_{cr}$ sur la vitesse de rupture V_r^{ini} des gouttes. Le symbole $\times$ correspond à la seconde expérience à 95.2 mPas.

Sur la figure 5.18, nous représentons la variation de V_r^{ini} en fonction de $Ca_{ini} - Ca_{cr}$. Nous observons que V_r^{ini} augmente quand l'écart au capillaire critique $(Ca_{ini} - Ca_{cr})$ augmente. Cette variation semble correspondre à une loi puissance :

$$V_r^{ini} = V_\flat^{ini}(Ca_{ini} - Ca_{cr})^{\aleph}\,, \tag{5.11}$$

où $V_\flat^{ini} = 0.17$ μm/s et $\aleph = 0.43$ sont les paramètres ajustables du modèle. Nous rappelons que Ca_{cr} a été fixé plus haut à 0.07.

N.B. : En perspective à cette étude, il serait intéressant de faire varier $\dot{\gamma}$ pour un système de viscosité η_{phe} fixée. En effet, nous pourrions ainsi vérifier l'influence du gradient de vitesse sur l'existence de l'étape d'émulsification (voir équation 5.9 et figure 5.16).

Temps caractéristique du processus t_e

Le temps d'émulsification t_e, observé sur les courbes d'évolution temporelle de contrainte et de rayon, est relevé sur la table 5.2. Nous utilisons le temps caractéristique de déformation d'une goutte (Grace 1982)

$$t_r \sim \frac{2R_{final}\eta_{phe}}{\gamma} , \tag{5.12}$$

pour définir le nombre adimensionnel

$$\frac{t_e}{t_r} = \frac{t_e\gamma}{2R_{final}\eta_{phe}} . \tag{5.13}$$

Nous représentons sur la figure 5.19 ce nombre adimensionnel en fonction du rapport des viscosités. La loi logarithmique trouvée entre $t_e\gamma/2R_{final}\eta_{phe}$ et η_{phe}/η_{huile} a un exposant de 2.43. Nous constatons que le temps adimen-

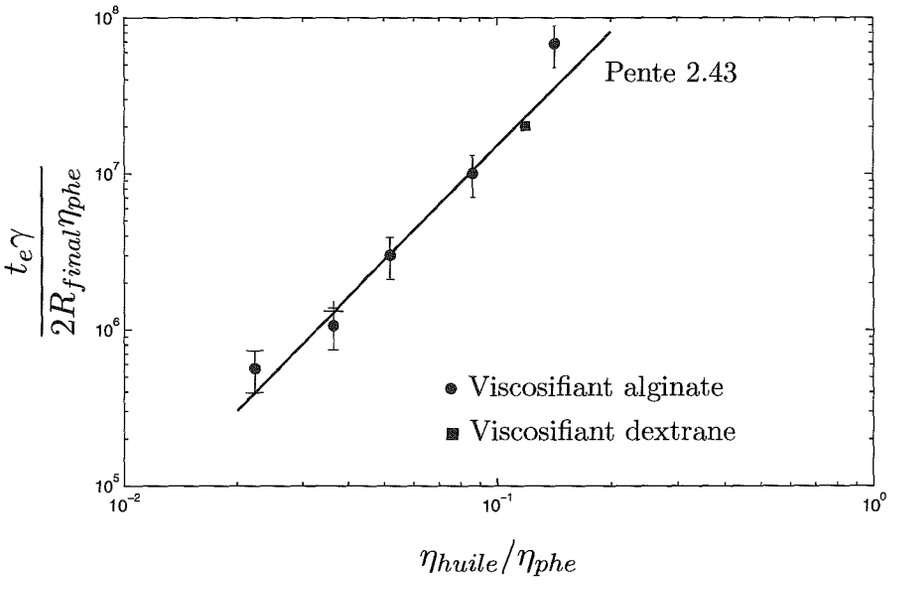


Figure 5.19 – Temps d'émulsification adimensionnel $\frac{t_e\gamma}{2R_{final}\eta_{phe}}$ en fonction de η_{huile}/η_{phe}. Le symbole + correspond à la seconde expérience η_{phe} = 95.2 mPas. La ligne continue est une loi logarithmique d'exposant 2.43 et de coefficient $4 \cdot 10^9$.

sionnel dépend très fortement du rapport des viscosités η_{huile}/η_{phe} (pente 2.43). En comparaison, Grace (1982) trouve une pente d'environ 0.5. Il faut cependant noter qu'il effectue des mesures sur une seule goutte. En perspec-

tive, il conviendrait de vérifier l'adimensionnement choisi en faisant varier indépendemment R_{premix} et γ.

Modélisation de la contrainte mesurée au cours du temps

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le nombre capillaire Ca est défini par le rapport entre l'énergie mécanique fournie au système (σR^3) et l'énergie liée à la tension interfaciale (γR^2). Lorsque $Ca_{ini} > Ca_{cr}$ (émulsions de type 1), il y a conversion de l'énergie mécanique en énergie de déformation des gouttes. En première approximation, nous considérons que cette conversion d'énergie est totale. Par conséquent, Ca reste constant au cours de l'étape d'émulsification et est choisi égal à κ. Nous pouvons écrire

$$\kappa = \frac{\sigma R^3}{\gamma R^2} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \sigma = \frac{\kappa\gamma}{R} . \tag{5.14}$$

Les données expérimentales sont cependant mieux décrites si nous ajoutons un rayon minimal R_{min}, identique pour tous les échantillons. L'équation 5.14 est modifiée pour prendre en compte ce rayon :

$$\sigma = \frac{\kappa\gamma}{R - R_{min}} . \tag{5.15}$$

Grâce à nos mesures simultanées de contrainte au bout des pales σ et de rayon moyen des gouttes, nous pouvons vérifier ce modèle pour σ. La figure 5.20 représente σ en fonction de R pour les émulsions de type 1. L'ajustement de l'équation 5.15 donne $R_{min} = 4.57$ μm et le coefficient de proportionalité $\kappa = 0.346$.
Nous constatons une concordance excellente entre les données et le modèle de l'équation 5.15. Ce modèle, valable quand $Ca_{ini} > Ca_{cr}$, semble suggèrer que la mesure de la contrainte au bout des pales du vane est suffisante pour déterminer la taille moyenne des gouttes.

N.B. : Explications possibles pour R_{min}. Premièrement, nous pouvons prendre en compte le taux de recouvrement minimum T_{min} en tensioactif. En effet, à fraction volumique constante, la surface totale des gouttes augmente lorsque leur rayon diminue. Si $R < R_{min}$, la quantité de tensioactif n'est pas suffisante pour recouvrir efficacement les gouttes, provoquant

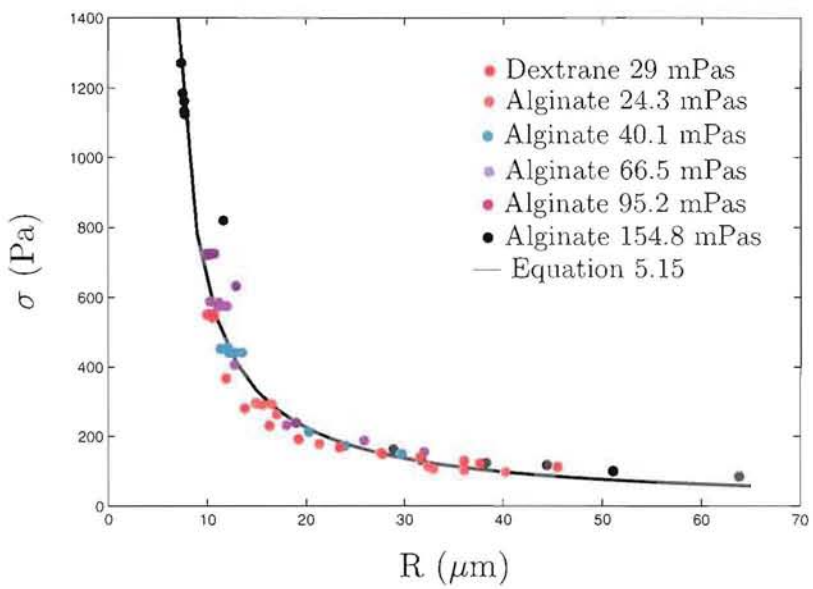


Figure 5.20 – Contrainte σ en fonction de R pour les émulsions de type 1.

alors de la coalescence. Dans notre cas, $T_{min} \sim 1$ mg/m^2 et la concentration en tensioactif est 20 g/L de phase aqueuse ou $C_t = 10$ g/L d'émulsion ; nous pouvons donc estimer R_{min}. Le taux de recouvrement est $T = m_t/S$ avec $m_t = 4\pi N_g R^3 C_t/3\phi$ la masse de tensioactif dans l'échantillon et $S = 4\pi N_g R^2$ la surface totale des gouttes. N_g est le nombre de gouttes dans le système. L'expression de R_{min} est alors

$$R_{min} = \frac{3\phi T_{min}}{C_t} \simeq 0.15 \ \mu\text{m} \ . \tag{5.16}$$

Il y a une différence de plus d'un ordre de grandeur entre le rayon minimal ajusté sur les expériences et celui qui est estimé à partir de T_{min}. Nous savons cependant qu'il est possible d'atteindre ce rayon minimal en utilisant une sonde ultrasonore. La taille minimale des gouttes obtenue avec notre dispositif expérimental semble être limitée par d'autres mécanismes que le taux de recouvrement minimum.

L'instabilité qui intervient lors de la phase d'étirement/rupture des gouttes doit également jouer un rôle sur la valeur de R_{min}, tout comme la vitesse de répartition du surfactant à la surface des gouttes. En effet, lorsqu'une goutte étirée se rompt en plus petites, il existe des zones à la surface de ces

dernières qui sont en défaut de surfactant. Ces gouttes vont avoir tendance à coalescer jusqu'au moment où un taux de recouvrement suffisant est atteint. Enfin, notons que notre régime d'écoulement correspond à un cisaillement simple, qui peut être une autre source de limitation du processus d'étirement / rupture des gouttes. Une partie de l'énergie mécanique fournie au système est certainement dissipée sous forme de trainée hydrodynamique ou d'énergie de rotation de la goutte. En effet, lorsque qu'une goutte initialement sphérique est soumise à un cisaillement simple (voir figure 5.21), elle se déforme, s'incline et possède un mouvement de rotation sur elle-même qui dépend de sa viscosité et du gradient de vitesse appliqué (e.g. Snabre and Mills 1996).

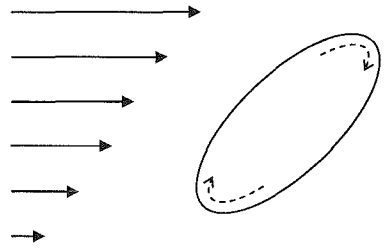


Figure 5.21 – Rotation d'une goutte initialement sphérique soumise à un cisaillement simple.

5.4.3 Etat final de l'émulsion

Dans cette section, nous établissons un modéle pour le rayon final des gouttes et vérifions que la viscosité de la suspension obtenue est liée à celle de la phase continue. Ensuite, nous aborderons la polydispersité de l'émulsion formée par des mesures SALS.

Modélisation du rayon final

Nous nous plaçons ici dans le cas d'émulsions de type 1. Lorsque $t \geqslant t_e$, c'est-à-dire lorsque les propriétés de l'émulsion ne varient plus, l'énergie qui était destinée à la déformation des gouttes (σR^3) est convertie en énergie de dissipation visqueuse ($\eta_{final}\dot{\gamma}R^3$). La contrainte σ est donnée par l'équation 5.15 dans laquelle $R = R_{final}$, donc

$$\frac{\kappa\gamma}{R_{final} - R_{min}} = \eta_{final}\dot{\gamma} \cdot$$

Le rayon final est alors donné en fonction de la vicosité η_{final} de l'émulsion formée :

$$R_{final} = R_{min} + \frac{\kappa\gamma}{\eta_{final}\dot{\gamma}} . \tag{5.17}$$

La figure 5.22 montre la bonne cohérence qui existe entre le modèle ci-dessus et la mesure de R_{final} par diffusion de lumière. Il faut noter que le modèle 5.17 ne possède aucun paramètre, κ et R_{min} ayant été déterminés précédemment. Nous représentons également sur cette figure les points expé-

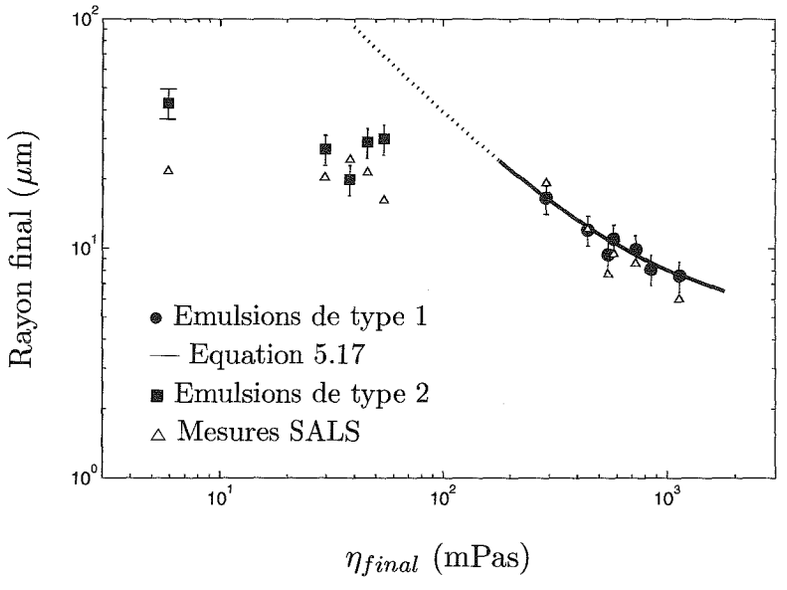


Figure 5.22 – Variation de R_{final} en fonction de η_{final}. Mesures de diffusion de lumière pour les émulsions de type 1 (•) et équation 5.17 (— et ···). ■ : mesures de diffusion de lumière des émulsions de type 2, △ : mesures à partir des distributions granulométriques Malvern.

rimentaux correspondant aux émulsions de type 2 et les rayons finaux mesurés par SALS sur un granulomètre Malvern (voir section "Mesures SALS", page 145). Les expériences avec les émulsions de type 2 ne sont pas sur la courbe du modèle mais au-dessous. Cela signifie que le rayon initial R_{premix} de ces échantillons est tel que $Ca_{ini} < Ca_{cr}$, ce qui ne permet pas le contrôle de l'état final de l'émulsion.

Viscosité finale de l'émulsion

Bien que nous la mesurons, la viscosité de la suspension finale η_{final}, peut être calculée à partir de η_{phe} par le modèle de sphères dures de Quemada (1977) :

$$\eta_{final} = \eta_{phe}\left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^{-2}, \tag{5.18}$$

où $\phi = 0.5$ est la fraction volumique en huile et ϕ^* est la fraction d'empilement aléatoire maximum, qui dépend de la polydispersité de la suspension. Comme les émulsions formées sont polydisperses (voir figures 5.25 et 5.26, page 147), ϕ^* est l'unique paramètre du modèle. Sur la figure 5.23,

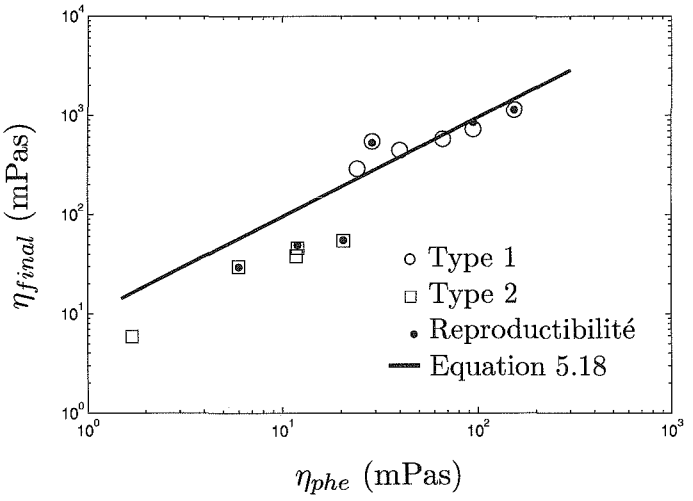


Figure 5.23 – Viscosité de l'émulsion formée η_{final} en fonction de la viscosité de la phase aqueuse η_{phe} pour les émulsions de type 1 (○), de type 2 (□) et les expériences de reproductibilité correspondantes (•). La ligne continue correspond à l'équation 5.18 avec $\phi^* = 0.74$.

nous traçons la variation de η_{final} en fonction de η_{phe}. La ligne continue représente l'équation 5.18 avec une fraction volumique d'empilement aléatoire moyennée sur les points expérimentaux de type 1 : $\phi^* = 0.74$. Ce ϕ^* moyen correspond à la relation $\eta_{final} = 9.51\eta_{phe}$ (figure 5.23). Cette valeur 0.74 pour ϕ^* est supérieure à celle rencontrée habituellement pour une suspension mnondisperse (0.64). Cependant, il est établit que ϕ^* est plus élevée pour un système polydisperse que pour un système monodisperse (Ouchiyama and Tanaka 1984).

N.B. : Les points expérimentaux utilisant le dextrane comme viscosifiant s'éloignent du modèle à mesure que la concentration en dextrane dissous dans l'eau augmente. La masse molaire élevée de ce polymère ($2 \cdot 10^6$ g/mol) rend difficile la mesure de viscosité et son interprétation. Il est possible en effet que du glissement apparaisse, quelle que soit la géométrie de mesure utilisée.

Mesures SALS

Après chaque expérience, nous prélevons l'émulsion finale et nous effectuons une mesure par SALS (Small Angle Light Scattering) afin d'obtenir la polydispersité non mesurable par diffusion de lumière. De plus, nous pourrons comparer nos mesures de taille moyenne avec celles obtenues par cette technique.

Nous travaillons sur un appareil Malvern Mastersizer X au LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie à Vandoeuvre-lès-Nancy). Le prélèvement d'émulsion est dilué dans un grand volume d'eau purifiée : environ une dizaine de gouttes d'émulsion dans un demi litre d'eau. Le problème de la stabilité de l'émulsion vis à vis de la dilution se pose alors (en particulier pour les émulsions dont les gouttes sont assez grosses, c'est-à-dire fabriquées avec les phases aqueuses les moins visqueuses). Cette solution est placée sous agitation mécanique constante pour éviter la sédimentation inverse des gouttes d'huile. Une pompe péristaltique génère alors un écoulement continu vers l'appareil Malvern (figure 5.24). L'agitation et l'écoulement sont a priori suffisamment faibles pour ne pas casser les gouttes d'huile en suspension. Deux ou trois échantillons sont prélevés pour chaque émulsion et les distributions de taille sont mesurées. Nous nous assurons ainsi que ces mesures sont reproductibles. Les figures 5.25 et 5.26 (page 147) montrent les distributions obtenues pour les viscosifiants dextrane non modifié et alginate, respectivement.

Nous observons que la taille moyenne et la polydispersité des gouttes a tendance à diminuer lorsque le rapport des viscosités (η_{phe}/η_{huile}) augmente. Il est également à noter que les émulsions de type 2 ont une taille finale et une polydispersité comparables quelle que soit la phase aqueuse utilisée.

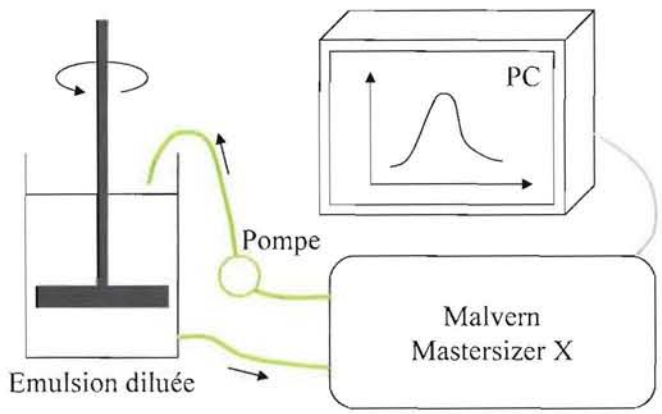


Figure 5.24 – Dispositif de mesure des distributions de tailles.

Comme le montrent les courbes $R(t)$ mesurées par diffusion de lumière (cf. figure 5.15), pour ces émulsions de type 2, cette taille finale correspond à R_{premix}.

Sur chaque distribution de taille (P) mesurée, nous ajustons une loi log-normale afin de déterminer le rayon moyen R_m des gouttes d'huile et la polydispersité de l'émulsion :

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{\left(\ln \frac{R}{R_m}\right)^2}{2\delta^2}\right] , \tag{5.19}$$

où P_0 est une constante et δ est l'écart-type de la distribution. Les trois paramètres du modèle sont P_0, R_m et δ.

La comparaisons entre les rayons moyens déterminés ainsi et les rayons finaux mesurés par diffusion de lumière est présentée sur la figure 5.22, page 143. Il faut mentionner que les deux techniques de mesure de taille sont en très bon accord, sauf pour la phase aqueuse de base ($\eta_{phe} = 1.7$ mPas), peut-être à cause de la stabilité de l'émulsion à la dilution. Cette cohérence entre les rayons nous assure que les mesures d'écart-type sont représentatives de la polydispersité de nos échantillons.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11

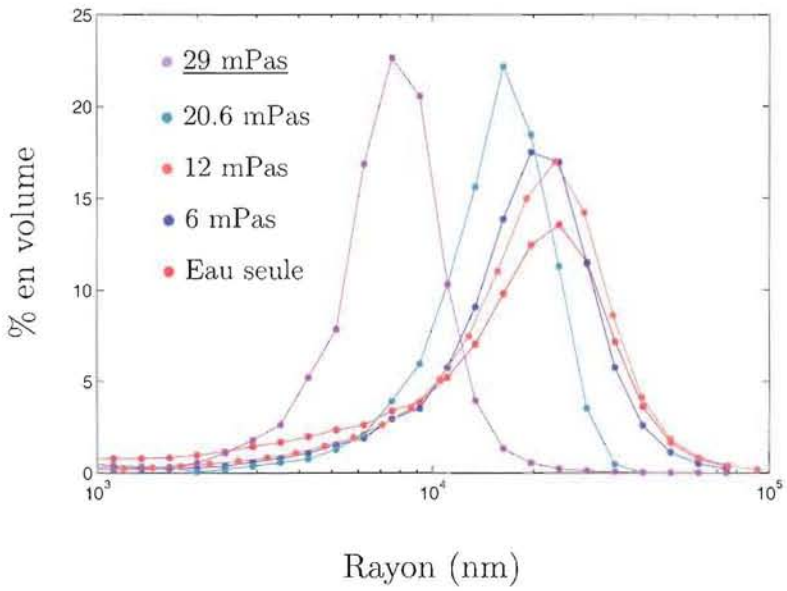


Figure 5.25 – Distributions granulométriques mesurées par SALS pour les émulsions utilisant le dextrane non modifié comme viscosifiant. Légende soulignée : émulsion de type 1. Le terme "Eau seule" renvoie à la phase aqueuse de base.

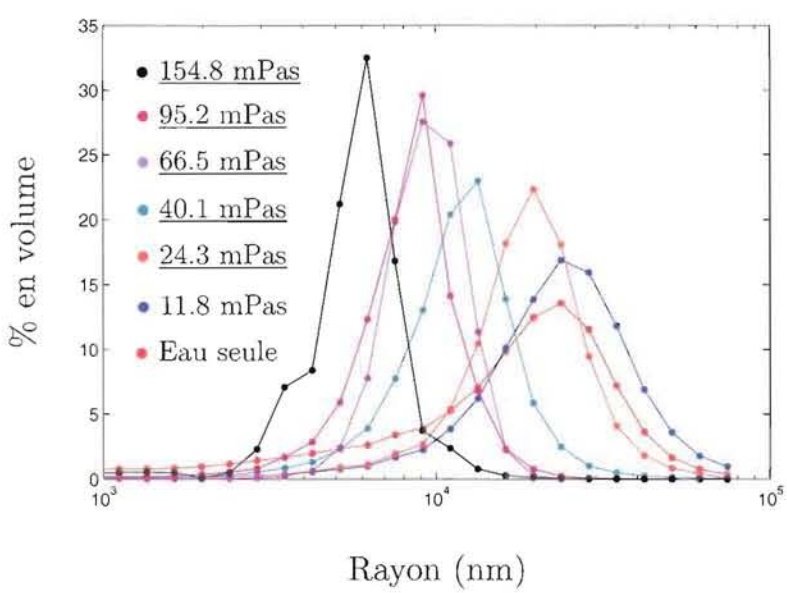


Figure 5.26 – Distributions granulométriques mesurées par SALS pour les émulsions utilisant l'alginate comme viscosifiant. Légendes soulignées : émulsions de type 1. Le terme "Eau seule" renvoie à la phase aqueuse de base.

Polydispersité

La figure 5.27 montre la variation de l'écart-type δ des distributions de tailles en fonction de la viscosité de l'émulsion obtenue η_{final}. Nous re-

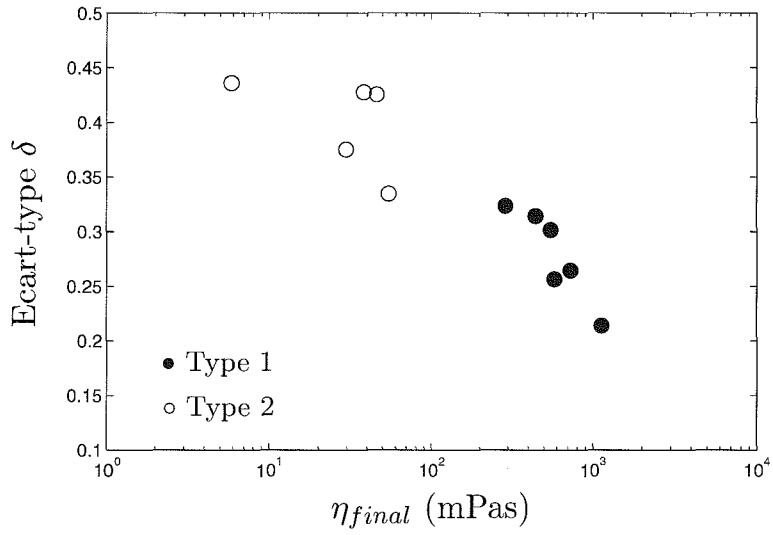


Figure 5.27 – Variation de l'écart-type des distributions granulomètriques en fonction de η_{final} pour les émulsions de type 1 (•) et de type 2 (○).

marquons que l'écart-type (la polydispersité) de l'émulsion formée diminue lorsque la viscosité finale augmente, c'est-à-dire lorsque la viscosité de la phase aqueuse η_{phe} augmente (voir équation 5.18). Ceci apporte un complément aux résultats de Mabille et al. (2003) qui ne montrent pas de tendance précise concernant la polydispersité.

5.5 Conclusion

Nous avons montré que la mesure de diffusion de lumière d'un système eau/huile/tensioactif nous permet de suivre l'évolution de la taille des gouttes au cours de l'émulsification. De plus, cette technique optique est non intrusive et peut être appliquée in situ. Par exemple, dans des systèmes industriels (grands réservoirs), où il peut être intéressant d'arrêter l'agitation lorsque la taille de goutte souhaitée est atteinte.

A l'echelle du laboratoire, la mesure simultanée de contrainte (nous tra-

vaillons à vitesse d'agitation constante) offre des renseignements complémentaires à propos du mécanisme d'émulsification. En effet, nous avons identifié quatre étapes durant le mécanisme: 1) l'établissement de l'écoulement induit par la géométrie de mesure, 2) la formation du premix qui reflète la dispersion de la totalité de la phase d'huile, 3) l'étape d'émulsification durant laquelle la taille moyenne des gouttes diminue quand $Ca_{ini} > Ca_{cr}$ et 4) une zone où les propriétés de l'émulsion ne varient plus. Nous insistons sur la remarquable corrélation qui existe entre les mesures de diffusion de lumière et les mesures rhéologiques, où dans les deux cas, le temps d'émulsification est clairement identifiable et identique.

Dans le cas où les constituants sont de l'hexadécane, de l'eau et du dextrane modifié comme tensioactif, nous avons déterminé la valeur approchée du nombre capillaire critique (pour un rapport $\eta_{phe}/\eta_{huile} \simeq 6.5$) au-dessous de laquelle l'étape d'émulsification n'est pas possible (sur une échelle de temps de quelques heures) : $Ca_{cr} \simeq 0.07$.

Le comportement instationnaire (la fabrication de l'émulsion) a été étudié en fonction du nombre capillaire, par modification de la viscosité de la phase continue. Il a été montré que la vitesse initiale de rupture des gouttes, au début de l'étape d'émulsification, dépend de l'écart entre les nombres capillaires initial et critique selon une loi puissance. De plus, nous avons mis en évidence que le temps d'émulsification t_e (au bout duquel une taille de goutte stable est atteinte) diminue quand le rapport des viscosités η_{phe}/η_{huile} augmente et qu'il se renormalise par $t_e\gamma/2R_{final}\eta_{phe}$, comme pour une goutte isolée (Grace 1982). La contrainte durant l'étape d'émulsification a également été modélisée par la relation $\sigma \propto \gamma/(R - R_{min})$, qui montre la conversion totale de l'énergie fournie en énergie de déformation des gouttes.

Nous avons également pu prédire, sans aucun paramètre d'ajustement, la taille finale des gouttes en considérant que l'énergie destinée à la déformation des gouttes est complétement convertie en dissipation visqueuse. De plus, nous avons pu mettre en évidence que la polydispersité de l'émulsion formée diminue quand le rapport des viscosités augmente. Cette information provient de mesures granulométriques (SALS) qui sont en bon accord avec nos mesures de taille moyenne des gouttes.

Notre dispositif expérimental a permis d'étudier l'influence du rapport

entre les viscosités des phases dispersée et continue sur la dynamique du mécanisme d'émulsification et de déterminer les grandeurs sans dimension pertinentes. Pour cela, la nature du surfactant (sa longueur de chaîne et sa concentration) ainsi que la fraction volumique en phase dispersée ont été fixées. Il serait intéressant de compléter ce travail en étudiant l'influence d'autre paramètres de contrôle (tension interfaciale, gradient de vitesse appliqué) sur la dynamique du mécanisme d'émulsification et sur l'état final des émulsions formées.

Annexe : étude complémentaire des suspensions d'alginate

Nous complétons ici l'étude des suspensions de polymère alginate (phases aqueuses utilisant l'alginate comme viscosifiant). Nous rappelons que nous avons à notre disposition sept échantillons de concentrations en polymère variées. L'ajustement du modèle structural de l'équation 5.7 sur les courbes viscosité-gradient de vitesse expérimentales, permet de déterminer les valeurs des paramètres η_0, η_∞ et $\dot{\gamma}_C$ pour chacune de ces suspensions.

Si nos échantillons étaient newtoniens, la variation de viscosité adimensionnée $(\eta_0 - \eta_\infty)/\eta_\infty$ en fonction de la fraction volumique en alginate $\phi_{Alginate}$ suivrait une loi de type Einstein (suspensions diluées newtoniennes). En revanche, comme nos échantillons sont non newtoniens, cela signifie qu'il existe des interactions hydrodynamiques entre les particules d'alginate, même à faible concentration. C'est pourquoi nous nous attendons à ce que la viscosité adimensionnée suive une loi logarithmique d'exposant 3.3 (de Gennes 1979). Nous vérifions cela sur la figure 5.28, qui représente la variation de viscosité adimensionnée en fonction de la fraction volumique en alginate, où nous observons bien la loi logarithmique d'exposant 3.3. A titre d'information, nous traçons également la loi de type Einstein.

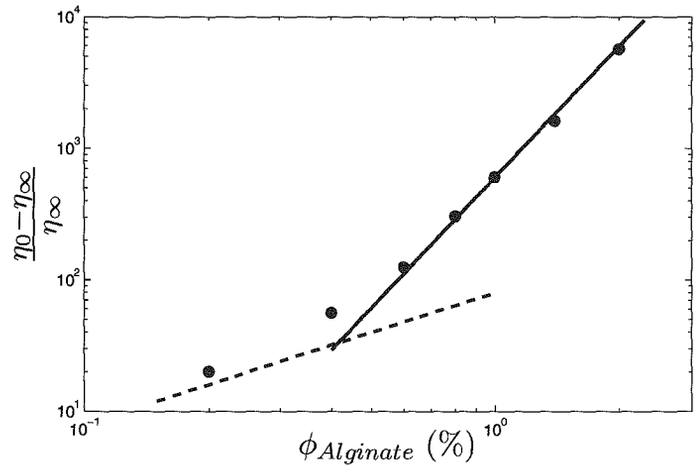


Figure 5.28 – Viscosité adimensionnée $\frac{\eta_0-\eta_\infty}{\eta_\infty}$ en fonction de la fraction volumique en alginate $\phi_{Alginate}$. Les lignes continue et discontinue représente respectivement la loi logarithmique d'exposant 3.3 et la loi de type Einstein.

Nous pouvons également obtenir l'ordre de grandeur de la taille des macromolécules de polymère alginate. Une estimation du rayon hydrodynamique r de ces macromolécules est obtenue grâce à l'équation 5.6. En effet, lorsque $Pe \sim 1$, $\dot{\gamma} \sim \dot{\gamma}_C$ et

$$r \sim \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta_\infty \dot{\gamma}_C} \right)^{1/3} . \tag{5.20}$$

La figure 5.29 représente r en fonction de la fraction volumique $\phi_{Alginate}$ en alginate. D'une part, nous constatons que la taille des "pelotes" de macro-

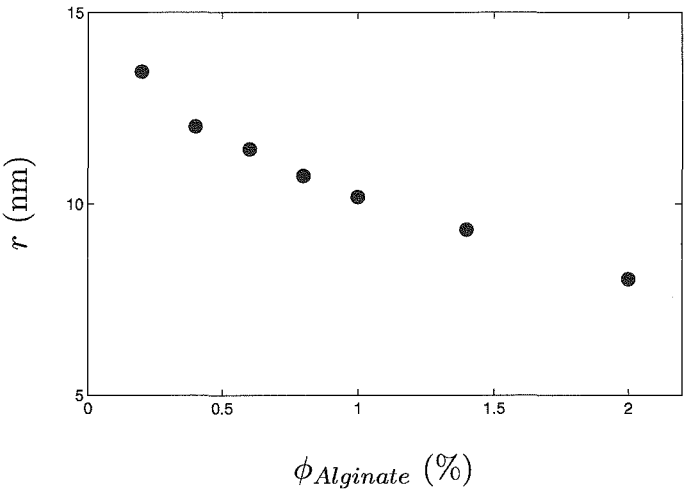


Figure 5.29 – Rayon r des particules d'alginate en fonction de la fraction volumique en alginate $\phi_{Alginate}$.

molécules diminue quand leur fraction volumique augmente. Cela peut être du à un effet d'encombrement. D'autre part, l'ordre de grandeur déterminé $r \sim 10$ nm est conforme à la connaissance que l'on a de l'alginate.

Chapitre 6

Application au vieillissement d'émulsions-gel

Les propriétés mécaniques et microscopiques d'une émulsion dépendent, comme nous l'avons vu précédemment, de la nature de ses constituants (huile, eau, tensioactif) et des conditions de sa fabrication (agitation rotor-stator, utilisation d'un sonificateur, d'un Ultra-turrax®, etc). La stabilité dans le temps de l'émulsion ainsi préparée peut varier de quelques minutes à plusieurs années selon les produits qui la composent. Cette particularité est intéressante tant d'un point de vue industriel que d'un point de vue fondamental, comme en témoigne la quantité importante de publications sur le sujet (voir par exemple les revues de Bibette et al. 1999, Langevin 1998 et les références incluses). Lors de la préparation d'une émulsion, nous formons des gouttes d'une phase dans une autre et réduisons la taille de ces gouttes par agitation. Le système ainsi formé est *métastable* et cherche à atteindre son équilibre thermodynamique. Quand l'échantillon est au repos, plusieurs gouttes peuvent fusionner si elles ne sont pas stabilisées efficacement. Ce phénomène est nommé *coalescence* et implique une augmentation de la taille des gouttes au cours du temps. Lorsque la concentration en phase dispersée est supérieure à la fraction d'empilement maximale, le système possède une élasticité qui dépend de la taille des gouttes, de la fraction volumique et du surfactant utilisé.

Dans ce chapitre, nous étudions des émulsions-gels à des fractions volu-

miques ϕ variées, utilisant un tensioactif non-ionique (Span 80). Notre dispositif expérimental (cf. chapitre 3) nous permet de mesurer simultanément le rayon moyen R des gouttes et le *module d'élasticité de cisaillement* [1] G' de l'échantillon. Après un court récapitulatif des travaux antérieurs sur le sujet, les détails concernant la composition, la préparation ainsi que les mesures effectuées sur ces systèmes sont donnés (section 6.2). La section suivante traite du mécanisme de coalescence et de la vitesse de ce mécanisme en fonction de la fraction volumique, pour nos émulsions. Finalement, les résultats concernant l'élasticité des échantillons sont présentés à la section 6.4, ainsi qu'une nouvelle expression reliant G', R et ϕ pour des émulsions-gel dont le comportement est supposé dominé par des forces de van der Waals.

6.1 Bibliographie

6.1.1 Coalescence

Il existe trois principaux modèles qui expliquent le mécanisme de coalescence : le modèle de Schmoluchovski (pour des systèmes généralement dilués de petites gouttes), le mûrissement d'Ostwald (pour des systèmes dilués polydisperses) et la rupture des films inter-gouttes dans des systèmes très concentrés (émulsions-gel).

Le premier modèle (Schmoluchovski, voir par exemple Langevin 1998) suppose que les gouttes sont assez petites ($\sim \mu$m) pour avoir un mouvement brownien et fusionnent deux à deux lorsque qu'elles entrent en collision. La probabilité de rencontre de deux gouttes permet de déterminer l'évolution du nombre N de gouttes par unité de volume : $dN/dt = -cN^2$. Le coefficient c est proportionnel à l'inverse de la viscosité de la phase continue et dépend linéairement de l'énergie thermique brownienne k_BT (constante de Boltzmann $\times$ température absolue). Ce modèle implique que le rayon des gouttes suit une évolution en racine cubique du temps. Une séparation de phase complète est prédite au bout d'un temps infini.

Le mûrissement d'Ostwald s'effectue sur une échelle de temps plus grande car la différence de pression de Laplace et la diffusion de la phase dispersée

1. Nous nommerons "élasticité" cette grandeur macroscopique dans toute la suite de ce chapitre.

à travers la phase continue gouvernent le mécanisme (Walstra 1996, Taylor 1995, Bibette et al. 1999). Le fluide contenu dans les petites gouttes diffuse vers les plus grosses, conduisant à une augmentation du rayon moyen des gouttes[2]. Ce rayon moyen des gouttes suit en général une loi en t^n où $n = 1/3$. Cependant, n peut être plus grand $(1/2)$ dans le cas où la perméabilité de la surface des gouttes limite la diffusion de la phase dispersée à travers la phase continue (Bibette et al. 1999).

Lorsque l'émulsion est très concentrée (au delà de la fraction d'empilement maximale), les gouttes sont déformées car très proches les unes des autres. Comme pour les mousses, un film mince de phase continue les sépare. La coalescence correspond alors à la rupture de ce film qui peut être due à deux principaux mécanismes: la stabilité du film et la création d'un trou entre deux gouttes (Bibette et al. 1999). D'une part, l'instabilité du film intervient lorsque son épaisseur diminue et atteind une valeur critique. Les surfaces en regard sont soumises à des fluctuations thermiques et entrent en contact au bout d'un certain temps (voir figure 6.1a). Dès que le contact s'opère, le film se brise et les gouttes coalescent. D'autre part, la présence d'un trou entre deux gouttes (voir figure 6.1b) peut entrainer leur fusion. En effet, si le rayon du trou est supérieur à une valeur critique, il devient instable. Des fluctuations dans la répartition des molécules de surfactant à la surface des gouttes peuvent être à l'origine de la création d'un trou.

6.1.2 Comportement élastique

Dans le cas des émulsions-gel, la taille des gouttes, leur fraction volumique et la nature du surfactant utilisé confèrent à l'échantillon des propriétés élastiques. Lorsque ces paramètres varient (coalescence) ou sont changés, l'élasticité varie elle aussi. La plupart des travaux qui étudient l'évolution de l'élasticité G' *et* du rayon des gouttes R concernent des émulsions-gel utilisant des surfactants ioniques. Ces systèmes, dont l'énergie dominante est due aux forces de répulsion électrostatique entre gouttes, ont une évolution bien représentée par le modèle de Princen et Kiss (1986), qui offre la relation

2. Il a été montré que la distribution de tailles est auto similaire dans le temps.

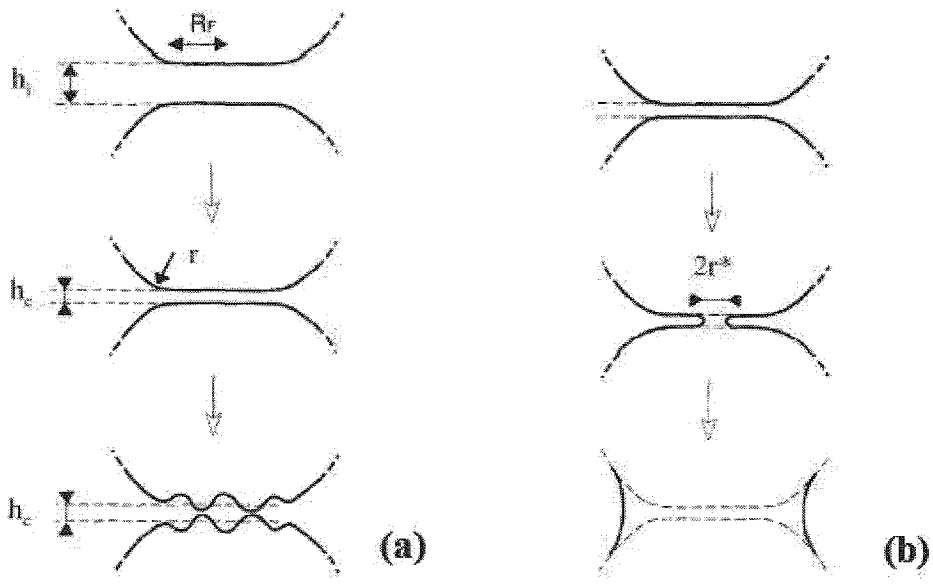


Figure 6.1 – Principaux mécanismes de rupture du film entre les gouttes d'une émulsion très concentrée (d'après Bibette et al. 1999).

semi empirique suivante entre G', R et la fraction volumique ϕ :

$$\frac{G'R}{\gamma} = \alpha_{Pr}\phi^{1/3}(\phi - \beta_{Pr}) \,, \tag{6.1}$$

où $\alpha_{Pr} = 1.769$ et $\beta_{Pr} = 0.712$ sont des constantes qui dépendent éventuellement de la composition de l'émulsion et γ est la tension de surface. Pour des systèmes avec surfactant ionique, cette relation est bien vérifiée (Princen and Kiss 1986, Ravey et al. 1998, Taylor 1996). Certains auteurs ont proposé de modifier légèrement ce modèle en remplaçant $\phi^{1/3}$ par ϕ (Mason 1999, Bressy et al. 2003). En revanche, en utilisant un surfactant non-ionique, Pal (1999) n'a pas pu ajuster la relation (6.1) sur ses données expérimentales. L'étude que nous présentons tente de savoir si le caractère ionique ou non-ionique du surfactant a une influence fondamentale sur les propriétés de l'émulsion.

6.2 Systèmes étudiés

Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été préparés au laboratoire GEMICO[3] par Oscar Alvarez. Ce sont des émulsions de gouttes d'eau dans l'huile dont la composition est la suivante :

- l'huile est du dodécane (99% Purum, Labosi),
- l'eau est déionisée et filtrée (Millipore),
- le surfactant est du Span 80 (HLB[4] de 4.3, Aldrich).

Les indices de réfraction mesurés de l'huile et de l'eau sont respectivement 1.443 et 1.33. Cette différence d'indices donne aux échantillons un aspect opaque (blanc). La concentration massique en eau varie de 74 à 96% avec un rapport massique surfactant/huile de 0.81, ce qui maintient une tension de surface γ entre l'huile et l'eau identique pour tous les échantillons : $\gamma = 2.8$ mN/m. Dans ces conditions, les échantillons dont la méthode de préparation est décrite à la section suivante, ont des fractions volumiques en goutte d'eau de 71, 73, 75, 78, 85, 90, 92, 93.5 et 95%.

6.2.1 Préparation

Le dispositif utilisé pour émulsifier (voir figure 6.2) est un agitateur à pales inclinées à 45°, de 50 mm de diamètre, placé au centre d'un réservoir cylindrique en verre de 70 mm de diamètre. Ce réservoir a une double paroi dans laquelle circule de l'eau pour permettre de réaliser la préparation à une température uniforme constante de 27°C (voir Shervin et al. 1991, par exemple). Le processus d'émulsification est divisé en trois étapes :

1. le surfactant (Span 80) est dispersé dans l'huile puis le mélange est homogénéisé pendant 10 minutes à une vitesse d'agitation de 500 tours par minutes,
2. l'agitateur est placé à la surface libre du mélange huile-surfactant et la phase aqueuse est incorporée goutte à goutte avec un débit de 4 g/min à 500 tours par minutes,

3. Génie chimique des milieux rhéologiquement complexes BP 451, 1 rue Grandville, 54001 NANCY Cedex, France
4. Hydrophilic Lipophilic Balance

3. lorsque l'eau est totalement incorporée, une agitation de 5 minutes à la même vitesse permet d'homogénéiser l'émulsion.

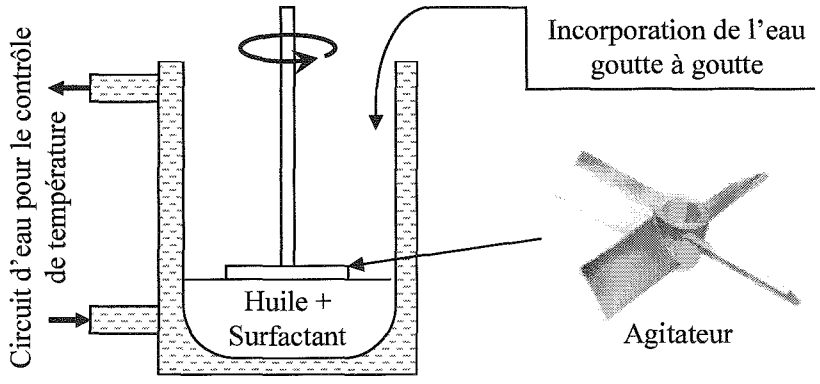


Figure 6.2 – Vue schématique du dispositif de préparation des émulsions-gel.

La rotation de l'agitateur est effectuée par un système Turbo Test 33/750 P (Rayneri Groupe VMI) qui assure une vitesse angulaire d'agitation constante quelle que soit les changement de viscosité de l'émulsion.

6.2.2 Mesures réalisées

Les mesures simultanées de diffusion de lumière et de rhéologie commencent environ deux heures après la fin de la préparation et durent environ 64 heures. Le dispositif optique acquière une image toutes les heures tandis que l'élasticité est mesurée chaque minute par essai d'oscillation. Nous utilisons une géométrie de mesure en verre, de diamètre 50 mm placée à un entrefer de 3 mm ; cela permet de considèrer que l'échantillon est optiquement épais et d'utiliser le modèle de Haskell pour ajuster la longueur de transport l_{tr} sur les courbes de décroissance d'intensité. Pour la mesure de l'élasticité, une contrainte de 1 Pa est appliquée à l'échantillon avec une fréquence de 1 Hz, inférieure à la vitesse de coalescence des gouttes. Nous avons vérifié que malgré l'inertie de la géométrie et la valeur de l'entrefer, toutes nos mesures se situent dans le domaine linéaire de réponse de l'échantillon.

Comme les indices de réfraction des deux phases (eau et huile) ainsi que leurs fractions volumiques sont connues, le dispositif de rhéo-optique nous fourni la taille moyenne des gouttes d'eau par inversion de la théorie de

Mie, comme au chapitre 5. Bien que nos échantillons soient très concentrés, la distance moyenne entre les centres des objets est toujours grande devant la longueur d'onde de la source laser. La diffusion dépendante de la lumière peut alors être négligée (Tsang et al. 2000) et dans nos conditions expérimentales ($100 < \phi l_{tr} < 700$ μm), la théorie de Mie permet de définir une relation linéaire entre le rayon moyen R des gouttes (en μm) et le produit ϕl_{tr} (en μm) :

$$R = \alpha_1 \phi l_{tr} - \alpha_2, \quad \text{avec } \alpha_1 = 0.038 \text{ et } \alpha_2 = 0.766 \ \mu\text{m}. \tag{6.2}$$

Les valeurs de α_1 et α_2 correspondent au meilleur ajustement de l'équation 6.2 sur le calcul de Mie utilisant $m = \frac{1.33}{1.443} = 0.922$ (cf. figure 6.3).

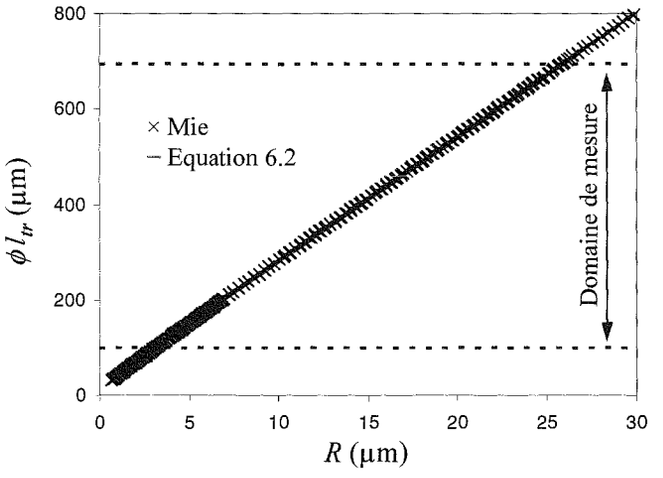


Figure 6.3 – Inversion de la théorie de Mie. × : calcul de Mie avec $m = 0.922$. La ligne continue rouge représente l'équation 6.2.

6.3 Coalescence

6.3.1 Evolution de la taille des gouttes

Les figures 6.4a et 6.4b montrent l'évolution temporelle de la longueur de transport et du rayon moyen des gouttes, respectivement. En premier lieu, nous observons une augmentation du rayon moyen au cours du temps. Deux expériences ont été réalisées pour une fraction volumique de 95% (figure

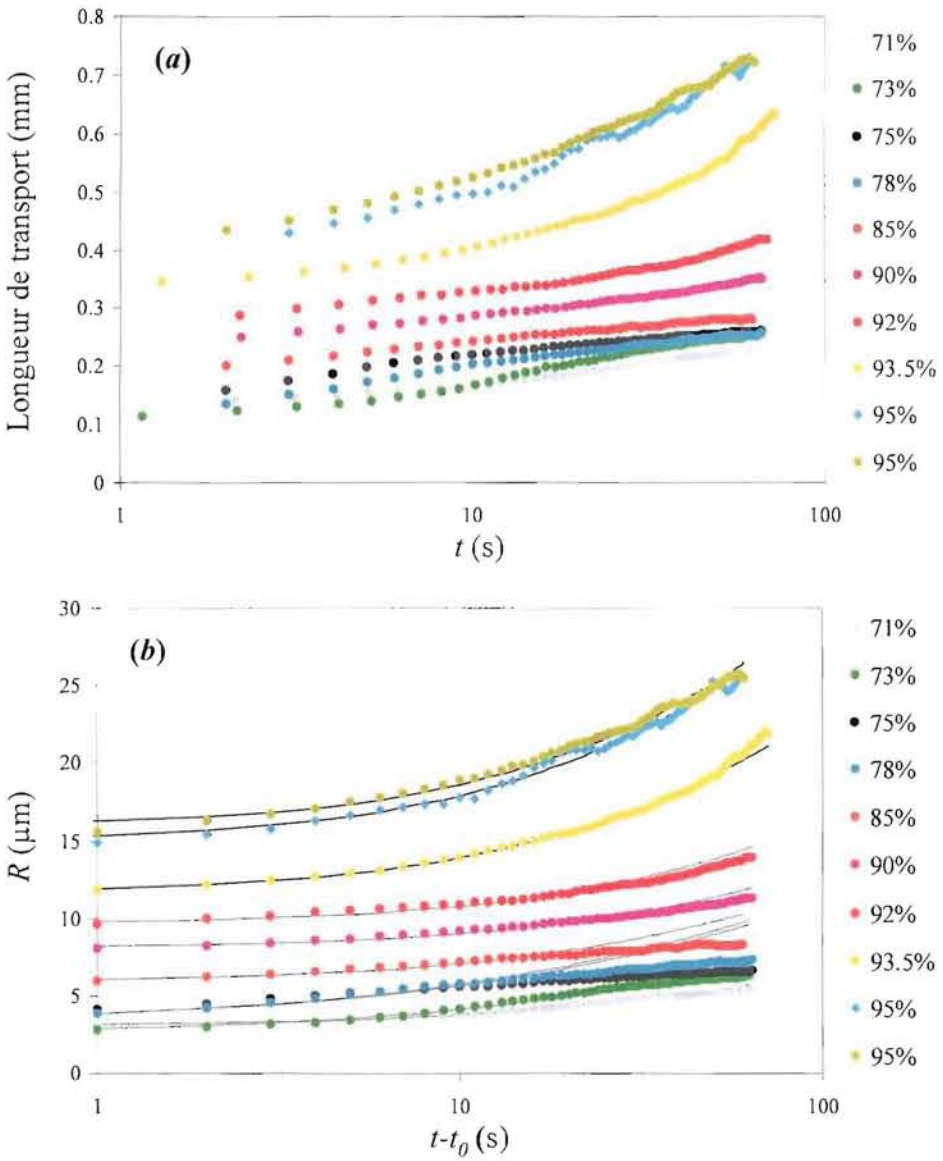


Figure 6.4 – Evolution temporelle de la longueur de transport (a) et du rayon moyen des gouttes (b). Les lignes continues sont les meilleurs ajustements de l'équation 6.3. Pour $\phi \leq 85\%$, nous ajustons le modèle sur le début des courbes.

6.5), montrant une bonne reproductibilité. Nous avons ensuite vérifié que la variation de la taille mesurée est significative en comparant le test à 93.5% avec un autre échantillon à la même fraction volumique stabilisé par ajout de NaCl (environ 2.5% de la masse d'eau). Nous constatons en effet (voir figure 6.5) que l'évolution de la taille des gouttes de l'émulsion stabilisée est négligeable devant celle de l'échantillon sans NaCl.

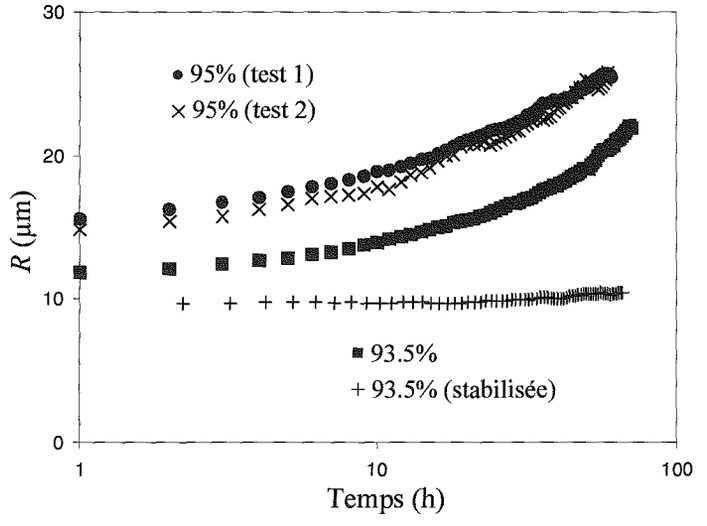


Figure 6.5 – Mesures de taille : reproductibilité pour une émulsion à 95% (• et ×) et comparaison de l'évolution de R entre une émulsion à 93.5% non-stabilisée (■) et stabilisée (+).

Nous remarquons également (figure 6.4b) que le premier rayon moyen mesuré R_0 est différent pour chaque échantillon. Ceci est la conséquence de l'utilisation d'une même vitesse d'agitation lors de la préparation, quelque soit la fraction volumique. En effet, la même énergie mécanique est fournie au système alors que la quantité d'eau à disperser n'est pas identique. Plus la fraction volumique est élevée, plus le rayon initial R_0 est grand et nous constatons que cette taille est inversement proportionnelle à la fraction volumique de phase continue $1 - \phi$ (voir figure 6.6).

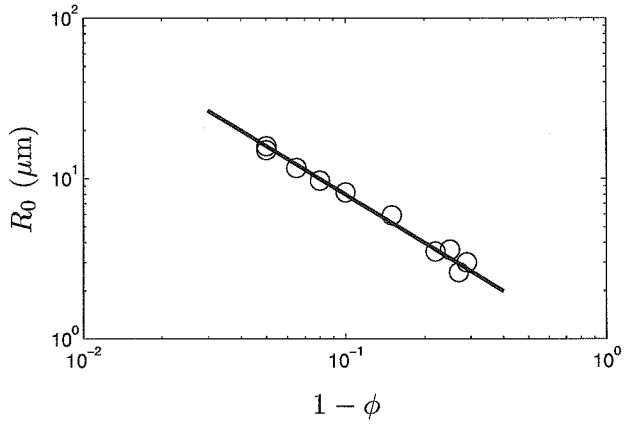


Figure 6.6 – Variation de R_0 avec la fraction volumique en huile $1-\phi$. Courbe continue : $R_0 = \delta/(1-\phi)$, où $\delta = 0.795$ μm.

6.3.2 Modèle cinétique

Le modèle de disparition des gouttes deux à deux ($R \propto t^{1/3}$, cf. section 6.1.1) s'écrit de la manière suivante :

$$R(t) = [R_0^3 + \omega \times (t - t_0)]^{1/3} , \tag{6.3}$$

où t_0 ($\simeq$ 2 h) et R_0 correspondent au premier rayon moyen de goutte mesuré et ω est le taux de coalescence. Les lignes continues sur la figure 6.4b représentent l'ajustement de l'équation 6.3 avec comme seul paramètre le taux de coalescence ω. Nous remarquons que ce modèle ne décrit pas correctement le comportement aux temps $t \geq 20$ h pour les échantillons dont les fractions volumiques sont 75, 78 et 85%. Cependant, les points expérimentaux aux temps longs sont moins fiables que ceux aux temps courts ($t \leq 20$ h) car les phénomènes de sédimentation et de drainage peuvent être importants à ces concentrations. La dépendance de ω en fonction de la fraction volumique est représenté sur la figure 6.7. Sur cette figure, nous pouvons définir trois domaines, délimités par $\phi_1 \simeq 0.75$ et $\phi_2 \simeq 0.90$. Lorsque $\phi < \phi_1$, ω croit avec la fraction volumique. Pour $\phi_1 \leq \phi \leq \phi_2$, ω reste quasiment constant. Enfin, lorsque $\phi > \phi_2$, ω augmente à nouveau.

Les trois domaines définis ci-dessus peuvent être associés à un effet d'en-

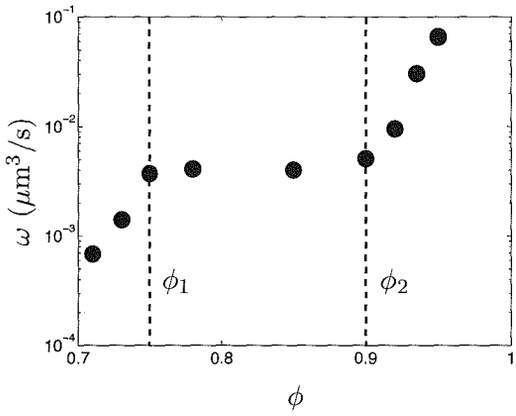


Figure 6.7 – Variation de ω avec la fraction volumique ϕ.

combrement et de déformation des gouttes :

- quand $\phi < \phi_1$, les gouttes se rapprochent les unes des autres progressivement, sans se déformer significativement lorsque la fraction volumique augmente,
- à $\phi = \phi_1$, le système atteint la fraction d'empilement compacte (configuration cubique face centrée),
- le domaine intermédiaire ($\phi_1 \leq \phi \leq \phi_2$) rend compte de la déformation graduelle des gouttes d'une forme sphérique vers une forme de polyhèdre, lorsque la fraction volumique augmente,
- lorsque $\phi > \phi_2$, l'essentiel des surfaces des gouttes constituent des plans.

6.4 Elasticité

6.4.1 Evolution de G'

L'évolution de l'élasticité G' des échantillons est présentée sur la figure 6.8 où nous observons qu'elle diminue au cours du temps. De plus, la valeur initiale de G' augmente avec la fraction volumique.

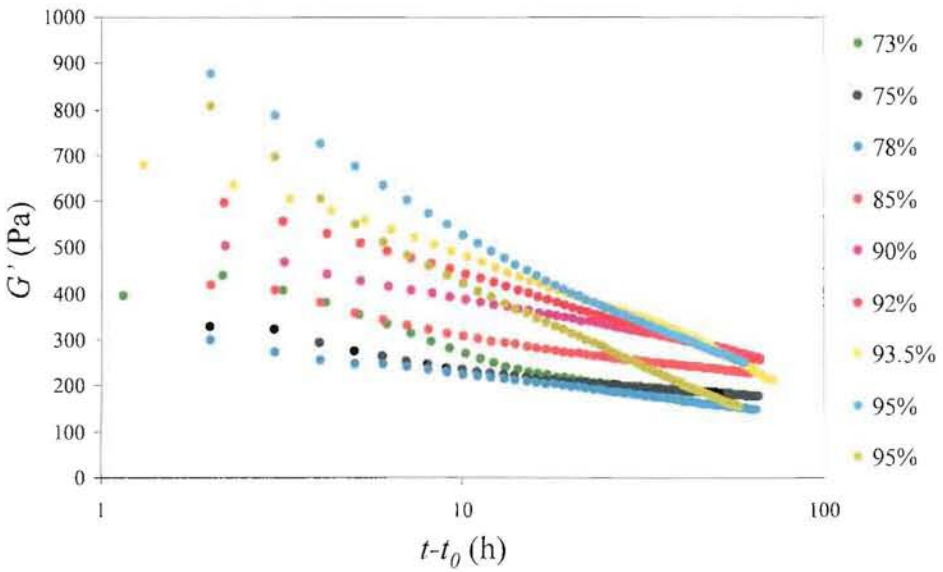


Figure 6.8 – Evolution de G' au cours du temps pour des échantillons de fractions volumiques variées.

6.4.2 Corrélation entre la taille et l'élasticité

A partir des données des figures 6.4b et 6.8, nous construisons le graphique de la figure 6.9 qui représente l'élasticité G' en fonction du rayon moyen des gouttes R. D'après cette figure, la corrélation qui existe entre l'élasticité et la taille des gouttes est plutôt $G' \propto 1/R^2$ (voir la pente -2 tracée sur le graphique), surtout pour les échantillons de fraction volumique supérieure à 75%. Cela correspond à la première transition de ω sur la figure 6.7. Cette constatation implique que l'équation 6.1 établie par Princen et Kiss (1986) et donnant $G' \propto 1/R$, n'est pas vérifiée dans notre cas. De plus, la courbe $G'R^2$ en fonction de la fraction volumique montre une divergence quand ϕ tend vers 1 (figure 6.10). Nous proposons, dans la suite de cette étude, une explication possible, basée sur des considérations dimensionnelles et sur le fait que le surfactant utilisé ici est de type non-ionique.

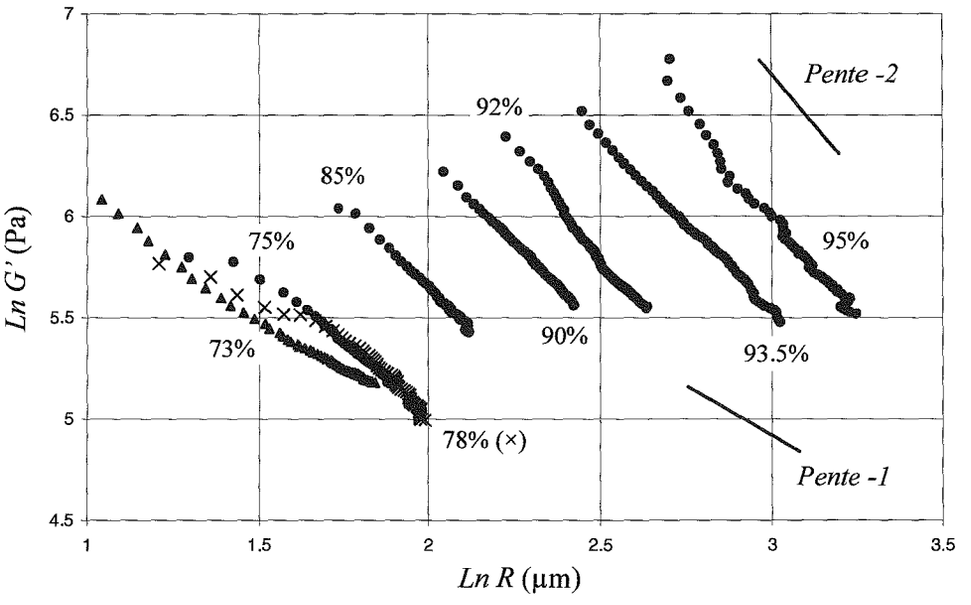


Figure 6.9 – $\mathrm{Ln}\, G'$ fonction de $\mathrm{Ln}\, R$ pour des fractions volumiques variées. La comparaison des différentes courbes avec les pentes -1 et -2 montre que G' est lié à $1/R^2$ plutôt qu'à $1/R$ comme le prédisent Princen et Kiss (sauf pour les échantillon où $\phi \leq 78\%$).

6.4.3 Analyse dimensionnelle

Nous pouvons exprimer dimensionnellement l'élasticité G' comme le rapport d'une énergie W à un volume V.

$$G' \sim \frac{W}{V} . \tag{6.4}$$

Pour prendre en compte la divergence en fraction volumique, ce volume est choisi comme étant le volume de phase continue V_f, qui est proportionnel au volume d'une goutte multiplié par le rapport entre la fraction volumique en phase continue et en phase dispersée. Nous avons donc la relation suivante :

$$V_f \propto R^3 \frac{1-\phi}{\phi} . \tag{6.5}$$

L'énergie W doit donc être proportionnelle à $1/R$ pour décrire la corrélation entre G' et R^{-2}.

Il est établi (e.g. Quemada and Berli 2002) que l'élasticité d'une suspension concentrée dépend de la nature des forces d'interaction entre les

particules. Ces forces, dans le cas général, sont d'origine moléculaire (van der Waals, forces d'hydratation) ou électrostatique (présence de charges électriques dans le système). Pour les émulsions concentrées au-dessus de la fraction d'empilement aléatoire critique, l'élasticité est reliée à l'énergie interfaciale des gouttes déformées. Néanmoins, cette élasticité locale est transmise à l'échelle de l'échantillon par l'intermédiaire des forces d'interaction entre les gouttes et du potentiel qui en découle (Zwanzig and Mountain 1965).

Dans tous les cas où le modèle de Princen est vérifié, le (ou les) surfactant(s) utilisé(s) sont ioniques. La présence de charges électriques à la surface des gouttes rend alors les interactions de répulsion électrostatique dominantes (Buscall 1991). En revanche, lorsque le surfactant est non-ionique, il n'y a pas de répulsion électrostatique. Les interactions qui dominent dans le système peuvent alors être les forces de van der Waals (Bibette et al. 1999, Israelachvili 1991). Dans la suite, nous nous proposons d'étudier cette possibilité.

L'amplitude de l'énergie due aux interactions de van der Waals entre deux gouttes identiques dans un milieu environant différent s'écrit (Israelachvili 1991) :

$$W = \frac{A_H R}{12D} , \tag{6.6}$$

où D est la distance entre les surfaces de deux gouttes et $A_H = 24\pi\gamma D_0^2$ est la constante de Hamaker, avec D_0 la distance entre les molécules de tensioactif. Dans notre cas, comme les gouttes sont en contact, nous supposons que D ne dépend pas de ϕ et est de l'ordre de D_0. L'équation 6.6 devient alors

$$W \propto 2\pi\gamma D_0 R . \tag{6.7}$$

6.4.4 Relation entre G', R et ϕ

A partir des équations 6.4, 6.5 et 6.7, nous pouvons exprimer l'élasticité G' :

$$G' \propto \frac{2\pi\gamma D_0 \phi}{R^2(1-\phi)} . \tag{6.8}$$

La divergence prédite à $\phi = 1$ n'est cependant pas en bon accord avec les données expérimentales. Cela peut être expliquer par l'existence d'interac-

tions à courte portée (forces d'hydratation) et une limitation du rayon de courbure local des gouttes. Nous ajoutons donc au modèle le paramètre ϕ_c :

$$G' = \frac{2\pi A D_0 \gamma \phi}{R^2(\phi_c - \phi)} \,. \tag{6.9}$$

A est un coefficient sans dimension. Comme le montre la figure 6.10, le modèle ci-dessus est en bon accord avec les données expérimentales et le meilleur ajustement par une méthode des moindres carrés standard fournit les valeurs suivantes : $A = 3.66$ et $\phi_c = 0.96$. Nous avons utilisé la valeur du diamètre de micelle donnée par Dukhin et Goetz (2004) pour D_0, c'est-à-dire $D_0 = 30$ nm. Il est important de noter que tous les points expérimentaux,

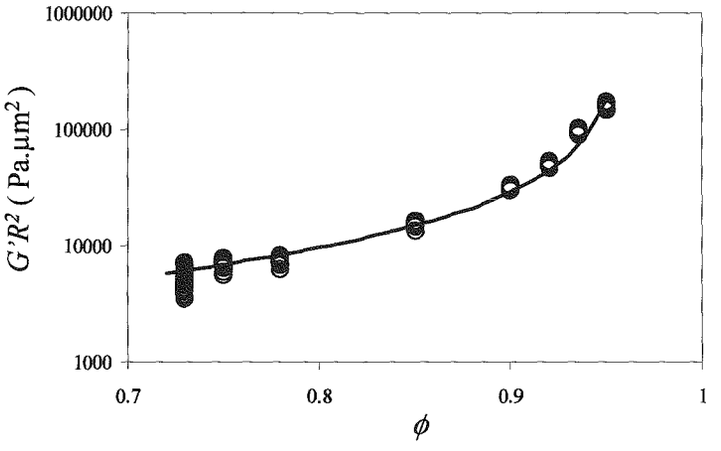


Figure 6.10 – $G'R^2$ en fonction de ϕ. La ligne continue représente l'équation 6.9 et les cercles (○) les données expérimentales.

quelque soit le temps $t - t_0$, sont tracés sur cette figure pour chaque fraction volumique. Nous remarquons de plus que le modèle décrit correctement le comportement des échantillons concentrés à des fraction volumique supérieures à 0.75. Cependant, quand $\phi < 0.75$, les gouttes ne sont pas piégées entre elles (moins de trois points de contact) et le modèle (équation 6.9) n'est a priori pas applicable.

Pour vérifier la validité de ce modèle, nous avons pris les données de Pal (1999). Il prépare une émulsion-gel de gouttes d'huile dans de l'eau ($\phi = 0.8961$) avec du surfactant Triton X-100 (HLB = 13.5 ; 5.58% de la masse de la phase aqueuse) qui est, comme le Span 80, non-ionique. En-

suite, il dilue cette émulsion mère pour obtenir des échantillons à différentes fractions volumiques jusque 71%. Le rayon des gouttes R_{Pal} et la tension de surface γ_{Pal} sont identiques pour tous les échantillons : $R_{Pal} \simeq 1.41$ μm et $\gamma_{Pal} \simeq 0.77$ mN/m. Les élasticités mesurées (rhéomètre à contrainte imposée, géométrie plan-plan) sont données table 6.1.

Table 6.1 – Données expérimentales de Pal (1999).

ϕ (%)	71	76	80	83	85	87	88.5	89.6
G' (Pa)	70	135	190	250	270	340	410	440

Nous appliquons notre modèle aux résultats de Pal en gardant les valeurs $A = 3.66$ et $\phi_c = 0.96$ determinées pour nos données expérimentales. Le diamètre micellaire est pris égal à 6 nm (Molina-Bolivar et al. 2002). Nous remarquons que même si Pal étudie des émulsions directes (huile dans eau) et utilise un surfactant différent (en particulier le HLB), le modèle décrit correctement ses données. Nos résultats et ceux de Pal sont tracés sur la figure 6.11 où la représentation est sans dimension :

$$\frac{G'R^2}{2\pi A D_0 \gamma} = \frac{\phi}{\phi_c - \phi} \,. \tag{6.10}$$

Nous constatons que les expériences de Pal (1999) et les nôtres sont en bon accord avec le modéle présenté. Par contre, le modèle proposé par Princen et Kiss (1986) ne décrit pas ces éxpériences où le surfactant utilisé est non-ionique. Nous remarquons aussi que l'équation 6.10 ne prédit pas correctement, pour Pal comme pour nous, le comportement des échantillons dont la fraction volumique est inférieure à la fraction d'empilement maximum.

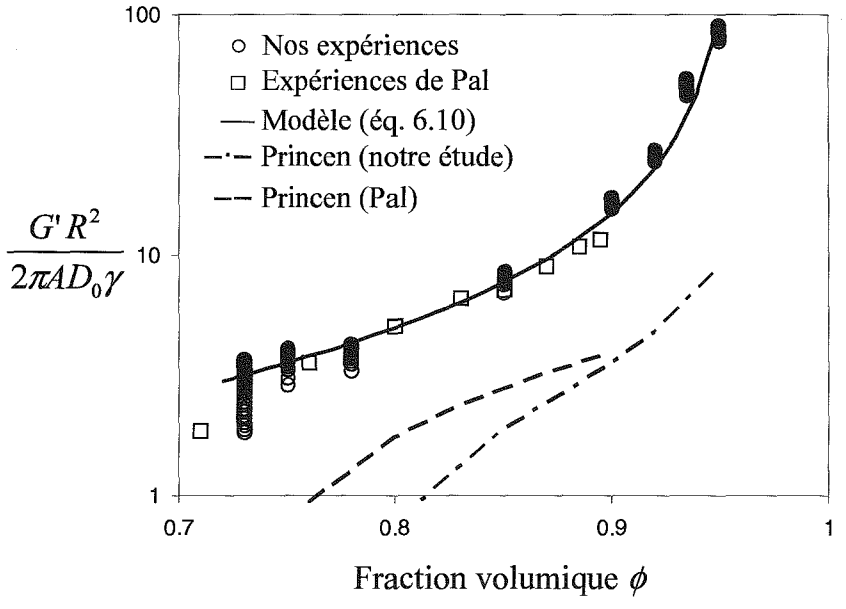


Figure 6.11 – Représentation sans dimension $G'R^2/(2\pi AD_0\gamma)$ en fonction de ϕ. o : résultats de notre étude, □ : résultats de Pal, — : équation 6.10. Nous représentons également le modèle de Princen et Kiss pour nos conditions expérimentales (—·—) à $t \simeq 2$ h et pour celles de Pal (— —).

6.5 Conclusion

Grâce au dispositif de rhéo-optique, nous sommes capable de mesurer simultanément et simplement l'évolution temporelle de l'élasticité d'une émulsion-gel et de la taille moyenne des gouttes qui la composent. Cette étude apporte un éclaircissement concernant l'effet de la nature ionique ou non-ionique du surfactant utilisé sur le comportement de l'émulsion-gel.

Le premier résultat concerne le mécanisme de coalescence des gouttes. Dans la littérature, les études effectuées sur des surfactant ioniques montrent que la vitesse de ce mécanisme est telle que le rayon des gouttes suit une loi en t^n où $n = 1/2$ ou $1/3$ (Bibette et al. 1999). Dans notre cas (surfactant non-ionique), la même loi est observée (loi puissance 1/3). L'écart observé pour les $\phi \leq 85\%$ peut être du à des phénomènes de drainage et de sédimentation. Les trois domaines de fraction volumique observés pour la vitesse de coalescence ω (figure 6.7) suggèrent que cette vitesse est très dépendante de l'arrangement et de la morphologie des gouttes. En effet,

pour $\phi < 75\%$, les gouttes se rapprochent progressivement sans se déformer (forme sphérique) ; pour $75\% \leq \phi \leq 90\%$, la forme des gouttes évolue vers un polyhèdre lorque ϕ augmente et pour $\phi > 90\%$, la phase continue (huile) est en grande partie confinée dans des plans.

Nous avons mis en évidence que le comportement élastique des émulsions-gels est différent suivant que le surfactant utilisé est ionique ou non-ionique. L'expression de Princen and Kiss 1986 qui relie l'élasticité, le rayon moyen des gouttes et la fraction volumique pour des émulsions avec surfactant ionique, ne décrit cependant pas correctement nos données expérimentales. Nous proposons, dans cette étude, une relation qui permet de décrire nos données. En partant de l'hypothèse de forces de van der Waals dominantes dans un système utilisant un surfactant non-ionique, nous établissons une nouvelle corrélation entre G', R et ϕ (équation 6.10). Cette relation décrit correctement les expériences réalisées pour cette étude ainsi que les données obtenues par Pal (1999) pour un autre type de surfactant non-ionique.

Conclusion Générale

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressé au problème général de la caractérisation des dispersions concentrées en évolution. Le choix d'une méthode optique utilisant les propriétés diffusantes de tels systèmes rend notre travail applicable à tous les milieux suffisamment turbides, afin d'en étudier les propriétés microstructurales (taille des objets dispersés, fraction volumique). De plus ce dispositif optique est combiné à un rhéomètre, nous permettant ainsi d'investiguer simultanément les propriétés mécaniques de l'échantillon (viscosité, élasticité) et d'établir un lien entre ces propriétés macroscopiques et la microstructure.

La mise en oeuvre du dispositif optique s'effectue par le remplacement du plan fixe du rhéomètre par une plaque de verre au travers de laquelle nous envoyons un faisceau laser focalisé. L'intensité envoyée par cette source lumineuse va diffuser dans l'échantillon placé sur la plaque de verre et ressortir de ce dernier. Nous détectons au moyen d'une caméra CCD la répartition spatiale de cette intensité retrodiffusée. Les taches de diffusion étant circulaires, une moyenne angulaire permet d'obtenir la décroissance d'intensité I en fonction de la distance ρ au centre de la tache.

Afin d'analyser cette mesure, nous avons fait une revue théorique du transport de la lumière dans les milieux aléatoires. Ce transport obéit à l'équation du transfert radiatif qui peut être réduite à une équation de diffu-

sion incluant un terme source diffusif. Nous avons présenté dans ce mémoire une nouvelle forme pour cette source constituée de deux Dirac ; un sur la face d'entrée de l'échantillon et un second à l'intérieur. Cette "double source" conduit à un modèle original pour la répartition spatiale de l'intensité diffusé qui améliore significativement la gamme de validité de l'approximation de diffusion. Ce modèle possède deux paramètres qui sont la longueur de transport l_{tr} (pas de la marche aléatoire des photons dans le milieu étudié) et l'amplitude relative des deux sources α_{ds} reliée directement à la partie arrière de la fonction de phase des particules dispersées.

Nous avons alors réalisé des tests sur une grande variété d'émulsions de propriétés connues. Les rapports d'indices de réfraction objet/milieu suspendant ($m = N_p/N$) allant de 0.9 à 1.1, les paramètres de taille ($x = 2\pi Na/\lambda$ où a est le rayon moyen des particules et λ la longueur d'onde du laser dans le vide) allant de 3 à 12 et les fractions volumiques (ϕ) de 1 à 67%. De plus, les échantillons possèdent des polydispersités variées. Les mesures d'intensité retrodiffusée en milieu semi infini ont été analysées à l'aide du modèle à double source afin de déterminer l_{tr} et α_{ds}. Nous précisons que la description des courbes $I(\rho)$ par ce modèle s'étend de la taille du laser au dernier ρ que nous sommes capable de mesurer.
Dans un premier temps, nous avons pu ainsi mettre en évidence que la représentation adimensionnée $I \times l_{tr}^2$ en fonction de ρ/l_{tr} (représentation suggérée au niveau théorique) entraine la superposition des courbes de décroissance radiale d'intensité de $\rho/l_{tr} = 1 \rightarrow \infty$. Nous validons de ce fait notre mesure d'intensité. La gamme de l_{tr} déterminés s'étend de quelques dizaines de micromètres à environ 2 millimètres. Ces bornes sont uniquement dues à des limitations techniques. En effet, l'utilisation d'un rayon laser plus fin réduirait la borne inférieure et une caméra de meilleure dynamique augmenterait la borne supérieure.
Ensuite, nous avons confronté les valeurs de l_{tr} et de α_{ds} déterminées expérimentalement avec celles calculées par la théorie de Mie prenant en compte la polydispersité des échantillons et la présence de diffusion dépendante. La bonne concordance qui est observée entre l'expérience et la théorie montre

que nos mesures de l_{tr} et α_{ds} sont fiables.
Enfin, nous avons également étudié l'intensité diffusée par un milieu d'épaisseur e mince (typiquement $e < 10l_{tr}$) en géométries de transmission et de retrodiffusion. L'étude a porté sur des épaisseurs allant de $e = l_{tr}$ à $10l_{tr}$. Les paramètres l_{tr} et α_{ds} étant calculés de manière théorique, aucun ajustement du modèle n'est nécessaire. Seule l'épaisseur change dans le calcul du modèle à double source. La prédiction de $I(\rho)$ donnée par le modèle à double source est en très bon accord avec les données expérimentales tant en transmission qu'en retrodiffusion pour des épaisseurs supérieures à $1.2 \times l_{tr}$ et $1 \times l_{tr}$, respectivement.
Notre mesure robuste et fiable de la longueur de transport permet notamment, connaissant les propriétés optiques et la fraction volumique, de déterminer la taille moyenne en volume des particules dispersées, quelle que soit la polydispersité.

Après avoir vérifier la fiabilité et mis en évidence les limitations de la technique mise au point, nous l'avons utilisée pour réaliser d'une part, le suivi dynamique du mécanisme d'émulsification et d'autre part, le suivi dynamique du vieillissement d'émulsions-gel. Ceci afin d'illustrer l'applicabilité de la technique pour l'étude, à l'échelle réelle, de systèmes dispersés concentrés en évolution.
L'agitation de deux phases (huile et eau) initialement séparées entraine la formation d'une dispersion, sous forme de gouttes, de l'une dans l'autre. Le passage entre l'état séparé et l'état dispersé s'effectue progressivement et les propriétés microscopiques et macroscopiques varient au cours du mécanisme. Dans le cadre de notre travail sur l'émulsification, nous avons réalisé la mesure simultanée de l'évolution au cours du temps de la taille moyenne de ces gouttes (dispositif optique) et de la contrainte (rhéomètre) en travaillant à vitesse de cisaillement constante. Dans un premier temps, nous avons pu décomposer le mécanisme en quatre étapes distinctes. 1) l'établissement de l'écoulement induit par la géométrie de mesure, 2) la formation du premix qui reflète la dispersion de la totalité de la phase d'huile, 3) l'étape d'émulsification durant laquelle la taille moyenne des gouttes diminue et 4)

une zone où les propriétés de l'émulsion ne varient plus. Ensuite, nous avons choisi d'étudier l'influence de la viscosité de la phase continue (eau + tensioactif, la viscosité de l'huile étant fixée) sur le mécanisme instationnaire (étape 3) et sur l'état final de l'émulsion formée (étape 4). Nous avons pu déterminer la vitesse initiale de rupture des gouttes et montrer qu'elle augmente avec la différence des nombres capillaires initial et critique selon une loi puissance. De plus, supposant la conversion totale de l'énergie fournie par l'agitation en énergie de déformation des gouttes, la contrainte mesurée a été trouvée proportionnelle au rapport $\gamma/(R - R_{min})$ où γ est la tension de surface, R le rayon moyen des gouttes et R_{min} un rayon minimum. Nous avons également pu prédire le rayon moyen final des gouttes en supposant que durant l'étape 4, l'énergie destinée à la déformation des gouttes était totalement convertie en dissipation visqueuse. Des mesures complémentaires de granulométrie (SALS) ont permis d'observer une diminution de la polydispersité de l'émulsion finale lorsque la viscosité de la phase continue augmente.

La seconde application concerne le vieillissement d'une émulsion-gel, pendant lequel le mécanisme de coalescence des gouttes entraine l'augmentation progressive du rayon R des ces gouttes. Dans le même temps, l'élasticité G' globale de l'émulsion diminue. Il existe, dans la littérature, une corrélation entre R, G' et la fraction volumique ϕ communément utilisée (modèle de Princen). De plus, la majorité de ces études utilise un surfactant ionique (forces de répulsion électrostatique dominantes). Nous nous sommes intéressé à des émulsions eau dans huile utilisant un surfactant non ionique. La technique rhéo-optique présentée a permis de suivre l'évolution de la taille des gouttes et l'évolution de l'élasticité simultanément pour des émulsions de fractions volumiques variées (de 71 à 95%). Cela a permis de mettre en évidence que le modèle de Princen ne s'applique pas dans notre cas. Les mesures d'évolution temporelle de la taille des gouttes ont permis de montrer le caractère diffusif du mécanisme de coalescence ($R \propto t^{1/3}$) et d'avancer l'hypothèse que la vitesse de coalescence dépend fortement de l'arrangement et de la morphologie des gouttes. Notre étude a de plus montré que, dans le cas d'un surfactant non ionique, l'expression reliant R, G' et ϕ est $G'R^2 \propto \phi/(\phi_c - \phi)$, où ϕ_c peut être associé à la courbure locale des gouttes.

La technique de mesure de longueur de transport mise au point possède plusieurs avantages par rapport aux autres techniques utilisant la diffusion de la lumière. Outre la simplicité de sa mise en oeuvre, le coût de l'appareillage est assez faible. Les éléments principaux sont une caméra et sa carte d'acquisition, une diode laser de faible puissance ($\sim$ 5 mW) et une plaque de verre traitée pour réduire les reflexions parasites. Cette technique permet de déterminer dynamiquement la longueur de transport et ne nécessite pas d'étalon de référence. Enfin, elle convient à l'étude de systèmes variés quelque soit l'écoulement dans lequel ils se trouvent. Nous avons, dans cette thèse, étudié des émulsions de gouttes d'huile dans l'eau et de gouttes d'eau dans l'huile, cependant, l'étude d'autres dispersions telles que les mousses (bulles de gaz dans un liquide) ou les suspensions de particules solides (poudres) est réalisable. De plus, la possibilité d'étudier des systèmes en écoulement divers (laminaire, turbulent) est intéressante tant d'un point de vue fondamental (pour la compréhension du lien microstructure-propriétés macroscopiques) qu'industriel (procédés).

En vue de son utilisation in situ (par exemple pour des écoulements en conduite), une amélioration possible serait la réalisation d'un dispositif optique de taille réduite qui soit transportable. Une autre perspective serait d'utiliser la dépendance de la longueur de transport avec la longueur d'onde de la source lumineuse. En effet, l'utilisation parallèle de plusieurs longueurs d'onde permettrait d'obtenir d'avantage d'informations sur le milieu étudié. Une méthode complémentaire pour caractériser plus finement le milieu étudié est d'étendre la technique à l'étude du transport de la polarisation de la lumière, en ajoutant des polariseurs en entrée et en sortie de l'échantillon.

Bibliographie

MP Aronson and MF Petko. Highly concentrated water-in-oil emulsions: influence of electrolyte on their properties and stability. *J Colloid Interface Sci*, 159:134–149, 1993.

P Ballesta, C Ligoure, and L Cipelletti. Temporal heterogeneity of the slow dynamics of a colloidal paste. *AIP Conf Proc*, 708:68, 2004.

R Bandyopadhyay, AS Gittings, SS Suh, PK Dixon, and DJ Durian. Speckle-visibility spectroscopy: a tool to study time-varying dynamics. *Review of Scientific Instruments*, 76(093110), 2005.

C Baravian, F Caton, J Dillet, and J Mougel. Steady light transport under flow: characterization of evolving dense random media. *Phys Rev E*, 71 (066603), 2005.

C Baravian, A Lalante, and A Parker. Vane rheometry with a large, finite gap. *Applied Rheology*, 12:81–87, 2002.

C Baravian, D Vantelon, and F Thomas. Rheological determination of interaction potential energy for aquaeous clay suspensions. *Langmuir*, 19: 8109–8114, 2003.

S Bartel and AH Hielscher. Monte carlo simulations of the diffuse backscattering mueller matrix for highly scattering media. *Applied Optics*, 39(10): 1580–1588, 2000.

J Bibette, F Leal-Calderon, and P Poulin. Emulsions: basic principles. *Rep Prog Phys*, 62:969–1033, 1999.

H Bissing, S Romer, L Cipelletti, V Trappe, and P Schurtenberger. Intermittent dynamics an hyper-aging in dense colloidal gels. *Phys Chem Comm*, 6(5):21–23, 2003.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

CF Bohren and DR Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles.* Wiley, New-York, 1998. ISBN 0-471-29340-7.

L Bressy, P Hébraud, V Schmitt, and J Bibette. Rheology of emulsions stabilized by solid interfaces. *Langmuir*, 19:598–604, 2003.

R Buscall. Effect of long-range repulsive forces on the viscosity of concentrated latices: comparison of experimental data with an effective hard-sphere model. *J Chem Soc Faraday Tans*, 87:1365–1370, 1991.

L Cipelletti, H Bissing, V Trappe, P Bastella, and S Mazoyer. Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *J Phys: Condens Matter*, 15:S257–S262, 2003.

MF Clapper, JS Collura, D Harrison, and MR Fisch. Transition from diffusing to dynamic light scattering in solutions of monodisperse polystyrene spheres. *Physical Review E*, 59(3):3631–36, 1999.

PG de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics.* 1979. ISBN 0-8014-1203-X.

J Dillet, C Baravian, and F Caton. Size determination using 2-d mueller matrices backscattered by optically thick random media. *Soumis*, 2005.

M Dogariu and T Asakura. Reflectance properties of finite-size turbid media. *Waves in Random Media*, 4:429–439, 1994.

AS Dukhin and PJ Goetz. Ionic properties of so called non-ionic surfactants in non-polar liquids. *http://www.dispersion.com/pages/newsletter/articles/Newsletter15a*, 2004. Web site visited on nov. 2005.

DJ Durian and J Rudnick. Spatially resolved backscattering: implementation of extrapolation boundary condition and exponential source. *J Opt Soc Am A*, 16(4):837–844, 1999.

D ElMasri, M Pierno, L Berthier, and L Cipelletti. Ageing and ultra-slow equilibration in concentrated colloidal hard spheres. *J Phys: Condens Matter*, 17:S3543–S3549, 2005.

S Fraden and G Maret. Multiple light scattering from concentrated, interacting suspensions. *Physical Review Letters*, 65(4):512–515, 1990.

HP Grace. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem Eng Commun*, 14:225–277, 1982.

JL Harden and V Viasnoff. Recent advances in dws-based micro-rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 6:438–445, 2001.

RC Haskell, LO Svaasand, TT Tsay, TC Feng, MS McAdams, and BJ Tromberg. Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfert. *J Opt Soc Am A*, 11(10):2727–2741, 1994.

A Ishimaru. *Waves propagation in random media.* 2nd edition, 1997. ISBN 0-7803-4717-X.

J Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces.* Academic Press, 2nd edition, 1991. ISBN 0-12-375181-0.

PD Kaplan, AD Dinsmore, AG Yodth, and DJ Pine. Diffuse-transmission spectroscopy: a structural probe of opaque colloidal mixtures. *Phys Rev E*, 50(6):4827–4835, 1994.

DB Khismatullin, Y Renardy, and V Cristini. Inertia induced breakup of highly viscous drops subjected to simple shear. *Physics of fluids*, 15: 1351–1354, 2003.

A Kienle and MS Patterson. Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium. *J Opt Soc Am A*, 14(1):246–254, 1997.

D Langevin. La coalescence. *Bulletin de la SFP*, 115:9–13, 1998.

JR Lorenzo. *Light diffusion in turbid media with biomedical application.* PhD thesis, University of Madrid, Spain, 2000.

C Mabille, F Leal-Calderon, J Bibette, and V Schmitt. Monodisperse fragmentation in emulsions: mechanisms and kinetics. *Europhys Lett*, 61:708–714, 2003.

TG Mason. New fundamental concepts in emulsion rheology. *Current Opinion in Colloid Interface Sci*, 4:231–238, 1999.

P Mayer, H Bissing, L Berthier, L Cipelletti, JP Garrahan, P Sollich, and V Trappe. Heteregoneous dynamics of coarsening systems. *Phys Rev E*, 93(11-5701), 2004.

JA Molina-Bolivar, J Aguiar, and C Carnero Ruiz. Growth and hydratation of triton x-100 micelles in monovalent alkali salts: a light scattering study. *J Phys Chem B*, 106:870–877, 2002.

JR Mourant, JP Freyer, AH Hielscher, AA Eick, D Shen, and TM Johnson. Mechanisms of light scattering from biological cells relevant to noninvasive optical-tissue diagnostics. *Applied Optics*, 37(16):3586–3593, 1998.

N Ouchiyama and T Tanaka. Porosity estimation for random packings of spherical particles. *Ind Eng Chem Fundam*, 23:490–493, 1984.

JCJ Paasschens. *On the transmission of light through random media.* PhD thesis, Leiden University, Netherlands, 1997.

R Pal. Yield stress and viscoelastic porperties of high internal phase ratio emulsions. *Colloid Polym Sci*, 277:583–588, 1999.

DJ Pine, DA Weitz, PM Chaikin, and E Herbolzheimer. Diffusing-wave spectroscopy. *Physical Review Letters*, 60(12):1134–7, 1988.

G Popescu and A Dogariu. Dynamic light scattering in subdiffuse regimes. *Applied Optics*, 40(24):4215–21, 2001.

SA Prahl. *Light transport in tissue.* PhD thesis, University of Texas, USA, 1988.

HM Princen and AD Kiss. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. *J Colloid Interface Sci*, 112:427–437, 1986.

D Quemada. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle 1. viscosity-concentration relationship. *Rheologica Acta*, 16:82–94, 1977.

D Quemada. Biofluids as structured media: rheology and flow properties of blood. In J Casas-Vazquez and D Jou, editors, *Rheological modelling: thermodynamical and statistical approaches*, 1990.

D Quemada and C Berli. Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Advances in Colloid Interface Sci*, 98: 51–85, 2002.

JC Ravey, MJ Stébé, and S Sauvage. Water in fluorocarbon gel emulsion: structure and rheology. *Colloids Surfaces*, 14:237–257, 1998.

LF Rojas-Ochoa, S Romer, F Scheffold, and P Schurtenberger. Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions. *Physical Review E*, 65(051403), 2002.

C Rouzès, A Durand, M Léonard, and E Dellacherie. *J Colloid Interface Sci*, 253:217–223, 2002.

MC Sanchez, M Berjano, A Guerrero, E Brito, and C Gallegos. Evolution of the microstructure and rheology of o/w emulsions during the emulsification process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76:479–485, 1998.

F Scheffold, SE Skipetrov, S Romer, and P Schurtenberger. Diffusing wave spectroscopy of nonergodic media. *Physical Review E*, 63(061404), 2001.

CR Shervin, DA Raughley, and RA Romaszewski. Flow visualization scaleup studies for the mixing of viscoelastic fluids. *Chem Engng Sci*, 46:2867–2873, 1991.

P Snabre and P Mills. Ii rheology of weakly flocculated suspensions of viscoelastic particles. *Journal de Physique*, 6:1835–1855, 1996.

GI Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. R. Soc. London A*, 146:501–523, 1934.

P Taylor. Ostwald ripening in emulsions. *Colloids Surfaces A*, 99:175–185, 1995.

P Taylor. The effect of an anionic surfactant on the rheology and stability of high volume fraction o/w emulsion stabilized by pva. *Colloid Polym Sci*, 274:1061–1071, 1996.

L Tsang, JA Kong, KH Ding, and CO Ao. *Scattering of electromagnetic waves: Numerical simulations*, volume 2. New-York, 2000. ISBN 0-471-38800-9.

HC van de Hulst. *Light scattering by small particles.* Wiley, New-York, 1957.

P Walstra. Emulsion stability. In P Becher, editor, *Encyclopedia of emulsion technology*, volume 4, pages 1–62. Dekker, New York, 1996.

X Wang and LV Wang. Propagation of polarized light in birefringent turbid media: a monte carlo study. *Journal of Biomedical Optics*, 7(3):279–290, 2002.

HM Wyss, S Romer, F Scheffold, P Schurtenberger, and LJ Gauckler. Diffusing-wave spectroscopy of concentrated alumina suspensions during gelation. *J Colloid and Interface Science*, 240:89–97, 2001.

JZ Xue, DJ Pine, ST Milner, XL Wu, and PM Chaikin. Nonergodicity and

light scattering from polymer gels. *Physical Review A*, 46(10):6550–63, 1992.

Y Yamada. Fundamental studies of photon migration in biological tissues and their application to optical tomography. *Optical Review*, 7(5):366–374, 2000.

R Zwanzig and RD Mountain. High-frequency elastic moduli of simple fluids. *J Chemical Physics*, 43:4464–4471, 1965.

Nomenclature

Notations latines :

a	rayon d'une particule
Br	bruit de la caméra
c	vitesse de la lumière dans le milieu considéré
Ca	nombre capillaire
C_{sca}	section efficace de dispersion
$D[4,3]$	diamètre moyen en volume
e	épaisseur de l'échantillon
E	champ électrique
f	corrélation entre α_{ds} et $p(\pi)$
F_{total}	flux total
$\mathbf{F}(\mathbf{r})$	flux de radiance
g	facteur d'anisotropie de la fonction de phase
$g_1(\tau)$, $g_2(\tau)$	fonctions d'autocorrélation
G'	module d'élasticité de cisaillement
I, I_R	intensité lumineuse
k	nombre d'onde ($= 2\pi N/\lambda$)
k_B	constante de Boltzmann
l_a	longueur d'absorption
l_{dec}	longueur de décorrélation
l_s	longueur de dispersion
l_{tr}	longueur de transport
$L(\mathbf{r},\mathbf{s})$	radiance ou intensité spécifique
m	rapport des indices de réfraction ($= N_p/N$)

N	indice de réfraction du fluide suspendant
N_p	indice de réfraction des particules
$p(\theta)$	fonction de phase
$p(\pi)$ ou p_π	partie arrière de la fonction de phase
Pe	nombre de Peclet
q	vecteur d'onde
R	rayon moyen des gouttes
R_{final}	rayon final de l'émulsion
$R_{Fresnel}$	coefficient de réflexion de Fresnel
R_l	rayon de la tache laser
R_{premix}	rayon des gouttes à la fin du premix
R_V	rayon du vane
$S(\theta)$, $S(qa)$	facteur de structure
$S(\mathbf{r})$	source diffusive
T	température absolue
t_e	temps d'émulsification
x	paramètre de taille ($= 2\pi Na/\lambda$)
z_0	altitude du 1^{er} évènement de diffusion
z_b	longueur d'extrapolation

Notations grecques :

α_{ds}	amplitude relative des sources (modèle à double source)
γ	tension de surface
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse
Γ	couple
δ	distribution de Dirac
$\langle \Delta r^2 \rangle$	carré du déplacement moyen des diffuseurs
η	viscosité dynamique
η_{final}	viscosité finale de l'émulsion
η_{phe}	viscosité de la phase aqueuse
θ	angle de dispersion
λ	longueur d'onde de la lumiére incidente dans le vide

ρ	distance au centre de la tache de diffusion
σ	contrainte
τ	temps de décorrélation
ϕ	fraction volumique
φ	angle azimutal
$\Phi(\mathbf{r})$	fluence
ω	taux de coalescence
Ω	angle solide ou vitesse angulaire

Acronymes :

CCD	charge coupled device
CDF	fonction de distribution cumulée
DLS	dynamic light scattering
DTS	diffuse transmission spectroscopy
DWS	diffusing-wave spectroscopy
EBC	extrapolated boundary condition
OEM	onde élactromagnétique
OPS	optical path-length spectroscopy
PCBC	partial current boundary condition
PCS	photon correlation spectroscopy
PY	Percus-Yevick
SALS	small angle light scattering
SLS	static light scattering
TRC	time-resolved correlation
ZBC	zero boundary condition

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11

Monsieur **MOUGEL Julien**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en MECANIQUE & ENERGETIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 1179

Nancy, le 24 avril 2006

Le Président de l'Université

LE PRESIDENT

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressé au problème général de la caractérisation des dispersions concentrées en évolution. Une technique de mesure couplant la diffusion de la lumière et la rhéologie est présentée et validée. La décroissance spatiale de l'intensité lumineuse mesurée permet de déterminer la longueur de transport de l'échantillon sans nécessité de calibration préalable. Cette technique, validée par des simulations de Monte-Carlo et des expériences, s'applique à tout milieu suffisamment diffusant. Deux applications à la mesure de taille en milieu concentré sont présentées. La première concerne le suivi dynamique du processus d'émulsification et met en évidence le transfert d'énergie mécanique à la rupture des gouttes. La seconde montre le suivi conjoint du mécanisme de coalescence et des propriétés mécaniques d'émulsions-gel. La compréhension de ces deux mécanismes a pu être améliorée grâce à la technique mise au point.

Mots clé

Rhéo-optique ; Rhéologie ; Diffusion de la lumière ; Suspensions concentrées ; Emulsion ; Emulsification.

Abstract

In this thesis, we are interessed in the general problem of caracterizing concentrated evolving dispersions. A measurement technique that combines light diffusion and rheology is presented and validated. The spatial decrease of the measured light intensity allows the determination of the transport length of the sample, no preliminary calibration being required. This technique, validated by Monte-Carlo simulations and experiments, apply to media that sufficiently diffuse light. Two applications to size measurement of concentrated media are presented. In the first application, we follow the mechanism of emulsification in a dynamic manner. We underline the transfer of mechanical energy when drops break up. The second application follows simultaneously the coalescence mechanism and the mechanical properties of gel-emulsions. Our understanding of these two mechanisms has been improved thanks to the elaborated technique.

Keywords

Rheo-optics ; Rheology ; Light diffusion ; Concentrated suspensions ; Emulsion ; Emulsification.