



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>

U.F.R. Sciences & Techniques STMP
École doctoral Énergétique Mécanique Matériaux
Département de Formation Doctorale Mécanique et Énergétique

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-1
en Mécanique et Énergétique
par **Jérôme DILLET**

**Caractérisation de milieux diffusants
en écoulement par transport
incohérent de lumière polarisée**

Directeurs de thèse : Michel LEBOUCHÉ
Co-Directeurs de thèse : Christophe BARAVIAN
Soutenance publique prévue le 19 janvier 2007

Membres du Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Mme. Nadia El Kissi	Chargée de recherche CNRS, Grenoble
	M. Frank Scheffold	Professeur université de Fribourg, Suisse
<i>Examineurs :</i>	M. Christophe Baravian	Maître de conférence, UHP, Nancy
	M. Patrice Flaud	Professeur université Paris 7
	M. Amir. Gandjbakhche	Senior Investigator, NIH, États Unis
	M. Michel Lebouché	Professeur université Nancy 1
	M. Francois Caton	Chargé de Recherche CNRS, Nancy

Personnalité invitée :

M. Alan Parker	Ingénieur de recherche, Firmenich S.A., Suisse
----------------	--

Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS UMR 7563,
2 Avenue de la Forêt de Haye, B.P. 160, 54504 Vandoeuvre Cedex, France

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le fruit de trois années et demie de travail. Pendant cette période, j'ai collaboré avec beaucoup de personnes, ces deux pages leurs sont donc consacrées.

Je tiens à remercier en tout premier lieu *Christophe Baravian* qui a encadré cette thèse dans la continuité de mon stage de D.E.S.S.. Il a su m'apporter la motivation de mener à bien ces travaux de l'inscription à la rédaction de la thèse. Christophe a effectué un nombre de démarches importantes en vue d'établir le plan de financement de ma thèse. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour sa grande disponibilité et son enthousiasme débordant.

Je remercie mes rapporteurs *Nadia El Kissi* et *Frank Scheffold* ainsi que l'ensemble des membres du jury pour leur lecture attentive de mon manuscrit. Ils ont su manifester un grand intérêt à l'égard de mon travail.

J'exprime ma gratitude à *Alan Parker* de la société Firmenich SA - Suisse - pour l'apport du financement et sa conviction constante sur les perspectives de développement industriel de la technique de diffusion de lumière.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnels du laboratoire le LEMTA avec qui j'ai collaboré. Je remercie *Michel Lebouché* pour l'encadrement de la thèse et ces pertinentes corrections du mémoire. J'adresse ma gratitude à *François Caton*, *Alain Delconte* et au personnel de l'atelier de mécanique de l'ENSEM pour leurs conseils et leurs aides précieuses à la construction du dispositif expérimental. Je remercie indirectement les propriétaires des ordinateurs *picanto*, *phaeton*, *signum*, *capri*, *berlingo*, *fuego*, *avantime*, *fregate*, *anjou*, *juva4*, *prvia*, *diablo*, *carrera*, *micra*, *couguar*, *menetou*, *partner*, *caribean*,

fulvia, mondeo, gordini, phedra, thesis, quatro et champagne pour leur participation à la campagne de simulation de Monté Carlo avec environs six mille milliards de pas de photon calculés. J'exprime mes remerciements aux secrétaires, informaticiens et techniciens *Edith, Anne-Marie, Catherine, Fatiha, Ludovic, Antoine, Jean-Pierre* et *Daniel* pour leur constante disponibilité et courtoisie à mon égard. Je ne pourrais oublier mes collègues doctorants : *Christel, Ghania, Julien, Fabien, Mihai, Yannick* et *Fadil* qui ont toujours été prêt à m'aider ou à m'écouter.

Je suis très reconnaissant envers les différents collaborateurs extérieurs au laboratoire avec lesquels j'ai pu travailler : *Patrice Flaud, Frédéric Pignon, Christian Sanchez, Alan Parker* et *Jean-Paul Decruppe*. Ils ont, sans aucune retenue, mis à ma disposition leurs échantillons, leurs savoir-faire et leurs connaissances.

Je tiens également à remercier *mes parents, ma sœur, mon frère* et *mes grands-parents* pour leur soutien au quotidien.

Je dédie ce mémoire à *Louis* et *Hugo*.

Jérôme

” Qui s’y frotte s’y pique ”

Cette devise de la Lorraine (et de l’ASNL) fut adoptée par le duc de Lorraine René II, suite à la mort de Charles le Téméraire en 1477 pendant La bataille de Nancy.

” Il est impossible de se déplacer plus vite que la lumière, et ce serait idiot car on perdrait son chapeau en route. ”

Woody Allen

” La science ne cherche pas à énoncer des vérités éternelles ou de dogmes immuables ; loin de prétendre que chaque étape est définitive et qu’elle a dit son dernier mot, elle cherche à cerner la vérité par approximations successives. ”

Bertrand Russell

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au problème général de la caractérisation des dispersions concentrées. Nous développons une technique optique de diffusion basée sur le transport incohérent de lumière polarisée. Nous proposons un dispositif expérimental permettant l'acquisition de la matrice Mueller (Matrice 4×4 2D) représentant l'ensemble des interactions entre la lumière et un milieu diffusant. Le dispositif est constitué d'une source laser focalisée à la surface de l'échantillon et d'une caméra CCD permettant l'acquisition des images rétrodiffusées. Des lames à cristaux liquides sont utilisées pour sélectionner rapidement différents états de polarisation en entrée (source) et en sortie (acquisition). Parallèlement nous construisons puis analysons une base de données de simulations de Monte Carlo basée sur la théorie de Mie. Par confrontation des données expérimentales et numériques nous déterminons la taille moyenne des particules en suspension indépendamment de leur concentration. Le principe de mesure est validé sur des émulsions d'huile dans de l'eau puis appliqué à une étude d'un mécanisme de coacervation. Avec l'hypothèse que les propriétés optiques sont connues, nous effectuons une mesure simultanée et in situ de la taille des particules et de leur concentration. Une seconde partie de la thèse utilisera le transport anisotrope de lumière pour l'étude de suspensions biréfringentes ou anisotropes (Argile, bâtonnets de verre, suspensions sanguines) sous écoulement cisailé. Pour chaque système, nous déterminons un axe d'orientation ou de déformation et nous quantifions l'anisotropie du système. Nous montrons donc que le transport stationnaire incohérent de lumière polarisée en milieu turbide est un outil permettant de caractériser des dispersions de nature variée en terme de taille, de concentration et d'orientation moyenne des objets dispersés sous écoulement.

Mots clés

Diffusion de la lumière, Transport incohérent, Suspensions concentrées, Emulsions, Suspensions anisotropes, Rhéologie

Abstract

In this thesis, we are interested in the general problem of characterizing concentrated dispersions. We develop an optical diffusing method which uses the incoherent polarized light transport. We propose an experimental setup to acquire the Mueller matrix (Matrix 4×4 2D). This matrix, composed by 16 images, represents all interactions between an electromagnetic wave and a diffusing medium. The experimental device is composed of a focused laser diode and a CCD camera to acquire the backscattered images. Four liquid crystal retarders are used to select quickly the appropriate polarization states of light that enter and leave the medium. To analyse polarisation effects, we develop a Monte Carlo simulation database using Mie theory. We show that knowing refractive indexes, Mueller matrices can be used to determine simultaneously and in situ an average particle size and particle volume fraction in dense turbid media. The measurement method is validated with oil in water emulsions and is used to study dynamically a complex coacervation mechanism. In the second part of the thesis, the anisotropic light transport is used to study the birefringence of turbid media or anisotropic suspensions. We measure dynamically the shear-induced global orientation in a clay suspension, a glass cylinders suspension and red blood cells suspensions. So, the static incoherent polarized light transport is a powerful method to characterize under flow various turbid medium in terms of particle size, concentration and objects orientation.

Keywords

Light diffusion, Stationary, Stationary incoherent scattering, Concentrated suspensions, Emulsions, Anisotropic suspensions, Rheology

Table des matières

Remerciements	1
Résumé	5
Abstract	6
Nomenclature	13
Introduction générale	15
Partie 1 - Bibliographie sur la caractérisation des suspensions	19
1 Suspensions diluées	21
1.1 Diffusion de lumière aux petits angles SALS	21
1.2 Dispersion statique de la lumière SLS, Turbidité	22
1.3 Dispersion dynamique de la lumière : DLS	24
1.4 Microscopie	25
1.5 Sédimentométrie	26
1.6 Comptage individuel : Coulter	27
1.7 Conclusion	28
2 Suspensions Concentrées	29
2.1 Modélisation Viscosité - fraction volumique	29
2.2 Turbidité DTS	32
2.3 Diffusing Wave Spectroscopie : DWS	32
2.4 Cône cohérent de lumière	33
2.5 Ultrasons	34
2.6 SAXS, SANS	36

2.7 Conclusion	40
Conclusion Partie 1	41
Partie 2 - Transport incohérent de lumière polarisée en milieu aléatoire	45
3 Interaction d'une OEM avec une particule	47
3.1 Onde Électromagnétique	47
3.1.1 Préambule	47
3.1.2 Formalisme de Jones	49
3.1.3 Polarisation de la lumière	50
3.1.4 Formalisme de Stokes	50
3.1.5 Polarisation	51
3.2 Interaction OEM - particule sphérique	52
3.2.1 Dispersion par une particule sphérique homogène	52
3.2.2 Théorie de Mie	53
3.2.3 Les grandeurs de dispersion	54
3.3 Conclusion	55
Annexe : Calcul des coefficients de Jones par la théorie de Mie	57
4 Transport stationnaire de lumière non-polarisée	59
4.1 Diffusion par une collection de particule	60
4.2 Modélisation analytique	61
4.2.1 Équation de transfert radiatif et approximation de diffusion	61
4.2.2 Géométrie de rétrodiffusion	62
4.2.3 Modèle de Haskell	63
4.2.4 Modèle à double sources	65
4.3 Dispositif expérimental d'acquisition du transport de lumière non-polarisée	65
4.4 Validation	66
4.5 Diffusion dépendante	69
4.6 Conclusion	72
Annexe : Facteur de Structure	74
5 Mesure du transport de polarisation	75
5.1 Le transport de polarisation ; Point bibliographique	76
5.1.1 Historique sur la visualisation des effets de polarisation	76
5.1.2 Matrice de Mueller	78

5.2	Description du dispositif expérimental	80
5.3	Principe : Générateur & Analyseur	83
5.4	Mise en place du dispositif	87
5.4.1	Recherche d'un axe de référence	87
5.4.2	Positionnement des polariseurs linéaires	88
5.4.2.1	Polariseur d'entrée	88
5.4.2.2	Polariseur de sortie	89
5.4.3	Références de la lame quart d'onde	90
5.4.4	Les difficultés de calibration du générateur et de l'analyseur	91
5.4.4.1	Étalonnage des retardeurs à cristaux liquides	92
5.4.4.2	Bases générateur et analyseur réelles	94
5.4.5	Recherche des optima générateur et analyseur	94
5.5	Acquisition et traitement d'une image	97
5.5.1	Réglages de la caméra	97
5.5.2	Acquisition	98
5.5.3	Visualisation	99
5.5.4	Traitement	100
5.5.5	Représentation normalisée	101
5.6	Conclusion	103
6	Modèle à deux événements de dispersion : Modèle de Kattawar	105
6.1	Événement de dispersion sur une particule sphérique	106
6.2	Construction du Modèle de Kattawar	110
6.2.1	Description du Modèle	110
6.2.2	Expression analytique du Modèle	112
6.2.3	Normalisation des matrices avec l_s	113
6.3	Observations du modèle	113
6.4	Conclusion	115
	Annexe : Calcul du modèle de Kattawar	116
7	Simulation de Monte Carlo	119
7.1	Descriptions	120
7.1.1	Normalisation des simulations	120
7.1.2	Préambule au tirage aléatoire sur une fonction de probabilité	121
7.1.3	Tirages aléatoires pour un événement de dispersion	122
7.1.4	Repère local et repère global	123
7.1.5	Sortie des photons	124
7.1.6	Calcul de la matrice de Mueller	125

7.1.7	Représentation de la matrice de Mueller	126
7.1.8	Temps de calcul	126
7.2	Analyses	126
7.2.1	Normalisation et transport scalaire	128
7.2.2	Symétries des éléments non isotropes	129
7.2.3	Informations issues des éléments non isotropes	129
7.2.4	Informations présentes dans l'élément M_{44}	132
7.2.5	Paramètres discriminants	132
7.3	Retour sur les fonctions de Mie	134
7.4	Conclusion	135
8	Validations	137
8.1	Matériaux : Diverses émulsions	137
8.2	Validation du transport scalaire	138
8.3	Comparaison des matrices de Mueller expérimentales avec les simulations de Monte Carlo	141
8.4	Comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations de Monte Carlo	142
8.5	Mesures simultanées de la taille et de la concentration des suspensions . . .	145
8.6	Restrictions du dispositif	148
8.6.1	Influence de la diffusion dépendante	148
8.6.2	Influence de la taille du faisceau laser	150
8.7	Conclusion	152
9	Application de la technique à la coacervation complexe	155
9.1	Système étudié	155
9.1.1	La coacervation complexe	155
9.1.2	La gomme arabique	157
9.1.3	La β -lactoglobuline	158
9.1.4	Le Glucono- δ -lactone	158
9.1.5	Systèmes concentrés	158
9.2	Suivi du mécanisme de coacervation	159
9.2.1	Transport scalaire de lumière	159
9.2.2	Évolution de la taille	162
9.2.3	Évolution de la fraction volumique	164
9.3	Influence de la masse moléculaire de la gomme d'Acacia	165
9.4	Conclusion	166

DILLET Jérôme	11
---------------	----

11.2.2 Cinétiques temporelles	210
11.2.3 Étude en fraction volumique	215
11.3 Conclusion	218
12 Caractérisation de l'agrégation et de la déformation de suspensions san-	
guines	221
12.1 Les solutions étudiées	222
12.2 Diffusion de la lumière sur les globules	223
12.3 Agrégation	226
12.4 Déformation	228
12.5 Déformation et agrégation simultanées	231
12.6 Conclusion	231
Conclusion Partie 3	233
Conclusion et perspectives	235
Table des figures	239
Liste des tableaux	249
Bibliographie	258

Nomenclature

a	Rayon d'une particule sphérique	m
$a(\theta), b(\theta), d(\theta), e(\theta)$	Coefficients de la matrice de Mueller d'une sphère	
$a[4, 3]$	Rayon moyen en volume (MastersizerX Malvern)	m
A_2	Paramètres d'anisotropie	
$\vec{B}$	Champ magnétique	T
Br	Bruit de la camera	$Bits$
d, r	Distance parcourue dans le milieu	m
c	Célérité de la lumière	$m.s^{-1}$
C_{scat}	Section efficace de dispersion	m^2
e	Épaisseur du milieu	m
$\vec{E}$	Champ électrique	V
F_l	Flux diffusif	m^{-2}
g	Facteur d'anisotropie optique	
I	Intensité lumineuse	m^{-2}
J_i	Coefficient de la matrice de Jones pour une particule	
$k, \vec{k}$	Nombre et vecteur d'onde	m^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	J/K
l_a	Longueur d'absorption	m
l_{dec}	Longueur de décorélation	m
l_s	Longueur de dispersion	m
l_{TR}	Longueur de transport	m
$L(\theta)$	Matrice d'un polariseur linéaire	
m	Paramètre optique	
M	Matrice de Mueller	
M_{ij}	Coefficient de la matrice de Mueller	
N_m	Indice de réfraction du milieu	
N_p	Indice de réfraction des particules	
$P(\theta)$	Fonction de phase	

P_2	Paramètre d'ordre de SAXS	
Pe	Nombre de Peclet	
P_l	Paramètre d'anisotropie obtenue par ajustement de sinus	
$P_{scat}(\theta, \phi, S_i)$	Probabilité de dispersion dans une direction (θ, ϕ)	
q	Vecteur d'onde	m^{-1}
$R(\varphi)$	Matrice de rotation	
Re	Nombre de Reynolds	
R_{laser}	Rayon du spot laser	m
$\vec{s}$	Direction de propagation d'une OEM	
S	Vecteur de Stokes	
S_i	Vecteur de Stokes incident	
S_s	Vecteur de Stokes de sortie	
S^i	Coefficient du vecteur de Stokes	
$T(\theta, \delta)$	Matrice d'un milieu biréfringent	
x	Paramètre de taille	
δ	Amplitude de biréfringence	
ϕ	Angle azimutale de dispersion	
φ_v	Fraction volumique	
φ_f	Fraction effective	
φ_p	Fraction de Packing	
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	$m.s^{-1}$
λ	Longueur d'onde de la lumière	m
μ	Viscosité dynamique	$Pa.s$
μ_s	Viscosité dynamique de la phase suspendante	$Pa.s$
θ	Angle de dispersion	
ρ	Distance par rapport au centre de la tache de diffusion	m
σ	Contrainte de Cisaillement	Pa
τ_u	Turbidité	m^{-1}
τ	Temps de décorélation	s
τ_T	Temps de transition	s

Introduction générale

Les travaux exposés dans cette thèse s'inscrivent dans la cadre de la caractérisation des dispersions concentrées. Une dispersion est un mélange d'une substance dispersée dans une autre substance. L'interface entre les deux substances "suspendue" et "suspendante" est d'une grande diversité, elle peut-être solide-gaz (poudre), solide-liquide (suspension), liquide-liquide (émulsion ou suspension) ou encore gaz-liquide (mousse). Nombre de ces dispersions concentrées sont utilisées dans le domaine industriel. Le secteur du bâtiment est un premier secteur où les dispersions sont très largement présentes. Nous pouvons citer : les sables, les ciments, les enduits, les peintures, les papiers, les argiles, les mousses, les bitumes, les aérosols, les plastiques, les fibres de renfort, Des suspensions sont également présentes dans le domaine des cosmétiques. Nous les retrouvons dans les crèmes hydratantes, les crèmes solaires, les savons, les lotions, les mousses à raser, les adoucissants de lavage, Dans le secteur de l'agro-alimentaire, les émulsions sont très courantes : la mayonnaise, le beurre, la crème, le fromage, les sauces, les boissons, les capsules aromatiques, Nous trouvons également des dispersions dans les domaines du biomédical, de la pharmacie, de la chimie, du textile, de l'industrie pétrolière et dans bien d'autres applications encore.

La caractérisation microscopique des dispersions réside principalement sur la spécification de la taille des objets suspendus, de leur concentration, de leur morphologie, de leur stabilité et de leurs interactions. La difficulté d'analyse des dispersions concentrées demeure dans le fait que nombre de ces systèmes sont opaques à la lumière visible. Bien souvent, une épaisseur de quelques millimètres est suffisante pour ne plus voir à travers ces milieux dits turbides. Ces suspensions sont constituées d'objets de taille allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, soit de l'ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière visible ($300 - 700 \text{ nm}$). Une onde lumineuse se propageant dans de tels systèmes est rapidement dispersée, elle perd ainsi l'information sur sa direction initiale de propagation. Par conséquent, en microscopie seules des informations de surface peuvent être récupérées. Ces données superficielles ne sont pas toujours représentatives des caractéristiques internes des échantillons.

La connaissance des propriétés microscopiques est indispensable pour comprendre et optimiser le comportement macroscopique des suspensions. La fabrication, le transport, le conditionnement, le vieillissement et l'utilisation d'un produit sont directement liés à ses caractéristiques microscopiques. Il est donc important d'identifier la taille, la concentration et la morphologie des éléments dispersés, si possible de façon non-intrusive. Pour répondre à ce besoin, il est souhaitable de développer une technique de mesure polyvalente à faible coût, peu encombrante, rapide, non-intrusive et utilisable sur des échantillons statiques ou sous écoulement (contrôle en ligne). Cette technique doit permettre un suivi direct et en continu des dispersions en évolution. Elle devra être utilisée pour des écoulements réels (en conduite) et permettre un suivi dynamique de la micro-structure dans les zones proches des parois, afin de caractériser la relation contrainte/structure/comportement rhéologique/modification de l'écoulement.

La diffusion est extrêmement efficace dans les milieux turbides. La lumière se propageant dans de tels milieux subit de multiples événements de dispersions. Nous parlons alors de lumière incohérente. De nombreuses équipes de recherche ont cherché à s'abstraire de la diffusion multiple, pensant que toutes les informations étaient perdues après de nombreux événements de dispersion. Ils ont donc étudié l'approximation de dispersion unique de la lumière sur une seule particule (lumière cohérente). Trois solutions permettent néanmoins l'étude des suspensions turbides en lumière cohérente. La première solution consiste à diluer très fortement la suspension pour la rendre transparente (Small Angle Light Scattering). La lumière traversant la solution ne subira ainsi en moyenne qu'un événement de

dispersion. Cette technique présente l'inconvénient de ne pas être in situ. La seconde solution porte sur une analyse dynamique des photons cohérents (Dynamic Light Scattering). Cette étude nécessite des échantillons quasi statiques. La troisième et dernière solution est de rendre les milieux transparents en diminuant fortement la longueur d'onde d'observation. Les techniques de diffusion de rayons X (Small Angle X-ray Scattering) ou de neutrons (Small Angle Neutron Scattering) répondent à ce critère. Ces dernières techniques sont très onéreuses, surtout si l'on désire un temps d'acquisition court pour une analyse dynamique.

Nous apporterons dans cette thèse une autre approche optique de caractérisation des milieux aléatoires turbides basée sur le transport de lumière incohérente. Nous étudierons comment l'énergie et la polarisation des photons sont dispersées dans l'espace par les événements de dispersion successifs. Nous utiliserons donc le transport stationnaire incohérent de lumière polarisée rétrodiffusée pour rechercher des informations sur la structure microscopique des suspensions. Cette technique fut introduite par les atmosphériques et les astrophysiciens pour l'étude des atmosphères ou des nuages cosmiques pour lesquels la seule source lumineuse utilisable est alors la lumière non-polarisée du soleil ou d'une étoile. La diffusion de la lumière dans de tels milieux aléatoires dépend essentiellement de la taille des particules, de leur concentration et des indices optiques de réfraction particule-milieu. La thèse de Julien Mougél (Mougél, 2006) utilise le transport incohérent de lumière **non-polarisée** pour mesurer un paramètre (la taille) connaissant les deux autres (la concentration est les indices de réfraction). Dans ce mémoire, nous exposons une extension de cette étude en considérant également le transport de lumière **polarisée** pour mesurer deux paramètres (la taille et la concentration) connaissant le troisième (les indices de réfraction).

Le principe de notre technique consiste à focaliser un faisceau laser continu à la surface d'un échantillon. La lumière se propage alors dans un volume important de l'échantillon en subissant de nombreuses dispersions successives. Puis la lumière sortante de l'échantillon dans la direction opposée à la source incidente (rétrodiffusion) est collectée par une caméra. Nous apporterons les éléments théoriques utiles à l'analyse de la propagation de lumière polarisée. De plus nous construirons un dispositif expérimental polyvalent répondant aux critères souhaités.

Le mémoire de thèse sera organisé en trois parties. La partie préliminaire positionnera les travaux effectués par un point bibliographique sur les techniques existantes de caractérisation des suspensions. L'objectif de cette partie est de montrer la pertinence du développement de la technique du transport de polarisation de lumière. Nous ferons un inventaire des techniques utilisables pour mesurer une taille, une concentration ou une

anisotropie dans des suspensions de nature variée. Le premier chapitre ciblera les suspensions diluées. Le second chapitre sera plus proche de nos préoccupations et concernera les milieux denses.

La partie suivante présentera la théorie et la validation de la technique optique de caractérisation de suspensions. Nous montrerons dans cette partie, que le transport incohérent de lumière polarisée en milieu isotrope permet de mesurer une taille moyenne et une concentration dans un milieu turbide. Nous modéliserons le transport de lumière par des simulations de Monte Carlo et nous apporterons une description détaillée du dispositif expérimental. Nous validerons la technique de granulo-polarisation par des expérimentations sur des émulsions d'huile dans de l'eau et nous l'appliquerons à la coacervation complexe.

Nous terminerons par une partie plus expérimentale afin d'illustrer le potentiel de la technique pour la caractérisation de milieux anisotropes. Le premier chapitre illustrera une mesure de biréfringence en milieu opaque. Puis nous comparerons la mesure d'anisotropie sur une suspension d'argile à des mesures de Small Angle X-ray Scattering 2D sous écoulement cisailé. Ensuite nous appliquerons la technique à la caractérisation d'une suspension de bâtonnets de verre. Le mémoire sera conclu par une dernière application sur l'étude de l'agrégation et de la déformation de suspensions de globules rouges en conditions physiologiques.

Partie I

Bibliographie sur la caractérisation des suspensions

Nous choisissons de débiter ce mémoire par une étude bibliographique sur la caractérisation des suspensions. La caractérisation des suspensions utilise de nombreux domaines de la physique (optique, mécanique, électricité, acoustique et rhéologie). Nous réaliserons ici un inventaire non exhaustif de différentes méthodes. Les références bibliographiques propres au transport incohérent de lumière polarisée seront introduites de manière diffuse dans la suite du mémoire.

Pour chacune des techniques de caractérisation, nous introduirons le phénomène physique mis en jeu. Nous indiquerons leurs possibilités et leur domaine d'utilisation ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. Nous classons ces techniques en fonction de la concentration des suspensions ; de la plus faible à la plus importante. Nous découperons ainsi l'inventaire en deux classes, celles applicables aux milieux dilués (Chap.1) et celles utilisables dans en régime concentré (Chap.2).

CHAPITRE 1

Suspensions diluées

Nous débutons la bibliographie sur la caractérisation des suspensions en effectuant un premier inventaire des techniques utilisables en milieux dilués. Nous considérons un milieu comme dilué si sa concentration volumique en particules est typiquement inférieure à 10%.

Les techniques présentées dans ce chapitre apportent principalement une mesure d'une taille moyenne ou d'une distribution de taille des particules.

On distingue essentiellement deux techniques optiques spécifiques aux très faibles concentrations (très inférieures à 1%). Elles se basent sur une interaction unique entre un faisceau lumineux et un objet diffusant. Il s'agit de la technique de diffusion aux petits angles (SALS) et de la dispersion statique de lumière (SLS).

Quatre autres techniques sont utilisables en milieu dilué (inférieures à 10%). La technique la plus directe est la microscopie qui est une méthode de visualisation des particules. Les techniques de comptage Coulter et la technique de sédimentométrie permettent de déterminer indirectement, par respectivement un signal électrique et une mesure de turbidité, des informations sur les particules. La dernière technique est une technique optique de dispersion dynamique de lumière (DLS).

1.1 Diffusion de lumière aux petits angles SALS

La technique de "Small Angle Light Scattering" (SALS) appartient aux techniques de diffusion aux petits angles "Small angle scattering" (SAS) tout comme les techniques de "Small Angle Neutron Scattering" (SANS) et "Small Angle X-ray Scattering" (SAXS) qui seront détaillées dans le prochain chapitre. En SALS, un faisceau lumineux incident de

longueur d'onde comprise entre 300 *nm* et 800 *nm* est envoyé dans l'échantillon analysé. Chaque photon interagit avec une seule particule en approximation de dispersion unique. L'image de dispersion obtenue est alors porteuse d'information sur la taille de la particule et sur sa morphologie. La technique s'applique aux milieux quasi transparents. Elle est utilisée sur des suspensions très diluées dont la concentration volumique est très inférieure à 1%.

Nous trouvons sur le marché différents instruments de mesures. Les plus connus sont fabriqués par la société Malvern (<http://www.malvern.co.uk/>). L'échantillon liquide passe dans une cellule transparente traversée par un faisceau laser. En raison de la très faible concentration, les particules passent une à une dans le faisceau laser. Des photodétecteurs, placés en arc de cercle derrière la cellule avec des incidences (θ), mesurent les intensités lumineuses dispersées par la particule. Ces intensités forment une fonction de dispersion $p(\theta)$ de la particule. Cette fonction, comparée à la théorie de Mie, permet de déduire une taille. Nous apporterons une description de la fonction de phase $p(\theta)$ et de la théorie de Mie dans la seconde partie de cette thèse. Des milliers d'acquisitions sont effectuées pour obtenir une bonne reproductibilité sur la mesure moyenne de la taille et de la distribution granulométrique. Dans cette thèse, nous utiliserons des mesures de granulométrie obtenues sur un Malvern MastersizerX pour caractériser certaines émulsions.

La technique permet de mesurer des distributions de tailles entre 100 *nm* et quelques micromètres dans des échantillons sous écoulement et extrêmement dilués.

1.2 Dispersion statique de la lumière SLS, Turbidité

La mesure de turbidité et la technique de "Static Light Scattering" (SLS) sont des techniques optiques. L'échantillon est positionné dans une cellule d'épaisseur connue puis est éclairé par une lumière monochromatique. Chaque photon de la lumière incidente n'interagit qu'avec une seule particule comme le montre la Fig.1.1.

La turbidité d'un milieu correspond au ratio entre l'intensité lumineuse rétrodiffusée et l'intensité incidente. Typiquement nous considérons un milieu turbide si nous ne voyons plus à travers une épaisseur de milieu de 1 *cm*.

La mesure de turbidité consiste à positionner un photo-détecteur à une incidence de 90° ou 180° et de mesurer l'intensité transmise I_T . La turbidité τ est définie à partir de la loi de Beer-Lambert, $I_T = I_0 - I_D = I_0 \exp(-\tau_u x)$ où τ_u (m^{-1}) est la turbidité, x est

la longueur du trajet optique (épaisseur de l'échantillon) (m), I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I_T est l'intensité lumineuse transmise et I_D est l'intensité lumineuse diffusée dans tout l'espace. La turbidité τ_u est une fonction du nombre de particules par unité de volume, du diamètre moyen et de la distribution granulométrique en objets diffusants, des indices de réfraction et de la longueur d'onde utilisée.

La turbidité augmente comme le produit du nombre de particules par le volume moyen des particules. En connaissant l'ensemble des indices optiques et en supposant une distribution granulométrique de la forme log-normale puis en mesurant les turbidités à trois longueurs d'onde différentes, il est possible d'évaluer le diamètre moyen et la déviation standard de la suspension.

(Voir comme exemple (Brochette, 1999) et <http://www.gls.fr/memotec26.htm>).

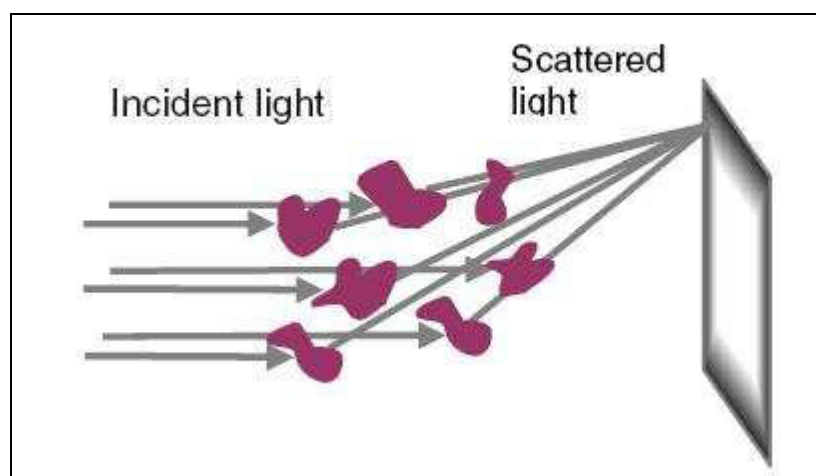


Fig. 1.1 Principe de la mesure de turbidité et de Static Light Scattering

En technique de SLS, l'intensité transmise à une longueur d'onde donnée est mesurée tout autour de l'échantillon. Elle est souvent utilisée pour la caractérisation des polymères. La comparaison de la distribution angulaire d'intensité transmise du solvant et du mélange solvant-polymère permet d'obtenir une mesure de la masse moléculaire moyenne et du rayon de giration moyen du polymère.

Les deux techniques peuvent s'appliquer sur des échantillons statiques ou sous écoulement. Il est possible de mesurer des tailles entre 10 nm et 1 μm pour des concentrations volumiques petites. Plus la concentration est grande, plus l'épaisseur de l'échantillon devra être faible pour éviter la diffusion multiple.

1.3 Dispersion dynamique de la lumière : DLS

La technique de "Dynamic Light Scattering" (DLS) a pour objet l'étude des fluctuations temporelles d'intensité (speckles) qui sont liées aux mouvements brownien des particules dans l'échantillon liquide. La suspension diluée est positionnée dans une petite cuve d'épaisseur très fine et de dimensions perpendiculaires grandes (considérées infinies). Elle est traversée par un faisceau parallèle continu de lumière cohérente. Les photons entrant dans le milieu subissent en moyenne une seule interaction avec les particules de la suspension. En sortie du milieu, ils interfèrent provoquant des interférences constructives observables sous forme de pics d'intensité. Nous parlons alors de transport cohérent de lumière. Le mouvement brownien des particules provoque une modification permanente des interférences constructives et destructives : on parle de fluctuations temporelles nommées speckles. Un photomultiplicateur placé avec un angle θ récupère ces fluctuations d'intensité Fig.1.2. Voir par exemple le site web <http://www.wyatt.com/theory/index.cfm> et l'article (Bandyopadhyay *et al.*, 2005).

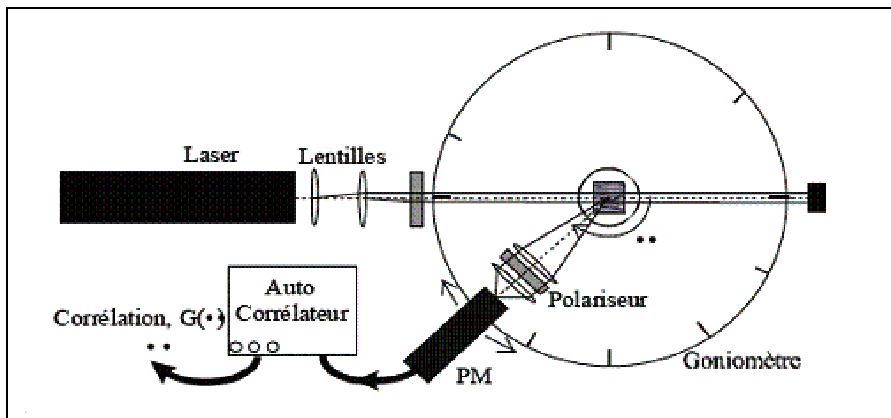


Fig. 1.2 Schéma de principe d'un granulomètre utilisant la Diffusion Dynamique de la Lumière,

Une fonction d'autocorrélation est alors mesurée en fonction du temps. La fonction d'autocorrélation décroît exponentiellement avec un temps caractéristique τ_0 . Ce temps de décroissance est relié directement au coefficient de diffusion Brownien $D = k_B T / 6\pi\eta a$ des particules ; k_B est la constante de Boltzmann, T (K) la température, η (Pa.s) la viscosité du fluide suspendant qui doit être connue et a (m) le rayon moyen des particules. La technique permet la mesure d'une taille moyenne de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Elle est réalisée sur un échantillon statique. L'autocorrélateur nécessite un investissement conséquent ; il doit réaliser des mesures sur plusieurs décades de temps, de la nanoseconde à la seconde typiquement.

1.4 Microscopie

La microscopie optique est une technique très utile pour l'étude des suspensions. Un microscope assez puissant permet de visualiser des particules de taille supérieure au micromètre. Le contraste n'est pas toujours suffisant pour une bonne observation. C'est notamment le cas pour une émulsion où les indices de réfraction de l'eau ($N_p = 1,33$) et de la phase huileuse ($N_p \approx 1,45$) ne sont pas très différents.

En complément du système classique à contraste de phase, différents systèmes optiques permettent d'obtenir des images très précises et riches d'information. Le montage de Nomarsky à contraste interférentiel différentiel permet d'obtenir une image donnant une impression de relief, qui permet une bonne visualisation des particules. Le montage à polariseurs croisés permet de visualiser la présence de mésophases (phases lamellaires, phases hexagonales) et d'en identifier la nature (<http://www.microscopy-uk.org.uk/intro/illu/dic.html>). Par ailleurs, de nombreux microscopes sont équipés de systèmes d'acquisition et d'amélioration d'images (Voir par exemple (Brochette, 1999)).

Des précautions expérimentales sont nécessaires à la préparation des échantillons observés. Il convient de réaliser une préparation en déposant une goutte de l'échantillon sur une lame de verre. Cette goutte est ensuite recouverte d'une lamelle. Le volume déposé doit être faible pour obtenir une préparation mince. L'observation est réalisée dans le plan focal de l'instrument qui est généralement la surface de contact avec la plaque de verre. Il faut être attentif à la sédimentation des gouttelettes et l'attraction des gouttes d'eau provoquée par l'affinité verre-eau. Pour empêcher ce mouillage préférentiel, il est préférable de rendre les lames de verre hydrophobes. Les particules situées au-dessous et au-dessus du plan focal projettent des figures de diffraction pouvant perturber la visualisation.

La microscopie couplée à des traitements automatisés d'image est néanmoins une technique complète d'analyse. Il est possible de déterminer à la fois la taille moyenne, la distribution granulométrique, la morphologie et une concentration surfacique des particules.

En résumé, la microscopie est une technique intéressante d'observation directe de surface. Elle est délicate dans sa mise en oeuvre ainsi que dans son exploitation. Elle ne s'applique que pour des suspensions micrométriques. Différentes observations réalisées avec le microscope présent au Lemta (objectif sec x20 et x100) seront présentées dans ce mémoire. La Fig.1.3 est un exemple d'observation de bâtonnets de verre de $6\mu m$ de diamètre et de $18,3\mu m$ de longueur.

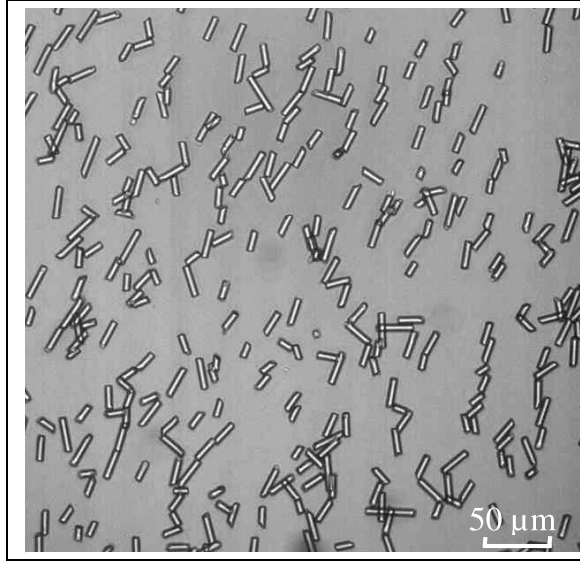


Fig. 1.3 Observation microscopique de bâtonnets de verre

1.5 Sédimentométrie

La sédimentométrie est une méthode simple, qui permet d'effectuer un découplage entre le nombre et la taille des particules. Le principe de cette technique repose sur la loi de sédimentation Eq.1.1 obtenue pour un équilibre entre les deux forces : le poids et la résistance visqueuse en écoulement de Stokes. Les variables sont v_s ($m.s^{-1}$) la vitesse de sédimentation, m_a (kg) la masse de la particule μ_s ($Pa.s$) la viscosité de la phase continue, a (m) le rayon de la particule, g_a ($g_a = 9,81 m.s^{-2}$) l'accélération de la pesanteur et $\Delta\rho$ ($kg.m^3$) la différence de masse volumique entre la particule et le milieu suspendant. Cette équation est le résultat théorique de la sédimentation d'une particule isolée dans un récipient infini. Elle introduit donc des hypothèses très simplificatrices dont l'absence d'interaction et de contact des particules entre elles et avec les parois du récipient.

$$v_s = \frac{m_a g_a}{6\pi\mu_s a} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g_a a^2}{\mu_s} \quad (1.1)$$

Cette loi permet de déterminer quelles tailles de particules ont sédimenté au bout du temps t . Une mesure de turbidité de la population non sédimentée renseigne alors sur le nombre de particules perdues par sédimentation. Des appareils utilisent un système de centrifugation pour accélérer la sédimentation. Cette mesure est réalisable uniquement sur des particules supérieures au micromètre (mouvement brownien négligeable) et de masse volumique importante comparée à celle du fluide suspendant. La technique est laborieuse,

elle n'est pas instantanée. L'échantillon prélevé doit être positionné dans le récipient de mesure.

1.6 Comptage individuel : Coulter

La technique Coulter est basée sur la variation de résistance provoquée par les particules placées dans un champ électrique (Voir pour exemple (Melcion, 2000)). Le fluide suspendant est alors un électrolyte. La résistance est mesurée entre deux électrodes placées de part et d'autre d'un orifice calibré à travers lequel les particules sont déplacées Fig.1.4. A chaque fois qu'une particule traverse l'orifice, elle déplace son propre volume d'électrolyte. Elle génère un signal électrique proportionnel au volume de liquide déplacé. La particule est donc comptée et son volume mesuré. L'unité de traitement des données produit ensuite une distribution granulométrique en diamètre pondérée en volume. La plage de mesure s'étale de $1\mu m$ jusqu'à un millimètre. Un étalonnage de l'appareil est nécessaire à chaque changement d'orifice ou d'électrolyte. Le fluide suspendant est généralement de l'eau et l'électrolyte du chlorure de sodium (1%).

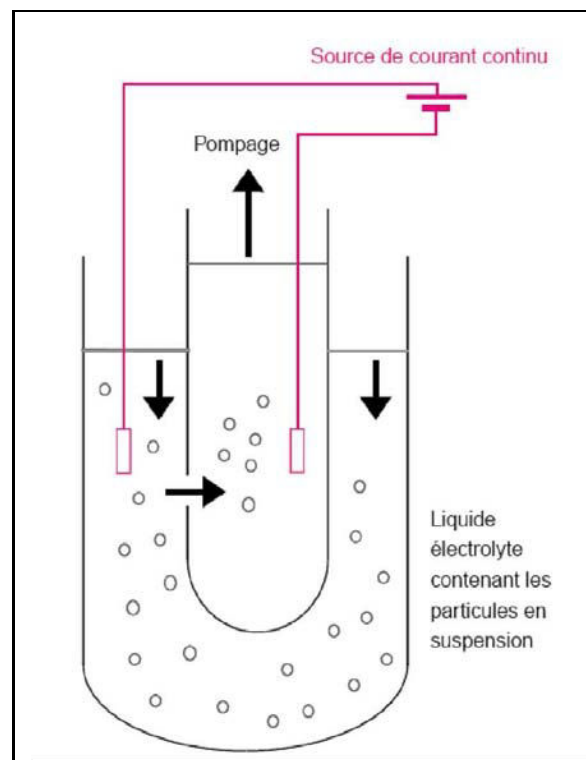


Fig. 1.4 Principe du compteur à variation de résistance

Tout comme la microscopie, la technique Coulter nécessite une préparation de l'échantillon. Nous avons besoin de diluer l'échantillon dans un électrolyte. La technique mesure des tailles micrométriques dans un échantillon de faible concentration.

1.7 Conclusion

Les techniques de caractérisation en milieu dilué sont principalement des techniques de mesure de taille. Seule la microscopie permet d'obtenir des informations supplémentaires (Concentration de surface et morphologie des particules). La technique de comptage individuel est l'unique technique non optique de cet inventaire.

Ces techniques peuvent permettre l'étude des suspensions concentrées mais nécessitent obligatoirement une dilution préliminaire importante dans la plupart des applications. Des problèmes de stabilité peuvent alors apparaître. Il faut donc redoubler de prudence pour déterminer les propriétés physiques d'un milieu quand celui ci vient d'être modifié par dilution.

CHAPITRE 2

Suspensions Concentrées

Notre motivation porte sur la caractérisation des suspensions concentrées. Nous considérons un milieu concentré pour une fraction volumique supérieure à 10%. Nous allons donc réaliser dans ce chapitre, un inventaire de techniques de mesure (taille, concentration, morphologie) sur ce type de système. Nous avons répertorié six techniques utilisables pour mesurer une concentration et (ou) déterminer une taille (ou une distribution granulométrique) et (ou) mesurer une anisotropie de particule.

Nous aborderons dans un premier temps une détermination de la fraction volumique par mesure de la viscosité de la suspension. Ensuite nous montrerons que les techniques de DTS, DWS, cône cohérent de lumière, SAXS, SANS et ultrasonore permettent une mesure de la taille des particules. Les techniques de SAXS et SANS présentent également l'avantage de recueillir une information sur l'anisotropie des particules ainsi que sur leur concentration.

2.1 Modélisation Viscosité - fraction volumique

La viscosité est une propriété macroscopique des fluides. Einstein fut le premier à calculer théoriquement la viscosité μ (*Pa.s*) d'une suspension diluée de sphères dures en fonction de la concentration volumique φ_v en objets : $\mu = \mu_s (1 + 2,5\varphi_v)$, où μ_s (*Pa.s*) est la viscosité du fluide suspendant. La viscosité augmente linéairement avec φ_v . En effet, si la fraction en volume est suffisamment faible, les particules n'interagissent pas entre elles et l'effet global est simplement la somme des effets dissipatifs dus à une particule unique. La variation de viscosité est donc proportionnelle au nombre de particules solides par unité de volume. Les expériences montrent que la formule d'Einstein n'est valide que

si φ_v est inférieure 2% environ. Au-delà, il faut introduire un terme du second ordre. Cette correction calculée par Batchelor (Batchelor, 1977) est : $\mu = \mu_s (1 + 2,5\varphi_v + 6,2\varphi_v^2)$ pour $\varphi_v < 10\%$. Ces deux relations ne sont fonction que de la seule fraction volumique des particules.

Krieger (Krieger, 1977) développe une corrélation empirique entre la viscosité et la fraction volumique en fonction de l'écoulement caractérisé avec le nombre de Peclet Pe . La viscosité μ d'une suspension est alors donnée par la relation $\mu = \mu_s (1 - \varphi_v/\varphi_p (Pe))^{-2,5\varphi_p(Pe)}$ où φ_p est la fraction de d'empilement maximum. En réalisant une analyse dimensionnelle des forces sur une sphère en écoulement de Stokes ($Re \ll 1$), nous obtenons le nombre de Peclet $Pe = \mu_s \dot{\gamma} a^3 / k_B T$ correspondant au rapport de la force hydrodynamique de Stokes avec la force associée au mouvement Brownien des particules avec a (m) : le rayon de la particule, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) : le cisaillement, $k_B = 1,38.10^{-23} JK^{-1}$: la constante de Boltzmann et T (K) la température absolue. La fraction d'empilement φ_p vaut 0,72 pour un empilement aléatoire compact ($Pe \rightarrow \infty$) et 0,63 pour un empilement aléatoire ($Pe \rightarrow 0$).

Une autre approche théorique (Quemada, 1977) consiste à substituer la fraction volumique φ_v par une fraction volumique effective φ_f : $\mu = \mu_s (1 - \varphi_f/\varphi_p)^{-2}$. Cette approche permet de prendre en considération le fluide autour de la particule qui se déplace simultanément avec la particule. La formule devient ainsi valide pour des objets anisotropes ou des agrégats.

En résumé, la viscosité d'un fluide est une fonction de la concentration en particules. Nous pouvons donc utiliser l'inversion de la modélisation viscosité-fraction volumique pour déterminer une concentration à partir d'une mesure viscosimétrique. La déduction d'une concentration nécessite un fluide de viscosité μ_s connue. La technique n'est pas seulement utilisable pour les suspensions, elle s'adapte aussi à une mesure du volume hydrodynamique de la phase suspendante (structures micellaires).

En exemple de validation, je présente sur la Fig.2.1 les résultats obtenus lors de mon projet de recherche réalisé pendant mon année de DESS (Dillet, 2003). Dans cet exemple nous avons étudié des billes d'acryperl de 300 μm de diamètre en solution dans un mélange eau-glycérol. Le mélange suspendant a été ajusté pour obtenir une isodensité avec les particules afin de supprimer leur sédimentation. Différentes géométries de mesure (2 géométries couette de 75 mm de hauteur avec un cylindre extérieur de 48 mm de diamètre et des cylindres intérieurs de 40 mm de diamètre pour le Couette1 et de 44 mm de diamètre pour le Couette2) ont été utilisées pour valider expérimentalement la technique.

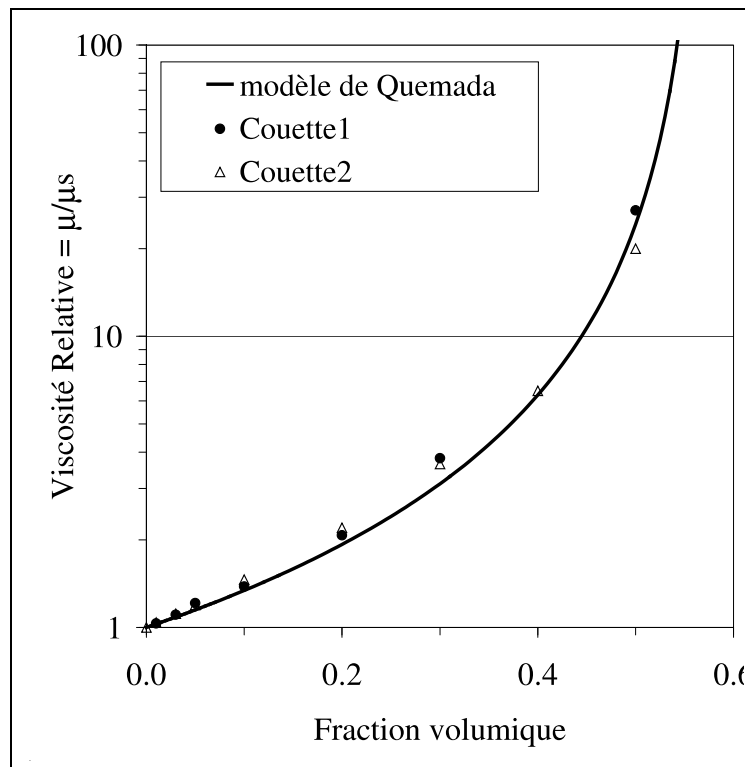


Fig. 2.1 Validation de la modélisation viscosité relative - fraction volumique sur des particules de $300\ \mu\text{m}$ de diamètre suspendues dans une solution newtonienne de glycérol et d'eau avec $\varphi_p = 0.63$

Les mesures expérimentales de viscosité obtenues sont en très bon accord avec le modèle de Quemada ($\varphi_p = 0.63$). En réalisant l'hypothèse que nous connaissons la viscosité du fluide suspendant, nous pouvons envisager une mesure indirecte de la fraction volumique à partir de la mesure de viscosité.

Cette technique est également utilisée pour caractériser le rayon hydrodynamique des polymères. Connaissant la concentration en polymère d'une solution, une mesure de viscosité permet de mesurer un rayon de giration moyen, (De-Gennes, 1979).

La technique est valide dans le domaine de concentrations [0 60%]. L'inversion en fraction volumique nécessite la connaissance de la viscosité de la phase continue. La mesure de viscosité est réalisable en ligne en instrumentant une conduite avec un débitmètre et un manomètre différentiel.

2.2 Turbidité DTS

La technique de DTS (Diffusive Transmission Spectroscopy) (Rojas-Ochoa *et al.*, 2002) (Kaplan *et al.*, 1994) porte sur une mesure de l'intensité diffusée par un ensemble de particules. L'onde lumineuse continue subit des dispersions multiples avant de quitter le milieu en transmission. L'intensité mesurée est reliée à une grandeur caractéristique de diffusion l_{TR} (m), le libre parcours moyen de diffusion. Cette grandeur correspond à l'inverse de la turbidité ($l_{TR} \propto 1/\tau_u$), elle sera décrite précisément dans la suite de ce mémoire. Elle dépend de la taille des suspensions présentes ; elle peut être comparée à des valeurs théoriques obtenues par résolution des équations de transfert radiatif basées sur la théorie de Mie.

La technique de DTS utilise une solution de référence caractérisée par une longueur $l_{TR,s}$ (m). Le rapport entre l'intensité transmise T par l'échantillon d'épaisseur e (m) et l'intensité transmise T_s par l'échantillon de référence permet une mesure de la longueur de transport l_{TR} (Eq.2.1). Ensuite connaissant la fraction volumique en particule et les indices de réfraction de la phase continue et des particules, nous pouvons déterminer la taille moyenne des particules par inversion de la théorie de Mie. L'intensité transmise T décroît très rapidement avec l'épaisseur de l'échantillon et la concentration en particules. Il faut donc trouver un compromis entre la sensibilité du détecteur et l'épaisseur ainsi que la concentration de l'échantillon.

$$\frac{T}{T_s} = \frac{l_{TR}}{l_{TR,s}} \frac{1 + \frac{4l_{TR,s}}{3e}}{1 + \frac{4l_{TR}}{3e}} \quad (2.1)$$

La technique de DTS s'applique sur un échantillon statique ou sous écoulement pour des mesures de taille entre 100 nm et 10 μm .

2.3 Diffusing Wave Spectroscopie : DWS

La technique de DWS s'apparente à la technique de DLS en milieu dilué à la différence que l'on considère une dispersion multiple de la lumière. Il a été démontré (Pine *et al.*, 1989) (Scheffold, 2002) que la propagation peut néanmoins être traitée comme une dispersion simple. Par conséquent les fluctuations temporelles des interférences constructives et destructives fournissent des informations sur la dispersion locale due à une particule comme la technique de DLS sans restriction de concentration et de turbidité.

L'échantillon doit être statique ou présenter une évolution lente. Il est possible de mesurer une taille moyenne de quelques nanomètres à plusieurs micromètres connaissant

la viscosité de la suspension. Néanmoins il est peu évident de déterminer une viscosité asymptotique de la suspension concentrée pour un cisaillement quasi tendant vers zéro.

2.4 Cône cohérent de lumière

L'observation du cône cohérent de lumière (Wolf et Maret, 1985) est autre technique permettant la mesure de la longueur de transport l_{TR} . L'observation est effectuée en géométrie de rétrodiffusion dans un très petit cône de l'ordre de $100 \mu rad$. La technologie pour obtenir une bonne précision (inférieure à $20 \mu rad$) dans le cône nécessite un investissement important dans la construction du dispositif Fig.2.2.a. La qualité et l'alignement des composants optiques doivent être parfaits. Le faisceau incident est élargi puis focalisé en une tâche large ($\approx 10 \text{ cm}$) sur l'échantillon qui a la possibilité d'être statique ou en mouvement. La sélection du cône est réalisée en positionnant un très petit trou ($\approx 10 \mu m$) devant la caméra CCD. L'objectif du dispositif est de sélectionner les photons rétrodiffusés immédiatement après leur entrée dans le milieu analysé. Les photons recherchés sont les photons qui subissent en moyenne un événement unique de dispersion et qui restent ainsi cohérent. Connaissant à la fois les propriétés optiques et la concentration, nous pouvons déterminer une taille moyenne par inversion de la théorie de Mie sur la longueur de transport l_{TR} . Moyennant ces hypothèses, le cône cohérent de lumière permet la mesure d'une taille comprise entre 100 nm et $10 \mu m$.

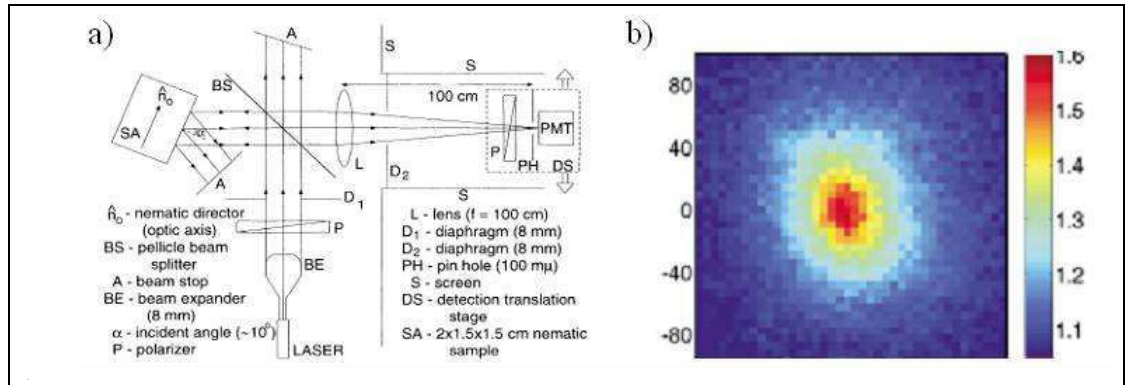


Fig. 2.2 a. Dispositif de mesure du cône cohérent de lumière, (Vithana et al., 1993). b. Image 2D anisotrope d'un cône cohérent de lumière obtenue sur des cristaux liquides orientés, (Sapienza et al., 2003).

Cette technique est également développée pour caractériser l'anisotropie des objets diffusants. Cette méthode est notamment appliquée dans la littérature (Sapienza *et al.*, 2003) (Vithana *et al.*, 1993) pour observer l'orientation de cristaux liquides soumis à un champ magnétique (Fig.2.2.b). Deux longueurs de transport $l_{TR,\parallel}$ et $l_{TR,\perp}$ sont mesurées le

long de l'axe d'orientation et suivant la direction perpendiculaire. Dans l'article (Sapienza *et al.*, 2003), un ratio de 1,17 entre les deux longueurs de transport est mesuré sur une solution de cristaux liquides *p - pentyl - p' - cyanobiphenyl* sous un champ magnétique de 0,5 T.

Le cône cohérent de lumière peut permettre de caractériser simultanément la taille et la morphologie des particules. Par contre, cette technique nécessite un investissement financier important.

2.5 Ultrasons

La propagation des ultrasons dans une suspension s'avère une méthode puissante d'analyse physique et notamment pour une mesure granulométrique ((McClements, 1991), (McClements, 1995)) et une mesure de concentration (Howe *et al.*, 1986).

La propagation des ultrasons dans un milieu homogène isotrope est caractérisée par deux grandeurs : La vitesse de propagation et le coefficient d'atténuation.

La vitesse v_{us} (ms^{-1}) est donnée par la relation $v_{us} = \sqrt{1/\kappa\rho_e}$, κ représente la compressibilité du milieu (Pa^{-1}) et ρ_e sa masse volumique kg/m^3 . La compressibilité dépend beaucoup du type de matériaux, de sa phase (liquide, gaz), de sa composition, de sa structure, de sa température La mesure de cette vitesse caractéristique est réalisable soit par la détermination d'un temps (Δt) (s) de propagation sur un échantillon d'épaisseur connu e (m) avec $v_{us} = e/\Delta t$ soit par une mesure de la longueur d'onde des ultrasons λ_{us} (m) à une fréquence donnée (f_{us}) (Hz) avec la relation $v_{us} = \lambda_{us}f_{us}$.

Pour estimer une concentration, seule la mesure de la vitesse de propagation à une fréquence donnée est utile (McClements, 1995). La courbe monotone de la Fig.2.3 illustre la vitesse de propagation des ultrasons dans des émulsions d'huile dans de l'eau de différentes concentrations à 20°. Nous avons donc la possibilité de déduire une concentration volumique de la phase huileuse à partir d'une mesure de la vitesse de propagation des ultrasons. Il faut néanmoins être extrêmement rigoureux sur la température de l'échantillon étudié. En effet la compressibilité est extrêmement dépendante de la température comme le prouvent les expérimentations (Chanamai *et al.*, 1998).

La seconde grandeur intéressante est l'atténuation des ultrasons dans une direction due à l'absorption et à la diffusion de l'onde dans le milieu traversé. Le coefficient d'atténua-

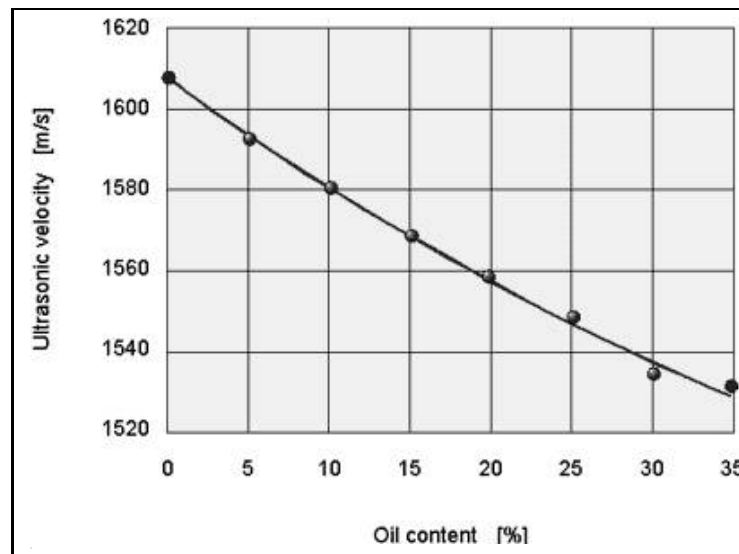


Fig. 2.3 Variation de la vitesse des ultrasons en fonction de la fonction volumique d'huile à 20 °C, (Howe et al., 1986).

tion α_{us} (m^{-1}) est obtenu par des mesures en transmission de l'intensité pour différentes épaisseurs de milieu. L'amplitude de l'onde I décroît exponentiellement suivant la loi de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\alpha_{us}e)$ où I_0 est l'amplitude incidente.

La vitesse de propagation et l'atténuation sont porteuses d'information sur la taille des particules en suspension. L'ajustement des données expérimentales issues d'une étude fréquentielle (de 0,1 à 100 MHz) avec des prédictions théoriques conduit à une détermination correcte d'une taille moyenne. En supposant une distribution log-normale, la polydispersité peut être calculée (Wang et Povey, 1999) (McClements, 1996) en connaissant les propriétés acoustiques des phases continue et dispersée.

Les paramètres sont mesurables soit en transmission soit en réflexion (Fig.2.4) sur des solutions statiques ou en mouvement.

Le domaine d'application s'étend du milieu dilué (quelques pourcents) jusqu'aux milieux concentrés à environ 50 %, pour une gamme de tailles très larges, de 20 nm à plusieurs millimètres. L'article (Dickinson *et al.*, 1997) donne un exemple d'application de la technique pour la caractérisation des phénomènes de crémage et de floculation d'une émulsion d'huile dans de l'eau. Des restrictions importantes sont présentes. La mesure nécessite un entrefer non mince (Supérieur à 10 millimètres) et elle est surtout extrêmement sensible à la température de l'échantillon. Cette technique rapide, non intrusive et peu onéreuse (environ 10k€), est utilisée pour des mesures en ligne, aussi bien sur une conduite que dans

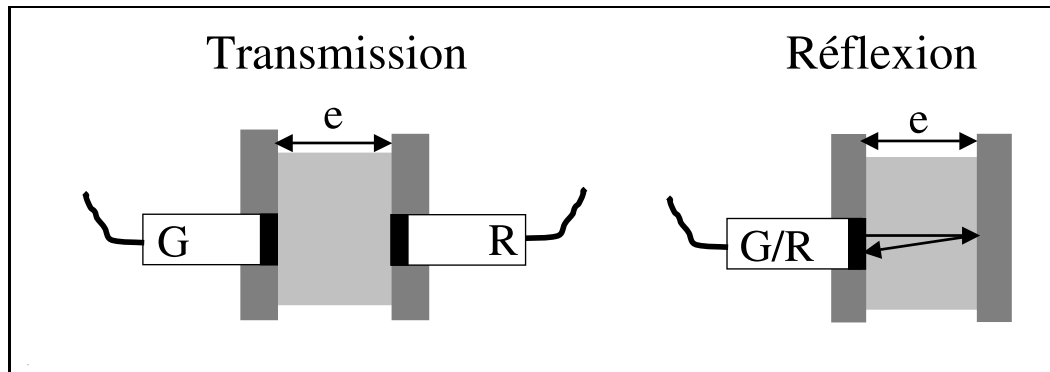


Fig. 2.4 Deux configurations de mesure en conduite, G et R sont respectivement le générateur et le récepteur d'ultrason

un réservoir, via une sonde. Une connaissance précise des propriétés thermodynamiques des phases continues et dispersées est néanmoins requise.

2.6 SAXS, SANS

Les techniques de "Small Angle Neutron Scattering" (SANS) et "Small Angle X-ray Scattering" (SAXS) sont basées sur la diffusion aux petits angles (SAS) des neutrons et des rayons X. Ces deux techniques rendent les milieux concentrés optiquement minces par une diminution importante de la longueur d'onde de la source de radiation. On se retrouve alors dans le cas d'une interaction avec en moyenne une particule isolée. La longueur d'onde des rayons X ou des neutrons est d'environ $0,1 \text{ nm}$; elle est par conséquent très petite comparée à la taille des particules étudiées.

Ces techniques de diffraction aux rayons X et aux neutrons sont difficiles d'accès. Elles nécessitent un investissement important. Il existe de petit réacteur de rayon X mais nécessitant alors un temps d'exposition important (quelques heures). Ce type de mesure est donc incompatible avec un suivi dynamique. Si nous prenons l'exemple extrême du synchrotron européen de Grenoble (<http://www.esrf.fr>) (70 millions d'euros de budget annuel de fonctionnement), les électrons sont accélérés dans un anneau 844 mètres de circonférence pour atteindre une énergie de 6 milliards d'électronvolts. Le temps d'exposition pour l'acquisition d'une image est de l'ordre de la milliseconde. Ces techniques de SAXS et de SANS ont une résolution de l'ordre du nanomètre et permettent des découvertes scientifiques dans de nombreux domaines : biologie, médecine, chimie, physique, matériaux, environnement, La Fig.2.5 a été obtenue en SAXS à l'ESRF (ligne ID02) de Grenoble sur un échantillon d'argile (sépiolite). Dans la troisième partie, une étude complète sur un

échantillon de sépiolite sera présentée.

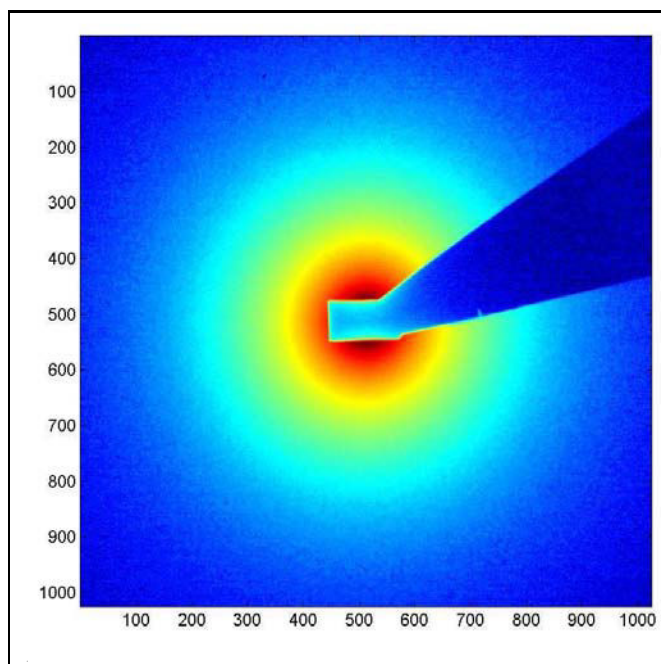


Fig. 2.5 Image de SAXS sur une argile (Sépiolite) - F. Pignon ; ESRF

L'étude de la décroissance radiale d'intensité de l'image diffusée apporte l'information sur la taille moyenne des objets diffusants. Ces techniques offrent une large gamme de mesure de taille, de quelques nanomètres à quelques micromètres (Lindner et Zemb, 2002). Elle est utilisable aussi bien sur des solutions au repos que sous cisaillement.

Outre une information sur la taille, l'image de diffusion (Pattern) de rayon X ou de neutron peut apporter une indication sur la concentration en particule. En effet si les objets s'ordonnent, on peut déterminer une distance interparticulaire d_I (Rojas-Ochoa *et al.*, 2002). Cette distance se mesure sur la décroissance spatiale d'intensité de l'image de dispersion.

Laurent Michot (Laboratoire Environnement et Minéralurgie - Nancy) a étudié une argile sodique (Montmorillonite du Wyoming) sur la ligne ID02 de l'ESRF de Grenoble. L'argile résulte d'une longue préparation : elle est purifiée pour ôter les ions lourds (fer) puis la solution est créée par boudin de dialyse pour contrôler la force ionique. L'échantillon d'argile étudié était un gel concentré à 10 g/l avec une force ionique de 10^{-3} . La taille moyenne des feuillets est estimée à 100 nm de diamètre pour 1 nm d'épaisseur. La mesure aux rayons X ($\lambda = 0,0995$ nm) est réalisée sur une géométrie de Couette avec

un entrefer de 1 mm fixée sur un rhéomètre Haake RS300. La Fig.2.6 correspond à une mesure à 3000 s^{-1} , en observation tangentielle. Nous observons sur les deux décroissances d'intensité verticale et horizontale des inflexions des courbes d'intensité. Ces inflexions correspondent aux distances interparticulaires d entre deux objets dans les directions verticale et horizontale.

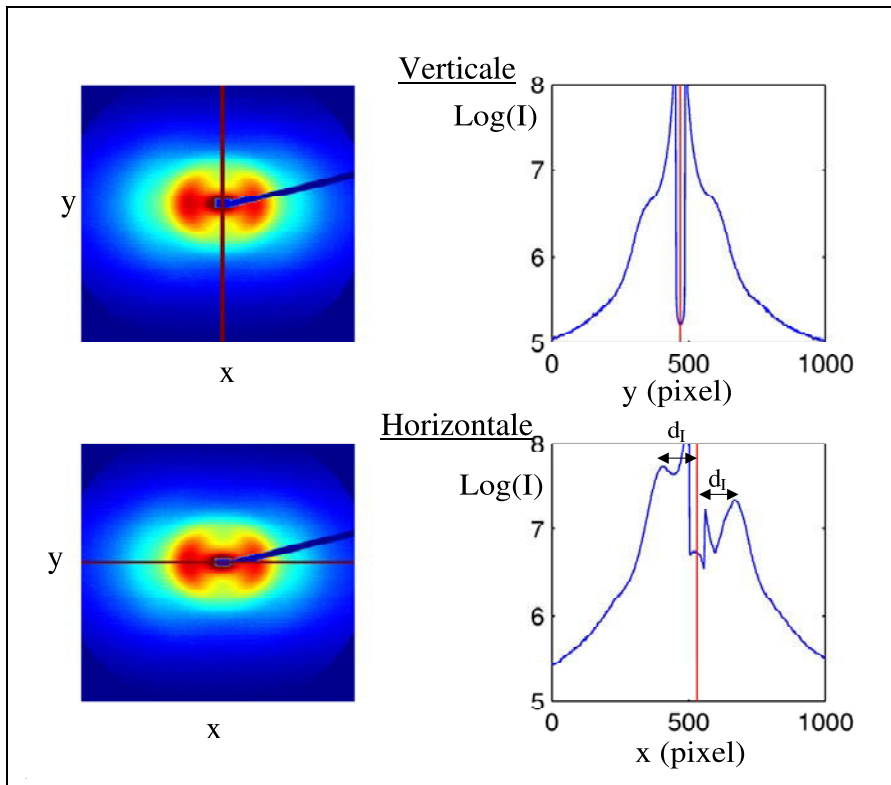


Fig. 2.6 Observation SAXS tangentielle sous cisaillement d'une argile sodique Montmorillonite - Laurent Michot

Si la suspension est constituée de particules anisotropes, l'image de dispersion de SAXS ou de SANS peut apporter également des indications sur leur orientation. Une image de dispersion présentant une anisotropie est caractéristique de la présence d'une orientation des particules dans l'échantillon. L'axe d'orientation des particules et l'axe de déformation de l'image de dispersion sont perpendiculaires entre eux. L'anisotropie de l'image de dispersion est généralement caractérisée par un paramètre d'ordre P_2 . La Fig.2.7 représente schématiquement des exemples d'images de diffusion. Nous pouvons calculer le paramètre d'ordre pour un vecteur d'onde q quelconque (position radiale quelconque). En effet, la longueur d'onde est très petite devant la taille des particules et le régime de diffusion est proche de celui de la diffraction.

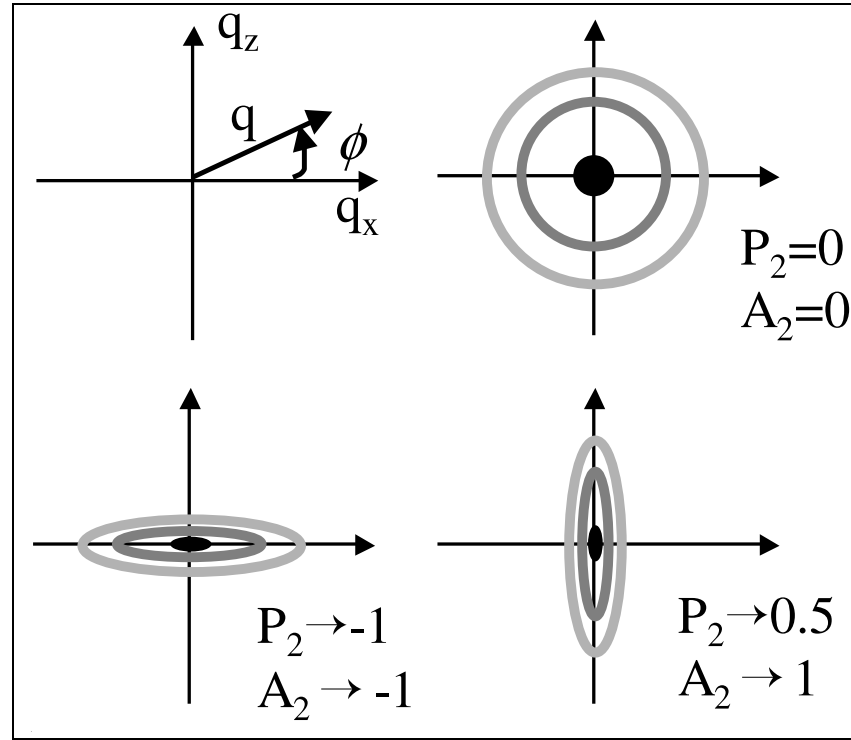


Fig. 2.7 Schéma d'images de dispersion de rayon X.

L'article (Deutsch, 1991) donne un calcul de P_2 (Eq.2.2), où $I(\varphi)$ est l'intensité de dispersion dans une direction φ . Ce paramètre varie de 1 pour une tache très anisotrope dans l'axe $\varphi = 0$ à -0.5 pour une tache orientée perpendiculairement. La valeur 0 correspond à une orientation aléatoire (tache circulaire).

$$P_2 = 1 - \frac{1}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) d\varphi} \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} I(\varphi) \left[\sin^2 \varphi + (\sin \varphi \cos^2 \varphi) \ln \left(\frac{1 + \sin \varphi}{\cos \varphi} \right) \right] d\varphi \quad (2.2)$$

L'anisotropie de la tache de dispersion peut également être caractérisée par le calcul du paramètre A_2 (Eq.2.3). Il varie entre -1 pour une tache anisotrope alignée avec l'axe $\varphi = 0$ et 1 pour une tache perpendiculaire. En orientation aléatoire, A_2 est nul.

$$A_2 = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos(2\varphi) d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) d\varphi} \quad (2.3)$$

Les techniques de SAXS et SANS sont des techniques très onéreuses mais très complètes pour l'étude des suspensions de particules. Elles permettent, dans certaine condition, une mesure de la taille des particules diffusantes (de quelques nanomètres et la dizaine de micromètres), de leur concentration volumique et de leur orientation moyenne. L'acquisition d'une image de dispersion est plus ou moins rapide suivant la puissance de l'accélérateur de particule.

2.7 Conclusion

Les techniques optiques de DWS, DTS et du cône cohérent de lumière sont des techniques de mesure indirectes d'une taille moyenne de particule. Elles n'apportent pas d'information sur la fraction en particules des échantillons. La technique du cône cohérent présente l'avantage de caractériser également l'anisotropie d'un système.

La technologie des ultrasons possède certaines des caractéristiques recherchées. Elle est non intrusive, applicable sur un échantillon statique ou en évolution et nécessite un coût relativement modeste. Par contre elle n'offre aucune information sur la morphologie des particules. De plus, elle nécessite un parfait contrôle de la température de l'échantillon.

Les mesures de SAXS et SANS apportent dans certaines conditions et pour un investissement conséquent une bonne solution à la caractérisation complète d'une dispersion (taille, morphologie et concentration).

Conclusion Partie 1

La recherche bibliographique exposée dans cette première partie montre que la caractérisation complète des suspensions aléatoires concentrées n'est pas aisée. Seuls les techniques de diffusion aux petits angles de neutrons et de rayons X apportent une solution à la caractérisation sur l'ensemble des points désirés que sont :

- La taille moyenne des objets.
- La fraction volumique en objets.
- L'anisotropie et l'orientation des objets diffusants.

Nous récapitulons l'ensemble des techniques de caractérisation dans un tableau à la page suivante. La classification des techniques est réalisée suivant la concentration croissante des suspensions. Nous explicitons les sources radiatives utilisées, le domaine d'application en fraction volumique, le domaine d'application en taille ou en distribution granulométrique, la possibilité de quantification de l'anisotropie, le coût et l'état (statique ou en écoulement) de la suspension.

Technique	Onde (longueur d'onde ou fréquence)	Domaine d'application Fraction volumique			Mesure d'une fraction volumique	Mesure de taille			Anisotropie	Échantillon Statique	Échantillon sous écoulement	Mesure en ligne (industrielle)	Coût
		Milieu concentré (>10%)	Milieu dilué [1%-10%]	Milieu très dilué (<1%)		Taille moyenne	distribution granulométrique	Gamme de taille					€ [0-20k€]
													€€ [20-50k€]
													€€€ [50-200k€]
SALS (<i>Mahvern</i>)	Visible (300 - 800 nm)	×	×	✓	×	✓	100 nm - 10 µm	×	✓	✓	✓	✓	€€
Turbidité SLS	Visible (300 - 800 nm)	×	×	✓	×	✓	10 nm - 1 µm	×	✓	✓	✓	✓	€
DLS	Visible (300 - 800 nm)	×	✓	✓	×	✓	10 nm - 1 µm	×	✓	✓	×	×	€€€
Microscopie	Visible (300 - 800 nm)	×	✓	✓	✓ (Surface)	✓	>1 µm	✓	✓	✓	×	×	€€
Sédimentométrie	Visible (300 - 800 nm)	×	✓	✓	×	✓	>1 µm	✓	×	✓	×	×	€
Comptage individuel : Coulter		×	✓	✓	×	✓	1 µm - 1 mm	✓	×	×	✓	×	€€
Viscosité-fraction volumique		✓	✓	✓	✓ 1% à 70%				✓	×	✓	✓	€
Turbidité DTS	Visible (300 - 800 nm)	✓	✓	×	×	✓	100 nm - 10 µm	×	×	✓	✓	✓	€
DWS	Visible (300 - 800 nm)	✓	✓	×	×	✓	10 nm - 1 µm	×	×	✓	×	×	€€€
Cône cohérent de lumière	Visible (300 - 800 nm)	✓	✓	×	×	✓	100 nm - 10 µm	×	✓	✓	×	×	€€€
Ultrason	Ultrason (0.1 - 100MHz)	✓	✓	×	✓ 1% à 50%	✓	20 nm - 1 mm	✓	×	✓	✓	✓	€
SAXS SANS (<i>ESRF</i>)	Rayon X et Neutron (0.01 - 1 nm)	✓	✓	✓	✓ 0.1% à 99%	✓	1 nm - 10 µm	×	✓	✓	✓	×	€€€€€€...

Récapitulatif des techniques de caractérisation des suspensions

Pour pallier l'absence de technique de caractérisation in-situ des suspensions opaques, peu onéreuse avec un encombrement réduit, nous avons construit notre dispositif de transport stationnaire de lumière. Ce dispositif est accompagné par de nombreuses études théoriques sur le transport de lumière et de polarisation.

La partie suivante de ce mémoire apporte la description et la validation théorique de cette nouvelle technique de caractérisation. Ensuite, nous présenterons différentes applications expérimentales de la technique. Nous caractériserons le mécanisme de coacervation par des mesures simultanées de la taille moyenne et de la concentration des particules. Par ailleurs, nous observerons l'orientation et la déformation de suspensions d'argile, de suspensions de bâtonnets de verre et de suspensions de globules rouges.

Partie II

Transport incohérent de lumière polarisée en milieu aléatoire

Dans cette seconde partie de ce mémoire de thèse, nous présentons un nouveau concept de caractérisation des suspensions basé sur le transport incohérent de lumière polarisée. L'objectif de cette nouvelle méthode porte sur la détermination simultanée d'une taille moyenne et d'une fraction volumique dans des suspensions concentrées. La recherche sur les techniques existantes réalisée précédemment, nous a montré les difficultés rencontrées pour caractériser directement des suspensions concentrées de façon non intrusive, sans dilution et avec un investissement et un encombrement restreints

La lumière est une onde électromagnétique plane. Elle se caractérise par sa longueur d'onde, son intensité lumineuse et son état de polarisation. La propagation d'une onde dans un milieu dépend directement des propriétés de ce milieu. Nous allons donc utiliser la lumière visible pour sonder les suspensions et ainsi extraire des informations sur leur concentration et la taille moyenne des particules qui la constituent. L'étude est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique plane et une particule sphérique homogène (théorie de Mie). La lumière arrivant sur une particule est dispersée dans tout l'espace autour de celle-ci. Cette théorie ne fait intervenir que la taille de la particule et les indices

optiques du milieu environnant et de la particule. Appliquée à une suspension, la fraction volumique influe également sur le transport de lumière. La thèse de Julien Mougel (Mougel, 2006) a montré que la modélisation du transport incohérent de lumière non-polarisée en milieu aléatoire permettait de déterminer un paramètre (notamment la taille) parmi les trois. Nous proposons avec l'étude en lumière polarisée de déterminer deux paramètres physiques de la suspension (taille et fraction volumique) parmi les trois.

Cette partie est décomposée en sept chapitres. Lors des cinq premiers chapitres nous positionnerons la technique avec une importante et longue étude théorique. Le premier chapitre constituera une introduction sur l'onde électromagnétique et l'interaction avec une particule sphérique (chap.3). Dans le chapitre suivant, la lumière sera non-polarisée et nous présenterons le transport scalaire de la lumière incohérente en milieu aléatoire (chap.4). Dans les chapitres suivants, la lumière sera considérée comme une grandeur vectorielle et nous étudierons le transport de polarisation. Le troisième chapitre donnera une description du dispositif de diffusion élaboré par nos soins (chap.5). Les deux chapitres suivants constitueront des approches théorique de l'interaction entre la lumière polarisée et une suspension de particules sphériques. Nous utiliserons un modèle analytique à deux événements de dispersion (chap.6) puis des simulations complètes de Monté-Carlo (chap.7).

Le chap.7 mettra un terme aux études théoriques. Les deux derniers chapitres de cette partie ainsi que la troisième et dernière partie de ce mémoire seront essentiellement expérimentaux.

La fin de cette partie apportera la validation de la mesure granulométrique sur des émulsions d'huile dans de l'eau (chap.8) puis à l'application de la technique pour la caractérisation du mécanisme de coacervation complexe (chap.9).

CHAPITRE 3

Interaction d'une OEM avec une particule

Nous débuterons l'étude théorique du transport incohérent de lumière polarisée avec une introduction sur l'interaction entre une onde électromagnétique plane et une particule sphérique homogène.

Le chapitre expose une description de l'onde électromagnétique ainsi que sur les formalismes utilisés pour définir la polarisation d'une onde. Puis nous introduirons la théorie permettant de calculer l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule sphérique (théorie de Mie).

3.1 Onde Électromagnétique

3.1.1 Préambule

La source utilisée pour l'étude du transport de lumière est une onde électromagnétique (OEM) plane, monochromatique, située dans le domaine visible ($\lambda = 635 \text{ nm}$). Une OEM plane est définie par deux grandeurs. La première grandeur, considérée comme scalaire, représente l'intensité ou l'énergie de l'OEM. Elle est reliée à l'amplitude de l'onde. La seconde grandeur, vectorielle, caractérise son état de polarisation.

Toute OEM est constituée à la fois d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Ces deux champs oscillent perpendiculairement avec une fréquence ω dans le plan

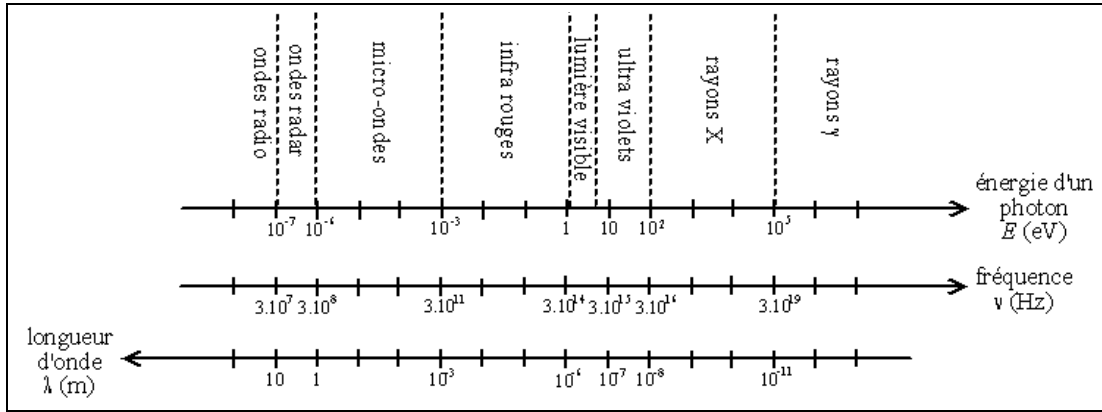


Fig. 3.1 Spectre électromagnétique

perpendiculaire à la direction de propagation, Fig.3.2. Le champ électrique $\vec{E}$, le champ magnétique $\vec{B}$ et la direction de propagation $\vec{z}$ forment un trièdre direct. Ces deux champs sont gouvernés par les équations de Maxwell (Voir par exemple (Feynman, 1979a)). La pulsation d'oscillation ω ($rad.s^{-1}$) est liée à la longueur d'onde dans le vide λ (m) par la relation $\lambda = 2\pi c/\omega$ où $c = 3 \cdot 10^8$ m/s est la célérité de la lumière dans le vide. Les expressions du champ électrique et du champ magnétique pour une onde plane monochromatique sont données dans l'Eq.3.1. Le vecteur $\vec{k} = 2\pi N_m/\lambda \vec{z}$ est le vecteur d'onde, parallèle à la direction de propagation $\vec{z}$.

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)} \\ \vec{B} &= \vec{B}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)}\end{aligned}\quad (3.1)$$

La polarisation d'une onde se définit par le positionnement du champ électrique dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. La Fig.3.2 est une représentation schématique de la propagation d'une onde à polarisation linéaire verticale. Le champ électrique oscille toujours dans la direction verticale.

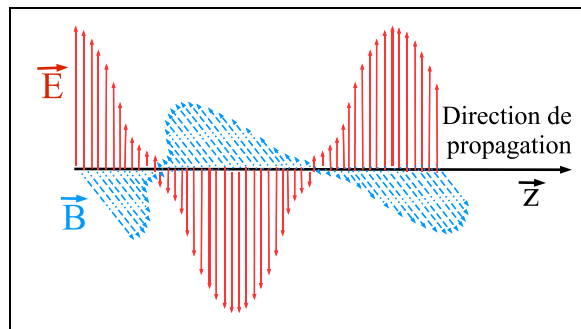


Fig. 3.2 Onde électromagnétique avec une polarisation linéaire verticale

3.1.2 Formalisme de Jones

Le champ électrique (Fig.3.3) oscillant dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation peut être représenté par la somme de deux composantes $E_{\parallel}$ et $E_{\perp}$ (Eq.3.2).

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0\parallel} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t + \delta_{\parallel})} \\ E_{0\perp} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t + \delta_{\perp})} \end{pmatrix}$$

$$\vec{E} = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)} \begin{pmatrix} E_{0\parallel} e^{i\delta_{\parallel}} \\ E_{0\perp} e^{i\delta_{\perp}} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

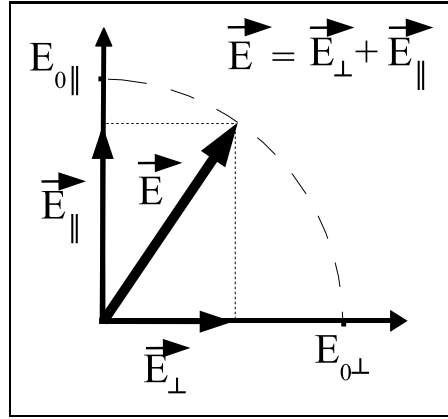


Fig. 3.3 Champ électrique

Les deux composantes complexes $E_{\parallel}$ (Axe vertical) et $E_{\perp}$ (Axe horizontal) constituent le formalisme de Lénard-Jones. Les différentes valeurs des composantes permettent de définir les différents états de polarisation d'une OEM : linéaires, circulaires et elliptiques. La Fig.3.4 donne des représentations de quelques états de polarisation.

Polarisations linéaires				Polarisations circulaires		Polarisations elliptiques	
Verticale	Horizontale	Oblique +45°	Oblique -45°	Droite	Gauche		
$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1-i \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1+i \end{pmatrix}$

Fig. 3.4 États de polarisation d'une OEM et formalisme de Lénard-Jones

Toute interaction entre une OEM et un milieu (miroir, particule, suspension, ...) est illustrée par une matrice de passage de composantes complexes 2×2 entre le champ électrique incident $\vec{E}_i$ et le champ électrique de sortie $\vec{E}_s$ (Fuller, 1995). Pour une particule, l'intensité dispersée à une distance r (m) est donnée par l'Eq.3.3 où J_i sont les coefficients de la matrice de Jones

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{\exp(-ik(\vec{r} - \vec{z}))}{-ikr} \begin{pmatrix} J_2 & J_3 \\ J_4 & J_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

3.1.3 Polarisation de la lumière

3.1.4 Formalisme de Stokes

Ce formalisme complexe peut être substitué par le formalisme de Stokes (voir par exemple (Bohren et Huffman, 1983)). Ce formalisme permet d'exprimer le champ électrique par un vecteur S constitué de quatre composantes réelles (Eq.3.4), où $\bar{E}$ est le complexe conjugué de E . La composante S^0 du vecteur de Stokes correspond à l'intensité du champ électrique et les composantes S^1 , S^2 et S^3 du vecteur de Stokes décrivent l'état de polarisation de l'onde. Les composantes d'un vecteur de Stokes sont toujours liées par la relation $(S^0)^2 = (S^1)^2 + (S^2)^2 + (S^3)^2$.

$$\begin{aligned} S = \begin{pmatrix} S^0 \\ S^1 \\ S^2 \\ S^3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \langle |E_{\parallel}|^2 + |E_{\perp}|^2 \rangle \\ \langle |E_{\parallel}|^2 - |E_{\perp}|^2 \rangle \\ \langle \bar{E}_{\parallel} E_{\perp} + E_{\parallel} \bar{E}_{\perp} \rangle \\ i \langle \bar{E}_{\parallel} E_{\perp} - E_{\parallel} \bar{E}_{\perp} \rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \text{Énergie totale} \\ \text{Différence d'énergie entre les polarisations linéaires horizontale et verticale} \\ \text{Différence d'énergie entre les polarisations linéaires obliques} \\ \text{Différence d'énergie entre les polarisations circulaires} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Nous avons vu que le formalisme de Stokes introduit quatre composantes. L'interaction entre une OEM et un milieu est alors décrite par une matrice de passage de dimension 4×4 . Cette matrice appelée matrice de Mueller, relie l'état de l'onde incidente S_i à l'onde de sortie S_s (Eq.3.5). Les composantes de la matrice de Mueller M_{ij} seront définis à partir des composantes de Jones par les relations de l'Eq.3.6 où $\bar{J}$ est le complexe conjugué de J .

$$S_s = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} S_{is} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} M_{11} &= \frac{1}{2} \left(|J_1|^2 + |J_2|^2 + |J_3|^2 + |J_4|^2 \right) \\ M_{12} &= \frac{1}{2} \left(|J_2|^2 - |J_1|^2 + |J_4|^2 - |J_3|^2 \right) \\ M_{13} &= \operatorname{Re} \{ J_2 \bar{J}_3 + J_1 \bar{J}_4 \} \\ M_{14} &= \operatorname{Im} \{ J_2 \bar{J}_3 - J_1 \bar{J}_4 \} \\ M_{21} &= \frac{1}{2} \left(|J_2|^2 - |J_1|^2 - |J_4|^2 + |J_3|^2 \right) \\ M_{22} &= \frac{1}{2} \left(|J_2|^2 + |J_1|^2 - |J_4|^2 - |J_3|^2 \right) \\ M_{23} &= \operatorname{Re} \{ J_2 \bar{J}_3 - J_1 \bar{J}_4 \} \\ M_{24} &= \operatorname{Im} \{ J_2 \bar{J}_3 + J_1 \bar{J}_4 \} \\ M_{31} &= \operatorname{Re} \{ J_2 \bar{J}_4 + J_1 \bar{J}_3 \} \\ M_{32} &= \operatorname{Re} \{ J_1 \bar{J}_2 - J_1 \bar{J}_3 \} \\ M_{33} &= \operatorname{Re} \{ J_1 \bar{J}_2 + J_3 \bar{J}_4 \} \\ M_{34} &= \operatorname{Im} \{ J_2 \bar{J}_1 + J_4 \bar{J}_3 \} \\ M_{41} &= \operatorname{Im} \{ \bar{J}_2 J_4 + \bar{J}_3 J_1 \} \\ M_{42} &= \operatorname{Im} \{ \bar{J}_2 J_4 - \bar{J}_3 J_1 \} \\ M_{43} &= \operatorname{Im} \{ J_1 \bar{J}_2 - J_3 \bar{J}_4 \} \\ M_{44} &= \operatorname{Re} \{ J_1 \bar{J}_2 - J_3 \bar{J}_4 \} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Les seize éléments de la matrice de Mueller caractérisent entièrement l'interaction entre l'OEM et tout élément optique.

La mesure expérimentale d'une telle matrice nécessite l'envoi de quatre vecteurs de Stokes (quatre états de polarisation) incidents indépendants S_i dit 'Générateur' et l'analyse de chacun d'entre eux par quatre vecteurs de Stokes de sortie indépendants S_s dit 'Analyseur'.

3.1.5 Polarisation

Les états de polarisation usuels de la lumière sont récapitulés dans le tableau Tab.3.1. La convention positive est choisie dans le sens trigonométrique direct dans la direction de propagation de l'onde. Cette convention est la plus répandue dans la littérature (Feynman, 1979b). L'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse est basé exclusivement sur ces

six états de polarisation (linéaire vertical, linéaire horizontale, linéaire $+45^\circ$, linéaire -45° , circulaire droit et circulaire gauche).

Vertical  $S = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	Horizontal  $S = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$+45^\circ$  $S = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	-45°  $S = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$
Circulaire gauche  $S = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	Circulaire droit  $S = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$

Tab. 3.1 Les six états de polarisation usuels de la lumière

3.2 Interaction OEM - particule sphérique

3.2.1 Dispersion par une particule sphérique homogène

L'interaction entre une OEM et une particule sphérique homogène dépend des propriétés de l'onde électromagnétique (longueur d'onde λ et état de polarisation S), des propriétés du milieu dispersant (rayon de la particule a et un indice de réfraction de la particule N_p) et de sa phase continue (indice de réfraction du milieu N_m).

La figure Fig.3.5 est une représentation schématique de la dispersion d'une OEM incidente de vecteur directeur $\vec{s}'$ sur une particule sphérique centrée au point O . L'onde est dispersée tout autour de la particule. En choisissant une direction d'observation $\vec{s}$, nous définissons un plan de dispersion portant les vecteurs $\vec{s}$ et $\vec{s}'$ caractérisé par l'angle ϕ puis une direction de dispersion dans ce plan avec l'angle θ .

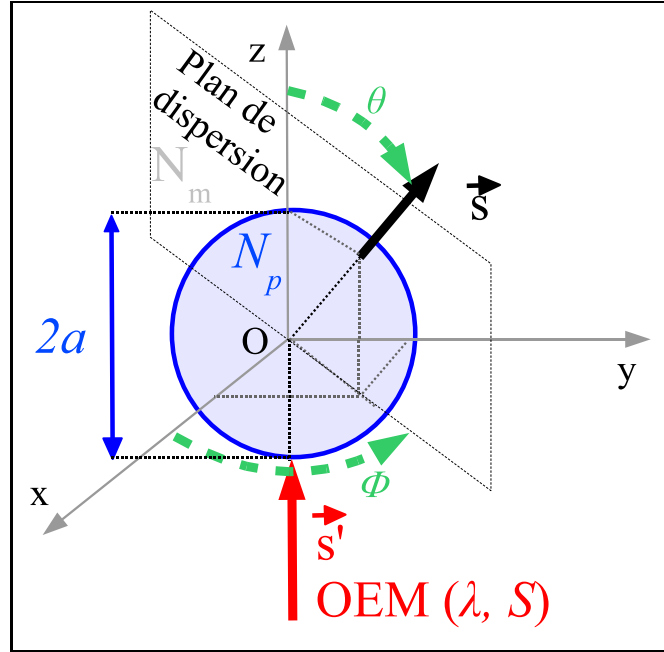


Fig. 3.5 Événement de dispersion

Pour une particule sphérique homogène les coefficients J_3 et J_4 de l'Eq.3.3 sont nuls. Les deux autres coefficients J_1 et J_2 sont calculés ci-dessous avec la théorie de Mie.

3.2.2 Théorie de Mie

L'interaction entre une particule sphérique homogène non-absorbante et une OEM plane fut résolue par Gustav Von Mie (Mie, 1908). Cette théorie de Mie permet de quantifier l'ensemble du champ électromagnétique autour et à l'intérieur d'une particule. Les livres de (Bohren et Huffman, 1983) et (Ishimaru, 1997) présentent cette théorie en donnant les éléments de calcul des coefficients J_1 et J_2 de la matrice de Jones. La théorie de Mie est à la base des études de diffusion réalisées lors de cette thèse.

Deux paramètres adimensionnés sont utilisés pour caractériser totalement l'interaction entre l'OEM et une particule :

- Le paramètre de taille $x = ka = 2\pi N_m a / \lambda$ ou $a(m)$ est le rayon de la particule, N_m est l'indice optique du milieu suspendant et $\lambda(m)$ est la longueur d'onde de l'OEM dans le vide.
- Le paramètre optique $m = N_p / N_m$ où N_p est l'indice optique de la particule.

Les différentes étapes du calcul des coefficients complexe de Jones ($J_1(x, m, \theta)$ et $J_2(x, m, \theta)$) sont développées dans l'annexe en fin de ce chapitre.

3.2.3 Les grandeurs de dispersion

Nous introduisons alors des grandeurs caractéristique de la dispersion calculées à partir des coefficients de Jones $J_1(x, m, \theta)$ (Eq.3.20) et $J_2(x, m, \theta)$ (Eq.3.21) :

- La section efficace de dispersion $C_{scat}(m^2)$ est donnée par la relation suivante (Eq.3.7) :

$$C_{scat}(x, m) = \frac{\lambda^2}{4\pi N_m^2} \int_0^x \left(|J_1(x, m, \theta)|^2 + |J_2(x, m, \theta)|^2 \right) \sin(\theta) d\theta \quad (3.7)$$

Pour donner une interprétation physique à la grandeur C_{scat} , nous pouvons supposer un détecteur de lumière positionné derrière une particule interagissant avec une OEM plane. L'énergie électromagnétique transmise au détecteur est plus faible que celle transmise en l'absence de particule. Ce phénomène s'apparente à une extinction du faisceau incident par la particule. La différence d'énergie est due à la dispersion par la particule. Le rapport entre la vitesse d'extinction de cette énergie au travers de la particule et l'intensité incidente définit la section efficace de dispersion notée C_{scat} .

- La fonction de phase $p(x, m, \theta)$ (Eq.3.8) représente la distribution angulaire de l'énergie dispersée autour de la particule (probabilité de dispersion dans la direction θ). Nous utilisons un facteur de normalisation $F_{norm}(x, m)$ (Eq.3.9) :

$$p(x, m, \theta) = \left(|J_1(x, m, \theta)|^2 + |J_2(x, m, \theta)|^2 \right) F_{norm}(x, m) \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{F_{norm}(x, m)} = \frac{C_{scat}(x, m)}{\frac{\lambda^2}{4\pi N_m^2}} \quad (3.9)$$

- Le facteur d'anisotropie $g(x, m)$ (Eq.3.10) représente le cosinus moyen de l'angle de dispersion :

$$g(x, m) = \int_0^\pi p(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (3.10)$$

Dans l'approximation de Rayleigh (particules petites devant la longueur d'onde : $x \ll 1$), le facteur d'anisotropie est nul et la fonction de phase est donnée par la relation $p(\theta) = 3/8 (1 + \cos^2 \theta)$, indépendante de x et m . Lorsque les particules sont plus grosses, $g > 0$, la dispersion se fait de manière privilégiée vers l'avant, c'est à dire dans la direction $\vec{s}'$ de l'onde incidente. La Fig.3.6 montre l'évolution de la probabilité de dispersion en fonction de la taille de particule.

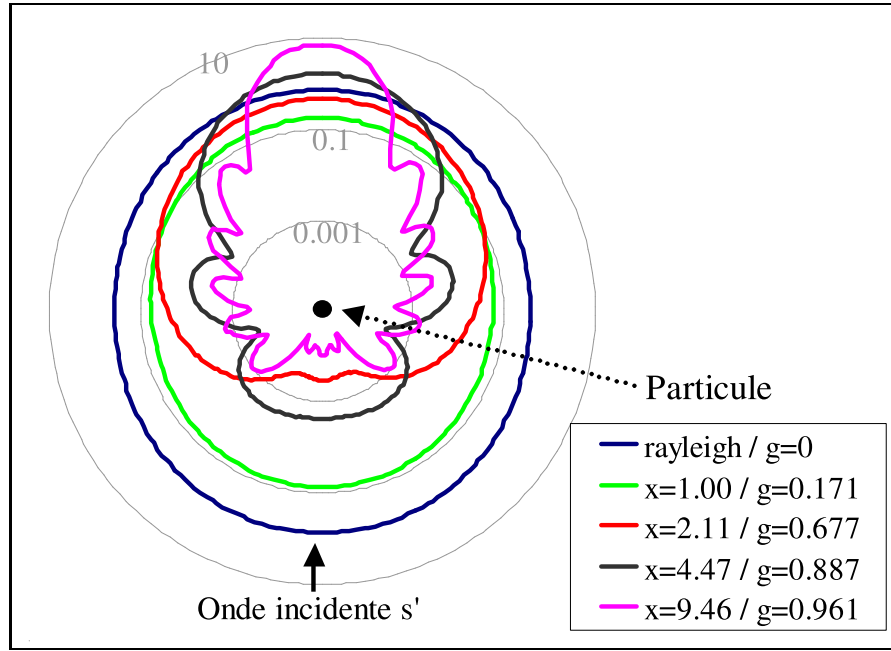


Fig. 3.6 Représentation en échelle logarithmique de la fonction de phase $p(\theta)$ (répartition d'énergie autour de la particule) pour différentes valeurs de x avec $m = 1.1$

3.3 Conclusion

La lumière est une OEM définie par une grandeur scalaire (intensité, énergie) et une grandeur dite vectorielle (état de polarisation). La polarisation d'une onde est donnée par deux composantes complexes dans le formalisme de Jones et par quatre composantes réelles dans le formalisme réel de Stokes. Nous avons distingué six états de polarisation simples de la lumière : Les polarisations linéaires (verticale, horizontale, oblique à 45° , oblique à -45°) et les polarisations circulaires (gauche et droite).

Une OEM arrivant sur une particule, est dispersée. Pour une particule sphérique homogène non-absorbante, la distribution d'énergie autour de la particule est caractérisée par trois grandeurs calculées à partir de la théorie de Mie : la probabilité de disper-

sion $p(x, m, \theta)$, la section efficace de dispersion $C_{scat}(x, m)$ et le facteur d'anisotropie optique $g(x, m)$. Ces fonctions utilisent les paramètres adimensionnés $x = 2\pi a N_m / \lambda$ et $m = N_p / N_m$ où a est la taille de la particule, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, N_p est l'indice de réfraction de la particule et N_m est l'indice de réfraction du milieu.

Dans le prochain chapitre, nous décrirons l'interaction d'une onde non plus avec une seule particule mais avec un ensemble de particules.

Annexe : Calcul des coefficients de Jones par la théorie de Mie

Voici les différentes étapes de calcul permettant d'obtenir les coefficients de Jones ($J_1(x, m, \theta)$ et $J_2(x, m, \theta)$) (Bohren et Huffman, 1983) pour une sphère homogène, connaissant $x = 2\pi a N_m / \lambda$ et $m = N_p / N_m$.

- Nous utilisons les fonctions de Bessel modifiées $j(x)$ (Eq.3.11) et $y(x)$ (Eq.3.12) :

$$\begin{cases} j_0(x) &= \frac{\sin(x)}{x} \\ j_1(x) &= \frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x} \\ j_n(x) &= \frac{2n-1}{x} j_{n-1}(x) - j_{n-2}(x) \quad n \geq 2 \end{cases} \quad (3.11)$$

$$\begin{cases} y_0(x) &= -\frac{\cos(x)}{x} \\ y_1(x) &= -\frac{\cos(x)}{x^2} - \frac{\sin(x)}{x} \\ y_n(x) &= \frac{2n-1}{x} y_{n-1}(x) - y_{n-2}(x) \quad n \geq 2 \end{cases} \quad (3.12)$$

- Puis nous définissons les fonctions $\psi(x)$ (Eq.3.13), $\zeta(x)$ (Eq.3.14) et $D(x, m)$ (Eq.3.15) :

$$\psi_n(x) = x j_n(x) \quad n \geq 2 \quad (3.13)$$

$$\zeta_n(x) = \psi(x) + i x y_n(x) \quad n \geq 2 \quad (3.14)$$

$$\begin{cases} D_0(x, m) &= -\frac{1}{\tan(mx)} \\ D_n(x, m) &= \frac{1}{\frac{n}{mx} - D_{n-1}(x)} - \frac{n}{mx} \quad n \geq 1 \end{cases} \quad (3.15)$$

- Nous calculons les fonctions $a_n(x, m)$ (Eq.3.16) et $b_n(x, m)$ (Eq.3.17) :

$$a_n(x, m) = \frac{\left(\frac{D_n(x, m)}{m} + \frac{n}{x}\right) \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left(\frac{D_n(x, m)}{m} + \frac{n}{x}\right) \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad n \geq 1 \quad (3.16)$$

$$b_n(x, m) = \frac{(m D_n(x, m) + \frac{n}{x}) \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{(m D_n(x, m) + \frac{n}{x}) \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad n \geq 1 \quad (3.17)$$

- Nous utilisons également les fonctions $\pi(\theta)$ (Eq.3.18) et $\tau(\theta)$ (Eq.3.19) :

$$\begin{cases} \pi_0(\theta) &= 0 \\ \pi_1(\theta) &= 1 \\ \pi_n(\theta) &= \frac{2n-1}{n-1} \cos(\theta) \pi_{n-1}(\theta) - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2}(\theta) \quad n \geq 2 \end{cases} \quad (3.18)$$

$$\begin{cases} \tau_1(\theta) &= \cos(\theta) \\ \tau_n(\theta) &= n \cos(\theta) \pi_n(\theta) - (n+1) \pi_{n-1}(\theta) \quad n \geq 2 \end{cases} \quad (3.19)$$

- Nous pouvons alors calculer les amplitudes complexes de dispersion $J_1(x, m, \theta)$ (Eq.3.20) et $J_2(x, m, \theta)$ (Eq.3.21) utilisées dans le formalisme de Jones, Eq.3.3. Le critère de convergence est choisi sur les fonctions $a_n(x, m)$ (Eq.3.16) et $b_n(x, m)$ (Eq.3.17). Ces fonctions tendent vers 0 quand n augmente. Nous avons choisi la valeur de 10^{-10} sur les modules des deux fonctions comme critère d'arrêt.

$$J_1(x, m, \theta) = \sum_{n=1}^{nb} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n(x, m)) \pi_n(\theta) + b_n(x, m) \tau_n(\theta) \quad (3.20)$$

$$J_2(x, m, \theta) = \sum_{n=1}^{nb} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n(x, m)) \tau_n(\theta) + b_n(x, m) \pi_n(\theta) \quad (3.21)$$

CHAPITRE 4

Transport stationnaire de lumière non-polarisée

Ce chapitre résume la thèse de Julien Mougel (Mougel, 2006) et l'article (Baravian *et al.*, 2005). La lumière peut être associée à une grandeur scalaire (non-polarisée) représentant son énergie (élément S^0 du vecteur de Stokes). Lorsqu'une onde électromagnétique est envoyée dans un milieu diffusant, cette onde subit de multiples dispersions sur les particules. La modélisation du transport stationnaire de lumière dépend de la fraction volumique en particules φ_v et de l'événement local de dispersion étudié dans le chapitre précédent donné par $C_{scat}(x, m)$, $p(x, m, \theta)$ et $g(x, m)$.

Nous introduisons alors deux distances caractéristiques. La première distance est la longueur de dispersion l_s donnant la distance entre deux événements successifs de dispersion. La seconde distance est le libre parcours moyen l_{dec} caractérisant le pouvoir de diffusion d'un milieu. Cette longueur de décorrélation correspond à la distance moyenne parcourue par l'OEM pour une perte totale de l'information sur son sa direction initiale. Si nous prenons l'exemple du brouillard qui est composé de fines gouttelettes d'eau diffusantes, la longueur de décorrélation correspond à la distance à partir de laquelle nous ne distinguons plus les formes des objets. Dans cet exemple la longueur de décorrélation est de quelques dizaines de mètres. Pour des solutions colloïdales concentrées, cette distance n'est alors plus que de quelques centaines de micromètres.

Dans ce chapitre, nous décrirons le transport scalaire incohérent de lumière sur un ensemble de particules. Puis nous présenterons la modélisation analytiquement du transport stationnaire de lumière non-polarisée par une résolution des équations du transfert radia-

tif. Nous terminerons par valider la mesure expérimentale de la longueur de décorrélation sur des émulsions d'huile dans de l'eau.

4.1 Diffusion par une collection de particule

L'analyse de l'interaction d'une OEM avec une particule dans le précédent chapitre a montrée une dépendance avec deux paramètres adimensionnés $x = 2\pi a N_m / \lambda$ et $m = N_p / N_m$. L'interaction d'une OEM avec une suspension de particules monodisperses (rayon a) positionnées aléatoirement dans l'espace dépend également de la fraction volumique en particule φ_v .

La propagation d'une OEM dans un milieu diffusant se traduit par des dispersions successives. La distance entre deux événements de dispersion l_s nommée longueur de dispersion et donnée par l'équation Eq.4.1 où le paramètre ρ_P (m^{-3}) est le nombre de particule par unité de volume : $\rho_P = 3\phi_v / 4\pi a^3$.

$$l_s(x, m, \varphi_v) = \frac{1}{\rho_P C_{scat}(x, m)} = \frac{4\pi a^3}{3\varphi_v C_{scat}(x, m)} \propto \frac{1}{\varphi_v} \quad (4.1)$$

La Fig.4.1 représente la propagation d'un photon. Dans le cas d'une propagation vers l'avant privilégiée ($g > 0$), deux événements successifs ne sont donc pas indépendants l'un de l'autre. Cependant après un nombre de pas de dispersion $1/(1 - g)$, le photon perd l'information sur sa direction initiale. La distance correspondante à cette perte d'information est nommée longueur de décorrélation l_{dec} . Cette grandeur physique dépend de l_s et de g suivant la relation Eq.4.2. La distance l_{dec} (m) tout comme la distance l_s sont inversement proportionnelles à la fraction volumique ϕ_v .

$$l_{dec}(x, m, \varphi_v) = \frac{l_s(x, m, \varphi_v)}{1 - g(x, m)} \quad (4.2)$$

Lors d'un événement de dispersion, une partie de l'énergie du photon peut-être absorbée par la particule. A partir d'un certain nombre d'événements de dispersion le photon disparaît (Fig.4.1). La distance moyenne parcourue correspondante définie la longueur d'absorption l_a . L'absence d'absorption se traduit par $l_a \rightarrow \infty$. Dans le cas opposé, nous avons $l_a \rightarrow 0$ pour des particules noires totalement absorbantes.

Ces deux longueurs définissent alors la longueur de transport l_{TR} correspondant au libre parcours moyen des photons dans une suspension, Eq.4.3.

$$\frac{1}{l_{TR}} = \frac{1}{l_{dec}} + \frac{1}{l_a} \quad (4.3)$$

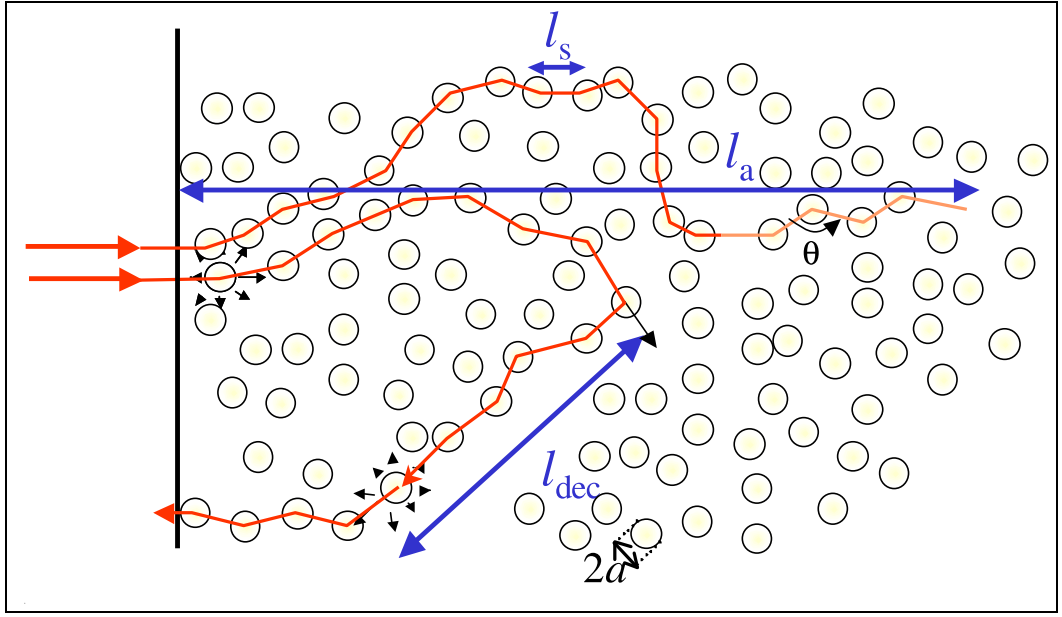


Fig. 4.1 Longueur de dispersion l_s , longueur de décorrélation l_{dec} et longueur de d'absorption l_a

Nous étudierons essentiellement dans la suite de ce mémoire des milieux non-absorbant (excepté le sang chap.12). Nous supposons donc que nous avons $l_a \gg l_s$ soit $l_{TR} \approx l_{dec}$.

4.2 Modélisation analytique

La modélisation de la décroissance radiale d'intensité lumineuse rétrodiffusée $I(\rho)$ est obtenue par résolution des équations du transfert radiatif en approximation de diffusion. Nous allons mentionner les différents points nécessaires à l'obtention des expressions analytiques.

4.2.1 Équation de transfert radiatif et approximation de diffusion

L'équation de transfert radiatif stationnaire (Eq.4.4) introduit la notion de radiance notée, $\vec{L}(\vec{r}, \vec{s})$, donnant une densité de flux émise en un point $\vec{r}$ dans l'angle solide orienté suivant le vecteur $\vec{s}$.

$$\vec{s} \cdot \nabla \vec{L}(\vec{r}, \vec{s}) = - \left(\frac{1}{l_s} + \frac{1}{l_a} \right) \vec{L}(\vec{r}, \vec{s}) + \frac{1}{2\pi l_s} \int_{4\pi} p(\vec{s}, \vec{s}') \vec{L}(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' + \vec{Q}(\vec{r}, \vec{s}) \quad (4.4)$$

Cette équation traduit la variation de flux $\vec{s} \cdot \nabla \vec{L}(\vec{r}, \vec{s})$ comme une somme de trois composantes (Fig.4.2). Le terme négatif, représente le flux perdu par dispersion et absorption

dans l'élément de volume. Le second élément correspond au flux incident d'une direction $\vec{s}'$ dispersé dans la direction $\vec{s}$. On y retrouve la fonction de phase, $p(\vec{s}, \vec{s}') = p(\theta)$, introduite dans le chap.3 (Eq.3.8). La dernière composante, $\vec{Q}(\vec{r}, \vec{s})$, représente une source interne.

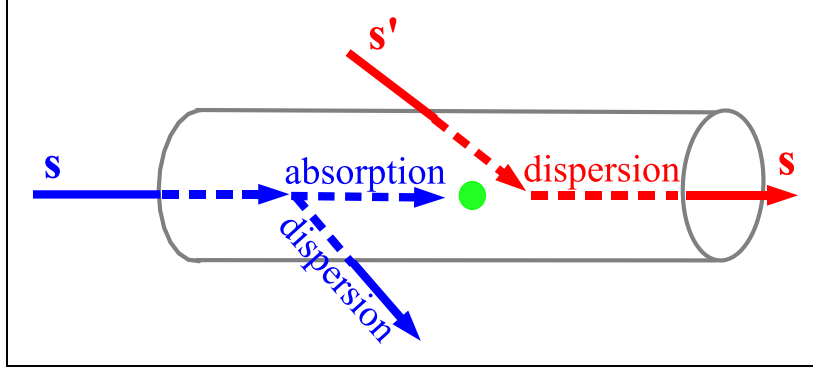


Fig. 4.2 Représentation de l'équation de transfert radiatif ; Bleu : Le flux perdu dans la direction $\vec{s}$ par dispersion et absorption, Rouge : Le flux reçu dans la direction $\vec{s}$ par dispersion depuis la direction $\vec{s}'$ et Vert : Le terme source

L'équation du transfert radiatif n'ayant pas de solution analytique, nous la simplifions avec l'approximation de diffusion (Haskell *et al.*, 1994), (Ishimaru, 1997), (Paasschens, 1997), (Kienle et Patterson, 1997), (Gopal et Durian, 1999). La notion de diffusion implique qu'après un nombre suffisamment important d'événement de dispersion la distribution de direction d'un photon est uniforme dans l'espace. L'expression de la radiance, l'Eq.4.5, est approchée par la somme d'une partie isotrope (indépendante de la direction) nommée fluence, $\vec{\Phi}(\vec{r})$ et d'une partie anisotrope dans la direction $\vec{s}$ approximée par un développement limité en flux de radiance $\vec{F}(\vec{r})$.

$$\vec{L}(\vec{r}, \vec{s}) \approx \frac{1}{4\pi} \vec{\Phi}(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi} \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{s} + \dots \quad (4.5)$$

En modifiant l'expression de la radiance (Eq.4.5) puis en intégrant l'Eq.4.4 nous déduisons l'équation de diffusion pour la fluence $\vec{\Phi}(\vec{r})$ (Eq.4.6). $\vec{S}(\vec{r})$ est la source diffusive de photon (Pour plus d'information voir (Mougel, 2006)).

$$\nabla^2 \vec{\Phi}(\vec{r}) - \frac{3}{l_a l_{dec}} \vec{\Phi}(\vec{r}) = \frac{3}{l_{dec}} \vec{S}(\vec{r}) \quad (4.6)$$

4.2.2 Géométrie de rétrodiffusion

L'observation du phénomène de diffusion en état stationnaire est possible soit en transmission à travers une couche finie d'échantillon ou en géométrie de rétrodiffusion. Les mi-

lieux étudiées étant turbides, l'intensité lumineuse décroît très rapidement dans le milieu. L'intensité transmise par un échantillon peut rapidement devenir quasi nulle si l'épaisseur de l'échantillon augmente. Nous avons donc choisi la configuration de rétrodiffusion en milieu semi-infini (Demi espace, Fig.4.3). Nous considérons expérimentalement qu'un milieu semi-infini est un échantillon d'épaisseur supérieure à dix fois sa longueur de transport l_{TR} . En géométrie de rétrodiffusion, la direction d'observation de la camera tout comme la direction incidente de la source laser sont quasi normales au plan d'observation.

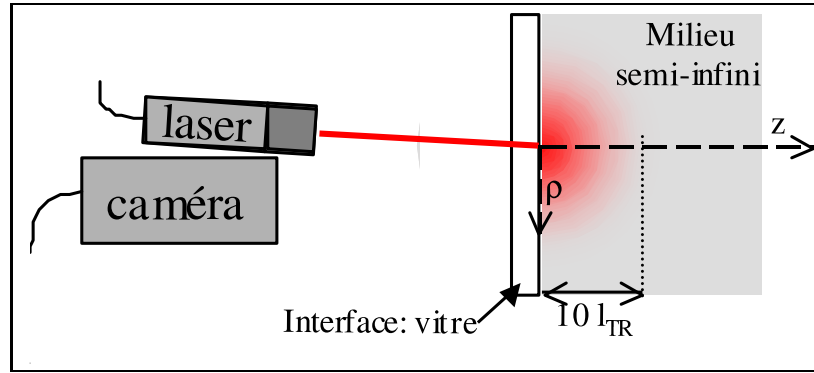


Fig. 4.3 Schéma de rétrodiffusion

Le principal avantage de la géométrie de rétrodiffusion est de permettre l'étude d'une large gamme de milieux diffusants sans importante modification de la puissance lumineuse incidente ou du temps d'intégration de la caméra, pour des gammes de longueur de transport comprises entre 100 nm et quelques millimètres. Cette géométrie ne nécessite par ailleurs aucun étalon d'intensité. L'image rétrodiffusée se suffit à elle-même pour une analyse complète.

4.2.3 Modèle de Haskell

La modélisation est réalisée avec une source diffusive considérée comme ponctuelle en $z = l_{TR}$, Fig.4.4. De plus la frontière ($z = 0$) entre le milieu diffusant et le demi-espace inférieur est traduite par une condition limite appropriée, (Mougel, 2006). L'origine du système de coordonnées est donnée par le point d'impact du faisceau laser.

La solution analytique de l'intensité rétrodiffusée $I(\rho)$ sont calculées avec la méthode des images conjuguées pour une interface iso-intensité entre l'échantillon et le milieu extérieur. Une solution simplifiée, nommée modèle de Haskell, (Eq.4.7) est valable dans le cas pratique où nous négligeons l'absorption ($l_a \rightarrow \infty$) (Baravian *et al.*, 2005). Nous remar-

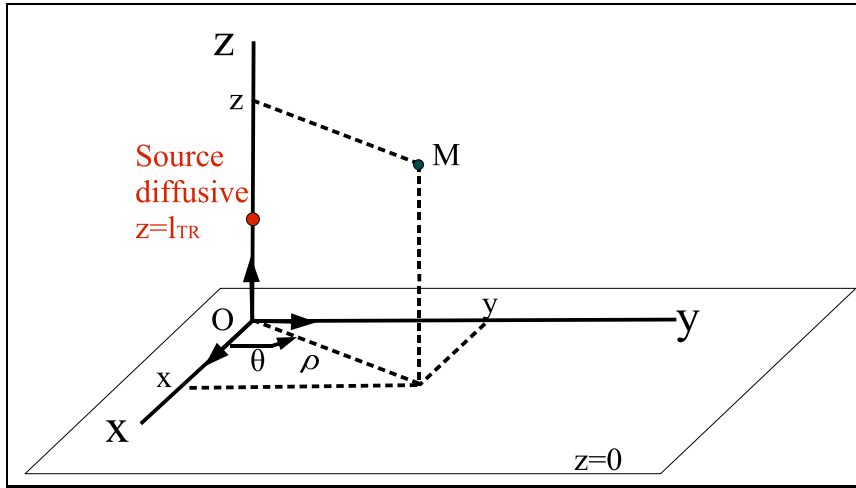


Fig. 4.4 Positionnement d'un point M dans l'espace (ρ, θ, z) et de la source diffusive ($z = l_{TR}, \rho = 0$)

quons que la seule variable dans cette expression est la longueur de transport l_{TR} .

$$I(\rho) = \frac{1}{l_{TR}^2} \left[\frac{a}{\left(1 + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{d}{\left(c + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{b}{\left(1 + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}} - \frac{b}{\left(c + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (4.7)$$

avec $a = 0.0398$, $b = 0.0597$, $c = 5.4444$ et $d = 0.09284$ dans le cas d'une interface isoindice.

La seconde expression nommée modèle de Haskell avec absorption, (Eq.4.8) est la solution pour un propagation dans un milieu absorbant avec une longueur d'absorption $l_a = 3/(\mu_{eff} l_{TR}^2)$ (Haskell *et al.*, 1994); μ_{eff} (m^{-1}) est le coefficient d'absorption. Cette expression analytique dépend de deux grandeurs : la longueur de transport l_{TR} et le coefficient d'absorption μ_{eff} . Nous utiliserons cette modélisation dans les expérimentations réalisées sur le sang (Chap.12).

$$I(\rho) = \frac{1}{l_{TR}^2} \left\{ \exp\left(-\mu_{eff} l_{TR} \left(1 + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \left[\frac{a}{1 + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}} \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}} + \mu_{eff} \right) + \frac{b}{\left(1 + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} \\ + \frac{1}{l_{TR}^2} \left\{ \exp\left(-\mu_{eff} l_{TR} \left(c + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \left[\frac{d}{c + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}} \left(\frac{1}{\left(c + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}} + \mu_{eff} \right) - \frac{b}{\left(c + \frac{\rho^2}{l_{TR}^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} \quad (4.8)$$

avec $a = 0.0398$, $b = 0.0597$, $c = 5.4444$ et $d = 0.09284$ dans le cas d'une interface isoindice.

Ces deux modèles apportent une parfaite modélisation de la décroissance radiale d'intensité pour un rayon ρ compris entre $\rho = l_{TR}$ et l'infini (Baravian *et al.*, 2005).

4.2.4 Modèle à double sources

Pour modéliser l'ensemble de la décroissance radiale d'intensité $\rho \in [0; +\infty[$ d'un milieu non-absorbant, nous avons construit un nouveau modèle dit à double sources (Caton *et al.*, 2006). L'amélioration par rapport au modèle de Haskell (Eq.4.7) porte sur meilleure description de la source. La source diffusive n'est plus exclusivement positionnée en $z = l_{TR}$, nous lui ajoutons une autre source en $z = 0$. L'objectif est d'obtenir une meilleure description des photons diffusés rapidement qui ne se propagent pas jusqu'à la source principale $z = l_{TR}$. Le paramètre $\alpha_{ds} \in [0; 1]$ représente l'amplitude relative des deux sources (Eq.4.9). Pour $\alpha_{ds} = 0$, on retrouve le modèle de Haskell. Il a été démontré que ce paramètre est relié à la partie arrière de la fonction de phase $p(\pi)$ des particules constituant la suspension. Globalement, plus les particules sont petites, plus le paramètre de diffusion α_{ds} est élevé.

$$S(\rho = 0, z) = \alpha_{ds} \delta(z = 0) + (1 - \alpha_{ds}) \delta(z = l_{TR}) \quad (4.9)$$

Après une description du dispositif expérimental, nous apporterons une validation des deux modélisations de Haskell (Eq.4.7) et à double sources.

4.3 Dispositif expérimental d'acquisition du transport de lumière non-polarisée

Le dispositif utilisé pour l'acquisition du transport de lumière non-polarisée fut développé en coopération avec Julien Mougél (Mougél, 2006), lors de mon stage de DESS Énergétique et Mécanique Industrielle (Dillet, 2003) et pendant le début de ma thèse. Il est positionné sur un rhéomètre. 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 $\lambda = 635 \text{ nm}$ et de puissance $0,2 \text{ mW}$. Nous focalisons le laser à la surface de l'échantillon placé sur la face supérieure de la plaque de verre. La taille du laser à cette position a un diamètre d'environ $50 \mu\text{m}$. Nous observons avec une caméra CCD la lumière rétrodiffusée.

La théorie développée fait l'hypothèse d'une lumière incidente non-polarisée (polarisée aléatoirement). Un exemple de lumière non-polarisée est la lumière naturelle du soleil. Nous choisissons de contrôler l'état de polarisation de la lumière entrante avec un polariseur circulaire à la sortie du faisceau. Le miroir qui dirige le faisceau vers l'échantillon et le miroir semi-transparent renvoie la lumière rétrodiffusée sur le détecteur CCD de la

camera 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*. L'image mesurée représente un carré de 5 *mm* de côté. L'information contenue dans cette image est la répartition spatiale d'intensité lumineuse centrée sur l'impact du laser.

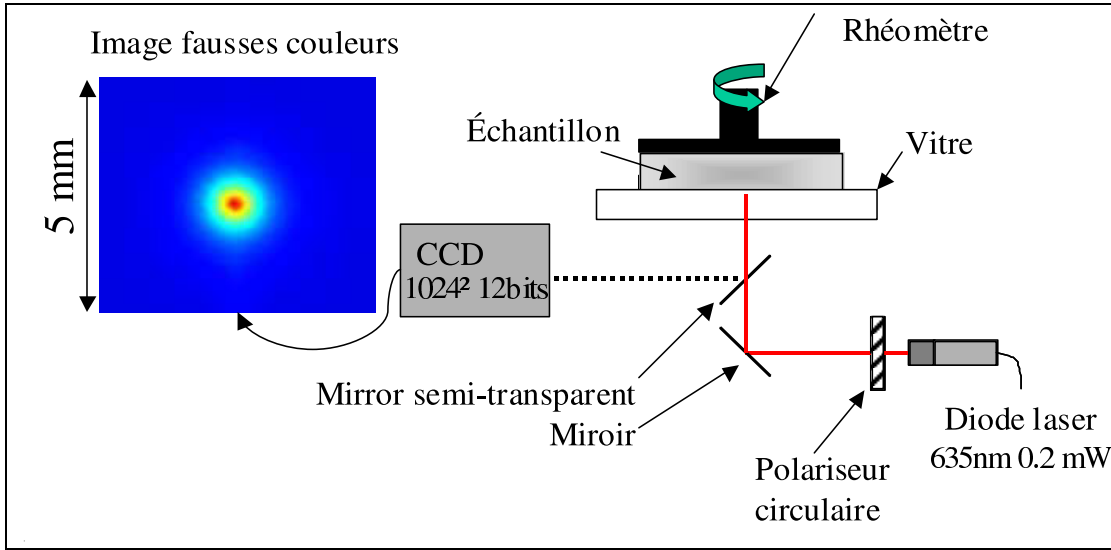


Fig. 4.5 Dispositif expérimentale d'acquisition du transport de lumière non-polarisée

4.4 Validation

La validation du transport stationnaire de lumière non-polarisée à été faite dans la thèse de Julien Mougél (Mougél, 2006) et dans l'article (Baravian *et al.*, 2005). Ici nous illustrerons cette validation sur une émulsion d'huile dans de l'eau, nommée Emulsion2, de rayon moyen 220 *nm*. Une description précise de l'émulsion sera donnée dans le chap.8 de cette seconde partie.

L'intensité expérimentale réelle $I_{\text{mesurée}}(\rho)$ mesurée par la caméra est donnée dans une unité arbitraire par un nombre de niveaux d'intensité. L'intensité dépend du rendement quantique du capteur CCD. Nous réaliserons un abus de langage en exprimant l'intensité mesurée en *bits*. Nous corrigerons l'intensité mesurée avec le bruit Br (*bits*) de la caméra. Le bruit correspond à l'agitation thermique sur les cellules du capteur CCD. L'intensité du bruit comprise entre 190 et 195 *bits*, est considérée comme uniforme sur l'ensemble du capteur CCD. Nous normaliserons l'intensité par le flux total Fl (*bits.m*²) capté par la caméra. L'Eq.4.10 donne l'expression de l'intensité corrigée et normalisée $I(\rho)$ (*m*⁻²).

$$I(\rho) = \frac{I_{\text{mesurée}}(\rho) - Br}{Fl} \quad \text{avec} \quad Fl = \int_0^\infty [I_{\text{mesurée}}(\rho) - Br] 2\pi\rho d\rho \quad (4.10)$$

La Fig.4.6 représente la décroissance radiale moyennée sur tous les angles obtenue avec cette émulsion, à une concentration volumique en huile de 1,6%. La modélisation expérimentale des données avec le modèle de Haskell (Eq.4.7) est correcte dans le domaine $\rho \approx l_{TR} = 0,524 \text{ mm}$ jusqu'à l'infini. Cette limite inférieure de validité correspond au début de l'approximation de diffusion du modèle. Nous parvenons à mesurer la longueur de transport avec une précision de 10%. L'ajustement du modèle est réalisé sur quasiment trois décades d'intensité avec une méthode de moindres carrés.

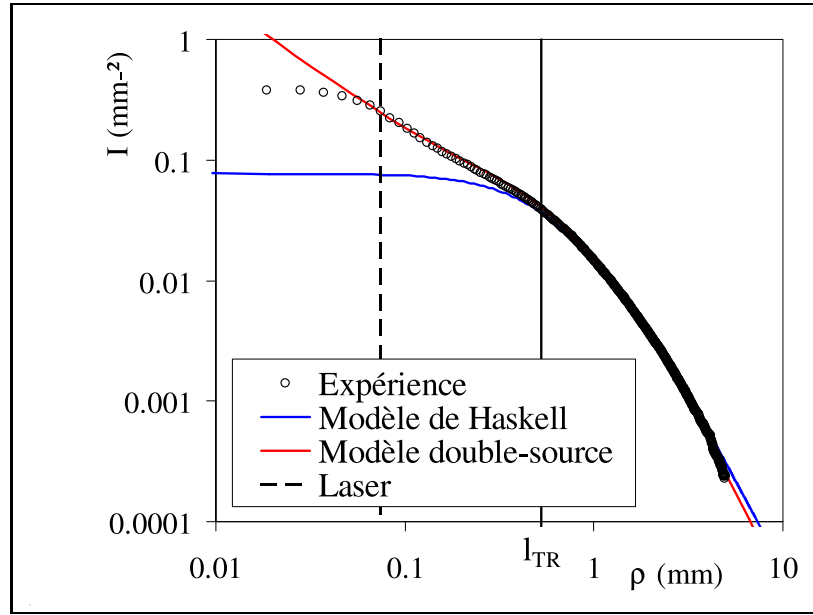


Fig. 4.6 Modélisation de la décroissance radiale d'intensité. $\circ$: Données expérimentales Emulsion2 (220 nm à 1,6%). Ligne continue bleue : Modèle de Haskell Eq.4.7 avec $l_{TR} = 0,524 \text{ mm}$. Ligne continue rouge : Modèle à double source Eq.4.9 avec $l_{TR} = 0,54 \text{ mm}$ et $\alpha_{ds} = 0,17$.

La seconde modélisation avec le modèle à double source (Eq.4.9) donne une parfaite description de l'intensité radiale du spot laser $\rho \approx 0,075 \text{ mm}$ jusqu'à l'infini. Dans la thèse (Mougel, 2006), il a été observé que les mesures de longueurs de transport du modèle à double sources sont légèrement supérieures (15%) aux mesures issues du modèle de Haskell.

Dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons principalement la modélisation de Has-

kell (Eq.4.7). Le seul paramètre important de la diffusion dont nous aurons besoin, est la longueur de transport l_{TR} . Par ailleurs, nous utiliserons la représentation graphique normalisée $I(\rho) \cdot l_{TR}^2 = f\left(\frac{\rho}{l_{TR}}\right)$. Cette représentation universelle se justifie dans le modèle de Haskell (Eq.4.7). Elle apporte une normalisation de la décroissance spatiale d'intensité rétrodiffusée qui devient indépendante de l_{TR} pour $\rho \in [0; +\infty[$.

Pour valider le transport de lumière non-polarisée, nous avons réalisé différentes dilutions de Emulsion2 de 66% à environ 1%. La Fig.4.7.a donne l'ensemble des décroissances radiales d'intensité obtenues expérimentalement. On remarque une excellente superposition des données dans la représentation normalisée (Fig.4.7.b).

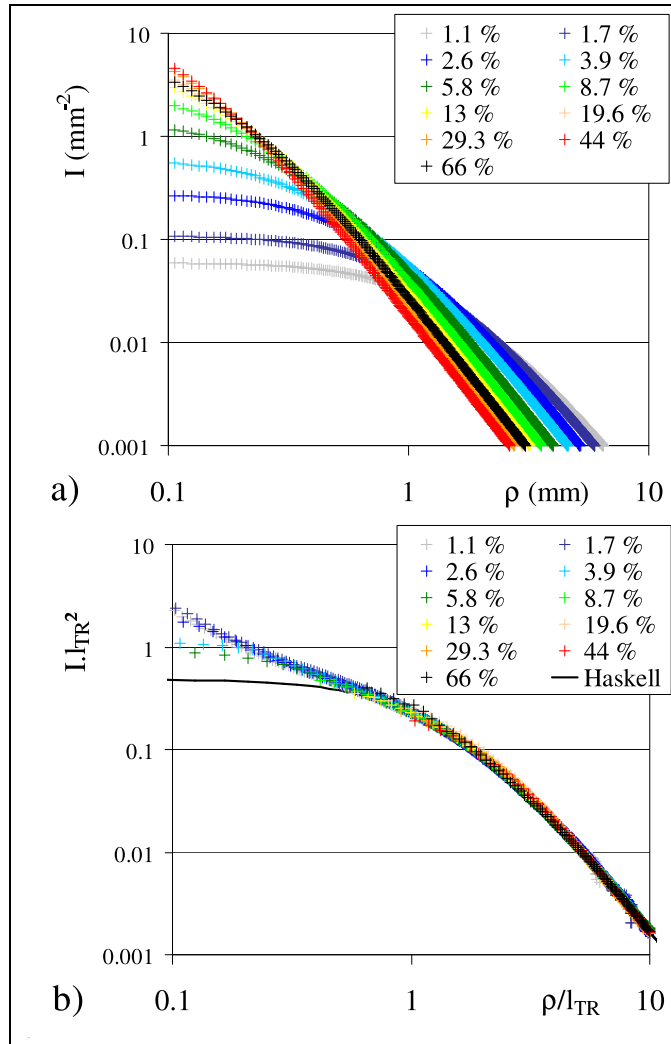


Fig. 4.7 Répartition spatiale d'intensité rétrodiffusée de l'Emulsion2 pour différentes dilutions (expérimentation). a)Espace réel et b)Représentation normalisée (La ligne continue est le modèle de Haskell Eq.4.7)

Nous avons récapitulé l'ensemble des valeurs l_{TR} obtenues par ajustement de l'Eq.4.7 dans la Fig.4.8. La validation des mesures expérimentales de la longueur de transport l_{TR} est effectuée par comparaison aux valeurs théoriques Eq.4.11, où $C_{scat}(x, m)$ et $g(x, m)$ sont calculés à partir de la théorie. Nous avons utilisé des indices optiques de réfraction de l'huile $N_p = 1,4564$ et de l'eau $N_m = 1,33$ avec un rayon $a = 220 \text{ nm}$ obtenu par mesure granulométrique Malvern MastersizerX. Nous rappelons que l_{TR} est donné par l'Eq.4.11 avec $m = 1,4564/1,33 \approx 1,1$, $x = 2\pi \cdot 220 \cdot 1,33/635 \approx 3$ soit $g(x, m) = 0,79$ et $C_{scat}(x, m) = 18163 \text{ nm}^2$.

$$l_{TR}(x, m, \varphi_v) = \frac{4\pi a^3}{3\varphi_v C_{scat}(x, m) (1 - g(x, m))} \quad (4.11)$$

La confrontation théorie-mesure expérimentale de la longueur de transport l_{TR} est excellente en milieu dilué où $l_{TR}(x, m, \varphi_v) = 1,35 \cdot 10^{-2} / \varphi_v$. En milieu concentré cette approche n'est plus appropriée car la diffusion dépendante doit être prise en compte (Fig.4.8).

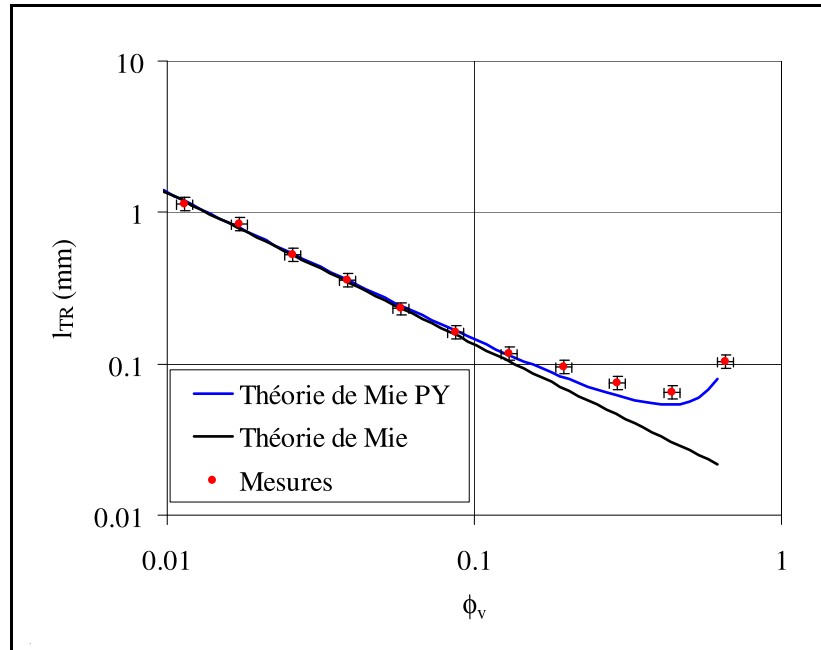


Fig. 4.8 Valiation de l_{TR} pour l'Emulsion2

4.5 Diffusion dépendante

Le régime de diffusion dépendante apparaît lorsque la distance moyenne entre les centres diffuseurs (particules) devient proche de la longueur d'onde. Les événements de dispersion successifs ne sont plus indépendants au niveau électromagnétique. La diffusion

dépendante peut être estimée avec une approximation du potentiel d'interaction entre les particules par un potentiel de type sphères dures. Nous utiliserons l'approximation de Percus-Yevick. La prise en compte de la diffusion dépendante se traduit par l'ajout d'un terme correctif, le facteur structure $S(x, \theta)$ dans les calculs théoriques.

Les opérations de calcul du facteur de structure $S(x, \theta)$ pour l'approximation de Percus-Yevick(Eq.4.18) sont décrites dans l'annexe à la fin de ce chapitre.

La Fig.4.9 montre l'accroissement de l'importance du facteur de structure avec la concentration. Le facteur de structure converge vers l'unité quand la fraction volumique ϕ_v tend vers 0. Le facteur de structure peut être mesuré en SAXS ou en SANS. L'article (Rojas-Ochoa *et al.*, 2002) apporte une validation de la variation de la longueur de transport l_{TR} avec la fraction volumique et le facteur de structure.

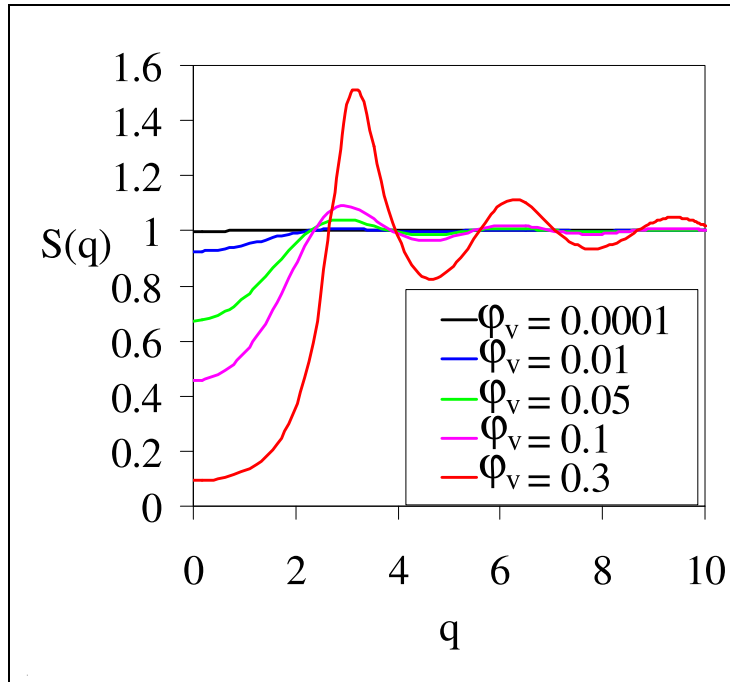


Fig. 4.9 Facteur de structure $S(q)$ à différentes fractions volumiques

La diffusion dépendante est introduite dans le calcul de la section efficace de dispersion $C_{scat, PY}(x, m, \varphi_v)$ (Eq.4.12), de la fonction de phase $p_{PY}(x, m, \varphi_v, \theta)$ (Eq.4.13) et du facteur d'asymétrie optique $g_{PY}(x, m, \varphi_v)$ (Eq.4.15).

$$C_{scat,PY}(x, m, \varphi_v) = \frac{\lambda^2}{4\pi N_m^2} \int_0^x \left(|S_1(x, m, \theta)|^2 + |S_2(x, m, \theta)|^2 \right) S_{\varphi_v}(x, \theta) \sin(\theta) d\theta \quad (4.12)$$

$$p_{PY}(x, m, \varphi_v, \theta) = \left(|S_1(x, m, \theta)|^2 + |S_2(x, m, \theta)|^2 \right) S_{\varphi_v}(x, \theta) F_{norm,PY} \quad (4.13)$$

$$\text{avec } \frac{1}{F_{norm,PY}} = \frac{C_{scat,PY}(x, m, \phi_v)}{\left(\frac{\lambda}{2\pi N_m} \right)^2} \quad (4.14)$$

$$g_{PY}(x, m, \varphi_v) = \frac{1}{C_{scat,PY}(x, m)} \frac{\lambda^2}{4\pi N_m^2} \int_0^x \left(|S_1(x, m, \theta)|^2 + |S_2(x, m, \theta)|^2 \right) S_{\varphi_v}(x, \theta) \cos(\theta) d\theta \quad (4.15)$$

Nous allons observer l'influence du facteur de structure $S(q)$ sur trois classes de particules (des particules petites en approximation de Rayleigh, des particules moyennes $x = 2$ et des particules grosses $x = 20$) en milieu dilué et en milieu concentré (20%). La fonction de phase (fonction normalisée) en milieu dilué (Eq.3.8) est modifiée en milieu concentré par l'ajout du facteur de structure (Eq.4.13). Cette modification dépend de la taille des particules. Aucune modification n'est induite pour les petites particules (Rayleigh) (Fig.4.10.a) et les grosses particules ($x = 50$) (Fig.4.10.c). L'approximation de Percus Yevick joue un rôle maximum pour les particules intermédiaires ($x = 2$) (Fig.4.10.b).

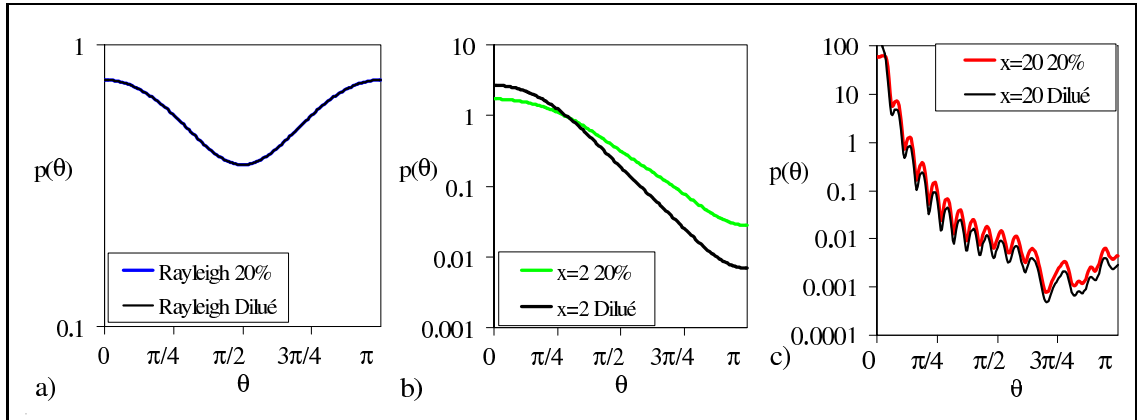


Fig. 4.10 Modification de la fonction de phase avec le facteur de structure $S(q)$ à 20% pour trois classes de tailles de particule ($m = 1.1$) a) Petites particule en approximation de Rayleigh , b) Particules moyennes $x = 2$ et c) Grosses particules $x = 20$

L'approximation de Percus Yevick induit également une modification du facteur d'anisotropie optique g (Fig.4.11.a) et de la section efficace de diffusion C_{Scat} (Fig.4.11.b) pour

les fractions volumiques importantes. Pour de grosses particules les modifications sont très faibles sur g et C_{Scat} (Fig.4.11, courbes rouges). Pour des particules en approximation de Rayleigh, le facteur g est constant ($g = 0$), mais C_{Scat} peut perdre un ordre de grandeur (courbes bleues). Les tailles intermédiaires cumulent les deux modifications sur g et C_{Scat} (courbes vertes).

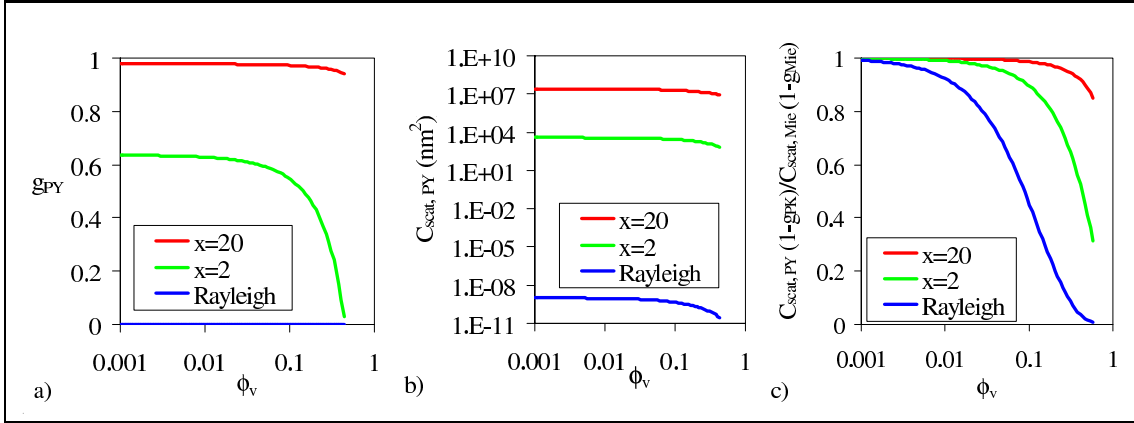


Fig. 4.11 Influence du facteur de structure, en fonction de la concentration pour trois classes de tailles de particule : Rayleigh, $x = 2$ et $x = 20$, (a) sur le facteur d'anisotropie optique, (b) la section efficace de diffusion et (c) le ratio $\frac{C_{scat, PK}(1-g_{PY})}{C_{scat, Mie}(1-g_{Mie})}$.

Les modifications apportées au facteur d'anisotropie optique g et à la section efficace de diffusion C_{Scat} provoquent un changement important du produit $C_{Scat} (1 - g)$ (Fig.4.11.c). La longueur de transport l_{TR} étant inversement liée à ce facteur, elle est d'autant plus modifiée que les particules sont petite et/ou que la concentration est élevée.

4.6 Conclusion

Le but de ce chapitre a consisté à valider la mesure de la longueur de transport. Nous avons modélisé les décroissances radiales expérimentales d'intensité avec le modèle de Haskell (Eq.4.7). Le paramètre d'ajustement, la longueur de transport l_{TR} , est déterminé de façon robuste avec une précision inférieure à 10%. Nous avons confronté avec succès les mesures expérimentales d'une émulsion d'huile dans de l'eau avec des données théoriques calculées à partir de la théorie de Mie.

Lors de la validation sur l'émulsion, nous avons distingué deux régimes différents de diffusion : le régime de diffusion non-dépendante et le régime de diffusion dépendante. ce dernier régime apparaît lorsque la distance entre les centres diffuseurs est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Cette diffusion dépendante peut-être prise en compte par

l'ajout du facteur de structure, notamment dans l'approximation de Percus-Yevick $S(q)$.

La longueur de transport est une fonction des trois paramètres que sont la taille x , le rapport des indices optiques de réfraction m et la concentration volumique ϕ_v . Si nous connaissons deux de ces trois paramètres, une mesure expérimentale conduit par l'inversion de la théorie de Mie (avec ou sans la correction de Pecus Yevick) à une mesure du troisième. La thèse de Julien Mougél (Mougél, 2006) détaille deux applications (émulsification et vieillissement d'émulsions-gel) où connaissant la concentration et les propriétés optiques, nous sommes capables de mesurer la taille volumique moyenne des émulsions à partir de la longueur de transport l_{TR} .

Le transport stationnaire incohérent de lumière non-polarisée (Energie) apporte une information sur le milieu diffusant : la longueur de transport l_{TR} . L'image rétrodiffusée est auto-suffisante à sa détermination. Aucun étalon de réflectance n'est utile. La mesure est rapide et peut être réalisée sur un échantillon statique ou sous écoulement.

Nous montrerons dans la suite du mémoire que le transport de polarisation de la lumière apporte d'autres informations. La polarisation de la lumière permettra de discriminer un second paramètre sur les trois (taille, fraction volumique et rapport d'indice). Nous exposerons dans le prochain chapitre le dispositif expérimental d'acquisition du transport incohérent stationnaire de lumière polarisée.

Annexe : Facteur de Structure

Nous détaillons dans cette annexe les étapes de calcul du facteur de structure en approximation de Percus-Yevick (Tsang *et al.*, 2000).

L'Eq.4.16 définit les variables suivantes β , ν et γ .

$$\begin{aligned}\beta &= 100000 \\ \nu &= \beta + \frac{\phi_v}{\varphi_v - 1} \\ \gamma &= \frac{\varphi_v(1 + \varphi_v/2)}{3(1 - \varphi_v^2)}\end{aligned}\tag{4.16}$$

Puis les variables utiles c_1 , c_2 et c_3 avec l'Eq.4.17.

$$\begin{aligned}c_1 &= \frac{\varphi_v}{1 - \varphi_v} \\ c_2 &= 1 - 6 \left(\nu - \sqrt{\nu^2 - \gamma} \right) - 3c_1 \\ c_3 &= 3 - \frac{6}{c_1} \left(\nu - \sqrt{\nu^2 - \gamma} \right)\end{aligned}\tag{4.17}$$

Le facteur de structure est alors donné par les Eq.4.18.

$$\left\{ \begin{aligned} S_{\varphi_v}(0) &= \left\{ c_1 \left[4 - \frac{6}{\varphi_v} \left(\nu - \sqrt{\nu^2 - \gamma} \right) + 3c_1 \right] + 1 \right\}^{-2} \\ S_{\varphi_v}(q) &= \left[\left(3c_1 \frac{\sin(q) - q \cos(q)}{q^2} + \sin(q) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(3c_1 c_2 \frac{\sin(q) - q \cos(q)}{(q)^3} + c_1 c_3 \frac{\sin(q)}{q} + \cos(q) \right)^2 \right]\end{aligned}\right.\tag{4.18}$$

où $q = 2x \sin(\theta/2)$.

CHAPITRE 5

Mesure du transport de polarisation

Le chapitre précédent nous a montré que le transport d'énergie de la lumière (grandeur scalaire) était porteur d'une information caractérisée par la longueur de transport l_{TR} . La lumière n'est pas seulement une grandeur scalaire, elle se définit également par une grandeur dite vectorielle donnée par son état de polarisation. Ainsi depuis une quinzaine d'années des études se sont focalisées sur le transport de polarisation d'une onde lumineuse lors du mécanisme de diffusion.

Pour réaliser notre propre étude de transport de polarisation et vérifier sa pertinence à la caractérisation physique des suspensions, nous avons mis en oeuvre un dispositif expérimental d'acquisition.

Ce chapitre débutera par une introduction du transport incohérent de polarisation en milieu aléatoire, accompagné d'un point bibliographique sur les études déjà réalisées. La suite du chapitre sera consacrée à la description du dispositif expérimental. Nous donnerons une description complète des éléments constituant le dispositif. Ensuite nous expliquerons son fonctionnement en développant le principe de générateur et d'analyseur de polarisation. Nous terminerons par une description de la calibration du dispositif et de la représentation des images obtenues.

5.1 Le transport de polarisation ; Point bibliographique

Lorsqu'une onde lumineuse rencontre une particule, son intensité est dispersée dans tout l'espace autour de celle-ci. En se positionnant au niveau d'une particule, nous montrerons que la polarisation de l'onde dispersée lors d'un événement de dispersion dépend à la fois de la direction dans l'espace, de la taille de la particule, des indices de réfraction, de la longueur d'onde et de l'état de polarisation de l'onde incidente. L'étude du transport de polarisation consiste à étudier comment la polarisation incidente de l'onde lumineuse est modifiée lors des événements successifs de dispersion. Nous utiliserons ce transport de polarisation pour extraire de nouvelles informations physiques sur les suspensions.

Le principe expérimental d'acquisition du transport de polarisation est décrit dans la Fig.5.1. Comparé au dispositif de transport de lumière non-polarisée détaillé précédemment Fig.4.5, une sélection de l'état de polarisation peut-être effectuée en entrée (source) ou en sortie (détecteur) du milieu diffusant.

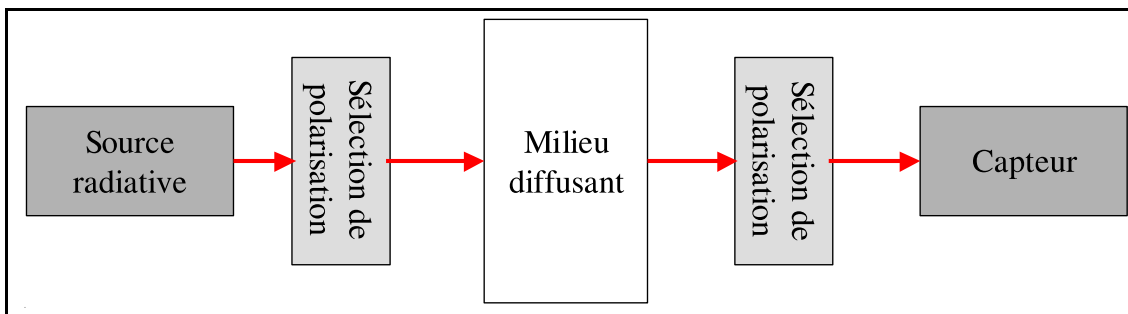


Fig. 5.1 Principe de mesure du transport de polarisation

5.1.1 Historique sur la visualisation des effets de polarisation

Depuis les années 1990, des recherches spécifiques ont été réalisées sur le transport stationnaire de polarisation dans les milieux diffusants. En 1992, (Schmitt *et al.*, 1992) mesurent les premiers effets de polarisation dans des solutions de sphères monodisperses ($0,22\ \mu m$, $0,48\ \mu m$, $1,03\ \mu m$ et $2\ \mu m$ de diamètre) de polystyrène suspendues dans de l'eau. L'étude est réalisée en état stationnaire et en transmission à travers des épaisseurs finies. L'onde incidente de polarisation circulaire est focalisée à la surface de l'échantillon puis diffusée dans l'échantillon. L'intensité transmise est recueillie par une caméra de deux manières, soit directement soit à travers un analyseur de polarisation circulaire. Ils montrent que la taille des particules modifie le transport de lumière polarisée : plus les particules sont grosses, plus l'effet de polarisation est réduit. Les mesures expérimentales

du transport stationnaire de polarisation sont confrontées avec des simulations de Monte Carlo utilisant la théorie de Mie. Ils montrent la modification de l'intensité transmise pour différentes épaisseurs de milieu ($3 l_{TR}$, $5 l_{TR}$, $8 l_{TR}$ et $10 l_{TR}$). Plus l'épaisseur de l'échantillon traversée est importante plus le rapport entre l'intensité circulaire transmise et l'intensité totale transmise est faible. Le transport de lumière par diffusion multiple, s'accompagne d'une perte progressive de la polarisation circulaire de l'OEM.

Dogariu et Asakura (Dogariu et Asakura, 1997) réalisent une étude semblable à l'expérimentation décrite précédemment en choisissant une polarisation d'entrée linéaire et une polarisation de sortie linéaire, perpendiculaire à la polarisation incidente. Différentes concentrations de sphères de polystyrène ($0,4\mu m$) sont utilisées. Les images transmises présentent alors des profils d'intensité sous forme de croix Fig.5.2. Les amplitudes des variations angulaires d'intensité $(I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$ apparaissent comme des fonctions de la longueur de transport l_{TR} .

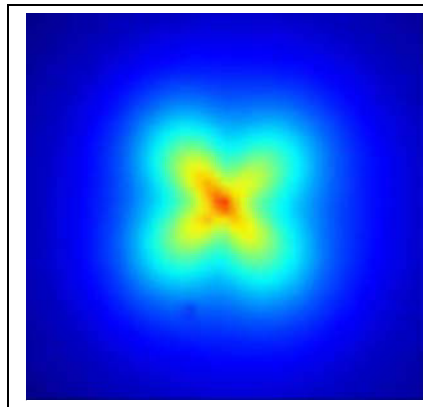


Fig. 5.2 Image en fausse couleur de 5 mm de coté obtenue pour une polarisation incidente linéaire horizontale et une polarisation de sortie linéaire verticale

Simultanément à ces recherches des équipes (Anderson, 1991) (Jacques *et al.*, 1992) se sont intéressées au transport de polarisation dans les tissus vivants pour localiser des cellules dégénérées.

Plus récemment des études de polarisation se sont développées sur les analyses temporelles des fluctuations d'intensité, les speckles. Les études abordent la décroissance temporelle d'intensité des speckles polarisés issus d'un pulse de lumière. Cette technique apparaît comme une continuité des études de DLS et DWS déjà citées dans la première partie sur la caractérisation des suspensions. La publication (Dogariu *et al.*, 1997) apporte une mesure expérimentale de la dépolarisation temporelle des speckles en géométrie de rétrodiffusion

pour des suspensions de microsphères de polystyrène de 5% à 54%. Nous observons alors que la décroissance d'intensité est fonction de la concentration en microsphères. Avec le même système de microsphères, Wang et al. (Wang *et al.*, 2003) donnent des mesures de dé-polarisation en transmission. Les mesures effectuées avec deux polarisations incidentes différentes (linéaire et circulaire) sont confrontées à des simulations de Monte Carlo. D'autres études (Elies *et al.*, 1996) (Elies *et al.*, 1997) abordent des mesures de dépolarisation en fonction de l'angle entre l'onde incidente à la surface de l'échantillon.

Les études exposées dans ce paragraphe montrent que la polarisation d'une onde lumineuse est transmise à travers les événements successifs de dispersions. Les effets de polarisation diminuent lors de la propagation mais ils restent visibles à de longues distances (plusieurs millimètres). Il semble que ces effets soient liés aux propriétés physiques des suspensions que sont la concentration et à la taille des particules. De plus les simulations de Monte Carlo semblent une méthode pertinente d'analyse.

5.1.2 Matrice de Mueller

À la fin des années 1990, Hielscher et al. (Hielscher *et al.*, 1997) développent le concept de matrice de Mueller d'un milieu diffusant. Cette matrice se compose de seize images 2D et traduit **la totalité des interactions du milieu avec l'onde électromagnétique** (Fig.5.3). Elle correspond à une matrice de passage qui permet de déterminer le champ électrique de sortie E_s pour un champs électriques quelconques incidents E_i en tout point du plan de rétrodiffusion (Eq.5.1). Elle est obtenue par combinaison des différentes images acquises pour quatre polarisations sources et quatre polarisations d'analyse différentes. Dans notre étude, la matrice de Mueller est donnée pour une source ponctuelle en géométrie de rétrodiffusion.

$$\begin{pmatrix} \langle |E_{\parallel,s}|^2 + |E_{\perp,s}|^2 \rangle \\ \langle |E_{\parallel,s}|^2 - |E_{\perp,s}|^2 \rangle \\ \langle E_{\parallel,s}^- E_{\perp,s} + E_{\parallel,s} E_{\perp,s}^- \rangle \\ i \langle E_{\parallel,s}^- E_{\perp,s} - E_{\parallel,s} E_{\perp,s}^- \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle |E_{\parallel,i}|^2 + |E_{\perp,i}|^2 \rangle \\ \langle |E_{\parallel,i}|^2 - |E_{\perp,i}|^2 \rangle \\ \langle E_{\parallel,i}^- E_{\perp,i} + E_{\parallel,i} E_{\perp,i}^- \rangle \\ i \langle E_{\parallel,i}^- E_{\perp,i} - E_{\parallel,i} E_{\perp,i}^- \rangle \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

L'élément M_{11} de la matrice représente le transport d'énergie, étudié dans le chapitre précédent. Les autres éléments de la matrice caractérisent la propagation des effets de polarisation de la lumière.

Hielscher et al. (Hielscher *et al.*, 1997) font état d'une modification de la matrice pour différentes tailles de sphères de polystyrène. L'acquisition de ces premières matrices

de Mueller rétrodiffusées (Fig.5.3.a) sont réalisées par une modification des polarisations incidentes et résultantes avec des polariseurs linéaires et des lames quart d'onde. Cette technique expérimentale est reprise par (Wang *et al.*, 2003).

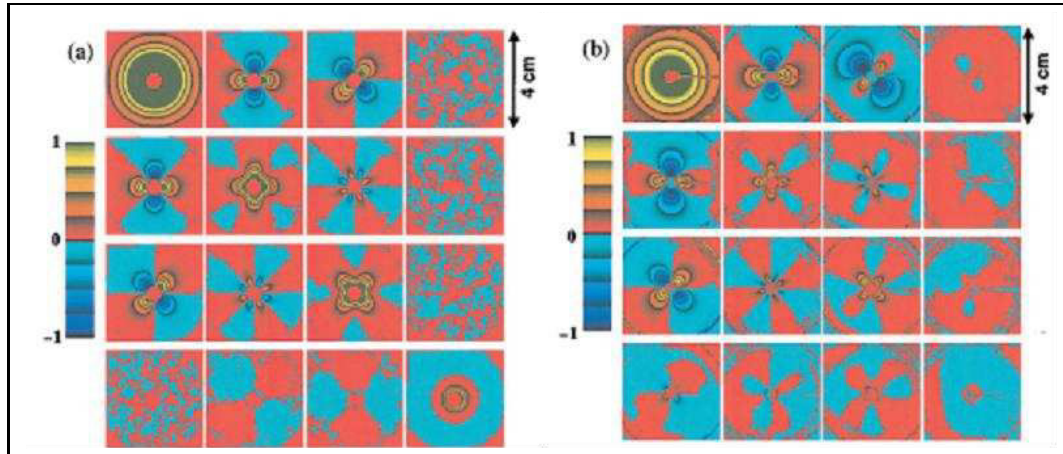


Fig. 5.3 Comparaison entre une matrice de Mueller Expérimentale (b) d'une suspensions de sphères de polystyrène de 204 nm et sa matrice de Mueller théorique (a) obtenue par simulation de Monte Carlo. Cet exemple est extrait de l'article (Bartel et Hielscher, 2000)

La sélection des états de polarisation peut également être contrôlée électriquement avec l'utilisant de lame composée de cristaux liquides (LCR : Liquid Cristal Retarder) (Baba *et al.*, 2002), (Bueno, 2002), (Nezhuingal *et al.*, 2003).

Suite à l'observation des matrices de Mueller, différentes équipes ont cherché à développer un modèle semi-analytique à deux événements de dispersion (Rakovic et Kattawar, 1998) (Wang et Wang, 2002) ou des simulations de Monte Carlo (Bartel et Hielscher, 2000) (Fig.5.3.b) (Wang et Wang, 2002) (Yang *et al.*, 2003) pour modéliser les observations expérimentales. Bartel et Hielscher (Bartel et Hielscher, 2000) valident la dépendance de la matrice de Mueller avec la taille moyenne des objets diffusants. Les articles de (Yang *et al.*, 2003) et de (Wang et Wang, 2002) illustrent respectivement la dépendance avec la forme des objets et la biréfringence de la phase continue. Nous reprendrons les études menées dans ces articles dans les deux prochains chapitres.

En conclusion, l'ensemble des références citées montre une modification des effets de polarisation pour des particules diffusantes de différentes tailles et de différentes concentrations. Nous souhaitons dans cette thèse poursuivre ce travail en tentant de déduire des informations (taille et concentration) à partir de la matrice de Mueller. Nous avons donc

développé un dispositif faisant l'acquisition rapide des images 2D rétrodiffusées avec un contrôle électrique des états de polarisation. Le dispositif de diffusion sera positionné sous un rhéomètre pour rendre possible la mise sous écoulement de la solution étudiée. L'étude sous cisaillement et en continue est une innovation importante. Aucune des références bibliographiques mentionnées précédemment ne fait l'objet d'un suivi continu d'un système en mouvement ou en évolution (changement de ces paramètres physiques : taille, concentration ou orientation).

5.2 Description du dispositif expérimental

Le dispositif développé constitue un important perfectionnement du dispositif de diffusion multiple de lumière non-polarisée déjà présenté (Fig.4.5). Le principe de ce premier instrument repose sur une focalisation d'une source laser non polarisée à la surface d'un échantillon et sur l'acquisition de l'image rétrodiffusée par ce milieu via une caméra CCD.

La particularité du nouveau dispositif porte sur une sélection des états de polarisation de la lumière aussi bien au niveau de la source laser que de l'acquisition d'image. La description des éléments constituant le dispositif, présenté dans la Fig.5.4 et schématisé dans la Fig.5.5 est la suivants :

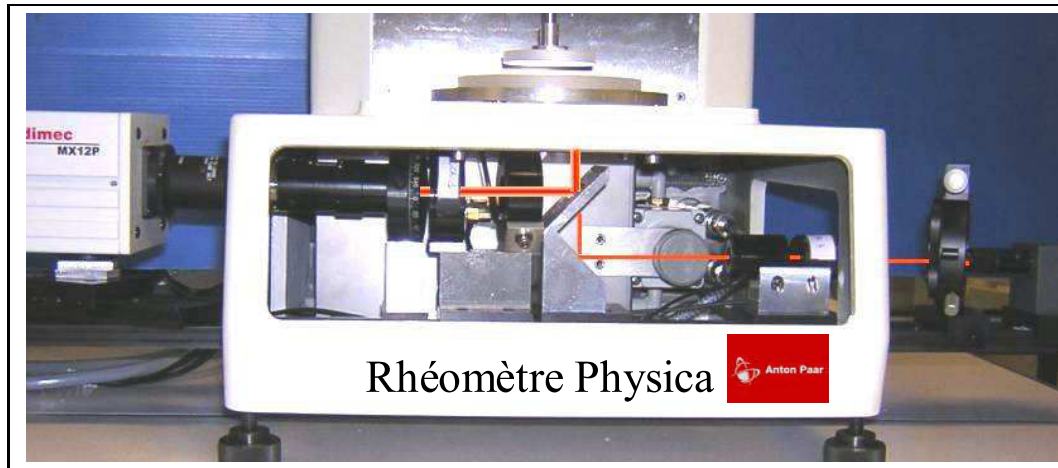


Fig. 5.4 Photographie du dispositif expérimental

La source : Diode laser (D.L) et son optique de focalisation (O.) : L'ensemble a été acheté chez Laser 2000 SAS. La diode laser alimentée par le secteur ou par quatre piles de 1,5 V fournit une puissance de 5 mW avec une stabilité de l'ordre de 1% à 635 nm. Le système de focalisation réduit la taille du faisceau laser à 75 μm de

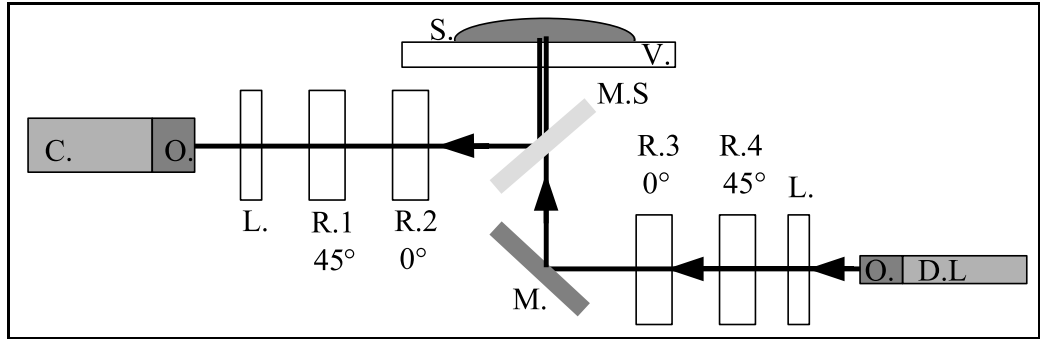


Fig. 5.5 Schéma du dispositif expérimental avec D.L. : Diode Laser ; O. : Optique ; L. : Polariseur linéaire ; R. : Retardeur à cristaux liquides ; M. : Miroir ; M.S. : Miroir semi-transparent, C. : Caméra CCD, V. Vitre et S. Échantillon

rayon à une distance de 20 cm. La Fig.5.6 illustre la décroissance d'intensité pour la mesure du rayon du faisceau sur une tache d'encre de Chine par ajustement de l'équation d'une gaussienne (Eq.5.2 où Br correspond au bruit de la caméra et Fl au flux rétrodiffusé).

$$I = \frac{I_{Max}}{Fl} \left(\exp \left(- \left(\frac{\rho}{R_{laser}} \right)^2 \right) + Br \right) \quad (5.2)$$

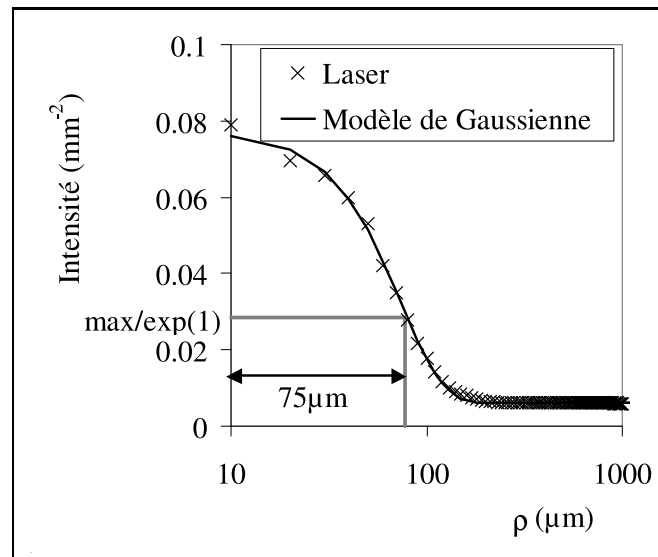


Fig. 5.6 Faisceau laser de $R_{laser} = 75 \mu m$ avec $Bruit = 193,6 Bits$ et $Flux = 2290 Bits/mm^{-2}$

Polariseur linéaire (L.) : Les filtres de Melles Griot et Aries ont un bon pouvoir d'extinction. Deux polariseurs parfaitement perpendiculaires ne laissent passer que 1 pour 10 000 de l'intensité incidente.

LCR, Retardeurs à cristaux liquide (R.1, R.2, R.3 et R.4) : Ils sont fournis par Meadowlark, un LCR peut induire un déphasage de 0 à 2π à 635 nm par simple modification de sa tension d'alimentation (de 0 à $6V$). Les LCRs sont utilisés pour changer rapidement et électriquement les états de polarisation. Ils ont un faible coefficient d'absorption (inférieur à 5%). Chaque LCR est caractérisé par sa propre courbe d'étalonnage qui traduit le déphasage en fonction de la tension. La Fig.5.7 présente la courbe d'étalonnage du LCR4.

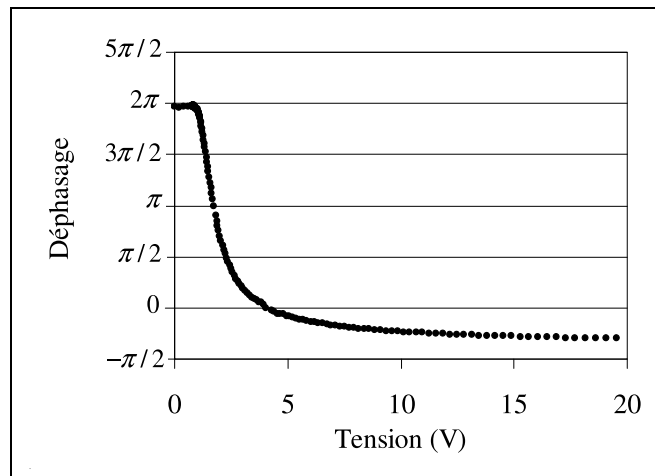


Fig. 5.7 Calibration LCR4 de Meadowlark

Miroir : Le miroir de Micro-Contrôle est un miroir à maintien de polarisation à 1% près pour un angle d'incidence de 45° à 635 nm . Il dirige le faisceau laser dans l'échantillon.

Miroir semi-transparent : Cet élément acheté chez Melles Griot est dit à 50/50 : il transmet 50% de l'intensité lumineuse et réfléchit le reste soit 50%. La polarisation est conservée à 1% près pour une réflexion avec une incidence de 45° .

Caméra CCD La caméra MX12P de Adimec possède un capteur CCD de 1024×1024 pixels en 12 bits de niveau de gris. Elle est connectée à un pc via une carte d'acquisition ayant une vitesse de transfert de 100 Mo/s qui permet d'obtenir une vitesse d'acquisition de 30 images/s . L'objectif de la caméra a une focale de 75 mm de marque Tameron. Pour observer un plan de diffusion d'un centimètre de côté situé à 15 mm nous avons ajouté 75 mm de bague allonge.

Vitre d'observation : Cette vitre fournie par Melles Griot supporte l'échantillon. Elle

est traitée anti-reflet à 635 *nm* et possède une épaisseur de 10 *mm* afin de diminuer les réflexions parasites.

Les éléments du dispositif sont positionnés sur un rail optique via des chariots de fixation. Pour ajuster les éléments optiques à la hauteur du faisceau laser, nous avons commandé différents supports en métal. L'ensemble des supports de fixation ont été usinés par l'atelier de mécanique de l'École Nationale Supérieure d'Électronique et de Mécanique. Une grande difficulté du réglage du dispositif consiste à faire disparaître les réflexions directes arrivant sur le capteur CCD. Pour ce faire, nous désaxons légèrement dans le plan horizontale la caméra, le miroir et la lame semi-transparente.

Le dispositif est placé à l'intérieur d'un rhéomètre Physica MCR300 et dont le châssis à été usiné spécialement par la société Anton-Paar. Nous aurons ainsi la possibilité d'étudier des échantillons mis en cisaillement par l'intermédiaire d'une géométrie positionnée au-dessus de l'échantillon. Le rhéomètre offrira ainsi la possibilité de mesurer les propriétés mécaniques de l'échantillon simultanément à la caractérisation optique. Nous disposons de deux géométries adaptables sur le rhéomètre : une géométrie plane en verre de 5 *cm* de diamètre (épaisseur 1 *cm*) construite par nos soins et une géométrie à six ailettes de 22 *mm* de diamètre.

L'avantage important de ce dispositif réside dans le contrôle électrique de la polarisation incidente et de la polarisation de sortie. L'acquisition de la caméra et le contrôle des LCRs sont synchronisés avec un PC. En collaboration avec Alan Delconte, ingénieur au laboratoire Lemta, nous avons programmé un logiciel d'acquisition et de visualisation des Matrices de Mueller en Delphi pour donner à ce dispositif une facilité d'utilisation. Entre l'envoi des consignes de tension des LCR et le début de l'acquisition d'image, nous introduisons un temps de stabilisation d'environ 50 *ms*. Ce temps de stabilisation, préconisé par le constructeur, correspond à la stabilisation des cristaux liquides lorsqu'ils sont soumis à une tension. L'acquisition des seize images pour construire une matrice de Mueller peut être réalisée en environs une seconde, puis une seconde est nécessaire pour enregistrer les images sur le disque dure.

5.3 Principe : Générateur & Analyseur

La détermination des seize éléments de la matrice de Mueller expérimentale nécessite l'envoi de quatre états de polarisation incidents (S_i , 'Générateur') et l'analyse de chacun

d'entre eux par quatre états de polarisation de sortie (S_s , 'Analyseur'). Les quatre polarisations de l'analyseur et du générateur sont nécessairement une linéaire (horizontale ou verticale), une oblique ($+45^\circ$ ou -45°), une circulaire (droite ou gauche) et un au choix parmi les restantes.

La juxtaposition d'un polariseur linéaire et deux lames retardeurs à cristaux liquides permet de générer ou d'analyser toutes les polarisations de la lumière. Une simple modification des tensions d'alimentation des retardeurs permet de sélectionner rapidement l'état de polarisation souhaité (linéaire et circulaire).

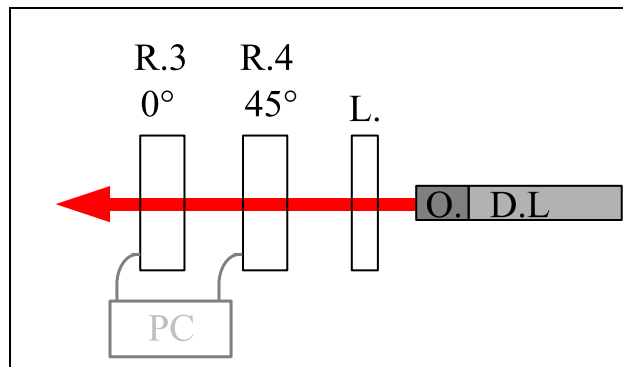


Fig. 5.8 Schéma du générateur avec D.L. : Diode Laser ; O. : Optique ; L. : Polariseur linéaire vertical et R. : Retardeur à cristaux liquide

Le générateur (Fig.5.8) est constitué d'un polariseur linéaire vertical suivi de deux LCRs de diamètre 8 mm. L'orientation des LCRs est repérée par l'angle (Sens trigonométrique dans le sens de propagation de la lumière) entre l'axe vertical (Référence 0°) et l'axe rapide du LCR. Le LCR N°4 a une orientation nulle (axe rapide vertical) et le second est positionné avec un angle de 45° . En appliquant deux déphasages nuls sur les deux LCR, nous n'obtenons aucune modification de la polarisation, nous nous retrouvons par conséquent avec une polarisation linéaire verticale. Si l'on change le déphasage du premier LCR, le LCR N°4 à π l'onde est déphasée et passe de la polarisation linéaire verticale à la polarisation linéaire horizontale. De même un déphasage de $\pi/2$ sur ce LCR transforme la polarisation verticale en une polarisation circulaire. Le second LCR, le LCR N°3 ne joue son rôle de retardeur que pour obtenir une polarisation linéaire oblique (45°). Si les deux LCRs ont pour déphasage $\pi/2$, la polarisation verticale est transformée en une polarisation linéaire inclinée de 45° . L'insertion d'un déphasage de $3\pi/2$ à la place de $\pi/2$ sur le LCR N°4 provoque un changement du sens de rotation de la polarisation circulaire et du sens d'inclinaison de la polarisation à 45° .

L'analyseur et le générateur sont composés de deux milieux biréfringents (LCRs) et d'un polariseur linéaire. La matrice de Mueller d'un polariseur linéaire $L(\theta)$ orienté d'un angle θ est donnée par l'Eq.5.3, (Bohren et Huffman, 1983). Pour un milieu biréfringent $T(\theta, \delta)$ orienté d'un angle θ utilisé avec un déphasage δ , la matrice est donnée par l'Eq.5.4, (Fuller, 1995).

$$L(\theta) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \cos(2\theta) & \frac{1}{2} \sin(2\theta) & 0 \\ \frac{1}{2} \cos(2\theta) & \frac{1}{2} \cos^2(2\theta) & \frac{1}{2} \cos(2\theta) \sin(2\theta) & 0 \\ \frac{1}{2} \sin(2\theta) & \frac{1}{2} \cos(2\theta) \sin(2\theta) & \frac{1}{2} \sin^2(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

$$T(\theta, \delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta)^2 \cos(\delta) & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos(\delta)) & -\sin(2\theta) \sin(\delta) \\ 0 & \sin(2\theta) \cos(2\theta)(1 - \cos(\delta)) & \sin^2(2\theta) + \cos^2(2\theta) \cos(\delta) & \cos(2\theta) \sin(\delta) \\ 0 & \sin(2\theta) \sin(\delta) & -\cos(2\theta) \sin(\delta) & \cos(\delta) \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

L'état de polarisation du faisceau lumineux issu de la diode laser après le polariseur linéaire verticale est donné par le vecteur de Stokes transposé $(1100)^T$. La lettre T est utilisé pour noter la transposé d'un vecteur ou d'une matrice.

L'équation Eq.5.5 permet le calcul des vecteurs de Stokes constituant le générateur, Tab.5.1. δ_i^3 et δ_i^4 sont respectivement les déphasages du LCR N3 et du LCR N4

$$G_i(\delta_i^3, \delta_i^4) = T(0, \delta_i^3) T(-\frac{\pi}{4}, \delta_i^4). \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

État	i	I	II	III	IV	V	VI
Déphasage	δ_i^4	0	π	$3\pi/2$	$\pi/2$	$3\pi/2$	$\pi/2$
	δ_i^3	0	0	$\pi/2$	$\pi/2$	0	0
<i>Stokes</i>		$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$
G_i							

Tab. 5.1 Stokes générateur associés au déphasage des LCR N4 et N3

L'analyseur (Fig.5.9) est composé des éléments identiques au générateur avec la particularité d'être positionnés dans l'ordre inverse. Afin d'observer des images de l'ordre du centimètre, les LCRs ont un diamètre de 20 mm. L'expression théorique des vecteurs de Stokes de l'analyseur est donnée par l'Eq.5.6. Nous remarquons la présence d'un signe négatif devant δ_j^1 qui traduit le positionnement du LCR N°1 dans le sens opposé de la direction de propagation de la lumière. En effet les deux LCRs de l'analyseur sont placés 'dos à dos' pour minimiser l'encombrement du aux alimentations des LCRs. Les vecteurs de Stokes théoriques résultants sont donnés dans le tableau Tab.5.2.

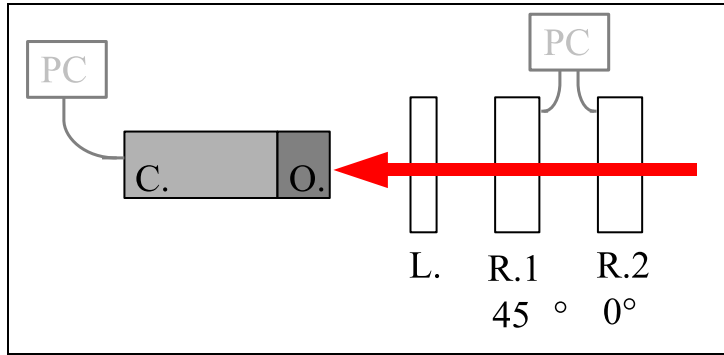


Fig. 5.9 Schéma de l'analyseur avec O. : Optique; L. : Polariseur linéaire; R. : Retardeur à cristaux liquides et C. : CCD Caméra

$$A_j(\delta_i^1, \delta_i^2) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} . T(\frac{\pi}{4}, -\delta_j^1) . T(0, \delta_j^2) \quad (5.6)$$

État j	déphasage δ_i^1 δ_i^2		Stokes A_j
I	0	0	(1 1 0 0)
II	π	0	(1 -1 0 0)
III	$\pi/2$	$\pi/2$	(1 0 1 0)
IV	$3\pi/2$	$\pi/2$	(1 0 -1 0)
V	$3\pi/2$	0	(1 0 0 1)
VI	$\pi/2$	0	(1 0 0 -1)

Tab. 5.2 Stokes analyseur associés au déphasage des LCR N°1 et N°2

Pour obtenir la matrice de Mueller 2D expérimentale, nous devons faire l'acquisition des seize images 2D d'intensité $I_{i,j}$ obtenues pour quatre états distincts de polarisation incidente G_i et pour quatre états distincts de polarisation en sortie A_j . La relation matricielle entre les éléments est construite dans le sens inverse de propagation de la lumière. La

matrice intensité d'images I est donnée par la relation $I_{i,j} = A_j.M.G_i$. La juxtaposition en colonne des états de polarisation G_i permet de former la matrice 4×4 générateur G . La juxtaposition en ligne des états de polarisation A_j permet de former la matrice 4×4 analyseur A . L'équation matricielle de la matrice intensité I est donnée par l'Eq.5.7 où M est la matrice de Mueller du milieu diffusant.

$$I = A.M.G \quad (5.7)$$

La matrice de Mueller expérimentale est donnée par l'Eq.5.8 qui est une simple inversion de l'Eq.5.7. Tous les éléments de la matrice de Mueller sont des combinaisons linéaires des éléments de la matrice intensité.

$$M = A^{-1}.I.G^{-1} \quad (5.8)$$

5.4 Mise en place du dispositif

La mise en place du dispositif nécessite de prendre un certain nombre de précautions sur le positionnement et l'orientation de l'ensemble des éléments optiques avant de réaliser une procédure de calibration. L'alignement et la calibration sont réalisés en positionnant un miroir à réflexion totale en lieu et place du milieu diffusant (Fig.5.10.a).

5.4.1 Recherche d'un axe de référence

Les éléments optiques sont fixés sur un rail optique. La première étape consiste à rechercher un axe de référence de verticalité par rapport au rail optique supportant l'ensemble des éléments.

Pour ce faire nous avons positionné un polariseur linéaire sur une platine de rotation précise au $1/100^{\text{ième}}$ de degré achetée chez Opton-Laser. Nous fixons la platine sur le rail entre une source lumineuse (Diode laser) et une photodiode qui permet de mesurer l'intensité transmise (Fig.5.10).

L'intensité transmise à travers le polariseur linéaire **1** aligné verticalement est identique que celui-ci soit positionné en position recto ou en position verso, Fig.5.10. La recherche de la position verticale s'effectue par tâtonnement avec des modifications successives fines de l'alignement du polariseur linéaire **1**. La précision finale obtenue est de l'ordre du $1/10^{\text{ième}}$ de degré. La platine avec le polariseur en position verticale constitue l'axe de référence.

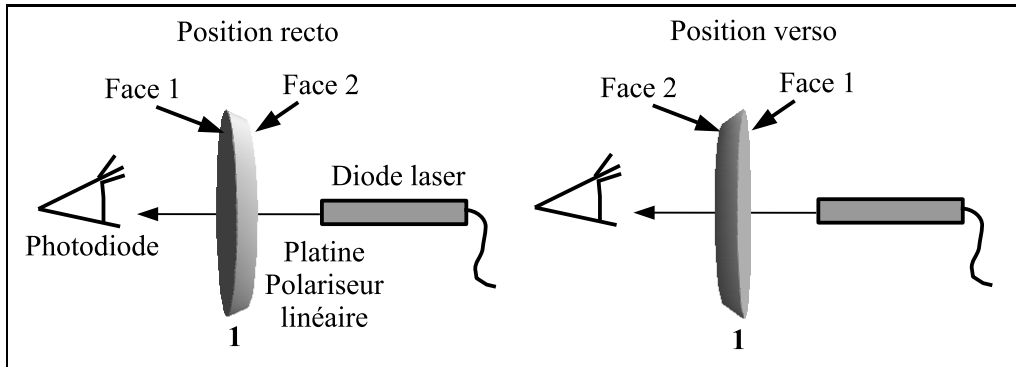


Fig. 5.10 Axe de référence vertical

5.4.2 Positionnement des polariseurs linéaires

5.4.2.1 Polariseur d'entrée

Nous cherchons à positionner le polariseur d'entrée **2** du générateur en position verticale. La première solution consiste à positionner le polariseur linéaire **2** derrière la platine de rotation **1** puis de rechercher par rotation manuelle du polariseur **2** le maximum d'intensité transmise correspondant à l'alignement des deux polariseurs. Il est peu précis de déterminer une maximum d'intensité. Les faible fluctuation d'intensité de la diode et les quelques poussières présentes sur les éléments optiques suffisent à perturber grandement les mesures.

Pour substituer ce problème, nous choisissons d'inverser le polariseur d'entrée **2** et la platine de rotation **1** (Fig.5.11.a). Ensuite nous effectuons un tour complet $0 \leq \beta \leq 360^\circ$ avec la platine **1** discrétisé en 180 pas avec une prise de mesure de l'intensité transmise. L'acquisition de l'intensité lumineuse et le pilotage de la platine de rotation sont synchronisés via un PC. L'intensité $I(\beta)$ est donnée en théorie par la première composante S_0 de la relation matricielle Eq.5.9. L'ajustement des mesures d'intensité avec la fonction cosinus carré par la méthode des moindres carrés (Fig.5.11.b) conduit à la détermination d'un déphasage α_v , représentant l'écart d'alignement du polariseur **2**. Si le déphasage trouvé n'est pas nul, nous modifions manuellement l'alignement du polariseur linéaire **2** puis nous effectuons une nouvelle acquisition d'intensité en réalisant tour complet de la platine. Par tâtonnement successif, l'axe de verticalité est trouvé avec une précision inférieure à $5/100^{\text{ième}}$ de degré.

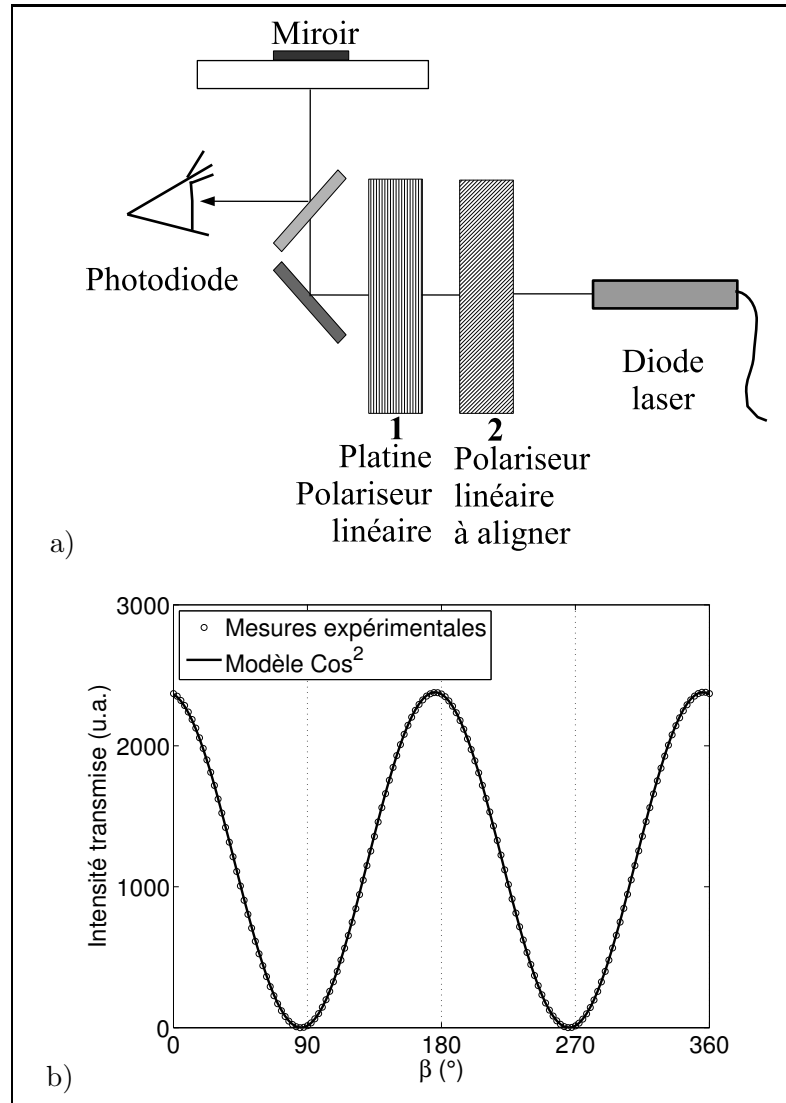


Fig. 5.11 a) Alignement du polariseur d'entrée. b) Intensité transmise par deux polariseurs linéaires 1 et 2 en fonction de l'orientation β du polariseur 2

$$\begin{pmatrix} I(\beta) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = L_1(\alpha_v) \cdot L_2(\beta) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$I(\beta) \propto (\cos(\beta - \alpha_v))^2 \quad (5.9)$$

5.4.2.2 Polariseur de sortie

L'alignement du polariseur de sortie est réalisé sur le même principe que l'alignement du polariseur d'entrée Fig.5.12.

Le miroir et la lame semi-transparente ne sont pas parfaitement alignés afin d'ôter les réflexions parasites. Il en suit une modification du plan de polarisation vertical entre la position générateur et la position analyseur. Ce léger changement doit être pris en compte. La recherche de l'axe de référence de la platine de rotation **1** en position analyseur (après les trois réflexions miroir, miroir et lame semi-transparente) est alors obligatoire.

Dans un premier temps nous recherchons la position de référence de la platine **1** pour une orientation verticale en position de sortie. Le polariseur linéaire **2** est laissé devant la diode laser (position entrée) et nous mesurons le déphasage de la platine de rotation positionnée devant la photodiode (position sortie). Le déphasage obtenu par un ajustement de la fonction cosinus carré (Eq.5.9) sur un tour complet correspond à la seconde position de référence de la platine **1**.

Dans un second temps nous ôtons le polariseur d'entrée **2** puis nous alignons le polariseur de sortie **3** par rapport à la platine de rotation **1** selon le schéma Fig.5.12. La procédure d'alignement est identique à l'alignement du polariseur d'entrée.

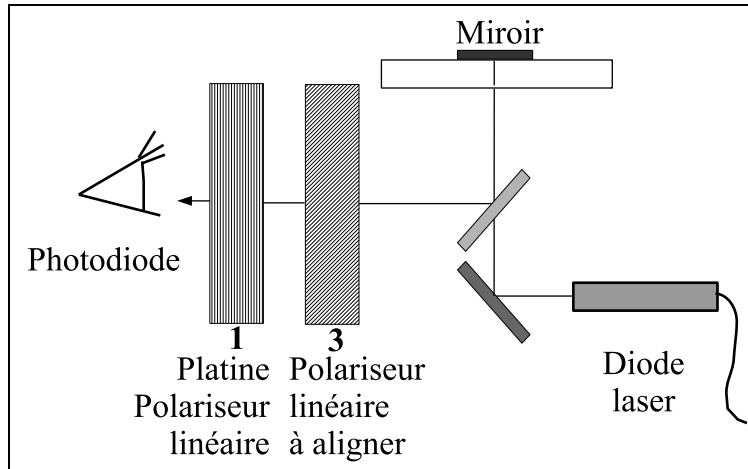


Fig. 5.12 Alignement du polariseur de sortie 3

5.4.3 Références de la lame quart d'onde

Une lame quart d'onde d'ordre multiple en mica de chez Melles Griot est fixée sur une deuxième platine de rotation identique à la première platine. Cette lame quart d'onde est primordiale pour la calibration du dispositif. Positionnée à 45° derrière un polariseur linéaire, elle permet la sélection d'une polarisation circulaire. Une lame quart d'onde Q avec une orientation $\alpha_{\lambda/4}$ est un milieu biréfringent avec un déphasage de $\pi/2$, Eq.5.10.

$$Q(\alpha_{\lambda/4}) = T(\alpha_{\lambda/4}, \frac{\pi}{2}) \quad (5.10)$$

L'alignement de la lame quart d'onde s'effectue entre deux polariseurs parallèles ou perpendiculaires, Fig.5.13. L'intensité mesurée est ajustée avec l'expression Eq.5.11 pour déterminer l'angle $\alpha_{\lambda/4}$. Cet angle correspondant à l'angle entre la verticale et l'axe à 45° de l'axe rapide de la lame quart d'onde. Nous réalisons cette recherche de référence en position analyseur puis en position générateur.

$$\begin{pmatrix} I(\alpha_{\lambda/4}) \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot Q(\alpha_{\lambda/4}) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$I(\alpha_{\lambda/4}) \propto 1 - (\cos(2\alpha_{\lambda/4}))^2 \quad (5.11)$$

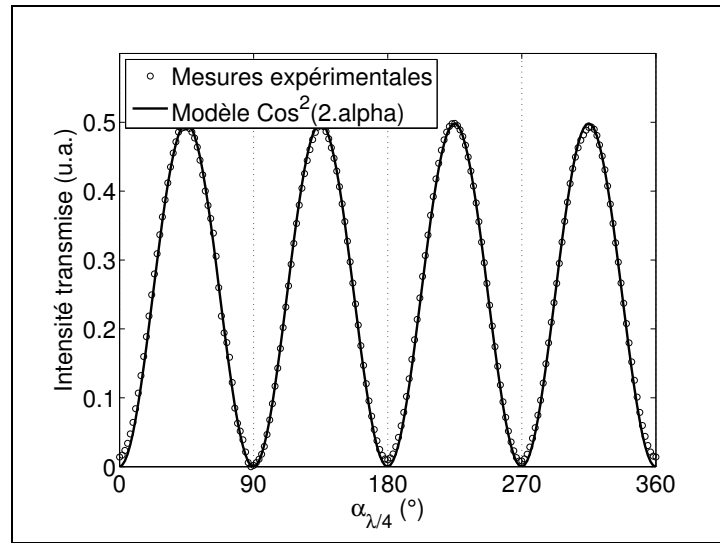


Fig. 5.13 Intensité transmise par une lame quart d'onde entre deux polariseurs perpendiculaires

5.4.4 Les difficultés de calibration du générateur et de l'analyseur

La calibration du dispositif a constitué une longue réflexion. Les Différents protocoles expérimentaux testés sont explicités dans cette section.

5.4.4.1 Étalonnage des retardeurs à cristaux liquides

La démarche prévue consistait à utiliser les valeurs de tension issues des courbes de calibration données par le constructeur. Les courbes devaient nous permettre de déduire les valeurs de tensions correspondantes aux déphasages pour former une base générateur Tab.5.1 et une base analyseur Tab.5.2. Nous nous sommes rapidement aperçus que le choix des tensions n'était pas optimum. Les polarisations issues du générateur étaient très éloignées des polarisations usuelles linéaires et circulaires prévues.

Désireux de vérifier les étalonnages effectués chez Meadowlark, nous avons re-mesuré les quatre courbes de déphasage en fonction de la tension d'alimentation. Le LCR est placé entre deux polariseurs linéaires parallèles verticaux. Puis nous mesurons avec la photodiode la variation d'intensité transmise en fonction de la tension. L'intensité est traduite en déphasage via l'Eq.5.13 I_{LCRmin} correspond au minimum de l'intensité mesurée et I_{LCRmax} correspond à l'intensité incidente reçue par le LCR soit le maximum de l'intensité transmise. L'expression théorique du déphasage trouvée résulte de l'Eq.5.12 obtenue à partir de la matrice théorique d'un milieu biréfringent.

$$\begin{pmatrix} I(\delta) \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = L(0).T(0, \delta).L(0). \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$I(\delta) \propto \sin(2\delta)^2 \quad (5.12)$$

$$\delta = 2 \arcsin \left(\left(\frac{I - I_{LCRmin}}{I_{LCRmax} - I_{LCRmin}} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (5.13)$$

Les calibrations ainsi obtenues montrent des différences avec l'étalonnage du constructeur comme observé sur la Fig.5.14. En fait une petite variation du positionnement du LCR se traduit par une modification de l'angle d'impact du faisceau laser et conduit à une modification non négligeable de sa réponse. Il est pour nous impossible de diminuer cette incertitude de positionnement car les LCRs ne possèdent pas un support de fixation adéquat. Ils ne peuvent être fixés qu'avec une seule vis sur moins d'un tour de pas de vis.

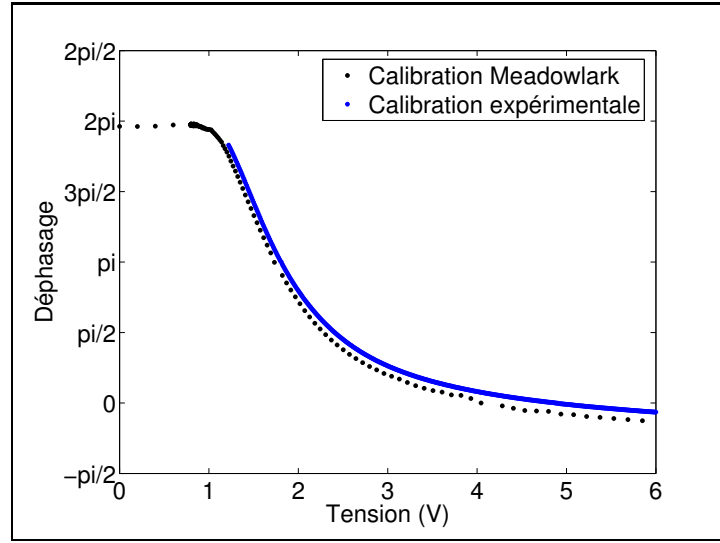


Fig. 5.14 Comparaison entre notre calibration réalisée sur le rail optique et la calibration du constructeur Meadowlark

Nous avons choisi les états I,II,VI et IV (Tab.5.1) pour former la base générateur inscrite dans Eq.5.14 et les états I,II, V et IV (Tab.5.2) pour former la base analyseur Eq.5.15.

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

La vérification de la conformité du dispositif est réalisée sur la mesure de la matrice de Mueller de l'air qui est la matrice identité donnée par l'Eq.5.16.

$$M_{air} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

Malgré les calibrations des LCRs en position expérimentale, la mesure de la matrice de Mueller de l'air est restée très médiocre. Nous avons une erreur moyenne d'intensité sur

les seize éléments de l'ordre de 6% en moyenne avec une erreur maximale de 20%. Nous avons donc continué à chercher à améliorer la technique de calibration.

5.4.4.2 Bases générateur et analyseur réelles

L'objectif fut alors de mesurer précisément les vraies composantes des vecteurs de Stokes issues du générateur avec un analyseur idéal constitué par les deux platines de rotations. La même démarche fut développée avec un générateur idéal pour mesurer les composantes réelles des vecteurs de Stokes de l'analyseur. Une fois l'ensemble des mesures effectuées, aucune amélioration sur la mesure de la Matrice de Mueller de l'air ne fut observée que l'on ait choisi comme base générateur et analyseur les vecteurs idéaux théorique ou les vecteurs mesurés. En conclusion à cette longue période de test, nous avons choisi de ne plus chercher à corriger le générateur et l'analyseur mais à trouver leurs optimums.

5.4.5 Recherche des optima générateur et analyseur

Pour une bonne utilisation, il a été vérifié qu'il était préférable d'envoyer et d'analyser des vecteurs de Stokes les plus proches des vecteurs de Stokes idéaux. Ces vecteurs doivent ainsi être composés des valeurs les plus proches de 0, 1 et -1 . Dans un premier temps nous avons cherché à mesurer l'optimum de chaque LCR indépendamment mais des problèmes d'accumulation d'erreur nous ont conduit à l'observation suivante : Deux LCRs placés ensemble à leur optimum respectif ne conduit pas à l'optimum du couple. Nous avons donc calibré les LCRs par couple. Les calibrations du générateur et de l'analyseur sont réalisées séparément. Les deux platines de rotation (polariseur linéaire et lame quart d'onde) parfaitement référencées et positionnées forment successivement un analyseur idéal et un générateur idéal.

Pour le générateur et l'analyseur, nous avons cherché les optima de couple de tension pour les six états élémentaires de polarisation (linéaire vertical, linéaire horizontale, linéaire à $+45^\circ$, linéaire à -45° , circulaire droite et circulaire gauche). La Fig.5.15 illustre la calibration du générateur dans l'état circulaire gauche. L'analyseur idéal sélectionne uniquement la polarisation circulaire droite. Une double variation des tensions de commande des LCR4 et LCR3 est réalisée. L'optimum est obtenu au minimum d'intensité transmise Fig.5.16. La recherche de l'optimum est réalisée par trois ou quatre balayages successifs avec une réduction progressive du domaine des tensions. Une précision finale de 0.01V sur les tensions d'alimentation est recherchée. Les valeurs retenues pour ce dispositif sont données dans le Tab.5.3

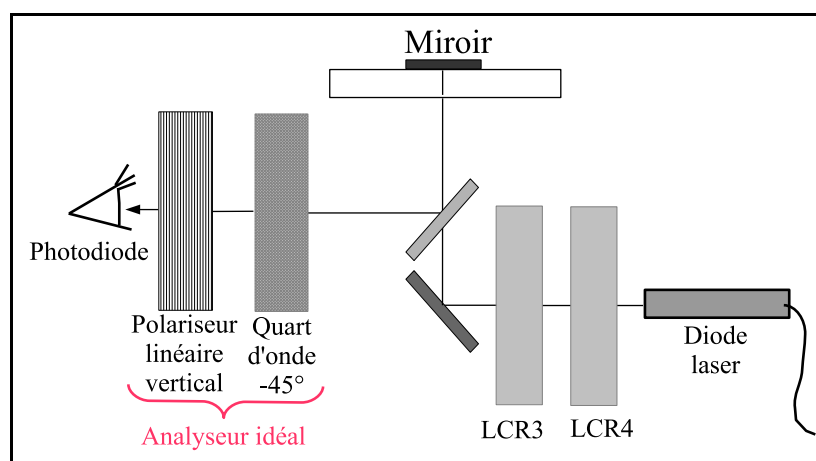
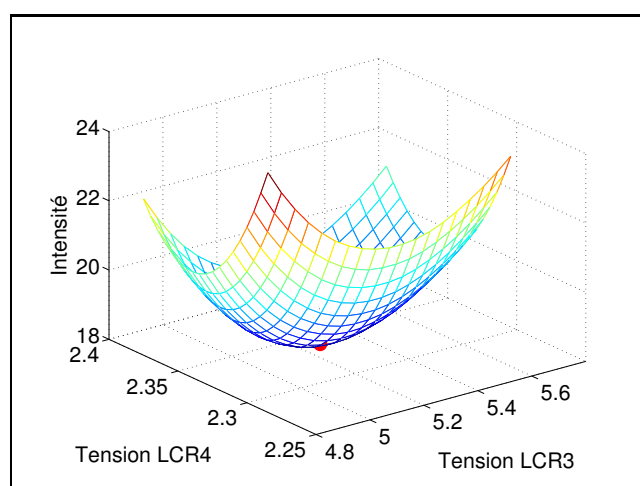


Fig. 5.15 Expérimentation : Optimum générateur en polarisation circulaire gauche

Fig. 5.16 Détection : Optimum générateur de l'état VI. Le point rouge correspond au minimum d'intensité $V_{LCR3} = 5,30 \text{ V}$ et $V_{LCR4} = 2,34 \text{ V}$

État	Stokes				Tensions en V			
					LCR1	LCR2	LCR3	LCR4
I	1	1	0	0	5,76	5,43	4,65	4,65
II	1	-1	0	0	2,07	5,60	2,40	1,80
III	1	0	1	0	2,97	2,50	2,31	1,46
IV	1	0	-1	0	1,70	2,70	2,44	2,40
V	1	0	0	1	1,66	6,00	4,85	1,42
VI	1	0	0	-1	2,83	4,84	5,30	2,34

Tab. 5.3 Tensions optimales

Avec les six polarisations élémentaires, nous pouvons définir 12 combinaisons possibles de base. Les quatre vecteurs de Stokes d'une base sont nécessairement un linéaire (Horizontale ou vertical), un oblique ($+45^\circ$ ou -45°), un circulaire (Positif ou négatif) et un au choix parmi les restants. Nous avons donc $12 \times 12 = 144$ possibilités de mesurer la matrice de Mueller. De manière automatisée, nous mesurons la séquence des 144 matrices d'intensité de l'air. Nous effectuons ensuite un classement des matrices de la meilleur à la plus éloignée. La combinaison donnant la matrice intensité la plus proche de la matrice de l'air est choisie. Pour notre dispositif, nous avons retenu la base générateur de l'Eq.5.17 et une base analyseur de l'Eq.5.18.

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

La matrice intensité associée au générateur et à l'analyseur est donnée par l' Eq.5.19. L'erreur obtenue sur la matrice intensité est de 3,2% en moyenne sur les seize éléments, Eq.5.20.

$$I = A.M_{air}.G = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

$$I = \begin{pmatrix} 0,988 & 0 & 0,42 & 0,523 \\ 0,022 & 0,969 & 0,425 & 0,47 \\ 0,49 & 0,522 & 0,004 & 0,559 \\ 0,45 & 0,552 & 0,496 & 0,96 \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

L'incertitude mesurée en un point avec la photodiode n'est pas totalement représentative de l'erreur sur les images 2D de rétrodiffusion que nous utiliserons. Néanmoins nous admettons une incertitude sur la matrice de Mueller inférieure à 5%.

5.5 Acquisition et traitement d'une image

5.5.1 Réglages de la caméra

La mise au point de la caméra est réalisée à l'interface entre la plaque de verre et l'échantillon. Nous utilisons une mire pour à la fois réaliser la focalisation et mesurer la taille de l'image observée. L'image de la Fig.5.17 est une l'acquisition de la mire de 1 cm de coté et graduée en dixième de millimètre. La résolution de l'image de 1024×1024 pixels est de 101 pixels/mm soit une image d'environ 1 cm de coté.

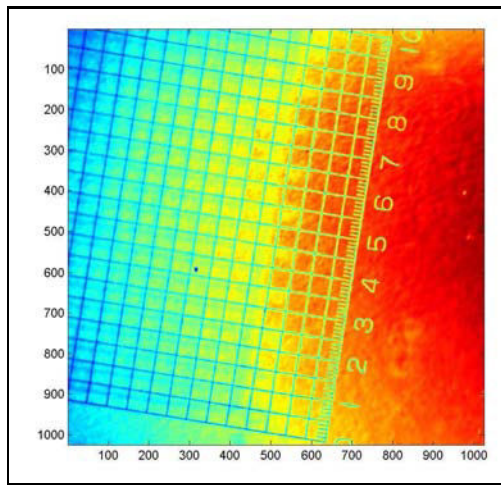


Fig. 5.17 Mire de calibration représentée en fausses couleurs

Le dispositif optique est inséré dans le rhéomètre Physica MC300. Le point d'impact du faisceau laser est excentré de 15 mm, Fig.5.18. Les éléments optiques ne sont pas parfaitement alignés ce qui conduit à désaxer légèrement ($10 \pm 2^\circ$) les axes de vorticité et de vitesse sur les images acquises par la caméra.

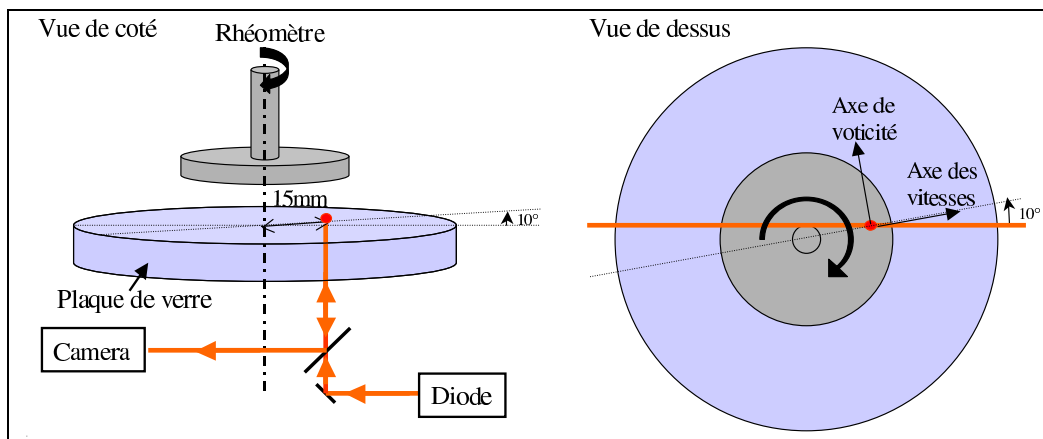


Fig. 5.18 Positionnement du point d'impact laser sur la géométrie du rhéomètre

5.5.2 Acquisition

Pour mesurer une matrice de Mueller, nous devons faire l'acquisition de seize images d'intensité en modifiant les polarisations d'entrée et de sortie. Pour réduire le bruit des variations spatiale et temporelle des speckles, chaque image intensité est généralement la moyenne de 50 images. Les images ont un temps d'intégration d'environ 10 ms. Une autre méthode pour supprimer ces interférences est de mettre l'échantillon sous écoulement. La Fig.5.19 représente la matrice intensité (diminué du bruit de la caméra $Br = 190 \text{ Bits}$) de l'Emulsion2 (Concentration 1,7%, Rayon moyen 220 nm, $l_{TR} = 0,80 \text{ mm}$).

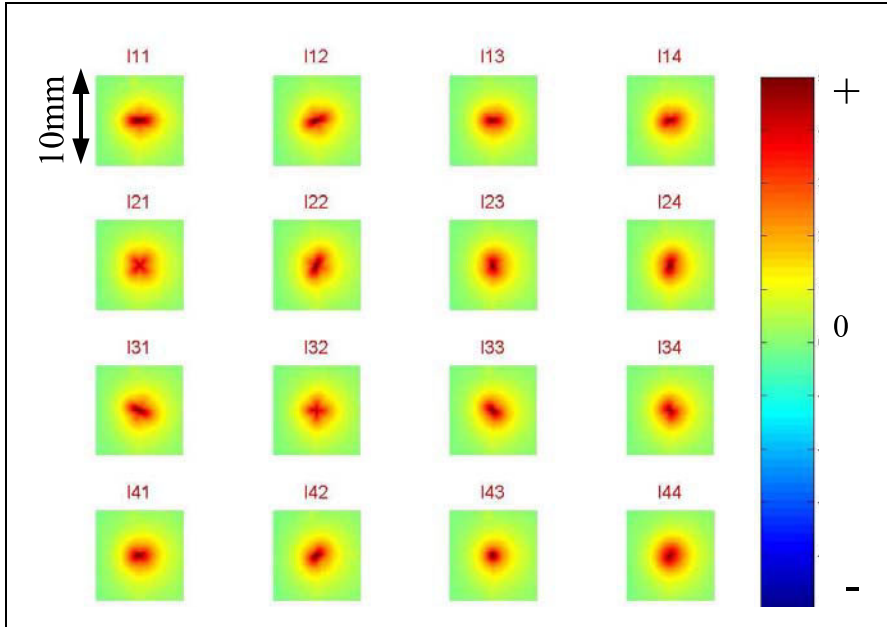


Fig. 5.19 Matrice intensité expérimentale (Unité arbitraire) de l'Emulsion2 (Concentration 1,7%, Rayon moyen 220 nm, $l_{TR} = 0,80 \text{ mm}$). Images de 10 mm de coté.

Une fois l'ensemble des images acquises, nous réalisons le calcul des images de la matrice de Mueller M_{ij} par la combinaison linéaire des images de la matrice intensité I_{ij} . Les combinaisons sont effectuées pixel à pixel suivant la relation de l'Eq.5.21. Cette relation est calculée à partir de l'Eq.5.8 avec la base générateur Eq.5.17 et la base analyseur Eq.5.18 choisies.

Le bruit de la caméra reste présent uniquement sur l'élément M_{11} . En effet l'ensemble des autres éléments sont des combinaisons d'un nombre identique d'éléments comptés positivement et négativement, Eq.5.21.

$$\begin{aligned}
 M_{11} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} + I_{21} + I_{22}) \\
 M_{12} &= \frac{1}{4} (I_{11} - I_{12} + I_{21} - I_{22}) \\
 M_{13} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - 2I_{13} + I_{21} + I_{22} - 2I_{23}) \\
 M_{14} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - 2I_{14} + I_{21} + I_{22} - 2I_{24}) \\
 M_{21} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - I_{21} - I_{22}) \\
 M_{22} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - I_{21} + I_{22}) \\
 M_{23} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - 2I_{13} - I_{21} - I_{22} + 2I_{23}) \\
 M_{24} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - 2I_{14} - I_{21} - I_{22} - 2I_{24}) \\
 M_{31} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} + I_{21} + I_{22} - 2I_{31} - 2I_{32}) \\
 M_{32} &= \frac{1}{4} (I_{11} - I_{12} + I_{21} - I_{22} - 2I_{31} + 2I_{32}) \\
 M_{33} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - 2I_{13} + I_{21} + I_{22} - 2I_{23} - 2I_{31} - 2I_{32} + 4I_{33}) \\
 M_{34} &= \frac{1}{4} (I_{11} + I_{12} - 2I_{14} + I_{21} + I_{22} - 2I_{24} - 2I_{31} - 2I_{32} + 4I_{34}) \\
 M_{41} &= \frac{1}{4} (-I_{11} - I_{12} - I_{21} - I_{22} + 2I_{41} + 2I_{42}) \\
 M_{42} &= \frac{1}{4} (-I_{11} + I_{12} - I_{21} + I_{22} + 2I_{41} - 2I_{42}) \\
 M_{43} &= \frac{1}{4} (-I_{11} - I_{12} + 2I_{13} - I_{21} - I_{22} + 2I_{23} + 2I_{41} + 2I_{42} - 4I_{43}) \\
 M_{44} &= \frac{1}{4} (-I_{11} - I_{12} + 2I_{13} - I_{21} - I_{22} + 2I_{24} + 2I_{41} + 2I_{42} - 4I_{44})
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

5.5.3 Visualisation

Le figure Fig.5.21 est un exemple de matrices de Mueller expérimentales obtenues. Nous utilisons un lissage sur 10 *pixels* pour rendre la visualisation des images plus propre. Nous utilisons également une représentation logarithmique signée donnée par l'Eq.5.22. La courbe caractéristique de conversion intensité réelle - intensité logarithmique signée est illustrée dans la Fig.5.20. Il est à noter que nous conservons une représentation relative des niveaux d'intensité puisque la courbe est monotone croissante. Dans le type de représentation choisie, la couleur verte représente une intensité nulle. De plus cette représentation met parfaitement en évidence les différents lobes de valeurs positives d'intensité (Couleur rouge) ainsi que les valeurs négatives (bleu). Dans toute la suite de ce mémoire, nous conserverons cette convention de représentation.

$$I_{\text{Logarithmique Signée}} = \text{signe}(I_{\text{réelle}}) \cdot \ln(1 + |I_{\text{réelle}}|) \tag{5.22}$$

La Fig.5.21 est une représentation de la matrice de Mueller en espace réel (Image de 10 mm de coté) et en échelle logarithmique signée. Cette matrice de Mueller est obtenue avec l'Emulsion2 à une concentration volumique en huile de 1,7%. Elle résulte des combinaisons des équations Eq.5.21 des éléments de la matrice intensité de la Fig.5.19.

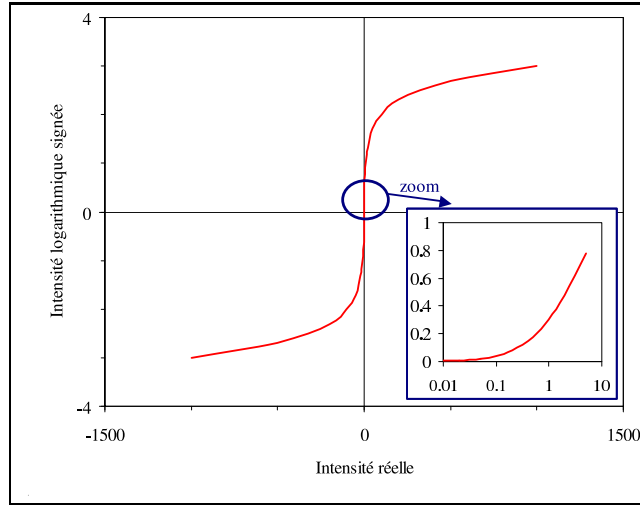


Fig. 5.20 Courbe caractéristique de conversion de l'intensité pour la représentation logarithmique signée

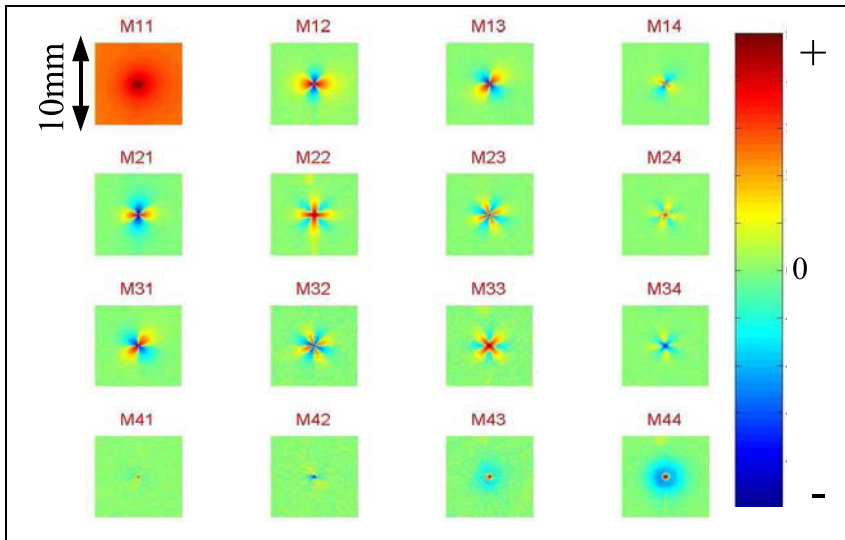


Fig. 5.21 Matrice de Muller expérimentale en échelle logarithmique signée (Unité arbitraire) d'émulsion d'huile dans de l'eau, images de 10 mm de côté. Emulsion2 : concentration 1,7%, rayon moyen 220 nm et $l_{TR} = 0,80$ mm.

5.5.4 Traitement

La première opération consiste à déterminer le barycentre de l'image de l'élément M_{11} . Les équations des coordonnées du barycentre (x_B, y_B) Eq.5.23 sont appliquées sur les pixels dont l'intensité est supérieure à $I_{max}/2$. Les indices i et j sont respectivement l'indice de la ligne et l'indice de la colonne d'un pixel du capteur CCD.

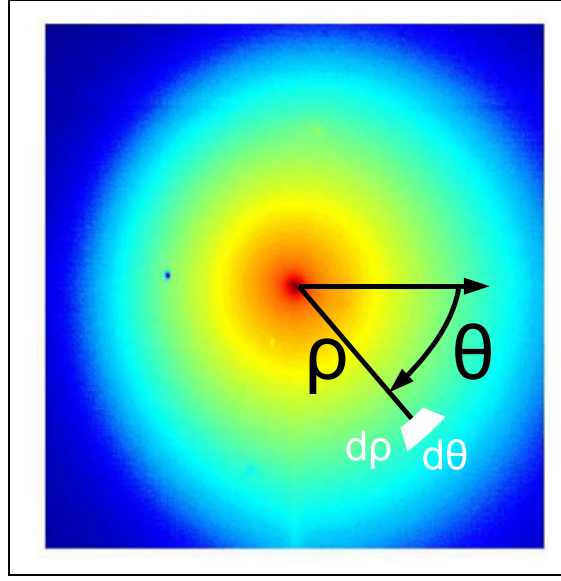


Fig. 5.22 Positionnement d'un secteur angulaire

$$\begin{aligned}
 x_B &= \sum_j \left(j \sum_i I_{i,j} \right) / \sum_{i,j} I_{i,j} \\
 y_B &= \sum_i \left(i \sum_j I_{i,j} \right) / \sum_{i,j} I_{i,j}
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

A partir du barycentre, nous réalisons l'intégration angulaire de tous les éléments. L'intégration angulaire nécessite un passage en coordonnées polaires. Un secteur angulaire est localisé par son angle θ et son rayon ρ . Sa dimension est donnée par $\rho d\rho d\theta$ avec généralement $d\theta = 5^\circ$ et $d\rho = 1\text{pixel}$. La Fig.5.22 montre son positionnement.

5.5.5 Représentation normalisée

La matrice de Mueller de la Fig.5.21 est en espace réel en (m) avec une intensité en (m^{-2}) . L'adimensionnement d'une matrice de Mueller est alors possible avec une longueur caractéristique. La normalisation s'effectue alors par rapport au transport diffusif (élément M_{11}) avec la longueur de transport l_{TR} . Nous rappelons que cette longueur est déterminée par l'ajustement du modèle de Haskell (Eq.4.7) sur la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} . Nous utiliserons donc la représentation normalisée $I(\rho) \cdot l_{TR}^2 = f\left(\frac{\rho}{l_{TR}}\right)$. Il est à noter que cette représentation normalisée a déjà montrée son intérêt pour la représentation normalisée du transport scalaire de lumière non-polarisée Fig.4.7

La Fig.5.23 montre la normalisation sur l'exemple d'une matrice de Mueller de l'Emulsion2 à 3,9%. Nous utiliserons un espace adimensionné de $10 l_{TR}$ et une intensité normalisée entre $-7, \cdot 10^{-2}$ et $7, \cdot 10^{-2}$ avec toujours une échelle logarithmique signée.

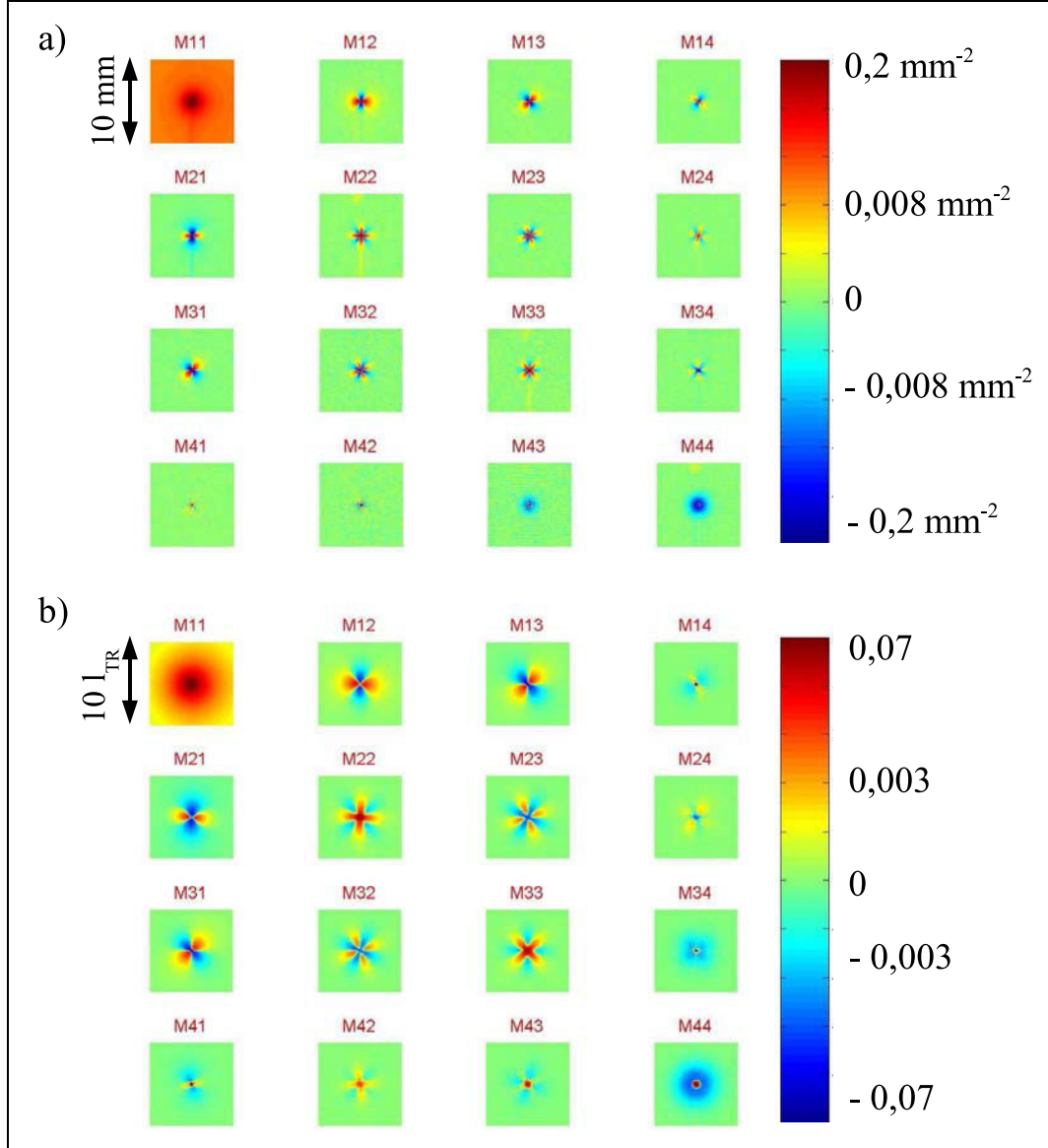


Fig. 5.23 Normalisation d'une matrice de Mueller. Exemple de l'Emulsion2 à une concentration volumique 3,9% avec $l_{TR} = 0,34 \text{ mm}$. a) Représentation réelle, images de 10 mm de coté. b) Représentation normalisée, images de $10 l_{TR}$ de coté.

5.6 Conclusion

Nous avons développé un dispositif expérimental de mesure des matrices de Mueller rétrodiffusées. Nous avons choisi la technologie des lames à cristaux liquides pour piloter rapidement et facilement les polarisations d'entrée et de sortie. Nous pouvons faire l'acquisition et l'enregistrement d'une matrice de Mueller en environ 2 *s*. Nous nous sommes attachés à obtenir les bases générateur et analyseur composées des vecteurs de Stokes les plus proches des vecteurs de Stokes idéaux. L'étape de calibration est donc primordiale pour obtenir une précision suffisante (inférieure à 5%) sur les images de la matrice de Mueller d'une résolution spatiale de 0,01 *mm*.

La matrice de Mueller d'une suspension est une matrice de 4×4 d'images rétrodiffusées dont le plan d'observation est l'interface d'un milieu semi-infini. L'élément M_{11} de la matrice représente le transport d'énergie correspondant à une onde non-polarisée et les autres éléments de la matrice caractérisent la propagation des effets de polarisation de la lumière. Nous utiliserons la matrice de Mueller pour caractériser les suspensions en mesurant la taille des particules et leur concentration volumique.

Les visualisations des matrices de Mueller ont montré de nombreux lobes de polarisation. Dans les deux chapitres théoriques suivants, nous chercherons à localiser les informations disponibles dans la matrice et à donner des liens avec les propriétés physiques de la suspension.

CHAPITRE 6

Modèle à deux événements de dispersion : Modèle de Kattawar

Dans le chapitre précédent, nous avons observé expérimentalement le transport incohérent de lumière polarisée. Ce transport de lumière, à la surface de l'échantillon, en géométrie de rétrodiffusion, est représenté par une matrice de Mueller 2D. Les 16 images constituant la matrice présentent des variations radiale et angulaire d'intensité. Pour interpréter ces modifications d'intensité et en extraire des informations physiques de la suspension, nous devons réaliser une étude théorique.

L'interaction complète d'une OEM avec une suspension de particules est donnée par les équations du transfert radiatif sous forme vectorielle en y incluant le transport de la polarisation. Aucune approche analytique, y compris dans le cas du transfert radiatif stationnaire, n'est disponible aujourd'hui en dehors du cas de particules très petites devant la longueur d'onde (approximation de Rayleigh, (Chandrasekhar, 1960)). Nous adoptons alors dans ce chapitre une approche analytique simplifiée avec le modèle de Kattawar à deux événements de dispersions (Rakovic et Kattawar, 1998).

Ce chapitre débutera par la description et la mise en équation d'un événement de dispersion. Ensuite nous donnerons une description complète du modèle de Kattawar à deux événements de dispersion. Ce modèle fera l'objet d'une analyse succincte. Ce chapitre se terminera par une première comparaison entre les matrices de Mueller rétrodiffusées expérimentales et les matrices de Mueller issues de ce modèle analytique simplifié.

6.1 Événement de dispersion sur une particule sphérique

La relation de dispersion (Eq.6.1) sur une sphère sphérique homogène est définie dans le repère orienté dans la direction de sortie (θ, ϕ) (O_s, x_s, y_s, z_s) . Or le vecteur de stokes de l'onde incidente est défini dans le plan perpendiculaire à la direction incidente (O_i, x_i, y_i, z_i) . Un événement de dispersion nécessite donc deux transformations Fig.6.1. La première opération consiste à calculer le vecteur de Stokes de l'onde incidente dans le plan de sortie puis la seconde étape concerne la dispersion par la particule.

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{\exp(-ik(\vec{r} - \vec{z}))}{-ikr} \begin{pmatrix} J_2(x, m, \theta) & 0 \\ 0 & J_1(x, m, \theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

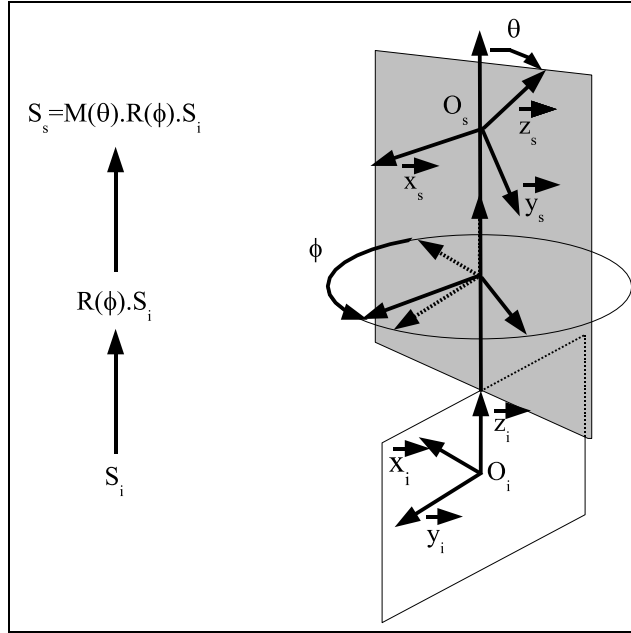


Fig. 6.1 Rotations sucesives ϕ puis θ

Les détails des deux modifications sont donnés ci-dessous :

- Nous exprimons le vecteur de Stokes incident S_i dans le plan de sortie. Ceci est réalisé par la matrice de rotation $R(\phi)$, Eq.6.2. La géométrie sphérique de la particule rend la transformation indépendante de θ .

$$R_{Dispersion}(\phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\phi) & \sin(2\phi) & 0 \\ 0 & -\sin(2\phi) & \cos(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

- La seconde transformation correspond à une projection du vecteur de Stokes dans la direction θ . Elle est illustrée par la matrice de Mueller de la sphère $M_{x,m}(\theta)$ donnée dans l'Eq.6.3 où $a_{x,m}(\theta)$, $b_{x,m}(\theta)$, $d_{x,m}(\theta)$ et $e_{x,m}(\theta)$ sont les fonctions de Mie données par l'Eq.6.4.

$$M_{x,m}(\theta) = \begin{pmatrix} a_{x,m}(\theta) & b_{x,m}(\theta) & 0 & 0 \\ b_{x,m}(\theta) & a_{x,m}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{x,m}(\theta) & -e_{x,m}(\theta) \\ 0 & 0 & e_{x,m}(\theta) & d_{x,m}(\theta) \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

où

$$\begin{aligned} a_{x,m}(\theta) &= \frac{1}{2\pi} \left(|J_1(x, m, \theta)|^2 + |J_2(x, m, \theta)|^2 \right) F_{\text{norm}}(x, m) \\ b_{x,m}(\theta) &= \frac{1}{2\pi} \left(|J_1(x, m, \theta)|^2 - |J_2(x, m, \theta)|^2 \right) F_{\text{norm}}(x, m) \\ d_{x,m}(\theta) &= \frac{1}{2\pi} \left(\overline{J_1}(x, m, \theta) J_2(x, m, \theta) + J_1(x, m, \theta) \overline{J_2}(x, m, \theta) \right) F_{\text{norm}}(x, m) \\ e_{x,m}(\theta) &= \frac{1}{2\pi} \left(\overline{J_1}(x, m, \theta) J_2(x, m, \theta) - J_1(x, m, \theta) \overline{J_2}(x, m, \theta) \right) F_{\text{norm}}(x, m) \end{aligned} \quad (6.4)$$

Pour des particules très petites devant la longueur d'onde nous sommes en approximation de Rayleigh. Les fonctions $a_{x,m}$, $b_{x,m}$, $e_{x,m}$ et $d_{x,m}$ (Eq.6.4) se réduisent aux relations de l'Eq.6.5

$$\begin{cases} a_{\text{Rayleigh}}(\theta) = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2 \theta) \\ b_{\text{Rayleigh}}(\theta) = \frac{3}{16\pi} (-1 + \cos^2 \theta) \\ d_{\text{Rayleigh}}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \cos \theta \\ e_{\text{Rayleigh}}(\theta) = 0 \end{cases} \quad (6.5)$$

L'état de polarisation de sortie S_s est alors donné par la relation matricielle Eq.6.6 (Fig.6.1) :

$$\begin{pmatrix} S_s \\ S_s^0 \\ S_s^1 \\ S_s^2 \\ S_s^3 \end{pmatrix} = M(\theta) R(\phi) S_i = \begin{pmatrix} a_{x,m}(\theta) & b_{x,m}(\theta) & 0 & 0 \\ b_{x,m}(\theta) & a_{x,m}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{x,m}(\theta) & -e_{x,m}(\theta) \\ 0 & 0 & e_{x,m}(\theta) & d_{x,m}(\theta) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\phi) & \sin(2\phi) & 0 \\ 0 & -\sin(2\phi) & \cos(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_i^0 \\ S_i^1 \\ S_i^2 \\ S_i^3 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Le développement de l'Eq.6.6 conduit à l'expression de l'Eq.6.7 de la polarisation résultante S_s .

$$\begin{pmatrix} S_s^0 \\ S_s^1 \\ S_s^2 \\ S_s^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{x,m}(\theta) S_i^0 + b_{x,m}(\theta) [S_i^1 \cos(2\phi) + S_i^2 \sin(2\phi)] \\ b_{x,m}(\theta) S_i^0 + a_{x,m}(\theta) [S_i^1 \cos(2\phi) + S_i^2 \sin(2\phi)] \\ -e_{x,m}(\theta) S_i^3 + d_{x,m}(\theta) [S_i^2 \cos(2\phi) - S_i^1 \sin(2\phi)] \\ d_{x,m}(\theta) S_i^3 + e_{x,m}(\theta) [S_i^2 \cos(2\phi) - S_i^1 \sin(2\phi)] \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

L'intensité dispersée dans tout l'espace autour de la particule est donnée par la première composante du vecteur de Stokes S_s^0 de l'Eq.6.7.

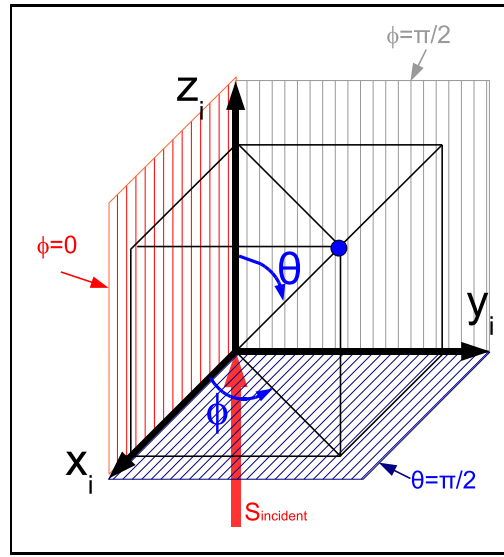


Fig. 6.2 Représentation d'un événement de dispersion dans le repère orthonormé (O_i, x_i, y_i, z_i)

La probabilité de dispersion est définie dans tout l'espace autour d'une particule. Pour chaque événement de dispersion, nous considérons un repère orthonormé (O_i, x_i, y_i, z_i) comme positionné dans la Fig.6.2. La direction (O_i, z_i) indique la direction de l'onde incidente. La polarisation de l'onde est définie dans le plan (O_i, x_i, y_i) . Par exemple, une polarisation linéaire suivant l'axe (O_i, x_i) est donnée par le vecteur de Stokes $(1, 1, 0, 0)^T$ et une polarisation linéaire suivant l'axe (O_i, y_i) par $(1, -1, 0, 0)^T$.

La Fig.6.3 apporte une représentation en trois dimensions de l'intensité (S_s^0) . Cette distribution d'intensité dépend :

- De la position de dispersion dans l'espace définie à la fois par l'angle radial θ et l'angle azimutal ϕ .
- De l'état de polarisation de l'onde incidente S_i .
- Des propriétés du milieu et de la particule données par les paramètres adimensionnés x et m .

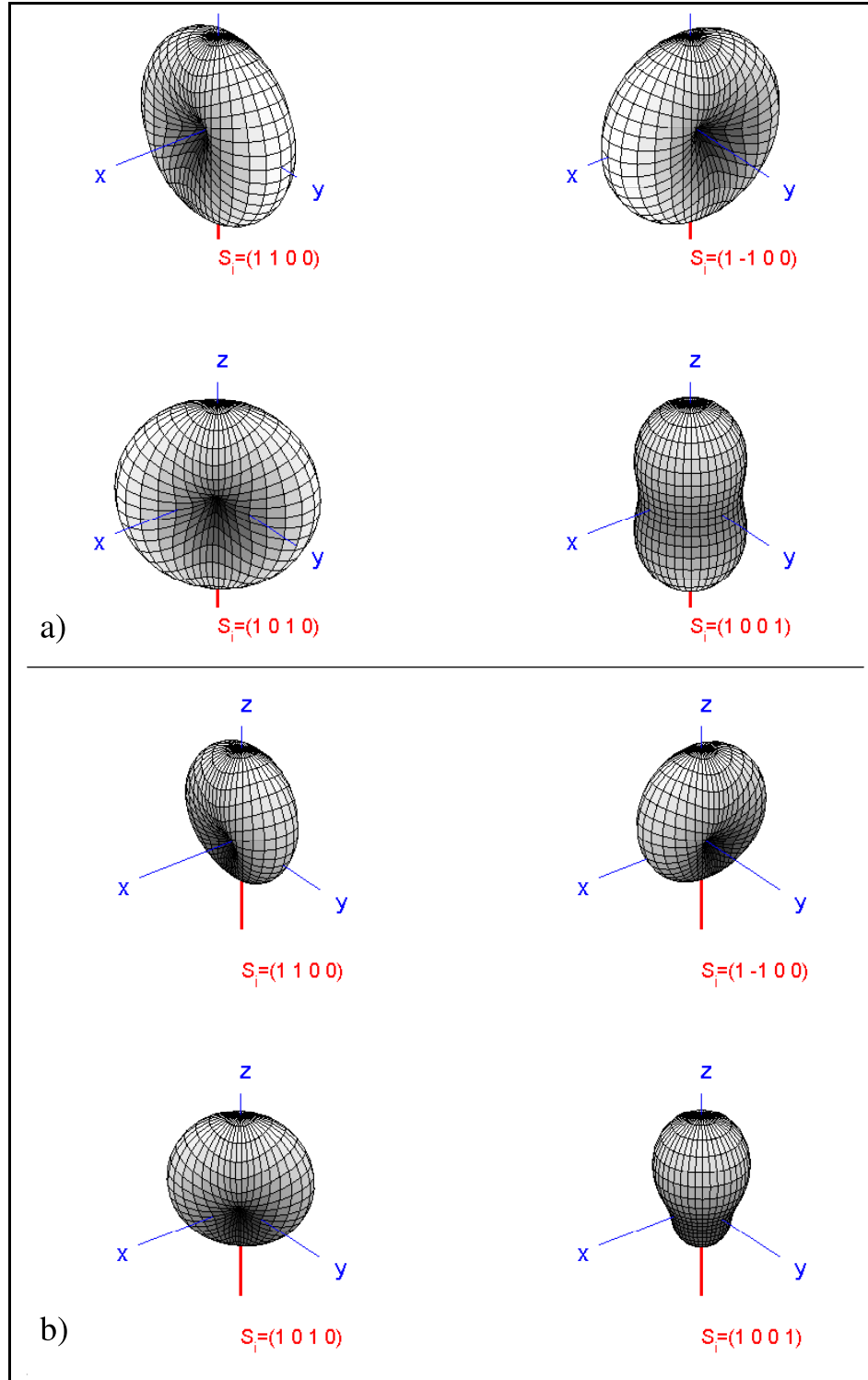


Fig. 6.3 Distribution d'intensité en 3D pour quatre polarisations incidentes différentes (polarisation linéaire suivant x $(1, 1, 0, 0)^T$, polarisation linéaire suivant y $(1, -1, 0, 0)^T$, polarisation linéaire oblique $(1, 0, 1, 0)^T$ et polarisation circulaire $(1, 0, 0, 1)^T$) pour (a) une particule en approximation de Rayleigh et (b) une particule de taille $x = 1$ et de paramètre optique $m = 1, 1$.

Deux observations sont à noter. Premièrement, la propriété d'une propagation privilégiée vers l'avant pour les grosses particules que nous avons observée sur la fonction de phase sur une particule $p(\theta)$ (Eq.3.8) est conservée. En effet nous avons une intensité supérieure dans l'axe (O_i, z_i) pour la particule $x = 1$ (Fig.6.3.b) par rapport à la particule en approximation de Rayleigh (Fig.6.3.a). Deuxièmement, l'intensité dispersée est maximale dans l'axe perpendiculaire à l'axe de polarisation de l'onde incidente. Si nous prenons l'exemple de la répartition 3D de l'intensité de la Fig.6.3.a en haut à gauche, l'intensité est supérieure suivant l'axe (O_i, y_i) alors que l'onde incidente est polarisée linéairement suivant l'axe (O_i, x_i) .

6.2 Construction du Modèle de Kattawar

Après avoir observé un événement de dispersion, nous étudions le modèle de Kattawar (Rakovic et Kattawar, 1998). Ce modèle est basé sur deux événements de dispersions successifs.

6.2.1 Description du Modèle

Une OEM est envoyée verticalement dans le milieu diffusant. Elle rencontre alors une première particule à une certaine distance et subit une première dispersion autour de celle-ci. L'OEM est alors dispersée dans tout l'espace. L'onde rencontre ensuite une seconde particule, Fig.6.4. Nous choisissons alors de forcer le second événement de dispersion afin de faire sortir le photon verticalement.

La position de sortie dépend de l'angle azimutal ϕ du premier événement de dispersion et de la distance de propagation entre les deux événements de dispersion. Par ailleurs les deux angles de dispersion θ et $\pi - \theta$ sont liés aux distances z_1 et z_2 que sont les altitudes où sont effectuées les deux dispersions. Ces corrélations impliquent que pour une position de sortie fixée, les intégrations sur z_1 et z_2 conduisent à un calcul analytique complet de la répartition spatiale de l'OEM en géométrie de rétrodiffusion. La distance de propagation entre deux événements de dispersion obéit à la loi de Beer-Lambert. La distance d parcourue entre deux événements de dispersion est donc donnée par la relation $\exp(-\beta d)$ où β (m^{-1}) est l'inverse de la longueur de dispersion l_s .

Le détail des mouvements est illustré par la Fig.6.4. Six étapes sont alors nécessaires pour décrire le parcours complet d'un photon :

1. Le photon entre dans le milieu au point O_0 et se propage sur une longueur z_1 à partir $O_0 : (O_0, x, y, z) \Rightarrow (O_1, x, y, z)$. z_1 appartient au domaine $[0; \infty[$.

Les contraintes des deux événements de dispersion induisent les relations de l'Eq.6.8 suivantes :

$$\begin{aligned} r &= \left(\rho^2 + (z_1 - z_2)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ \tan(\theta) &= \frac{\rho}{z_1 - z_2} \end{aligned} \quad (6.8)$$

La matrice de Mueller rétrodiffusée ($M_{\text{rétrodiffusée}}$) est donnée par le cheminement des photons lors des deux événements de dispersion. Elle s'écrit sous la forme différentielle Eq.6.9 ou Eq.6.10. Cette matrice de passage (4×4 , 2D) permet de calculer en tout point du plan rétrodiffusé O_3 le vecteur de Stokes de sortie S_s pour tout vecteur de Stokes incident S_i en O_0 avec $S_s = M_{\text{rétrodiffusée}} S_i$.

$$\begin{aligned} dM &= R(-\phi) \cdot \exp(-\beta z_2) \cdot M(\pi - \theta) \cdot \exp(-\beta r) \\ &\quad \cdot M(\theta) \cdot R(\phi) \cdot \exp(-\beta z_1) \cdot \frac{dz_1 dz_2}{r^2} \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$dM_{\text{rétrodiffusée}} = \mathbf{R}(-\phi) \cdot \mathbf{M}(\pi - \theta) \cdot \mathbf{M}(\theta) \cdot \mathbf{R}(\phi) \cdot \exp(-\beta(Z_1 + z_2 + r)) \cdot \frac{dz_1 dz_2}{r^2} \quad (6.10)$$

6.2.2 Expression analytique du Modèle

Le calcul du modèle analytique consiste à intégrer l'expression Eq.6.10 dans tout l'espace soit l'expression pour z_1 et z_2 appartenant à l'intervalle $[0; +\infty[$ (Eq.6.11) :

$$\begin{aligned} M_{\text{rétrodiffusée}} &= R(-\phi) \left\{ \int_0^\infty dz_1 \int_0^\infty \frac{dz_2}{r^2} \exp(-\beta(Z_1 + z_2 + r)) \right. \\ &\quad \left. M(\pi - \theta) M(\theta) \right\} R(\phi) \end{aligned} \quad (6.11)$$

L'annexe à la fin de ce chapitre détaille les opérations de calcul mathématique conduisant à l'expression finale Eq.6.12 où M_{kattawar} est donné par l'Eq.6.13.

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \exp \left[-\beta\rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] M_{\text{kattawar}}(\theta) d\theta \right\} R(\phi) \quad (6.12)$$

$$M_{\text{kattawar}}(\theta) = \begin{pmatrix} A(\theta) & B(\theta) & 0 & 0 \\ B(\theta) & A(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D(\theta) & -E(\theta) \\ 0 & 0 & E(\theta) & D(\theta) \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

avec :

$$\begin{cases} A(\theta) &= 2[a(\theta)a(\pi - \theta) + b(\theta)b(\pi - \theta)] \\ B(\theta) &= 2[a(\theta)b(\pi - \theta) + a(\pi - \theta)b(\theta)] \\ D(\theta) &= 2[d(\theta)d(\pi - \theta) - e(\theta)e(\pi - \theta)] \\ E(\theta) &= 2[e(\theta)d(\pi - \theta) + e(\pi - \theta)d(\theta)] \end{cases}$$

La conclusion importante de ce modèle porte sur la relation analytique obtenue. Il est possible de calculer par une simple somme (quelques secondes) l'ensemble des éléments de la matrice de Mueller rétrodiffusée, $M_{\text{rétrodiffusée}}$, l'expression Eq.6.12 est une relation matricielle 4×4 .

6.2.3 Normalisation des matrices avec l_s

Par rapport au calcul présenté dans l'article (Rakovic et Kattawar, 1998), nous apportons une approche normalisée de l'espace par l_s avec $\beta = 1/l_s$. l_s est la longueur de dispersion correspondant à la distance moyenne parcourue par un photon entre deux événements de dispersion successifs. En régime de diffusion non-dépendante elle est inversement proportionnelle à la fraction volumique ϕ_v . Le calcul est donc effectué dans un espace normalisé en fonction des deux paramètres x et m . Nous nous affranchissons ainsi du troisième paramètre, la fraction volumique.

6.3 Observations du modèle

La Fig.6.5.a donne un exemple de calcul de la matrice de Mueller rétrodiffusée pour $x = 3$ et $m = 1, 1$. La taille de chaque image est de $2l_s$ de coté. Cette matrice est associée à une matrice expérimentale normalisée Fig.6.5.b de l'Emulsion2 220 nm à une concentration volumique 3.9%

Le modèle de Kattawar permet de retrouver l'importante diversité des lobes au sein des différents éléments. Nous avons une parfaite cohérence des lobes positifs et des lobes négatifs entre l'expérience et le modèle. Le modèle de Kattawar à deux événements de diffusion apporte donc une bonne représentation qualitative des effets de polarisation obtenus dans la matrice de Mueller.

À partir du modèle de Kattawar, nous pouvons réaliser une première analyse de la matrice de Mueller rétrodiffusée. Le premier élément de la matrice, l'élément M_{11} est isotrope angulairement. Cet élément illustre le transport incohérent de lumière non polarisée. Par ailleurs, nous pouvons regrouper les éléments semblables M_{21} , M_{12} , M_{31} et M_{13} composés de deux lobes négatifs et de deux lobes positifs. Ces éléments sont tous symétriques par rotation et correspondent à une polarisation incidente ou résultante linéaire. Un deuxième regroupement est obtenu à partir des éléments M_{22} et M_{33} . Ces éléments sont constitués de quatre lobes positifs et quatre lobes négatifs. Ils traduisent l'interaction entre des po-

larisations linéaires initiales et de sortie perpendiculaires. Un troisième groupement des éléments M_{23} et M_{32} , constitués de quatre lobes positifs et quatre négatifs, correspond à une inclinaison à 45° entre les polarisations linéaires incidentes et de sortie. Le quatrième groupe constitué des éléments M_{24} , M_{34} , M_{43} et M_{42} correspondent à l'interaction avec une polarisation circulaire. Seuls ces éléments ne sont pas en symétrie diagonale dans la matrice de Muller. Leur intensité est faible comparée aux autres éléments et elle devient nulle pour des particules de Rayleigh. Nous remarquons enfin que les éléments M_{14} et M_{41} sont nuls pour des particules sphériques. Le livre (Chandrasekhar, 1960) confirme la symétrie diagonale de la matrice pour des particules de Rayleigh.

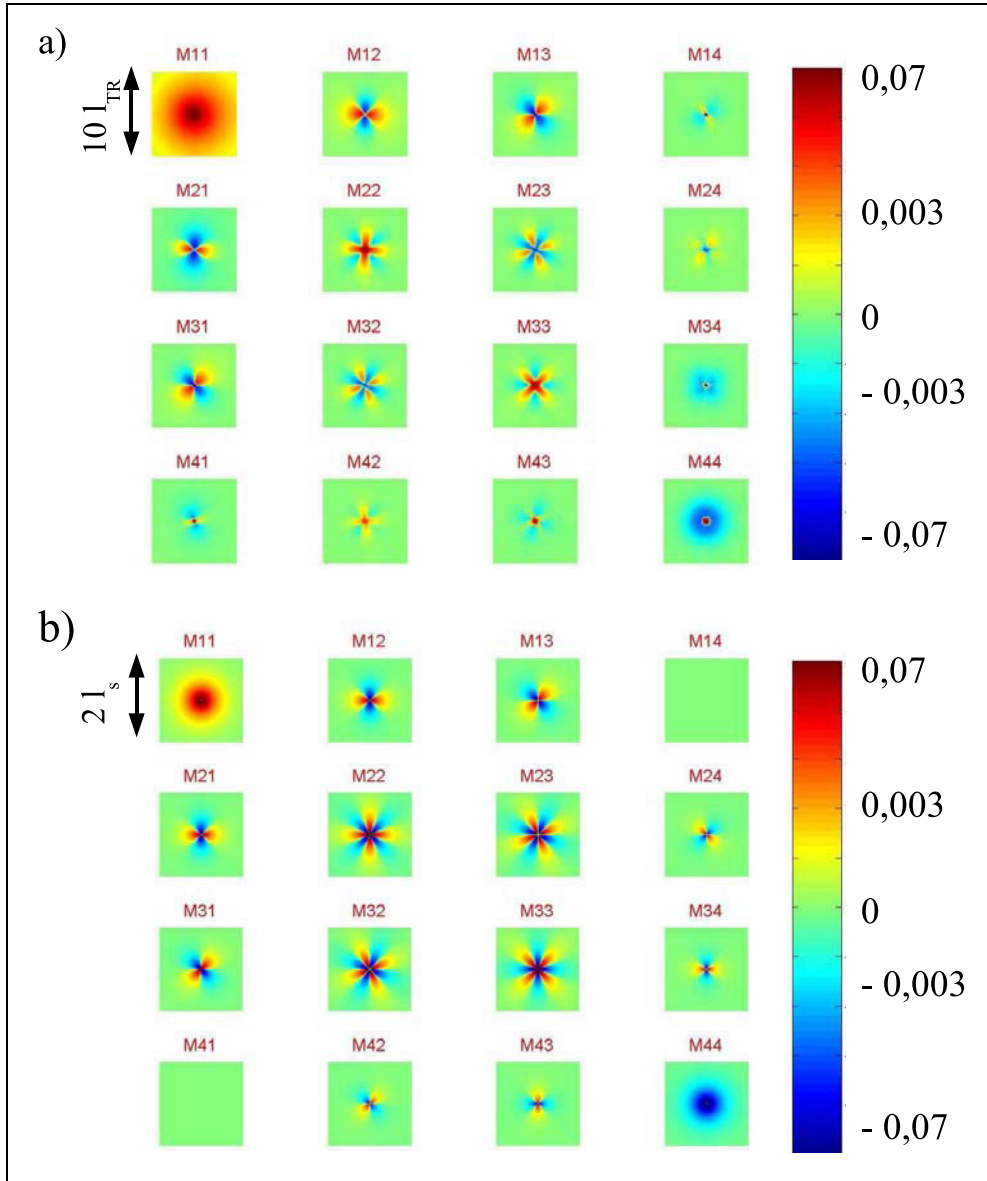


Fig. 6.5 a) Matrice expérimentale de l'Emulsion2 220 nm à une concentration volumique 3,9% avec $l_{TR} = 0,34$ mm et b) Modèle de Kattawar associée ($x = 3$; $m = 1,1$)

La matrice rétrodiffusée expérimentale (Fig.6.5.b) représente la diffusion multiple sur un ensemble de particules. Elle est caractérisée par la longueur de libre transport moyen l_{TR} . La matrice issue du modèle de Kattawar (Fig.6.5.a) est basée sur deux événements de dispersion. Elle est caractérisée par la longueur de dispersion l_s . L'observation des deux matrices normalisées par leur longueur caractéristique, montre bien des intensités des effets de polarisation semblables. Par contre les distances de propagation des effets sont très différentes. Sur les données expérimentales, les effets de polarisation sont visibles jusqu'à une distance d'environ $3 l_{TR}$ du centre de la tache alors qu'ils disparaissent après une distance d'environ l_s sur les données du modèle. Le modèle n'apporte pas une bonne comparaison entre ces deux échelles différentes que sont la diffusion et l'événement de dispersion.

6.4 Conclusion

L'étude du modèle de Kattawar à deux événements de dispersion donne une bonne observation qualitative des matrices de Mueller rétrodiffusées. Ce modèle simplifié est suffisant pour l'étude de la morphologie des lobes de polarisation. Il permet de réaliser un rapprochement des éléments en groupes symétriques par rotation : Groupe1 M_{21} , M_{12} , M_{31} et M_{13} , Groupe2 M_{22} et M_{33} , Groupe3 M_{23} et M_{32} , Groupe4 M_{24} , M_{34} , M_{43} et M_{42} et les éléments M_{41} et M_{14} qui sont toujours nuls.

L'application du modèle de Kattawar est réduite ; en effet, il n'apporte pas une bonne représentation quantitative du transport de polarisation. Le changement d'échelle entre le transport incohérent de lumière polarisée (expérimentation) caractérisé par le libre parcours moyen l_{TR} et la propagation à deux dispersions (modèle de Kattawar) caractérisée par la longueur l_s n'est pas valide.

Nous apporterons donc dans le prochain chapitre une autre solution théorique au transport de lumière avec des simulations numériques de Monté Carlo. Nous utiliserons la description donnée ici pour un événement de dispersion dans l'espace, étendue à la dispersion multiple.

Annexe : Calcul du modèle de Kattawar

L'obtention de l'expression finale Eq.6.12 nécessite un ensemble d'opérations de simplification de l'expression Eq.6.14 qui ne fait pas l'objet d'une description explicite dans l'article (Rakovic et Kattawar, 1998).

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = R(-\phi) \left\{ \int_0^\infty dz_1 \int_0^\infty \frac{dz_2}{r^2} \exp(-\beta(Z_1 + z_2 + r)) \right. \\ \left. M(\pi - \theta)M(\theta) \right\} R(\phi) \quad (6.14)$$

Nous pouvons supprimer la variable z_2 , en effectuant le changement $z_2 = z_1 + \frac{\rho}{\tan(\theta)}$ (Eq.6.8). Les bornes sont modifiées : $z_2 = \infty$ devient $\theta = 0$ et $z_2 = 0$ devient $\theta = \pi - \arctan\left(\frac{\rho}{z_1}\right)$. Puis en utilisant la propriété $\tan(\pi - \theta) = -\tan(\theta) = \frac{\rho}{z_1}$, l'Eq.6.11 devient l'Eq.6.15.

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = R(-\phi) \int_0^\infty dz_1 \int_{\pi - \arctan(\frac{\rho}{z_1})}^0 \left\{ \exp(-\beta(2z_1 + \rho \left(\frac{1}{\tan(\theta)} + \frac{1}{\sin(\theta)} \right) (\pi - \theta)M(\theta)R(\phi)d\theta \right\} \quad (6.15)$$

Si nous posons $t = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$, nous avons $\frac{1}{\tan(\theta)} + \frac{1}{\sin(\theta)} = \frac{1-t^2}{2t} + \frac{1+t^2}{2t} = \frac{1}{t} = \cotan\left(\frac{\theta}{2}\right)$ d'où l'expression l'Eq.6.16 suivante :

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = R(-\phi) \frac{-1}{\rho} \int_0^\infty dz_1 \int_{\pi - \arctan(\frac{\rho}{z_1})}^0 \left\{ d\theta \exp \left[-\beta \left(2z_1 + \rho \cotan\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \right] M(\pi - \theta)M(\theta)R(\phi) \right\} \quad (6.16)$$

Il est alors possible de séparer l'intégrale en deux parties :

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = -\frac{R(-\phi)}{\rho} \int_0^\infty dz_1 \int_{\frac{\pi}{2}}^0 d\theta \exp \left[-\beta \left(2z_1 + \rho \cotan\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \right] M(\pi - \theta)M(\theta)R(\phi) \\ - \frac{R(-\phi)}{\rho} \int_0^\infty dz_1 \int_{\pi - \arctan(\frac{\rho}{z_1})}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \exp \left[-\beta \left(2z_1 + \rho \cotan\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \right] M(\pi - \theta)M(\theta)R(\phi) \quad (6.17)$$

Nous inversons les bornes de la 1^{er} intégrale et nous changeons la condition aux bornes de la seconde suivant la réciprocité donnée dans la relation Eq.6.18.

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq z_1 \leq \infty \\ \pi - \arctan\left(\frac{\rho}{z_1}\right) \geq \theta \geq \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} \iff \left\{ \begin{array}{l} \pi \geq \theta \geq \frac{\pi}{2} \\ -\rho \cot(\theta) \leq z_1 \leq \infty \end{array} \right\} \quad (6.18)$$

Nous obtenons l'expression Eq.6.19 suivante :

$$\begin{aligned}
 M_{\text{rétrodiffusée}} = & \frac{R(-\phi)}{\rho} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_0^{\infty} dz_1 \exp \left[-\beta \left(2z_1 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \right] M(\pi - \theta) M(\theta) R(\phi) \\
 & - \frac{R(-\phi)}{\rho} \int_{\pi}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_{-\rho \cotan(\theta)}^{\infty} dz_1 \exp \left(-\beta \left[2z_1 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \right) M(\pi - \theta) M(\theta) R(\phi)
 \end{aligned} \tag{6.19}$$

L'intégration sur z_1 (Eq.6.20), donne l'expression l'Eq.6.21.

$$\begin{aligned}
 M_{\text{rétrodiffusée}} = & \frac{R(-\phi)}{\rho} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \left[-\frac{1}{2\beta} \exp \left(-\beta \left(2z_1 + \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \right) \right]_0^{\infty} \right. \\
 & \left. M(\pi - \theta) M(\theta) R(\phi) d\theta \right\} \\
 & - \frac{R(-\phi)}{\rho} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \left\{ \left[-\frac{1}{2\beta} \exp \left(-\beta \left(2z_1 + \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \right) \right]_{-\rho \cotan(\theta)}^{\infty} \right. \\
 & \left. M(\pi - \theta) M(\theta) R(\phi) d\theta \right\}
 \end{aligned} \tag{6.20}$$

$$\begin{aligned}
 M_{\text{rétrodiffusée}} = & \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \exp \left[-\beta \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \right. \\
 & \left. M(\pi - \theta) M(\theta) d\theta \right\} R(\phi) \\
 & - \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \left\{ \exp \left[-\beta \left(-2\rho \cotan(\theta) + \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \right] \right. \\
 & \left. M(\pi - \theta) M(\theta) d\theta \right\} R(\phi)
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

Or nous avons dans la 2^{eme} intégrale $-2 \cotan(\theta) + \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) = \tan \left(\frac{\theta}{2} \right)$ et si nous posons $\theta' = \pi - \theta$, l'Eq.6.21 devient l'Eq.6.22.

$$\begin{aligned}
 M_{\text{rétrodiffusée}} = & \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \exp \left[-\beta \rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] M(\pi - \theta) M(\theta) d\theta \right\} R(\phi) \\
 & - \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \exp \left[-\beta \rho \tan \left(\frac{\theta' - \pi}{2} \right) \right] M(\theta') M(\pi - \theta') d\theta' \right\} R(\phi)
 \end{aligned} \tag{6.22}$$

Nous avons $\tan \left(\frac{\theta' - \pi}{2} \right) = \cotan \left(\frac{\theta'}{2} \right)$ et $d\theta' = -d\theta$. Puis la propriété sur les intégrales $\int f(x)h(x)dx + \int g(x)h(x)dx = \int h(x)(f(x) + g(x))dx$ permet la transformation finale suivante :

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \exp \left[-\beta\rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \left(M(\pi - \theta)M(\theta) + M(\theta)M(\pi - \theta) \right) d\theta \right\} R(\phi) \quad (6.23)$$

Il est possible de simplifier l'expression en posant $M_{\text{katawar}}(\theta) = M(\pi - \theta)M(\theta) + M(\theta)M(\pi - \theta)$ (Eq.6.26) où $M(\theta)$ et $M(\pi - \theta)$ sont les matrices de Mueller d'une particule sphérique, données respectivement dans l'Eq.6.24 et l'Eq.6.25.

$$M(\theta) = \begin{pmatrix} a(\theta) & b(\theta) & 0 & 0 \\ b(\theta) & a(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d(\theta) & -e(\theta) \\ 0 & 0 & e(\theta) & d(\theta) \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

$$M(\pi - \theta) = \begin{pmatrix} a(\pi - \theta) & b(\pi - \theta) & 0 & 0 \\ b(\pi - \theta) & a(\pi - \theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d(\pi - \theta) & -e(\pi - \theta) \\ 0 & 0 & e(\pi - \theta) & d(\pi - \theta) \end{pmatrix} \quad (6.25)$$

$$M_{\text{katawar}}(\theta) = \begin{pmatrix} A(\theta) & B(\theta) & 0 & 0 \\ B(\theta) & A(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D(\theta) & -E(\theta) \\ 0 & 0 & E(\theta) & D(\theta) \end{pmatrix} \quad (6.26)$$

Où :

$$\begin{cases} A(\theta) &= 2[a(\theta)a(\pi - \theta) + b(\theta)b(\pi - \theta)] \\ B(\theta) &= 2[a(\theta)b(\pi - \theta) + a(\pi - \theta)b(\theta)] \\ D(\theta) &= 2[d(\theta)d(\pi - \theta) - e(\theta)e(\pi - \theta)] \\ E(\theta) &= 2[e(\theta)d(\pi - \theta) + e(\pi - \theta)d(\theta)] \end{cases}$$

L'expression simplifiée se résume à l'Eq.6.27.

$$M_{\text{rétrodiffusée}} = \frac{R(-\phi)}{2\rho\beta} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \exp \left[-\beta\rho \cotan \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] M_{\text{katawar}}(\theta) d\theta \right\} R(\phi) \quad (6.27)$$

CHAPITRE 7

Simulation de Monte Carlo

La diffusion d'une OEM par une suspension se traduit par de nombreux événements de dispersion. Dans le précédent chapitre, nous vu que le modèle de Kattawar basé sur deux événements de dispersion n'apportait qu'une représentation qualitative et non-quantitative du transport de lumière polarisée. Dans ce chapitre, nous simulerons le transport incohérent de lumière polarisée par des simulations complètes de Monte Carlo. Ces simulations seront basées sur la théorie de Mie applicable à des particules sphériques homogènes (Chapitre.4).

Nous avons observé que le transport d'énergie (élément M_{11} de la matrice de Mueller) est essentiellement caractérisé par la longueur de diffusion l_{TR} . Cette longueur correspondant à une marche aléatoire des photons dans le milieu dépend de trois paramètres : la taille x , les propriétés optiques m et la fraction volumique φ_v . En observant le transport de lumière polarisée (autres éléments de la matrice de Mueller), nous souhaitons obtenir des informations supplémentaires sur ces paramètres. Cette étude théorique se positionne dans un régime de dispersion non-dépendante (Distance interparticulaire grande devant la longueur d'onde). L'exploitation des simulations de Monte Carlo présentée dans ce chapitre a été l'objet d'une publication (Dillet *et al.*, 2006).

Ce chapitre sur la modélisation du transport de polarisation débutera par une description complète des simulations de Monte Carlo. Nous construirons ensuite une base de données de résultats sur laquelle nous rechercherons les éléments où se manifestent les informations. Nous terminerons ce chapitre par l'observation du lien entre la diffusion multiple constituée d'un grand nombre d'événements de dispersion et l'événement local de dispersion (x et m).

7.1 Descriptions

L'objectif des simulations de Monte Carlo (Metropolis et Ulam, 1949) est de substituer un phénomène physique par la superposition d'un grand nombre d'événements élémentaires. Ici un faisceau lumineux est représenté par un nombre important de photons. Nous obtenons un bon compromis entre le temps de calcul et le rapport signal sur bruit pour 100 millions de photons. Ces simulations sont basées sur la théorie de Mie. Elles considèrent un milieu constitué de particules sphériques monodisperses non-absorbantes distribuées aléatoirement dans l'espace. Le calcul consiste donc à envoyer verticalement (direction z) dans un milieu dispersant un photon, à suivre son cheminement lors des événements successifs de dispersion et à récupérer sa position et son état de polarisation à la sortie du milieu, Eq.7.1. La Fig.7.1 illustre la propagation d'un photon. Nous décomposerons le parcours d'un photon par une propagation initiale sur une distance d_0 puis n événement de dispersion.

$$S_{\text{Rétrodiffusé}} = [n \text{ événements de dispersion}] S_{\text{Incident}} \quad (7.1)$$

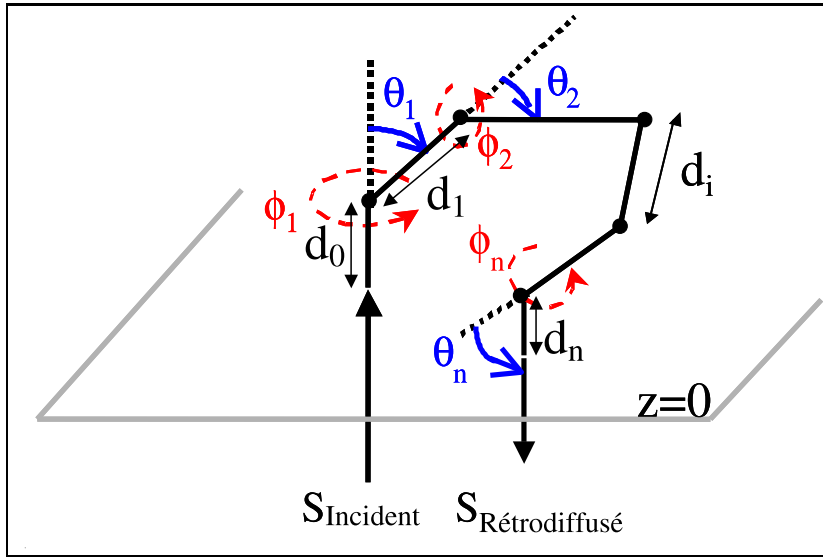


Fig. 7.1 Propagation d'un photon

La position d'un photon est exprimée dans le repère du laboratoire. Son état de polarisation est calculé dans un repère local par son vecteur Stockes.

7.1.1 Normalisation des simulations

Les simulations ont été en très grande partie inspirées de l'article de (Bartel et Hiel-scher, 2000), en y intégrant une normalisation sur la fraction volumique φ_v . Dans le do-

maine de diffusion non-dépendante la dispersion des effets de polarisation autour d'une particule ne fait intervenir que les paramètres x et m (Eq.6.1). La fraction volumique en particule φ_v ne modifie exclusivement que la distance de dispersion l_s entre deux événements de dispersion. Cette distance est inversement proportionnelle avec φ_v , Eq.4.1. Nous pouvons donc réaliser des simulations en transport normalisé et ainsi rendre la simulation indépendante de la fraction volumique avec $l_{TR} = 1$ soit $l_s = 1 - g(x, m)$.

Nous construisons donc une base de données sur les deux paramètres x et m de l'événement local de dispersion. Le premier paramètre est le paramètre optique m . Les simulations ont été réalisées avec les valeurs 0,75, 0,90, 1,05, 1,10, 1,20, 1,30, 1,50 et 1,80. Ce domaine couvre l'ensemble des applications des bulles d'air dans l'eau (les mousses : $m \approx 0.75$) aux particules minérales dans l'air (les poudres : $m \approx 1.80$). Le second paramètre est le paramètre de taille x avec les valeurs 0,10, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50, 3,00, 4,00, 6,00, 10,00 et 20,00. Le domaine couvert s'étend typiquement de quelques nanomètres à quelques micromètres pour des longueurs d'onde situées dans le domaine visible.

7.1.2 Préambule au tirage aléatoire sur une fonction de probabilité

L'objectif de ce préambule concerne le tirage aléatoire sur une fonction de probabilité. Nous considérons une fonction de probabilité $p(\theta) \geq 0$ à une dimension (exemple Fig.7.2.a) avec $\theta \in]0; \theta_{max}]$ et de valeur maximum p_{max} . Le tirage aléatoire sur cette fonction de θ peut être effectué de deux manières :

- Nous pouvons créer une fonction cumulée de probabilité $f(\theta) = \int_0^\theta p(\theta) d\theta$ (Fig.7.2.b). Cette fonction est une distribution uniforme monotone croissante. Nous pouvons alors réaliser un tirage uniforme sur $f(\theta)$ en cherchant θ tel que $f(\theta) = \xi f_{max}$ où ξ est tiré aléatoirement et uniformément sur $\in [0; 1[$ et $f_{max} = \int_0^{\theta_{max}} p(\theta) d\theta$.
- La seconde possibilité est de réaliser un double tirage aléatoire. Nous considérons ξ' et ξ'' tirés aléatoirement et uniformément sur $\in [0; 1[$. Nous posons $\theta = \xi' \theta_{max}$, si la relation $p(\theta) \geq \xi'' p_{max}$ est vérifiée alors le tirage de θ est accepté. Dans le cas contraire, nous répétons le tirage de ξ' et ξ'' jusqu'à vérifier la relation.

Sur l'exemple de la Fig.7.2 nous vérifions que les deux techniques sont correctes. Le test est réalisé sur une fonction de phase $p(\theta)$ pour $x = 3$ et $m = 1,1$ avec 100 000 tirages.

Pour une fonction à $n > 1$ dimensions (n variables), seul la seconde méthode avec un tirage de $n + 1$ nombres aléatoires peut être utilisée.

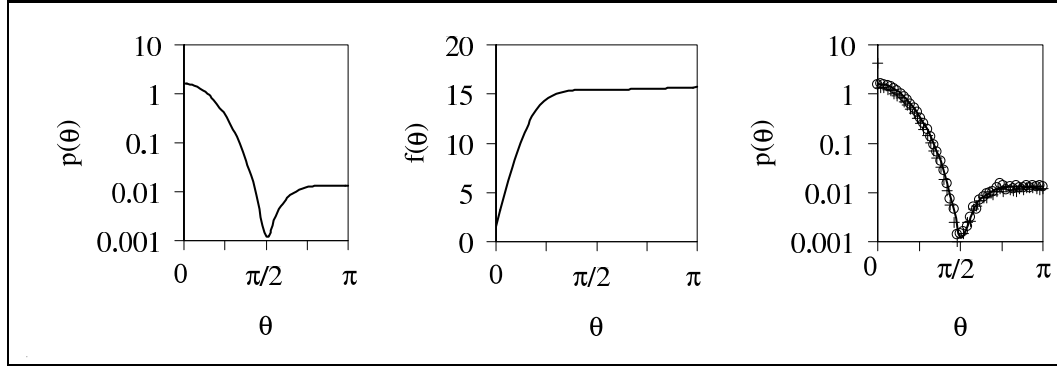


Fig. 7.2 Tirage aléatoire sur une fonction de probabilité à une dimension. a. Fonction de probabilité (fonction de phase $x = 3$ et $m = 1, 1$), b. Fonction cumulée de probabilité et c. Vérification de la conformité des tirages, Ligne : fonction de probabilité, $\circ$: Technique utilisant la fonction cumulée de probabilité et $+$ Technique utilisant le double tirages aléatoires

7.1.3 Tirages aléatoires pour un événement de dispersion

Un événement de dispersion est défini par trois entités d_i , θ_i et ϕ_i . Il se décompose par un choix d'une direction de propagation (θ_i , ϕ_i) puis par une propagation sur une distance d_i . La première distance de propagation verticale d_0 du photon dans le milieu est calculée identiquement à d_i .

La distance parcourue entre deux événements de dispersion d_i répond à la loi exponentielle de Beer-Lambert. La relation Eq.7.2 traduit cette propriété importante où la variable $\xi_i^0 \in [0; 1[$ est obtenue par tirage aléatoire uniforme.

$$d_i = -l_s \ln(1 - \xi_i^0) \quad (7.2)$$

Le choix de θ_i et ϕ_i d'un événement de dispersion n'est pas anodin. Il est nécessaire de se rapporter à l'expression du vecteur de Stokes d'un événement de dispersion Eq.6.7. Le tirage des angles (θ et ϕ) est réalisé avec la composante S^0 représentant l'intensité dispersée autour de la particule. Nous utiliserons la probabilité de dispersion normalisée entre 0 et 1, donnée par la relation Eq.7.3.

$$\rho_{scat, x, m}^{norm}(\theta_i, \phi_i, S_{i-1}) = \frac{a_{x, m}(\theta_i) + b_{x, m}(\theta_i) \left[\frac{S_{i-1}^1}{S_{i-1}^0} \cos(2\phi_i) + \frac{S_{i-1}^2}{S_{i-1}^0} \sin(2\phi_i) \right]}{a_{x, m}(0) + |b_{x, m}(0)|} \quad (7.3)$$

Pour effectuer le tirage de ϕ_i et θ_i nous utilisons la seconde technique de tirage aléatoire sur une fonction de probabilité en tirant trois nombres aléatoires. Nous tirons sur

une sphère homogène des points définis par les angles ϕ_i et θ_i :

- Tirage aléatoire uniforme de $\phi_i \in [0; 2\pi[$ avec $\xi_i^1 \in [0; 1[$, Eq.7.4 :

$$\phi_i = 2\pi\xi_i^1 \quad (7.4)$$

- Tirage aléatoire non-uniforme de $\theta_i \in [0; \pi[$ avec $\xi_i^2 \in [0; 1[$, Eq.7.5 :

$$\theta_i = \frac{\pi}{2} + \arcsin(2\xi_i^2 - 1) \quad (7.5)$$

Ensuite nous vérifions la probabilité de diffusion par le tirage d'un troisième nombre aléatoire $\xi_i^3 \in [0; 1[$. Si la condition de probabilité donnée par l'Eq.7.6 n'est pas vérifiée, nous renouvelons les trois tirages aléatoires.

$$\rho_{scat\ x,m}^{norm}(\theta_i, \phi_i, S_{i-1}) \geq \xi_i^3 \quad (7.6)$$

Les tirages de l'angle de dispersion θ_i et de l'angle azimutal ϕ_i sont couplés (Bartel et Hielscher, 2000). Dans l'article (Wang *et al.*, 2003), il est suggéré un tirage aléatoire initial de ϕ_i sur l'intervalle $[0; 2\pi[$ puis du tirage de θ_i sur la fonction cumulée de probabilité associée à l'Eq.7.3 (avec ϕ_i connu). Cette erreur importante se traduit notamment par une perte de symétrie de la matrice de Mueller rétrodiffusée.

7.1.4 Repère local et repère global

Nous utilisons deux repères pour suivre les événements de dispersion d'un photon : Un repère fixe (repère global ou repère du laboratoire) $R_G : (O, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ et un repère local mobile suivant le photon $R_{Li} : (o_i, \vec{u}_i, \vec{v}_i, \vec{w}_i)$.

Pour chaque événement de dispersion i , le vecteur de Stokes de sortie S_i est donné par la relation de l'Eq.7.7 où les angles θ_i et ϕ_i sont tirés suivant la probabilité de l'Eq.7.3 et S_{i-1} est le vecteur de Stokes incident. Cette relation est donnée dans le repère local $R_{Li} : (o_i, \vec{u}_i, \vec{v}_i, \vec{w}_i)$ où $\vec{w}_i$ est orienté dans la direction de sortie du photon.

$$S_i = M(\theta_i) R(\phi_i) S_{i-1} \quad (7.7)$$

Comme nous l'avons observé dans le modèle de Kattawar Eq.6.23, la sortie du photon doit obligatoirement s'accompagner d'une rotation finale $R(-\phi)$ de manière à projeter la polarisation de sortie dans le repère fixe du laboratoire. Pour réaliser cette projection nous devons suivre tout au long de la propagation du photon dans le milieu les coordonnées le repère local dans un repère global fixe. À l'entrée du photon dans le milieu les repères globale R_G et local R_{L0} sont confondus. Les composantes des vecteurs du repère $R_{L0} : (o_0, \vec{u}_0, \vec{v}_0, \vec{w}_0)$ sont données par l'Eq.7.8 dans le repère globale R_G . Puis lors d'un

événement de dispersion i les composantes du repère local R_{Li} sont calculées par la multiplication matricielle de l'Eq.7.9.

$$R_{L0} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{R_G} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} R_{Li} &= \begin{pmatrix} (u_i)_x & (v_i)_x & (w_i)_x \\ (u_i)_y & (v_i)_y & (w_i)_y \\ (u_i)_z & (v_i)_z & (w_i)_z \end{pmatrix}_{R_G} \\ &= R_{Li-1} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\phi) & -\cos(\theta) \sin(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) \\ \sin(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\theta) \cos(\phi) \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.9)$$

Le repère fixe est utilisé pour suivre la position du photon après chaque événement de dispersion. Le photon entre dans le milieu en $(X = 0, Y = 0, Z = 0)$ perpendiculairement à l'interface puis se propagent dans la direction Z sur une distance d_0 calculée par l'Eq.7.2. Puis après chaque événement de dispersion, le positionnement du photon (X_i, Y_i, Z_i) est calculé dans le repère global à partir de la position antécédente $(X_{i-1}, Y_{i-1}, Z_{i-1})$ et des variables de dispersion ϕ_i , θ_i et d_i comme l'indique l'Eq.7.10.

$$\begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{i-1} + d_i \cdot (w_i)_x \\ Y_{i-1} + d_i \cdot (w_i)_y \\ Z_{i-1} + d_i \cdot (w_i)_z \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

A chaque événement de dispersion, nous attribuons une transmission totale de l'énergie au photon dans la direction (θ_i, ϕ_i) (principe des simulations de Monte Carlo).

7.1.5 Sortie des photons

Les simulations sont effectuées en milieu d'une épaisseur de $10 l_{TR}$, c'est à dire en milieu relativement épais. Les photons qui passent le plan supérieur $Z = 10 l_{TR}$ sont considérés comme perdus. Le pourcentage de photons atteignant cette profondeur est alors de quelques pourcents.

Nous choisissons de récupérer les photons rétrodiffusés dans un plan de sortie (plan $Z = 0$) d'une dimension de $10 l_{TR}$ de coté avec une résolution spatiale de $l_{TR}/50$. Nous sélectionnerons seulement les photons quittant le milieu verticalement avec un angle de

sortie $\theta_{\text{rétrodiffusé}} \leq \arctan(0, 1) = 5, 7^\circ$. L'angle de sortie correspond aux conditions expérimentales ; le capteur CCD a une dimension de 1 *cm* de côté et il est positionné à environ 10 *cm* de l'échantillon. Ces conditions de sortie limitent à environ 15% la proportion de photons détectés par rapport aux photons émis.

Après la sortie d'un photon du milieu, il est nécessaire d'exprimer son état de polarisation issu de la $(n + 1)^{\text{me}}$ dispersion dans le repère global. Il faut alors effectuer une rotation inverse finale $R(\phi)$ du vecteur de Stokes où ϕ est l'angle azimutale de sortie défini selon l'Eq.7.11 avec $(u_n)_x$ et $(u_n)_y$ les composantes finales du vecteur $\vec{u}$ du repère local dans le repère global.

$$\phi = \arctan \left((u_n)_x / (u_n)_y \right) \quad (7.11)$$

Au final l'expression du vecteur de Stokes d'un photon après n événements de dispersion est traduite par la relation de l'Eq.7.12.

$$\begin{aligned} S_{\text{Rétrodiffusé}} = & R(\phi) M(\theta_n) R(\phi_n) M(\theta_{n-1}) R(\phi_{n-1}) \dots \\ & \dots M(\theta_2) R(\phi_2) M(\theta_1) R(\phi_1) S_{\text{Incident}} \end{aligned} \quad (7.12)$$

7.1.6 Calcul de la matrice de Mueller

Pour obtenir une matrice complète de Mueller issue des simulations de Monte Carlo, nous devons réaliser quatre simulations distinctes avec quatre polarisations initiales différentes ($S_{P_1} = (1100)^T$, $S_{P_2} = (1010)^T$, $S_{P_3} = (1001)^T$ et $S_{P_4} = (100 - 1)^T$). Pour chacun des états de polarisation incident S_{P_k} ($k = 1, 2, 3, 4$) nous récupérons les images 2D de l'intensité sur les quatre composantes de Stokes I_{P_k} . L'intensité obtenue répond à l'Eq.7.13 où M_{Mueller} est la matrice de Mueller rétrodiffusée du milieu.

$$\begin{aligned} I_P = M_{\text{Mueller}} S_P \\ \begin{pmatrix} I_{P_k}^0 \\ I_{P_k}^1 \\ I_{P_k}^2 \\ I_{P_k}^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{P_k}^0 \\ S_{P_k}^1 \\ S_{P_k}^2 \\ S_{P_k}^3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.13)$$

En collectant les résultats des quatre simulations nous formons la matrice Intensité I (Eq.7.14) pour la base de Stokes incidente (Eq.7.15).

$$I = \begin{pmatrix} I_{P_1}^0 & I_{P_2}^0 & I_{P_3}^0 & I_{P_4}^0 \\ I_{P_1}^1 & I_{P_2}^1 & I_{P_3}^1 & I_{P_4}^1 \\ I_{P_1}^2 & I_{P_2}^2 & I_{P_3}^2 & I_{P_4}^2 \\ I_{P_1}^3 & I_{P_2}^3 & I_{P_3}^3 & I_{P_4}^3 \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{P_1}^0 & S_{P_2}^0 & S_{P_3}^0 & S_{P_4}^0 \\ S_{P_1}^1 & S_{P_2}^1 & S_{P_3}^1 & S_{P_4}^1 \\ S_{P_1}^2 & S_{P_2}^2 & S_{P_3}^2 & S_{P_4}^2 \\ S_{P_1}^3 & S_{P_2}^3 & S_{P_3}^3 & S_{P_4}^3 \end{pmatrix} \quad (7.15)$$

La matrice de Mueller se déduit de la relation matricielle Eq.7.16.

$$M_{Mueller} = IS^{-1} \quad (7.16)$$

7.1.7 Représentation de la matrice de Mueller

La Fig.7.3 est un exemple de représentation de matrices de Mueller en fausses couleurs avec l'échelle logarithmique signée (Eq.5.20). La dimension des images est de $10 l_{TR}$ soit 500 pixels. Pour une meilleur représentation visuelle, nous avons ajouté un lisage supplémentaire avec une moyenne mobile sur une surface de 10 pixels de coté.

7.1.8 Temps de calcul

La programmation des simulations de Monte Carlo est effectuée en Delphi (Borland corp.). Une programmation fonctionnant en écran de veille pour pc fut mise en place. Il a fallu environ un an sur 20 PC (Processeur moyen 2,4 GHz) du LEMTA pour calculer la base de données en x et m . Les simulations $x = 20,00$ pour $m = 0,90$ et $m = 1,05$ n'ont pas été réalisées, la seconde à elle seule représenterait un temps de calcul de quatre années sur un ordinateur standard (2,4 GHz).

7.2 Analyses

L'analyse des 110 simulations de Matrice de Muller se décompose en plusieurs étapes. Après l'observation de l'élément M_{11} , nous allons rechercher les symétries présentes dans l'ensemble des éléments. Puis nous porterons notre attention sur l'élément particulier M_{44} de la matrice de Mueller. Nous conclurons sur le choix des paramètres discriminants retenus.

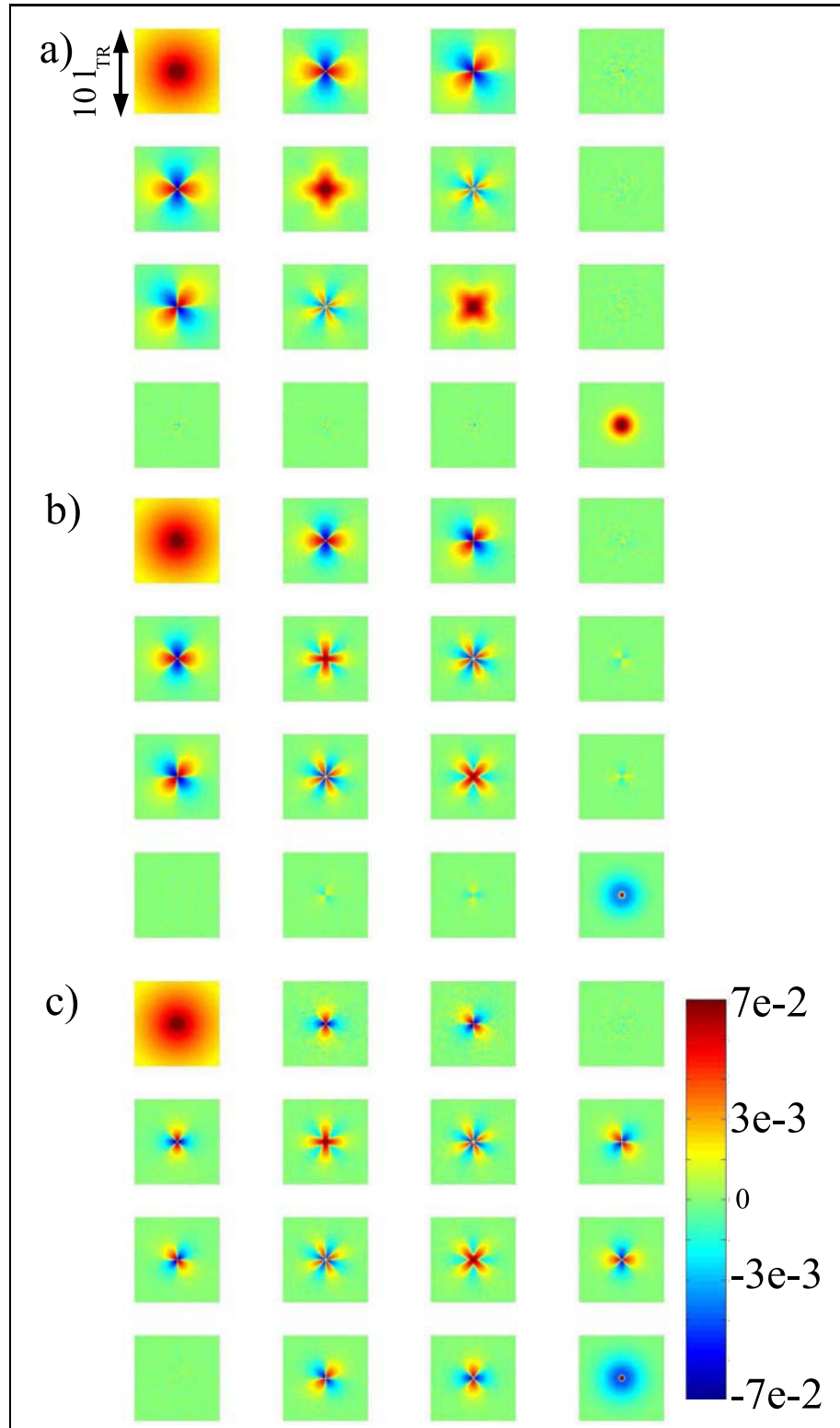


Fig. 7.3 Simulations de Monte Carlo normalisées a) Rayleigh, b) $x = 2$ $m = 1,1$ et c) $x = 2$ $m = 1,8$ en échelle logarithmique signée. La taille des images est de $10 l_{TR}$ de côté.

7.2.1 Normalisation et transport scalaire

Le résultat des simulations est donné dans un espace normalisé $\rho = l_{TR}$ par contre l'intensité I est donnée en nombre de photon. Pour rendre cette intensité normalisée I_{norm} nous devons utiliser l'expression $I_{Norm} = I / (e_{pixel}^2 Nb_{Photon})$ où $e_{pixel} = 0,02$ est la taille de résolution des simulations et Nb_{Photon} est le nombre de photon reçu dans l'élément M_{11} . En Rayleigh pour 100 millions de photons envoyés, nous récupérons $Nb_{Photon Rayleigh} = 15,2 \text{ millions}$.

L'élément M_{11} isotrope représente le transport scalaire de lumière incohérente non-polarisée (Énergie). La Fig.7.4.a montre les décroissances radiales d'intensité pour différentes valeurs de x et de m . La représentation normalisée (Intensité. l_{TR}^2) en fonction de (ρ/l_{TR}) donne un léger décalage des décroissances radiales d'intensité et le modèle de Haskell (Eq.4.7). Pour obtenir une parfaite superposition de l'ensemble des courbes de $\rho = l_{TR}$ à l'infini nous utilisons alors un facteur correctif Fig.7.4.b. Ce facteur f_c correspondant à une modification du flux diffusif suivant l'Eq.7.17, il vaut au maximum 30%.

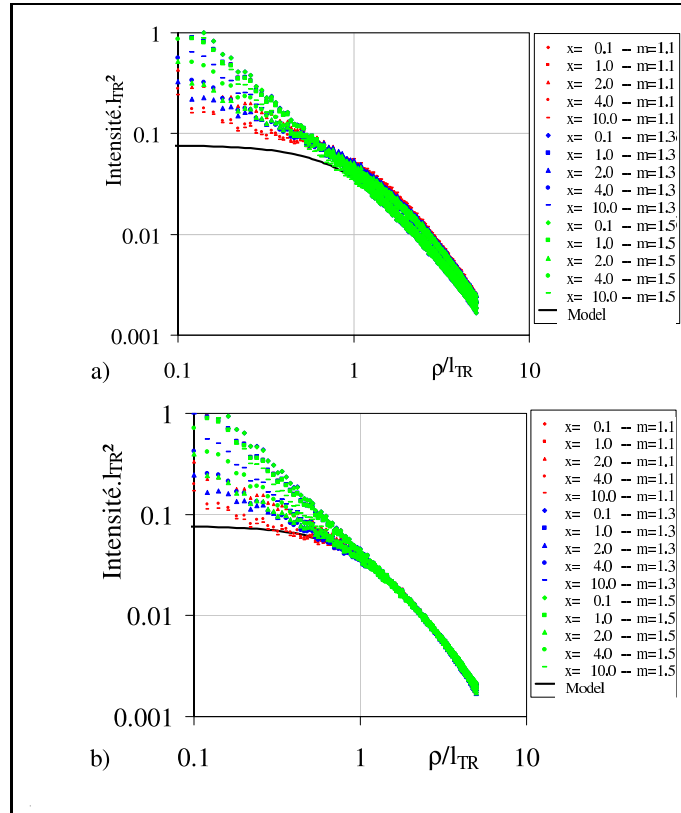


Fig. 7.4 Variations radiales d'intensité obtenues (a) et corrigées (b) pour différentes simulations de Monte Carlo en x et m . La ligne continue est le modèle de Haskell (Eq.4.7).

$$I_{Norm} = \frac{I}{e_{pixel}^2} \frac{f_c}{Nb_{Photon Rayleigh}} \quad (7.17)$$

7.2.2 Symétries des éléments non isotropes

L'ensemble des éléments hormis les éléments M_{11} , M_{44} , $M_{41} = 0$ et $M_{14} = 0$ sont non isotropes et π périodiques. Nous avons dès lors étudié les éléments sur une période π . La référence angulaire choisie est représentée dans la Fig.7.5.

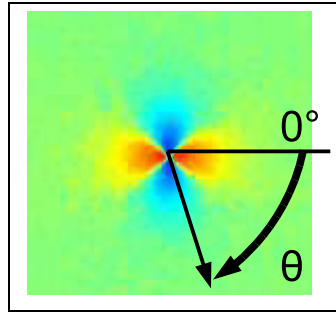


Fig. 7.5 Référence angulaire pour l'analyse des lobes de polarisation

Dans la Fig.7.6 nous avons représenté les éléments qui sont identiques par rotation. Les variations radiales d'intensité sont calculées sur une couronne de rayon $\rho/l_{TR} = 1$ et d'épaisseur $l_{TR}/5$. Nous avons choisi cette couronne car les effets de polarisation sont maximums en l_{TR} dans le domaine universel de transport scalaire ($\rho \geq l_{TR}$) de lumière non-polarisée. De plus la moyenne radiale $l_{TR} \pm l_{TR}/10$ permet de diminuer le bruit numérique des simulations.

A partir des représentations graphiques, nous déduisons les relations de symétrie (Eq.7.18) entre les éléments de la matrice de Mueller. L'angle entre crochets indique la rotation nécessaire à effectuer dans le sens des aiguilles d'une montre pour une superposition des images.

$$\left\{ \begin{array}{llll} M_{12} = M_{21} = M_{13} [\pi/4] = M_{31} [\pi/4] & (Fig.7.6.a) \\ M_{22} = M_{33} [\pi/4] & (Fig.7.6.b) \\ M_{32} = M_{23} & (Fig.7.6.c) \\ M_{34} = M_{43} [\pi/2] = M_{24} [\pi/4] = M_{42} [-\pi/4] & (Fig.7.6.d) \end{array} \right. \quad (7.18)$$

7.2.3 Informations issues des éléments non isotropes

Les douze éléments non isotropes sont des symétries par rotation des quatre éléments M_{12} , M_{22} , M_{23} et M_{34} . Les éléments du groupe M_{34} ne seront pas exploités, leur intensité

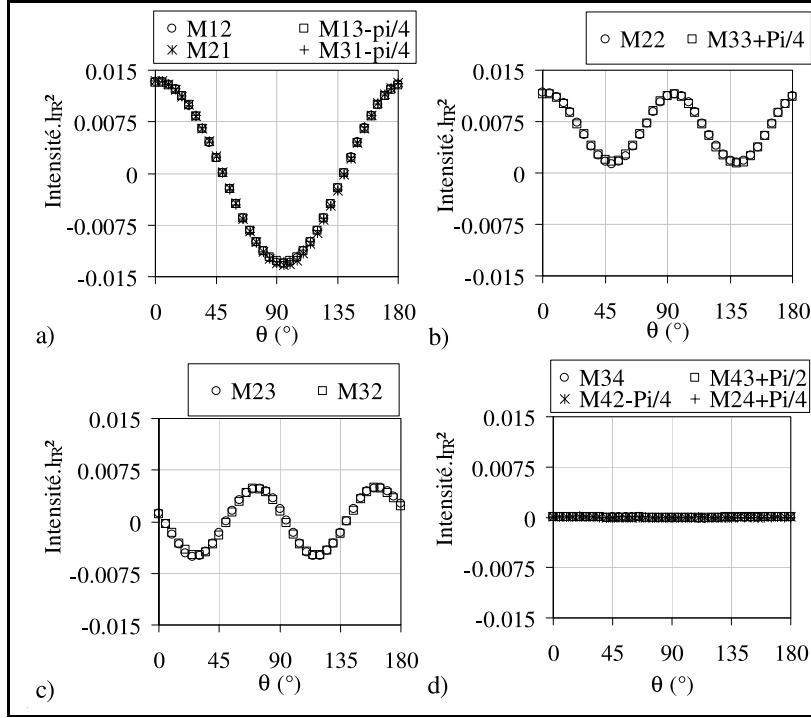


Fig. 7.6 Recherche des symétries par rotation des éléments non isotropes

est très faible. L'amplitude des effets de polarisation de ces éléments est toujours inférieure à 1% comparée à l'amplitude des éléments du groupe M_{12} . Ces éléments ne sont pas accessibles avec le dispositif expérimental dont l'erreur de calibration est de 3,2%.

Pour chacun des éléments analysés, nous ajustons la variation angulaire d'intensité avec une courbe sinusoïdale (Eq.7.19) caractérisée par une valeur moyenne et une amplitude. L'amplitude est comptée positivement quand la probabilité de dispersion d'une polarisation linéaire est perpendiculaire à son axe (exemple Rayleigh Fig.7.3.a et $x = 2$; $m = 1, 1$ Fig.7.3.b). L'amplitude sera affectée d'un signe négatif lors de l'inversion de polarisation (exemple et $x = 2$; $m = 1, 8$ Fig.7.3.c). Le Tab.7.1 récapitule les valeurs des fréquences et des déphasages des éléments.

$$I = \text{Moyenne} + \text{Amplitude} \cdot \sin(\text{Fréquence} \cdot \theta + \text{Déphasage}) \quad (7.19)$$

L'ajustement du modèle sur chacune des simulations conduit aux résultats de la Fig.7.7. Les données présentées sont des moyennes obtenues par groupe d'éléments identiques par rotation. Nous avons quatre entités discriminantes : les amplitudes des trois éléments M_{12} , M_{22} et M_{23} ainsi que la valeur moyenne de l'élément M_{22} .

Élément	Fréquence	Déphasage	Élément	Fréquence	Déphasage
M_{12}, M_{21}	2	$\pi/2$	M_{24}	2	π
M_{13}, M_{31}	2	π	M_{42}	2	$-\pi$
M_{22}	4	$\pi/2$	M_{34}	2	$-\pi/2$
M_{33}	4	$-\pi/2$	M_{43}	2	$\pi/2$
M_{23}, M_{32}	4	π			

Tab. 7.1 Fréquences et déphasages des éléments de la matrice de Mueller

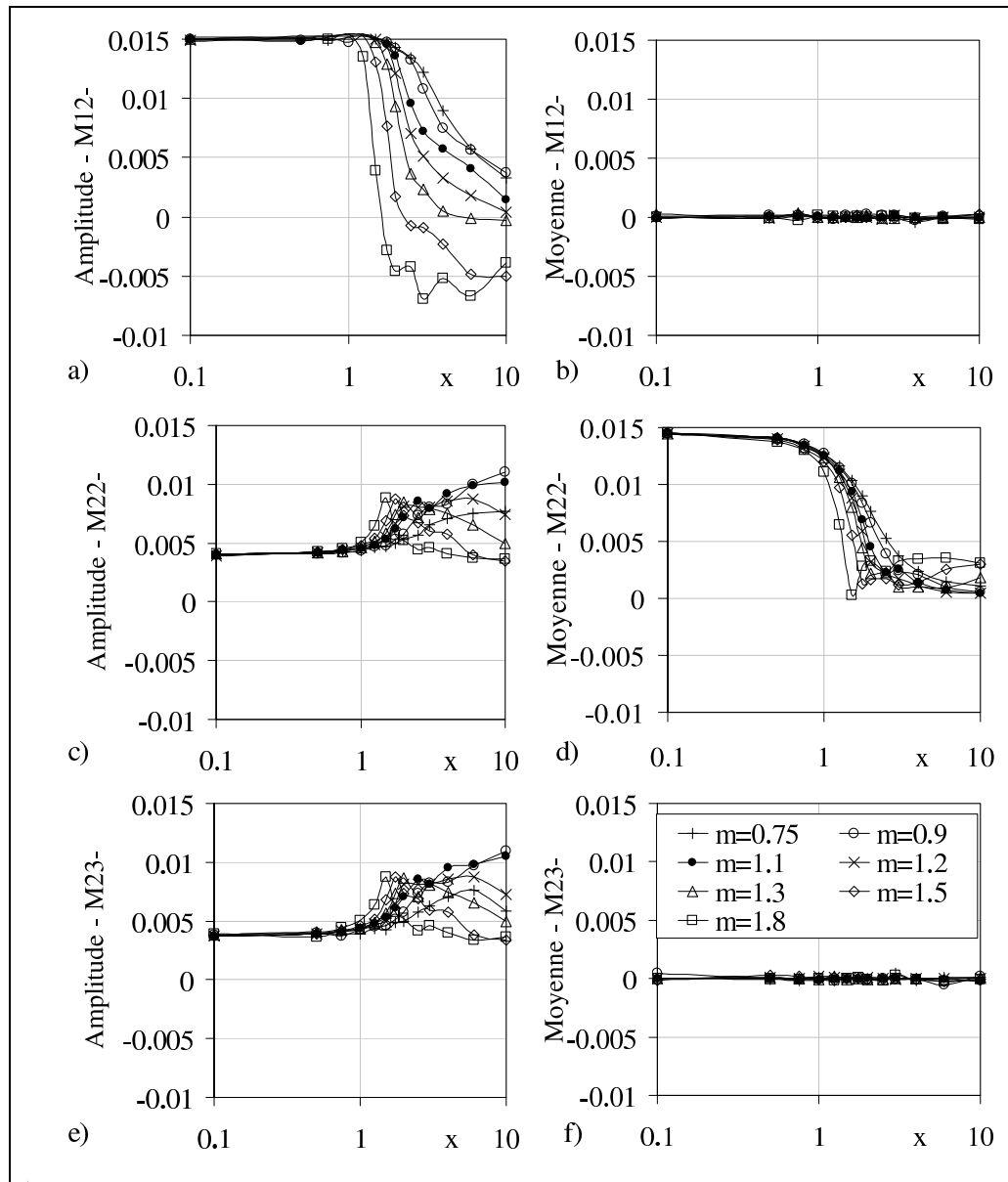


Fig. 7.7 Amplitudes et Moyennes des variations radiales d'intensité des éléments M_{12} , M_{22} et M_{23} . ($+$ $m = 0,75$, $\circ$ $m = 0,90$, $\bullet$ $m = 1,10$, $\times$ $m = 1,20$, $\triangle$ $m = 1,30$, $\diamond$ $m = 1,50$, $\square$ $m = 1,80$)

7.2.4 Informations présentes dans l'élément M_{44}

L'élément M_{44} se distingue des autres par une variation radiale d'intensité à la fois isotrope angulairement et non monotone radialement. L'intensité au coeur de la tache est positive et à l'extérieur négative comme nous le voyons sur la Fig.7.8.

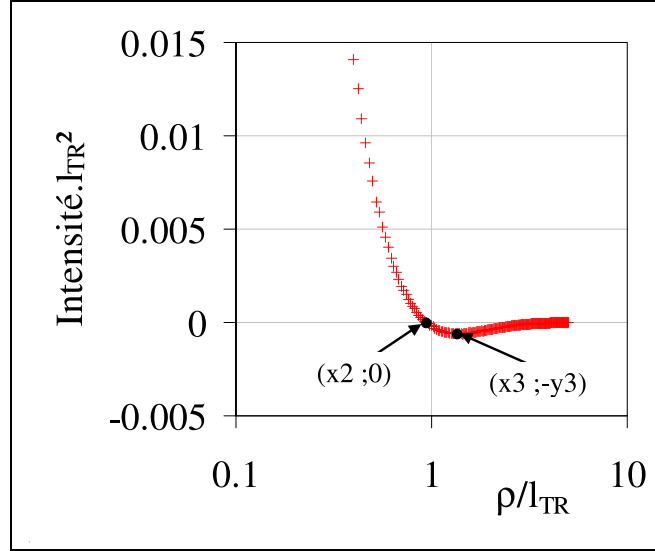


Fig. 7.8 Variation radiale d'intensité de l'élément M_{44} pour $x = 3$ et $m = 1, 1$.

Dans l'optique d'une recherche d'informations discriminantes, nous avons réalisé une analyse sur le point d'inversion de l'intensité radiale $(x_2; 0)$ et sur le point d'intensité minimum $(x_3; y_3)$. La Fig.7.9 apporte des comparaisons des trois grandeurs $(x_2, x_3$ et $y_3)$ entre elles. Pour chacun des deux graphiques, nous observons une courbe unique, nous indiquant qu'une seule information est présente dans l'élément M_{44} . Nous choisissons de retenir l'information x_3 .

7.2.5 Paramètres discriminants

Nous avons retenu cinq informations significatives présentes dans la matrice de Mueller : x_3 de M_{44} , l'amplitude de M_{21} , l'amplitude de M_{22} , l'amplitude de M_{23} et la moyenne de M_{22} . Afin d'observer les relations entre ces paramètres, nous avons représenté quatre graphiques donnés dans la Fig.7.10. Nous voyons une bonne superposition de l'ensemble des points dans les quatre représentations. Le graphique Fig.7.10.c montre que l'amplitude de M_{22} est identique à l'amplitude de M_{23} . La Fig.7.10.a traduit une corrélation non-linéaire entre l'amplitude de M_{22} et la moyenne de M_{22} . Dans le dernier graphique, Fig.7.10.d, la position radiale x_3 est corrélée non-linéairement avec la moyenne de M_{22} . Nous retrouvons

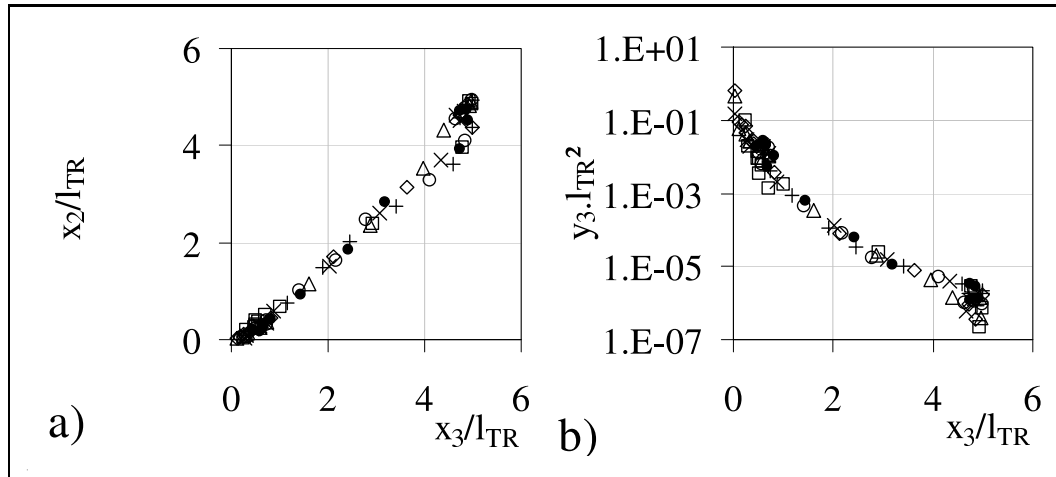


Fig. 7.9 Corrélations entre les informations contenues dans l'élément M_{44} . (+ $m = 0,75$, $\circ$ $m = 0,90$, $\bullet$ $m = 1,10$, $\times$ $m = 1,20$, $\triangle$ $m = 1,30$, $\diamond$ $m = 1,50$, $\square$ $m = 1,80$)

également une relation non linéaire entre l'amplitude de M_{21} et la moyenne de M_{22} dans Fig.7.10.b.

La complexité de l'ensemble des éléments n'est pas une source de multiples renseignements sur le milieu diffusant. Une unique information exploitable permet de représenter les effets de polarisation sur l'ensemble des éléments de la matrice de Mueller en l_{TR} . Néanmoins la forte non-linéarité observée dans la Fig.7.10.b montre qu'il est préférable de caractériser les effets de polarisation soit avec l'amplitude de polarisation de M_{21} ou avec la moyenne de polarisation de M_{22} . Nous choisirons l'amplitude de M_{21} quand celle-ci sera plus petite que $1,25 \cdot 10^{-3}$ et la moyenne de M_{22} quand sa valeur sera plus importante que $3,5 \cdot 10^{-3}$.

Le transport des effets de polarisation dépend à la fois du paramètre de taille x et du rapport des indices optiques m . Une information sur ces deux paramètres peut être extraite dans la matrice de Mueller. Par conséquent connaissant un paramètre il est possible de déterminer le second. Dans les études expérimentales qui vont suivre, nous ferons principalement l'hypothèse que les propriétés optiques sont toujours connues et ainsi nous déterminerons une taille indépendamment de la fraction volumique.

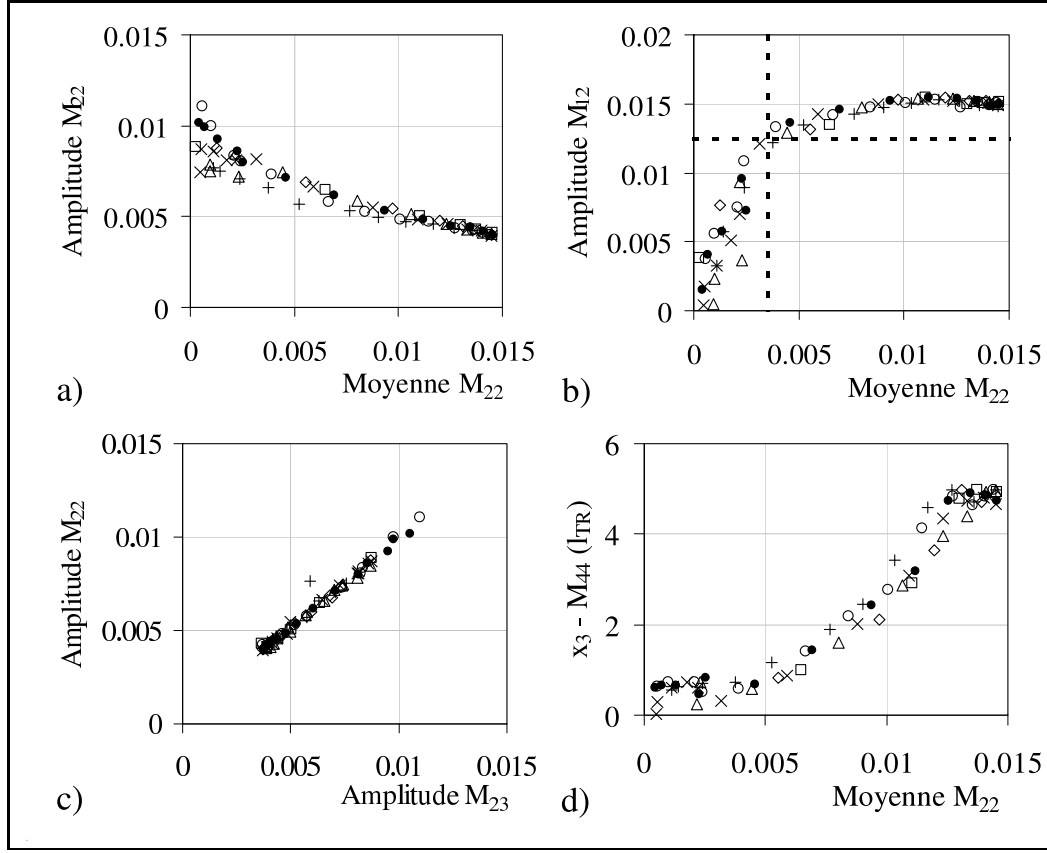


Fig. 7.10 Corrélations entre les informations issues de la matrice de Mueller. (+ $m = 0, 75$,
o $m = 0, 90$, • $m = 1, 10$, x $m = 1, 20$, △ $m = 1, 30$, ◇ $m = 1, 50$, □ $m = 1, 80$)

7.3 Retour sur les fonctions de Mie

L'analyse des simulations complètes de Monte Carlo a montré que la matrice de Mueller normalisée en intensité ($I \cdot l_{TR}^2$) et en espace (ρ / l_{TR}) ne dépendait que des deux paramètres x et m de l'événement local de dispersion. Nous avons cherché à comparer les paramètres discriminants de la matrice de Mueller, l'amplitude et la moyenne des effets de polarisation linéaire, avec les fonctions de Mie associées aux effets de polarisation : $b_{x,m}(\theta)$, $d_{x,m}(\theta)$ et $e_{x,m}(\theta)$

La meilleure corrélation entre les effets de polarisations mesurés et les fonctions issues de la théorie de Mie a été obtenue avec le paramètre I_d calculé suivant l'Eq.7.20.

$$I_d = \int_{\theta=0}^{\pi} d_{x,m}(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (7.20)$$

Nous avons une très bonne correspondance sur l'ensemble des points (quel que soit x et quel que soit m) entre le paramètre I_d et les effets de polarisation (Fig.7.11.a). Un

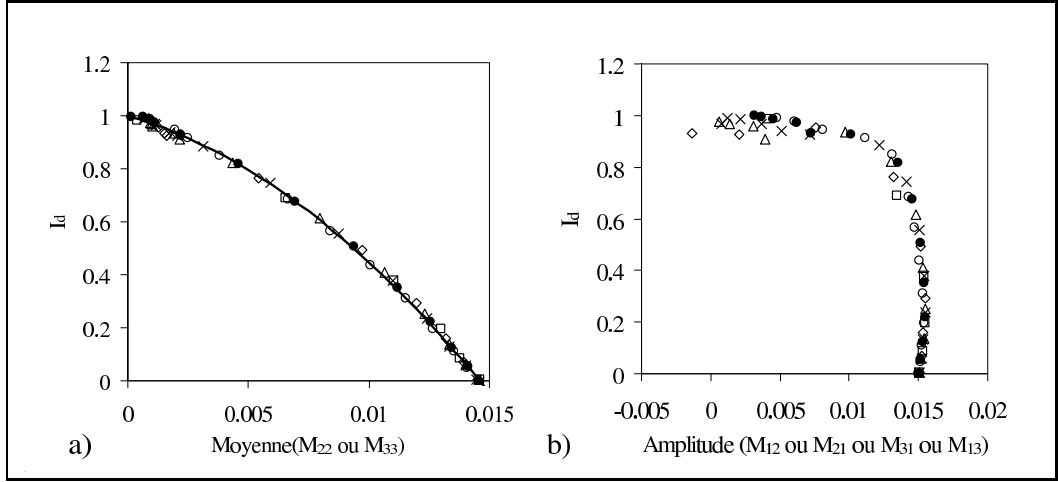


Fig. 7.11 Corrélations entre les paramètres de diffusion des simulations de Monte Carlo et la grandeur de dispersion de l'événement local (I_d). a) Moyenne de polarisation (Ligne : Eq.7.21), b) Amplitude de polarisation. (+ $m = 0,75$, $\circ$ $m = 0,90$, $\bullet$ $m = 1,10$, $\times$ $m = 1,20$, $\triangle$ $m = 1,30$, $\diamond$ $m = 1,50$, $\square$ $m = 1,80$).

polynôme de second degré (Eq.7.21) relie directement un paramètre discriminant de la matrice de Mueller expérimentale (la valeur moyenne des effets de polarisation Fig.7.11.a) à la fonction de Mie $d_{x,m}(\theta)$ et donc aux paramètres x et m .

$$I_d = -2,86 \cdot 10^3 \text{Moyenne}^2 - 26,8 \text{Moyenne} + 1 \quad (7.21)$$

L'information présente au niveau de l'événement local de dispersion de distance caractéristique l_s (quelque dizaine de nanomètres) est transmise à l'échelle supérieure de la diffusion de distance caractéristique l_{TR} (de l'ordre du millimètre).

Connaissant la relation Eq.7.21, nous pouvons directement réaliser l'inversion de l'information présente dans la matrice de Mueller avec les paramètres x et m . Cette possibilité ne sera pas utilisée par la suite. Elle n'apporte aucune amélioration sur la précision du résultat de l'inversion qui sera toujours réalisée par une interpolation linéaire en x et m sur des effets de polarisation (Fig.7.7.a et Fig.7.7.d).

Le facteur limitant réside dans la précision de mesure des effets de polarisation.

7.4 Conclusion

Ce chapitre constitue une modélisation du transport incohérent de lumière polarisée dans des suspensions concentrées. À partir de l'événement local de dispersion construit

avec la théorie de Mie, nous avons développé des simulations complètes de Monte Carlo. Le transport de lumière polarisée se modélise à partir des trois paramètres que sont le paramètre de taille x , le paramètre optique m et de la fraction volumique φ_v . Nous avons développé des simulations normalisées en intensité ($I.l_{TR}^2$) et en espace (ρ/l_{TR}) pour rendre ces simulations indépendantes de la concentration φ_v . Nous avons ainsi pu construire une base de données ne dépendant que de l'événement local de dispersion c'est à dire de x et de m .

L'analyse des simulations par regroupement des éléments (excepté les éléments M_{42} , M_{24} , M_{43} et M_{34}) semble montrer qu'essentiellement une seule information est présente dans l'ensemble des effets de transport de polarisation. Dans l'objectif d'utiliser la matrice de Mueller pour caractériser une suspension, nous avons retenu deux mesures : la valeur moyenne de polarisation des éléments M_{22} et M_{33} et l'amplitude de polarisation des éléments M_{12} , M_{21} , M_{13} et M_{31} . Ces deux informations caractéristiques de la diffusion sur une suspension sont directement liées à l'événement local de dispersion sur une particule.

Les effets de polarisation (en l_{TR}) d'une matrice de Mueller expérimentale permettent par comparaison à la base de données des simulations de Monte Carlo (Amplitude Fig.7.7.a et valeur moyenne Fig.7.7.d) de caractériser une taille moyenne de particule x connaissant les propriétés optiques m ou inversement de caractériser un rapport d'indice optique m connaissant la taille moyenne des particules x . La caractérisation est de plus indépendante de la concentration volumique φ_v avec la normalisation par la longueur de transport l_{TR} .

Ce chapitre met fin à l'étude théorique. Dans le chapitre suivant, nous validerons la technique de mesure de taille sur des émulsions (avec m connu).

CHAPITRE 8

Validations

Ce chapitre constitue une validation expérimentale de la théorie. Nous y montrerons le potentiel de la technique sur la mesure granulométrique en diffusion non-dépendante. Nous utiliserons des systèmes déjà connus et caractérisés pour vérifier les principes développés précédemment. Nous étudierons des émulsions d'huile dans de l'eau de différentes tailles moyennes, concentrations et polydispersités.

La première validation portera sur le transport isotrope de lumière non polarisée. Nous comparerons nos mesures expérimentales de longueur de transport avec la théorie de Mie en y incluant la diffusion dépendante. Puis nous validerons le principe de la mesure de taille avec le transport de polarisation. Nous terminerons ce chapitre par un développement des restrictions théoriques et expérimentales.

8.1 Matériaux : Diverses émulsions

Nous avons réalisé la validation de la technique sur des émulsions d'huile dans de l'eau préparées par Firmenich SA. Ces émulsions présentent différents intérêts. Premièrement, elles ont un aspect parfaitement blanc, l'absorption y est négligeable ($l_a \rightarrow \infty$). Deuxièmement le processus de fabrication et les proportions d'huile, d'eau et de surfactant (Tab.8.1) rendent ces émulsions très stables à la fois dans le temps et également à la dilution dans l'eau.

L'huile utilisée est du Neobee de masse volumique $\rho_{Neobee} = 948 \text{ kg/m}^3$ et d'indice de réfraction $N_p = 1,4564$. L'indice du milieu suspendant, l'eau, est égal à $N_m = 1,33$ et sa masse volumique $\rho_{Eau} = 1\,000 \text{ kg/m}^3$. Les émulseurs utilisés sont de la lecithine de

riz (Emulsion1 et Emulsion6), du solutol 80K (Emulsion3), du citrem (Emulsion4) et du POE (Emulsion2 et Emulsion5).

Les distributions de tailles ont été mesurées sur un granulomètre Malvern Mastersizer X et sont présentées sur la Fig.8.1. Les six émulsions sont de dispersité très variée : l'émulsion 2 est considérée comme monodisperse, les émulsions 1, 3 et 4 ont une polydispersité moyenne, l'émulsion 6 présente une très grande polydispersité et enfin l'émulsion 5 à une distribution bimodale. À partir des distributions (Classe de taille a_i de fraction volumique $\varphi_{v,i}$), nous calculons les rayons moyens en volume $a[4;3]$ (Eq.8.1) correspondant à chaque émulsion (Tab.8.1).

$$a[4;3] = \frac{\sum a_i^4 \varphi_{v,i}}{\sum a_i^3 \varphi_{v,i}} \quad (8.1)$$

Nom	Nom industriel	Fractions massiques			$a[4,3]$ (μm)	$x = \frac{2\pi a N_m}{\lambda}$
		Surfactant	Huile	Eau		
Emulsion1	BC014	0,30	0,40	0,30	0,20	2,6
Emulsion2	EC-06-01-a	0,06	0,60	0,34	0,22	3,0
Emulsion3	STTO46	0,03	0,60	0,37	0,25	3,3
Emulsion4	STT063	0,02	0,60	0,38	0,37	4,9
Emulsion5	EC-08-01-a	0,06	0,40	0,34	0,97	12,4
Emulsion6	BC010	0,20	0,40	0,40	1,10	14,5

Tab. 8.1 Fractions massiques en huile, émulsifiant et eau pour chaque émulsion. $a[4,3]$ est le rayon moyen mesuré par MastersizerX

8.2 Validation du transport scalaire

Dans un premier temps nous allons valider le transport scalaire isotrope de lumière non-polarisée. Pour ce faire nous réalisons des dilutions successives des émulsions 2, 4 et 5. Nous ajustons pour chaque dilution le modèle de Haskell (Eq.4.7) pour obtenir la longueur de transport correspondante.

La validation est réalisée par comparaison des mesures de l_{TR} avec la théorie de Mie avec l'utilisation de la correction de Percus-Yevick. Nous disposons de l'ensemble des paramètres pour calculer la théorie. Les propriétés optiques ($m \approx 1,1$), les tailles moyennes en volume ($a[4,3]$ MastersizerX) et les fractions volumiques sont connues. Les trois graphiques de la Fig.8.2 montrent la bonne cohérence entre les mesures expérimentales et les valeurs

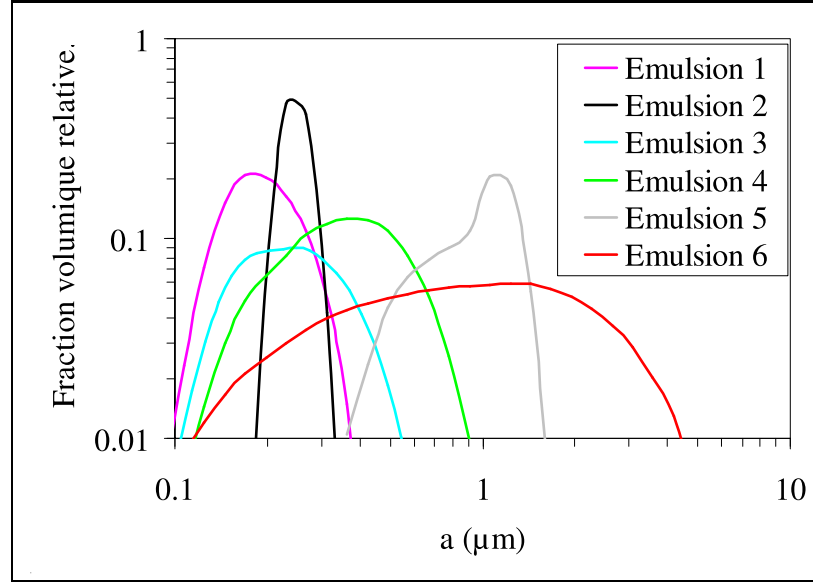


Fig. 8.1 Distributions de taille des émulsions étudiées obtenues par MastersizerX

théoriques.

Nous observons que la détermination de la longueur de transport l_{TR} est en très bon accord, en milieu dilué, avec la théorie de Mie. En milieu plus concentré ($\varphi_v \geq 10\%$), la correction de Percus-Yevick prend bien en compte la diffusion dépendante, même si l'on considère les émulsions monodisperses de taille a [4, 3]. La correction de Percus-Yevick est en effet calculée pour des sphères homogènes de taille identique. Cette correction est donc d'autant plus valide que l'émulsion est de polydispersité réduite. C'est notamment le cas de l'émulsion monodisperse Emulsion2 où les points expérimentaux sont parfaitement corrélés avec la courbe théorique. Cette correction reste valable jusqu'à environ 50% en volume. Les barres d'erreur horizontales sont données par l'incertitude sur la concentration. Les barres verticales sont de 10% ; elle correspondent à la précision retenue sur la détermination de longueur de transport (l_{TR}) par l'ajustement du modèle de Haskell.

Le calcul théorique de la longueur de transport est réalisé en considérant la taille moyenne en volume de particule (a [4, 3], Tab.8.1). Nous avons en effet vérifié par ailleurs que le calcul utilisant la distribution de taille donne des valeurs de longueur de transport équivalentes (Baravian *et al.*, 2005).

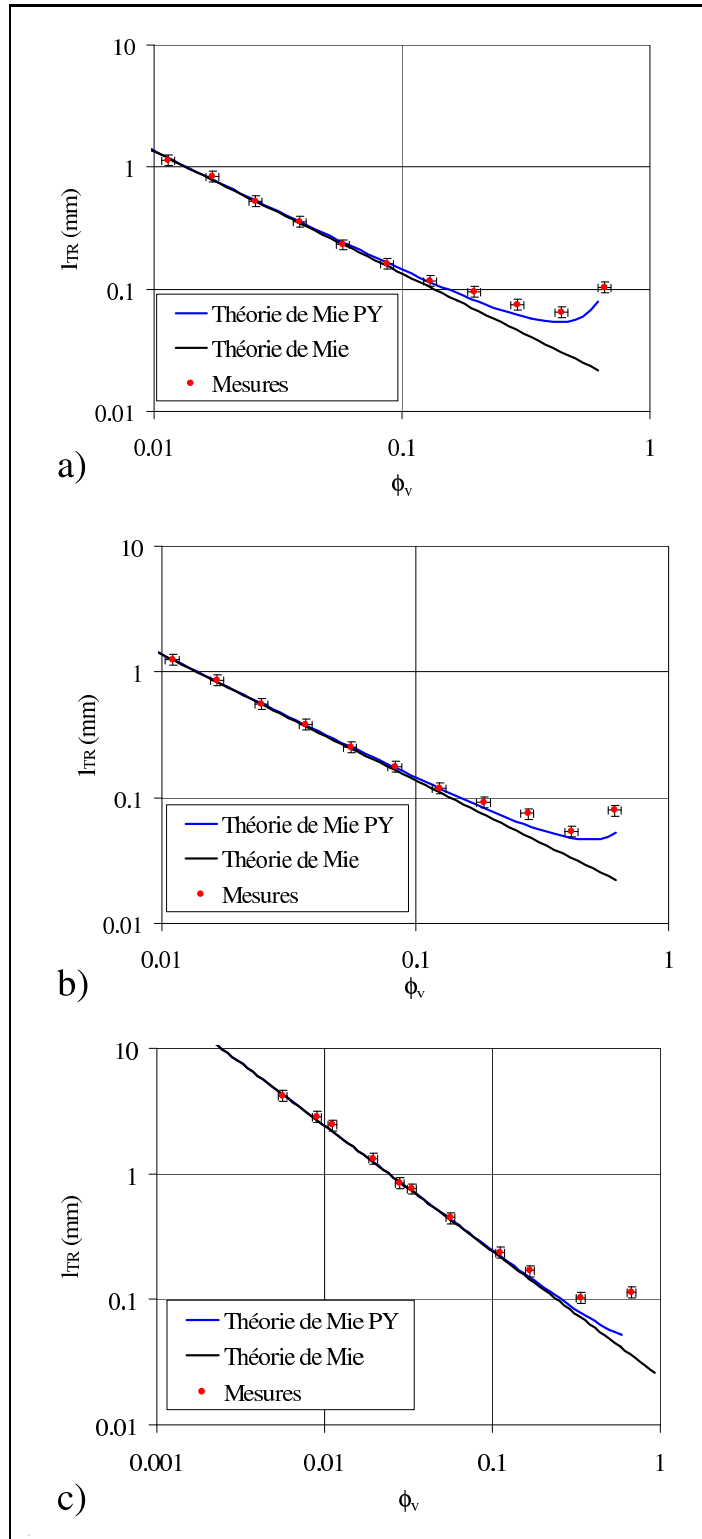


Fig. 8.2 Validation du transport scalaire isotrope de lumière : Comparaison entre la théorie (Mie et Mie Percus-Yevick) et les mesures expérimentales de l_{TR} des émulsions. a : Émulsion2 avec $a[4,3] = 220nm$. b : Émulsion4 avec $a[4,3] = 375nm$. c : Émulsion5 avec $a[4,3] = 970 nm$.

8.3 Comparaison des matrices de Mueller expérimentales avec les simulations de Monte Carlo

La première comparaison est qualitative avec l'observation des similitudes entre la matrice de Mueller expérimentale et la matrice correspondante issue de la simulation de Monte Carlo.

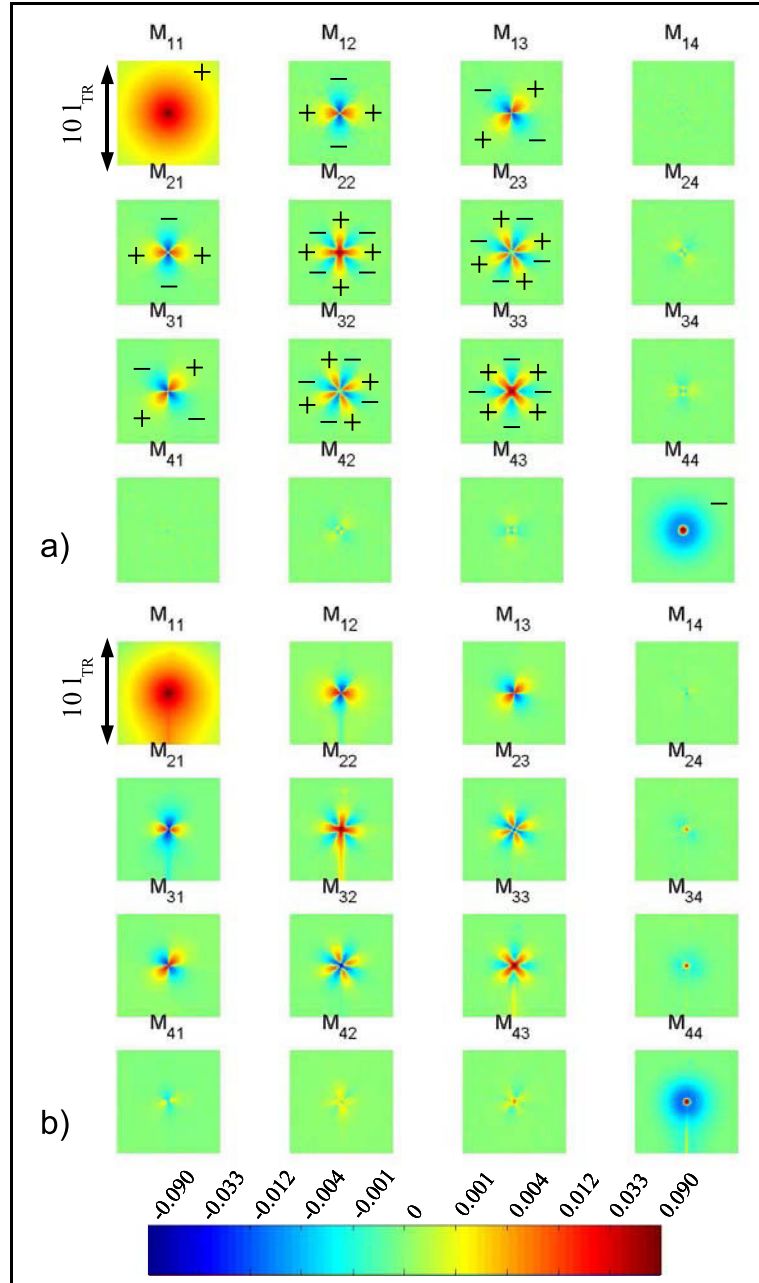


Fig. 8.3 Comparaison des matrices de Mueller en espace et intensité normalisés : a :Simulation de Monte Carlo $x = 3$ et $m = 1$, 1 et b :Expérimentale Emulsion2 (Concentration 1,7%, Rayon moyen 220 nm $l_{TR} = 0,80$ mm)

La Fig.8.3 est un exemple de la bonne cohérence visuelle entre une matrice expérimentale et sa simulation correspondante. Les deux matrices sont représentées en espace (ρ/l_{TR}) et intensité $(I.l_{TR}^2)$ normalisés. Des faibles différences sont présentes dans les éléments de plus faible intensité (M_{14} , M_{24} , M_{34} , M_{41} , M_{42} et M_{43}). Les erreurs expérimentales sur ces éléments sont visuellement amplifiées par la représentation logarithmique signée en fausses couleurs qui favorise les niveaux de faible intensité.

Nous effectuons à présent une comparaison quantitative. L'analyse des matrices de Mueller est toujours effectuée sur une couronne de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$. Nous observons les variations angulaires d'intensité de chacun des éléments. La Fig.8.4 récapitule les variations de l'exemple illustré par la Fig.8.3. Nous avons un très bon accord entre les données expérimentales et les simulations de Monte Carlo. La déviation des données expérimentales observée à 90° sur les éléments M_{11} et M_{44} est due à l'intensité élevée à l'impact du faisceau laser induisant une ligne lumineuse (effet "blooming").

8.4 Comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations de Monte Carlo

Nous allons valider ci-dessous le principe de la mesure d'une taille moyenne dans les milieux opaques par l'observation des effets de polarisation. Seule la connaissance des propriétés optiques est nécessaire à la mesure d'une taille qui est à priori indépendante de la fraction volumique. En effet, la normalisation de la matrice de Mueller par la longueur de transport rend cette détermination indépendante de la fraction volumique en objets diffusants. Nous appliquons la technique sur les six émulsions précédemment décrites. Nous avons dilué ces six émulsions à quelques pourcents. Nous nous plaçons ainsi dans le domaine optimum de fonctionnement du dispositif. En particulier, nous nous situons ainsi en dehors du régime de diffusion dépendante avec des longueurs de transport voisine du millimètre.

La méthodologie de la validation expérimentale se décompose en trois étapes.

1. A partir de l'élément M_{11} , nous déterminons la longueur de transport l_{TR} (Fig.8.2) par ajustement du modèle de Haskell (Eq.4.7) sur la décroissance radiale d'intensité.
2. Nous récupérons sur l'ensemble des éléments de la matrice de Mueller les variations angulaires d'intensité sur des couronnes de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$. Ces variations sont normalisées en multipliant l'intensité par l_{TR}^2 . Puis nous effectuons un ajustement sinusoïdal de l'intensité identiquement à celui réalisé sur les simulations de Monte

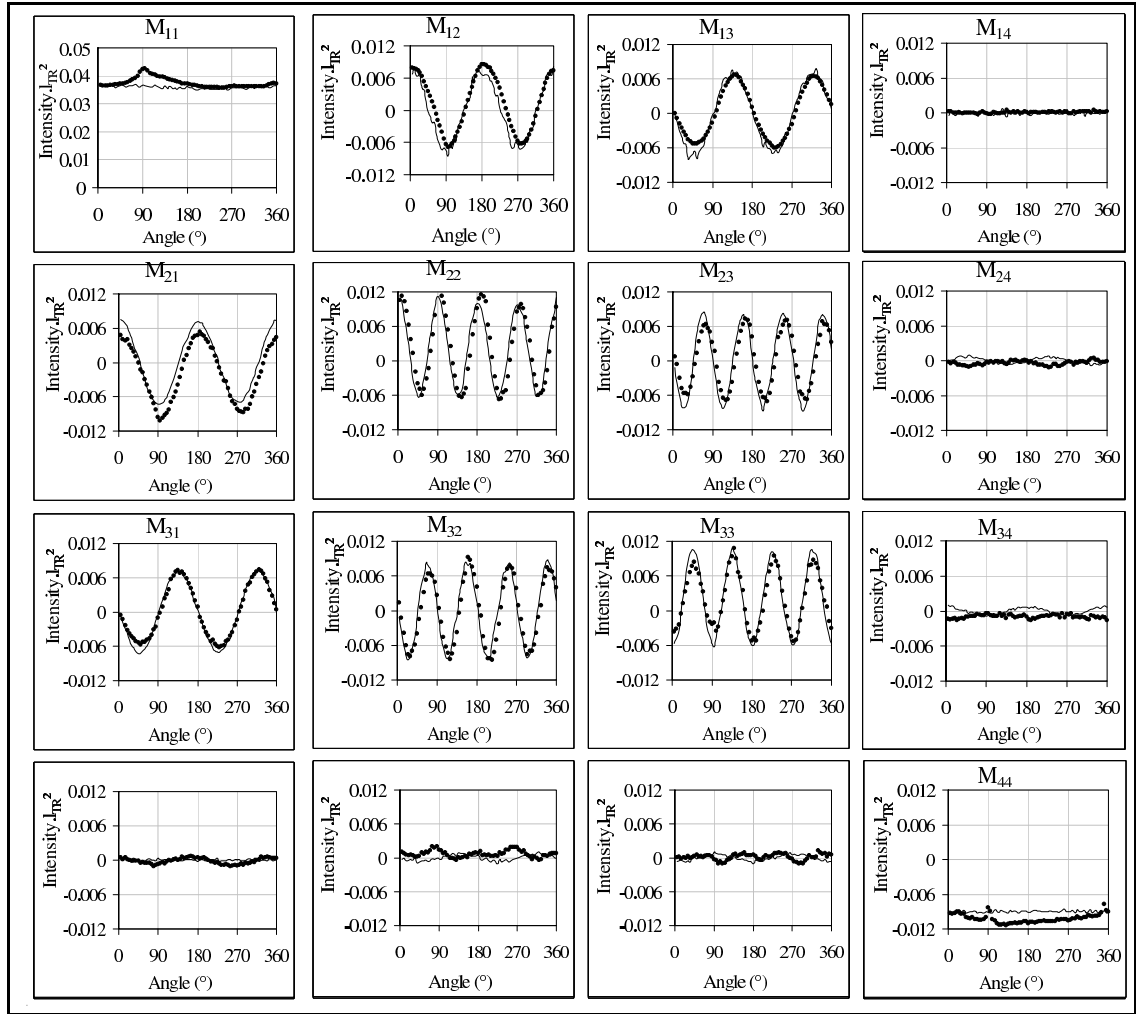


Fig. 8.4 Comparaison des variations angulaires d'intensité de chaque élément de la matrice de Mueller en l_{TR} . (— : Simulation de Monte Carlo $x = 3$ et $m = 1.1$ et • : Émulsion2 (Concentration 2%, Rayon moyen 220 nm))

Carlo (Eq.7.19). Nous retenons deux valeurs. La première, l'amplitude de polarisation, est la moyenne des quatre amplitudes ajustées sur les éléments M_{12} , M_{13} , M_{21} et M_{31} identiques par rotation. La seconde est une valeur moyenne de polarisation. Elle est le résultat de la moyenne de l'ajustement sur les deux éléments M_{22} et M_{33} .

3. Nous comparons l'amplitude et la valeur moyenne des effets de polarisation multipliés par l_{TR}^2 pour chaque taille a [4, 3] aux simulations de monte Carlo (Fig.8.5).

La validation sur les six émulsions est présentée dans la Fig.8.5. Nous retrouvons les données des simulations de Monte Carlo pour $m = 1,1$ qui correspond au rapport d'indice optique des émulsions. Sur ces deux graphiques nous avons ajouté les mesures expérimentales (en rouge) des effets de polarisation obtenus sur les émulsions. Les abscisses des points

expérimentaux correspondent aux mesures des rayons moyens en volume ($a [4, 3]$) par granulomètre. La confrontation des points expérimentaux avec les simulations de Monte Carlo est bonne. Cette confrontation est réalisée sans connaissance de la fraction volumique de l'émulsion.

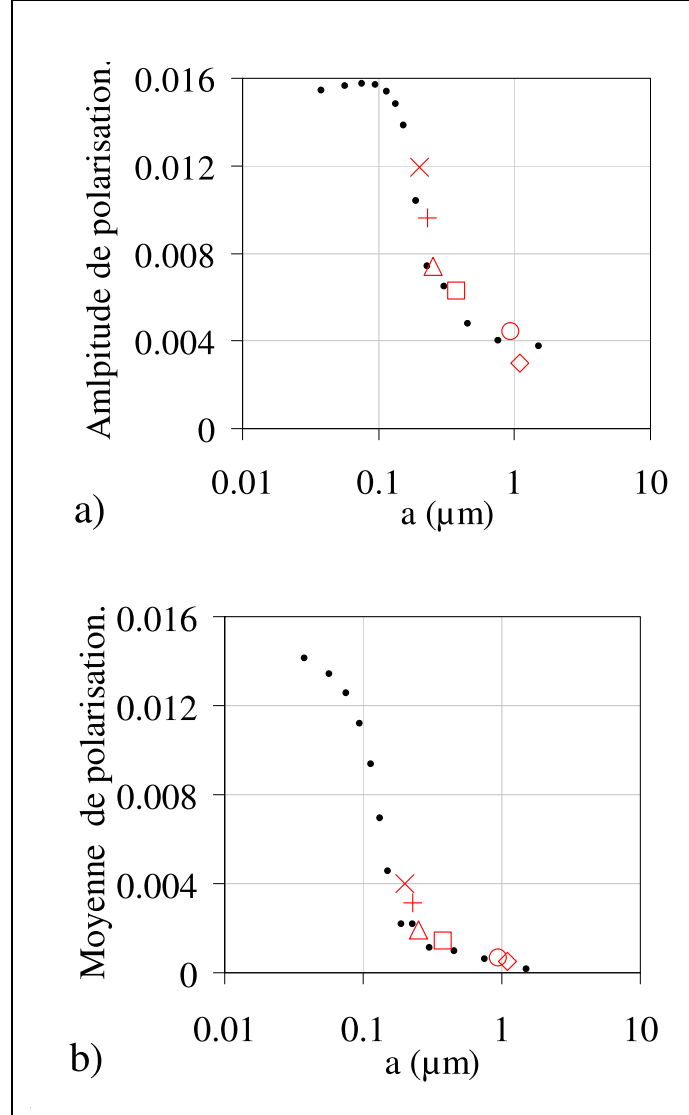


Fig. 8.5 Validation de la mesure de taille par analyse des effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne). (• Simulation de Monte Carlo $m = 1, 10$, × Émulsion1, + Émulsion2, △ Émulsion3, □ Émulsion4, ○ Émulsion5 et ◇ Émulsion6)

Nous avons montré la dépendance des effets de polarisation en fonction de la taille moyenne des objets diffusants. A partir des simulations de Monte Carlo (Fig.7.7.a et Fig.7.7.d) et connaissant le rapport des propriétés optiques, la mesure des effets de polarisation permet de déduire une taille moyenne indépendamment de la concentration. Une interpolation linéaire est réalisée sur les simulation de Monte Carlo aussi bien sur le rapport

d'indice optique m que sur le paramètre de taille x . La mesure de taille est indépendante de la polydispersité. Le transport des effets de polarisations n'est en effet sensible qu'à la taille moyenne en volume des émulsions.

Les effets de polarisation sont d'autant plus importants que la taille des particules sont petites. Pour la gammes de taille des émulsions $[200\text{ nm}; 1\ 100\text{ nm}]$ (rayon), les effets de polarisation sont trois fois plus importants sur l'amplitude que sur la valeur moyenne. Nous étudierons cependant dans le prochain paragraphe aussi bien l'inversion en taille et en fraction volumique sur l'amplitude et la valeur moyenne des effets de polarisation. La pertinence de la valeur moyenne des effets de polarisation concerne des particules dont le rayon est typiquement inférieur à 150 nm . En effet, nous voyons alors que l'amplitude ne dépend plus de la taille des particules dans la gamme $[50\text{ nm}; 150\text{ nm}]$ (Fig.8.5).

8.5 Mesures simultanées de la taille et de la concentration des suspensions

En utilisant les dilutions successives des émulsions 2, 4 et 5, nous souhaitons montrer que la mesure d'une taille moyenne des particules est indépendante de leur fraction volumique. De plus en utilisant l'inversion de Mie sur la longueur de transport l_{TR} , nous déterminons cette fraction volumique. Nous utilisons les mêmes émulsions avec lesquelles nous avons validé le transport scalaire de la lumière (l_{TR} , Fig.8.2).

Pour chaque dilution des trois émulsions, nous avons mesuré les effets de polarisation sur la couronne de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$. La Fig.8.6 récapitule l'ensemble les mesures d'amplitude de moyenne de polarisation. L'abscisse de chacun des points correspond à la fraction volumique calculée lors de chacune des dilutions $\varphi_{v,th}$. Nous ajoutons aux points expérimentaux, des lignes continues horizontales donnant l'amplitude de polarisation des simulations de Monte Carlo pour une taille de particule donnée par la mesure granulométrique du Malvern MastersizerX.

Deux résultats importants sont obtenus dans ces graphiques. Premièrement, nous observons des effets de polarisation expérimentaux constants et conforme aux prédictions des simulations de Monte Carlo pour les émulsions peu concentrées ($\varphi_v < 5\%$). La mesure de taille est donc bien indépendante de la fraction volumique. Deuxièmement, pour des concentrations plus importantes, nous visualisons une déviation importante des effets de polarisation. Nous expliquerons ces déviations dans la prochaine section intitulée "Restriction

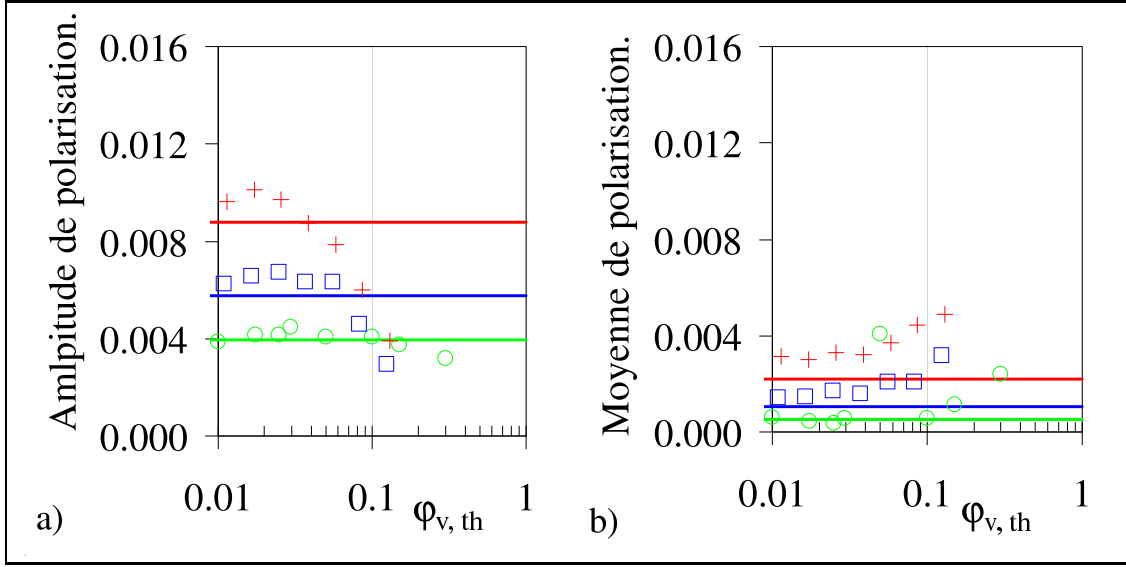


Fig. 8.6 Dépendance des effets de polarisation (a :Amplitude et b :Moyenne) avec la fraction volumique. Les lignes représentent les valeurs issues des simulations de Monte Carlo avec $m = 1, 1$. Rouge : + Émulsion2, ligne : simulation $x = 3$; Bleu $\square$ Émulsion4, ligne : $x = 4, 9$; Vert $\circ$ Émulsion5, ligne : $x = 12, 4$

tions du dispositif”.

En considérant que les indices optiques sont connus (eau 1,33 et huile 1,4564), nous réalisons une mesure de la taille avec l’amplitude ou la valeur moyenne de polarisation par comparaison aux simulations de Monte Carlo. Les tailles obtenues pour les trois émulsions sont représentées dans les graphiques Fig.8.7.a et Fig.8.7.b. L’axe des abscisses correspond aux fractions volumiques ”calculées” lors des dilutions. La mesure de taille est quasi constante pour des concentrations volumiques inférieures à 5%. Ces mesures sont en accord avec les mesures effectuées en milieu très dilué par granulomètre Malvern (lignes continues horizontales). Nous observons que nos mesures de taille sont plus précises pour de petites particules (de rayon inférieur à 600 nm) où les effets de polarisation sont plus importants. Pour les trois émulsions la mesure de taille à partir des amplitudes de polarisation est meilleure car nous sommes dans le cas où l’amplitude de polarisation est supérieure à $3.5 \cdot 10^{-3}$. Les tailles déduites des faibles valeurs moyennes d’amplitude (Émulsion5) sont très sensibles aux erreurs de mesure du dispositif.

Connaissant maintenant la taille et les indices optiques, nous pouvons inverser la mesure de la longueur de transport l_{TR} avec la théorie de Mie (Eq.4.11) pour déterminer une fraction volumique dite ”mesurée” $\phi_{v, c}$ donnée par l’Eq.8.2.

$$\varphi_{v,c} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3}{l_{TR}C_{scat}(a,m)(1-g(a,m))} \quad (8.2)$$

Les deux graphiques Fig.8.7.c et Fig.8.7.d donnent la comparaison entre les valeurs "mesurées" et les valeurs "calculées". Nous obtenons une bonne corrélation des mesures excepté en milieu concentré. Une petite erreur sur la taille mesurée se transforme en une erreur très importante sur la fraction volumique car la longueur de transport est extrêmement dépendante de la taille.

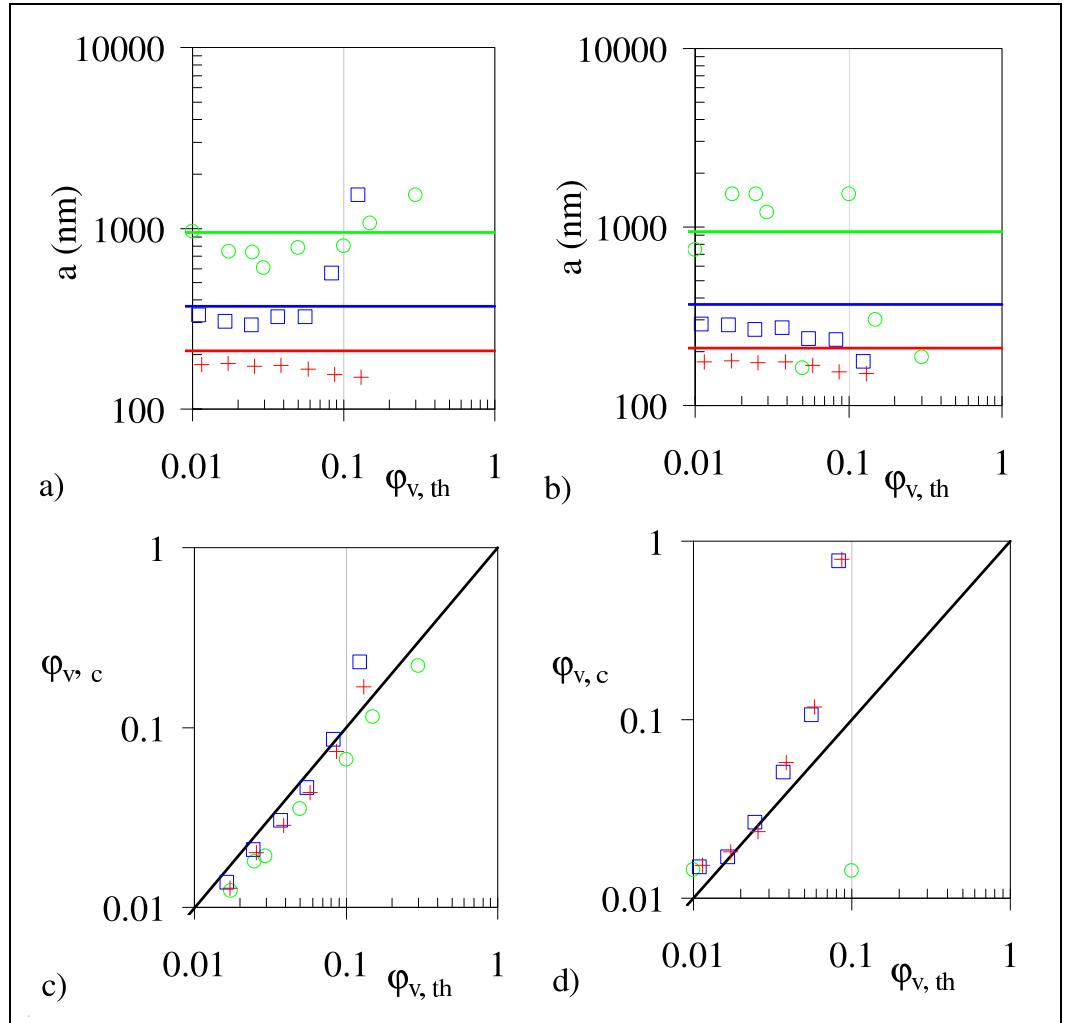


Fig. 8.7 Mesure de taille et de fraction volumique $\varphi_{v,c}$. a et b : Mesure de la taille à partir des effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne) en fonction de la fraction volumique théorique de dilution $\varphi_{v,th}$. Les lignes continues représentent les mesures de $a[4, 3]$ de Malvern (Vert 950 nm, Bleu 370 nm et Rouge 220 nm). c et d : Mesure de la fraction volumique $\varphi_{v,c}$ en fonction de la fraction volumique théorique de dilution $\varphi_{v,th}$. + : Émulsion2, $\square$: Émulsion4 et $\circ$ Émulsion5.

Nous avons montré la bonne cohérence de la technique en milieu peu concentré. D'une part les tailles des émulsions mesurées sont proches des tailles en volume données par le granulomètre Malvern MastersizerX. D'autre part les fractions volumiques mesurées sont semblables aux fractions volumiques calculées lors de la réalisation des dilutions. Nous allons à présent tenter d'expliquer les limitations de la technique en milieu plus concentré.

8.6 Restrictions du dispositif

8.6.1 Influence de la diffusion dépendante

La première hypothèse pour expliquer les déviations des mesures de taille pour des systèmes concentrés est la diffusion dépendante. Les simulations de Monte Carlo utilisées pour obtenir la base de données sont normalisées par la longueur de transport et sont indépendantes de la fraction volumique. Ces simulations ne considèrent exclusivement que le domaine de diffusion non-dépendante.

Nous nous sommes basé sur les expérimentations de l'Émulsion2 pour deux raisons. (i) Cette émulsion est la plus monodisperse, et l'approximation de Percus-Yevick pour le calcul du facteur de structure est donc approprié (Fig.8.2.a). (ii) La taille moyenne de cette émulsion est suffisamment petite devant la longueur d'onde pour montrer une influence de la diffusion dépendante dès des fractions volumiques de l'ordre de 5%. Nous avons alors procédé à une série de simulations en espace réel en y incluant le facteur de structure de Percus-Yevick, pour $m = 1,1$ et $x = 3$ à différentes fractions volumiques comprise entre 1% et 60%. Dans la Fig.8.8 nous récapitulons trois types de données : Les points expérimentaux, la simulation normalisée correspondante ($m = 1,1$ et $x = 3$) et les simulations qui incluent la diffusion dépendante. La prise en compte de la diffusion dépendante dans les simulations provoque bien une modification du transport des effets de polarisation pour des fractions volumiques supérieures à 20%.

L'influence de la diffusion dépendante n'explique pas la forte dépendance des effets de polarisation avec la fraction volumique.

Pour comprendre le rôle de la diffusion dépendante sur le transport de polarisation, nous avons réalisé trois autres séries de simulation pour les paramètres $x = 0,5$, $x = 1,32$ et $x = 2,5$. Les quatre tailles permettent ainsi d'étudier l'influence de la diffusion dépendante sur les amplitudes des effets de polarisation, Fig.8.9.

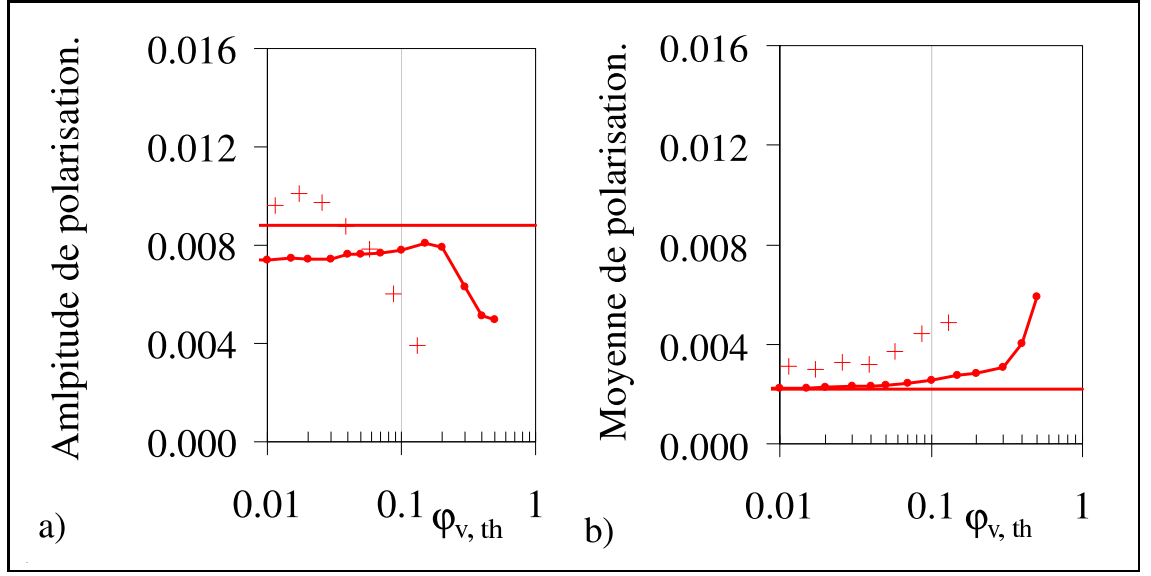


Fig. 8.8 Influence du facteur de structure sur le transport des effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne) sur l'exemple de l'Emulsion2. + ; Mesures expérimentales pour l'Emulsion2. Ligne continue : Simulation normalisée de Monte Carlo $m = 1, 1$ et $x = 3$. Ligne avec les points : Simulations de Monte Carlo avec la diffusion dépendante

La prise en compte de la diffusion dépendante avec le facteur de structure de Pecus-Yevick se répercute à la fois sur la fonction de phase $p_{PY}(x, m, \varphi_v, \theta)$ (Eq.4.13), sur le facteur d'anisotropie optique $g_{PY}(x, m, \varphi_v)$ (Eq.4.15) et sur la section efficace de diffusion $C_{scat, PY}(x, m, \varphi_v)$ (Eq.4.13). La longueur de transport l_{TR} (Fig.8.2) caractéristique du transport stationnaire de lumière non-polarisée intègre les modifications induites par la diffusion dépendante de $g_{PY}(x, m, \varphi_v)$ et de $C_{scat, PY}(x, m, \varphi_v)$. Comme la mesure des effets de polarisation est normalisée par la longueur de transport l_{TR} , l'influence de la diffusion dépendante est partiellement prise en compte. Seule la modification du facteur de structure sur les fonctions de Mie $a_{x, m}(\theta)$, $b_{x, m}(\theta)$, $d_{x, m}(\theta)$ et $e_{x, m}(\theta)$ n'est totalement prise en compte par la normalisation. Ceci explique que l'influence de la diffusion dépendante ne soit présente que pour des fractions volumiques supérieures à 20%, alors que son effet sur la longueur de transport commence pour des fractions volumiques supérieures à 4%.

Les simulations de Monte Carlo présentées dans la Fig.8.9 montrent la non-influence de la diffusion dépendante sur le transport de polarisation pour des particules en approximation de Rayleigh (x petit) ou pour des particules de taille importante. Pour ces deux classes de particules, les fonctions de Mie $p_{PY}(x, m, \varphi_v, \theta)$ (Fig.4.10.a et Fig.4.10.c), $a_{x, m}(\theta)$, $b_{x, m}(\theta)$, $d_{x, m}(\theta)$ et $e_{x, m}(\theta)$ ne sont pas modifiées. La diffusion dépendante modifie les fonctions de Mie dans la gamme de taille intermédiaire. Il sera donc nécessaire

de réaliser au cas par cas des simulations de Monte Carlo pour étudier de tels systèmes concentrés.

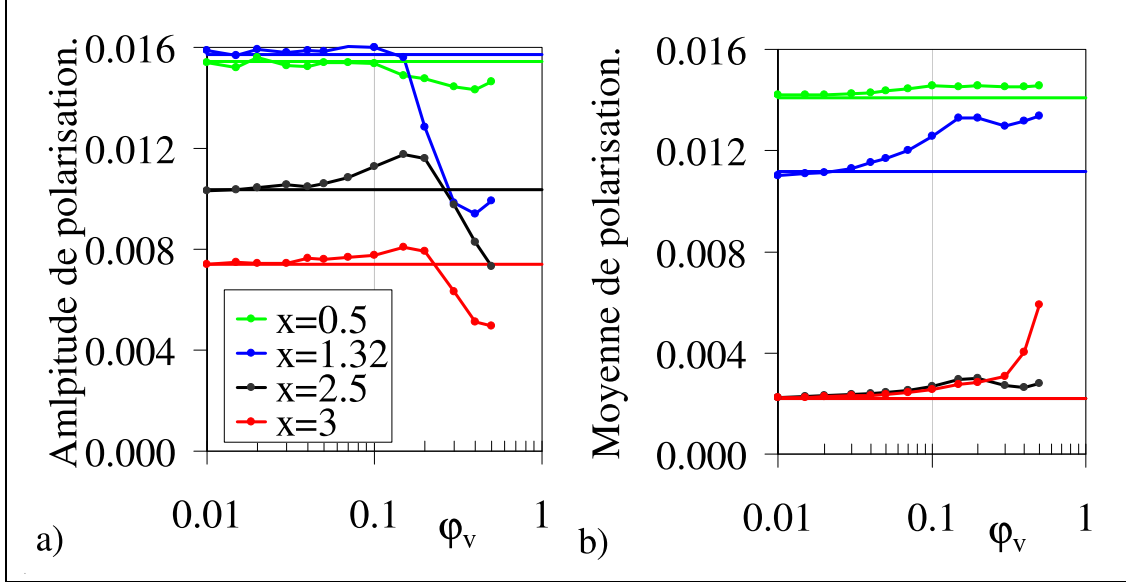


Fig. 8.9 Simulations de Monte Carlo : Influence du facteur de structure sur le transport des effets de polarisation pour différentes tailles (a : Amplitude, b : Moyenne. Ligne continue : Simulation normalisée de Monte Carlo (Remarque : Sur le graphique (b), les lignes $x = 2,5$ et $x = 3$ sont confondues). Ligne avec les points : Simulations de Monte Carlo avec la diffusion dépendante

8.6.2 Influence de la taille du faisceau laser

La diffusion dépendante n'explique donc pas la modification des effets de polarisation observée. Nous analysons à présent l'influence de la taille du faisceau laser R_{laser} . En effet, lorsque la concentration en particule augmente, la longueur de transport diminue et le rapport l_{TR}/R_{laser} devient non négligeable. Rappelons en effet que les simulations de Monte Carlo considèrent que la taille du faisceau incident est infiniment petite (ponctuelle). Or, dans nos expérimentations, le spot laser a un rayon de $75\mu m$ (Fig.5.6 et Eq.5.2). Pour les différentes dilutions effectuées, nous avons mesuré des longueurs de transport variant entre $60\mu m$ et $2mm$. La dimension du spot laser peut donc perturber les mesures des effets de polarisation effectuées à une distance l_{TR} du centre d'impact. Pour étudier cette perturbation, nous réalisons quelques simulations de Monte Carlo en substituant la source ponctuelle par un tirage aléatoire de la position incidente définie par ϕ_0 et ρ_0/l_{TR} . L'angle ϕ_0 est tiré de manière uniforme sur le domaine $[0 ; 2\pi[$ et ρ_0/l_{TR} est tiré sur une gaussienne d'Eq.8.3

$$y = \exp \left(- \left(\frac{\rho_0 / l_{TR}}{R_{laser} / l_{TR}} \right)^2 \right) \quad (8.3)$$

Nous réalisons sur l'exemple de l'Emulsion2 cinq simulations ($x = 3$ et $m = 1,1$) pour des tailles de faisceau laser différentes. Les résultats des simulations présentés dans la Fig.8.10 montrent que lorsque $R_{spot} > l_{TR}/4$, les effets de polarisation sont fortement modifiés.

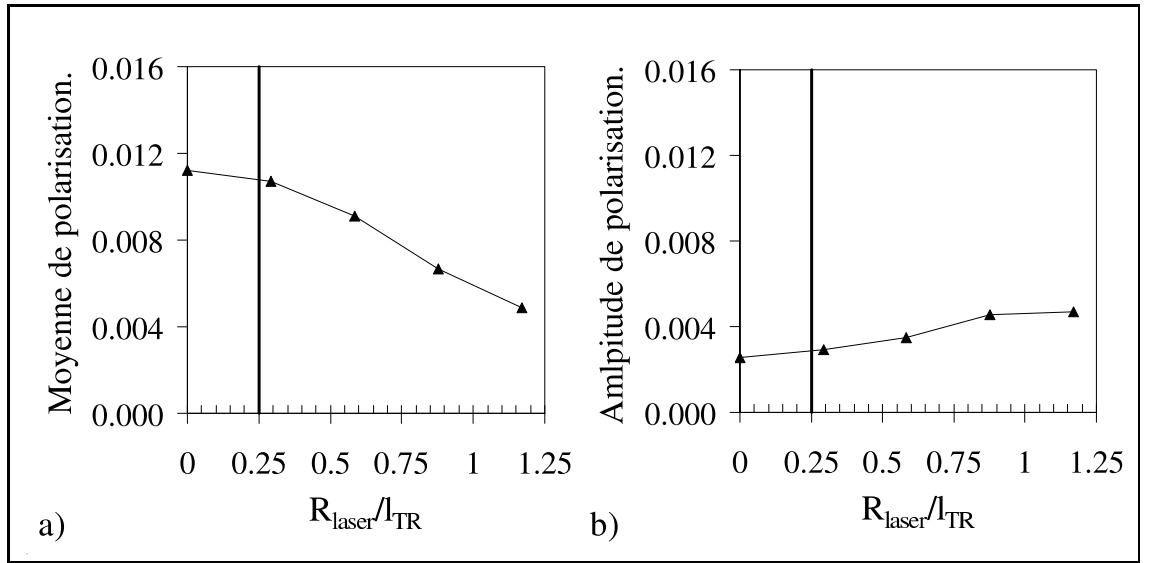


Fig. 8.10 Modifications des effets de polarisation en l_{TR} pour différentes tailles de faisceau laser. Simulation de Monte Carlo $x = 3$ et $m = 1,1$

Pour notre dispositif ($R_{laser} = 75 \mu m$), une mesure est correcte si la longueur de transport l_{TR} est supérieure à quatre fois R_{laser} soit $0.3 mm$. La limitation sur la mesure provient donc principalement de la taille du faisceau laser. Il serait possible d'améliorer la focalisation du laser. La taille de $15 \mu m$ semble une limite physique de focalisation raisonnable à la longueur d'onde utilisée ($635 nm$). Cette diminution permettrait d'étudier la quasi-totalité des systèmes. En effet sur l'ensemble des systèmes que nous avons déjà pu étudier, nous n'avons mesuré aucune longueur de transport inférieure à $60 \mu m$.

Sur l'exemple de l'Emulsion2, nous validons l'influence de la source laser sur les effets de polarisation, Fig.8.11. Pour différentes concentrations, nous réalisons des simulations avec un rayon de faisceau $R_{laser} = 75 \mu m$, $x = 3$ et $m = 1,1$. Nous obtenons une très bonne cohérence entre les mesures expérimentales et les simulations de Monte Carlo. La dérive des effets de polarisation est donc essentiellement liée à la taille du faisceau laser.

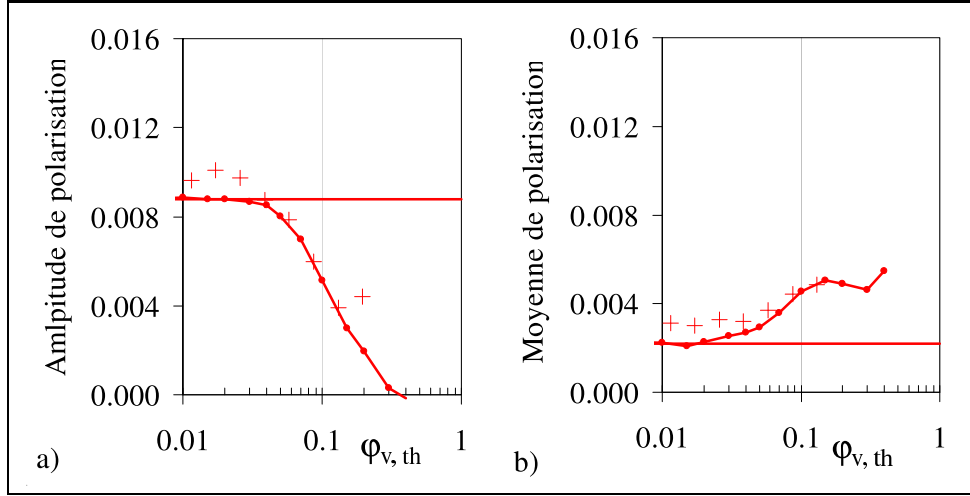


Fig. 8.11 Influences du faisceau laser sur les effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne) sur l'exemple de l'Emulsion2. + ; Emulsion2. Ligne continue : Simulation normalisée de Monte Carlo $m = 1, 1$ et $x = 3$. Ligne avec les points : Simulations de Monte Carlo avec un faisceau laser de rayon $75 \mu m$

8.7 Conclusion

Nous avons validé notre dispositif de transport incohérent de lumière polarisée sur des émulsions d'huile dans de l'eau de tailles, de polydispersités et de fractions volumiques variées. La matrice de Mueller rétrodiffusée est auto-suffisante pour mesurer directement une taille moyenne indépendamment de la concentration connaissant les propriétés optiques. Les tailles moyennes mesurées ont été confrontées avec succès avec les rayons volumiques moyen $a [4, 3]$ obtenus par le granulomètre Malvern.

Avec l'inversion de Mie sur la longueur de transport l_{TR} , nous pouvons simultanément déterminer la concentration volumique en particules.

La technique s'applique à des tailles allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. La fraction volumique en particules peut être comprise entre 0.1% et 50%. La sensibilité maximale de la technique est obtenue pour des particules de $200 nm$ de rayon pour une source lumineuse de $635 nm$ de la longueur d'onde. Cet optimum peut-être légèrement décalé en changeant la longueur d'onde du faisceau laser incident. Le potentiel de la technique est réduit par une limitation théorique (diffusion dépendante) et une limitation expérimentale (taille du faisceau laser). La taille du spot laser doit nécessairement être inférieure à quatre fois la longueur de transport l_{TR} pour ne pas perturber la mesure des effets de polarisation.

La technique développée est non-intrusive et totalement indépendante de la température de l'échantillon. L'acquisition rapide de la matrice de Mueller (1 seconde) permet l'étude des systèmes dynamiques en évolution rapide. Notons enfin que cette technique de diffusion statique de la lumière est totalement indépendante de la nature de l'écoulement (laminaire, instable, turbulent). La vitesse de propagation des effets de polarisation (vitesse de la lumière) sera toujours grande devant la vitesse de mouvement des particules.

Nous développerons dans le chapitre suivant une application du dispositif avec la caractérisation du mécanisme de coacervation complexe.

CHAPITRE 9

Application de la technique à la coacervation complexe

Il convenait de donner un phénomène qui nous permette de qualifier notre méthode de détermination de la taille d'objets et de leur concentration. Nous avons choisi notre exemple chez les bio-polyméristes : La coacervation complexe entre un polysaccharide et une protéine.

Nous débuterons ce chapitre avec une brève description du mécanisme de coacervation et du système utilisé. Puis nous exposerons le suivi de la taille et de la concentration lors de la réaction de coacervation contrôlée en fonction du pH.

9.1 Système étudié

9.1.1 La coacervation complexe

Le terme de "coacervation complexe" est associé au mécanisme de séparation de phase provoqué par l'interaction de deux colloïdes de charge opposée. La phase concentrée est nommée le coacervat. La séparation de phase par association de polymères dans l'eau se produit sous l'effet de l'attraction électrostatique entre les composés.

La coacervation de protéines et de polysaccharides anioniques présente un intérêt pratique et théorique. L'association complexe en solution de deux composés peut être vue comme une nouvelle entité colloïdale. Il y a coexistence entre une phase colloïdale très diluée (la solution d'équilibre) et une phase colloïdale très concentrée (les coacervats). Les particules complexes formées sont neutres. Historiquement, les premières études de coa-

cervation ont été menées pour comprendre l'apparition de la vie. En effet les coacervats ressemblent étroitement à des cellules vivantes primitives.

Le mécanisme de coacervation est contrôlé directement par le pH caractérisant la concentration de charges (anions et protons) présentes dans la solution. En milieu neutre ($pH = 7$), la protéine de charge positive est entourée d'un nuage ionique négatif et le polysaccharide de charge négative est entouré d'un nuage positif. La protéine et le polysaccharide sont en attraction via leur nuage ionique respectif. Des zones hétérogènes en concentration sont ainsi formées. La coacervation en milieu acide ($pH < 7$) s'apparente à une densification des hétérogénéités induite par l'ajout de charges. Si la solution est suffisamment acide, les deux phases liquides se transforment en une phase liquide et une phase précipitée de coacervats. La structure de la phase concentrée est complexe. Elle ressemble à une phase continue de polymère où la protéine est répandue autour du polysaccharide Fig.9.1. La coacervation présente un vif intérêt industriel dans l'encapsulation. Elle apporte également des éléments de compréhension des systèmes biologiques. L'interaction entre l'ADN et les protéines de transcription correspond en effet à un mécanisme de coacervation.



Fig. 9.1 Schéma de deux complexes assemblés de gomme arabique (ruban blanc) et de β -lactoglobuline (sphère rouge). La protéine à un diamètre moyen de 2 nm et la gomme arabique à un diamètre approximatif de 50 nm . (De-Kruif et al., 2004)

La réaction de coacervation étudiée dans ce rapport est une réaction entre la gomme arabique (le polysaccharide, chargé négativement) et la β -lactoglobuline (la protéine, chargée positivement) (Fig.9.1). Le mécanisme de coacervation sera contrôlé en pH par l'ajout de Glucono- δ -lactone (GDL).

9.1.2 La gomme arabique

La gomme arabique est produite par l'exudation des tiges d'acacias. Elle est récoltée principalement en Afrique saharienne et notamment au Sénégal. Historiquement, la gomme arabique est certainement la plus ancienne et la plus connue de toutes les gommes. Les Egyptiens l'utilisaient dès la troisième dynastie (2650 av J.C) pour assurer la cohésion des bandages lors de la momification. Cette gomme servait aussi à la fixation des pigments des encres utilisées par les scribes.

La gomme arabique est un polysaccharide acide (chargé positivement) fortement ramifié qui se présente sous la forme de mélanges de sels de potassium, de magnésium et de calcium. On trouve la gomme arabique dans le commerce sous forme de poudre ou de cristaux non moulus de couleur jaune blanche à jaune brunâtre. Même à des concentrations de 30 à 40%, une solution de gomme arabique reste très peu visqueuse. Elle sert principalement d'émulsifiant, spécialement pour les huiles d'agrumes, de colloïde protecteur dans les émulsions et de supports pour les arômes. La gomme arabique n'a cependant qu'une importance secondaire dans l'industrie des denrées alimentaires. Son nom de code alimentaire est E414. Elle est également bien connue pour le collage des étiquettes, des enveloppes ou des timbres, mais aussi dans le domaine des peintures.

On admet que la gomme arabique, nommée gomme totale, est composée d'au moins trois fractions de polysaccharides de structures différentes. La séparation des fractions est réalisée par chromatographie. Les analyses biochimiques des fractions isolées ont confirmé la présence d'un arabinogalactane-peptide (Fraction 1), d'une arabinogalactane-protéine (Fraction 2), et d'une fraction de la glycoprotéine (Fraction 3) (Renard *et al.*, 2006). La gomme totale est principalement composée de la Fraction 1 à 89,8% et de la Fraction 2 à 8,8%. Les fractions ont des poids moléculaires, des enthalpies de réaction et des rayons de giration très différents (Tab.9.1).

	Masse moléculaire $g.mol^{-1}$	Enthalpie de réaction kJ/kg	Rayon de giration nm
Gomme Totale	470 000	-470	
Fraction 1	290 000	-340	6 nm
Fraction 2	1 860 000	-1120	30 nm

Tab. 9.1 Caractéristiques de la gomme arabique totale et de ces deux fractions principales

9.1.3 La β -lactoglobuline

Les protéines généralement utilisées dans une réaction de coacervation sont des protéines du lait. Elles sont issues du petit lait obtenu à partir de la fabrication du fromage. La principale protéine est la β -lactoglobuline. Cette protéine globulaire présente une structure tridimensionnelle parfaitement caractérisée délimitant en son sein une poche hydrophobe (chargée négativement) susceptible de fixer de nombreux ligands apolaires (De-Kruif *et al.*, 2004).

9.1.4 Le Glucono- δ -lactone

L'acidification des échantillons est réalisée par l'ajout de Glucono- δ -lactone abrégé par GDL (E575). La GDL est un ester de l'acide gluconique obtenu à partir du D-glucose par fermentation oxydative (*Acetobacter suboxydans*). En milieu aqueux, le GDL s'hydrolyse lentement en acide gluconique. Il provoque une acidification in situ et lente par relargage de protons.

9.1.5 Systèmes concentrés

Cette étude est intégrée dans le projet rhéologie-interfaces en milieux dispersés de la fédération de recherche Jacques Villiermaux (FR.2863) à travers une collaboration avec Christian Sanchez et Suzanna Akil du Laboratoire de Science et Génie Alimentaires de Nancy. D'importantes études ont été réalisées par l'équipe de Christian Sanchez pour caractériser finement le mécanisme de coacervation en milieu dilué. Les études (Mekhloufi *et al.*, 2005) (Renard *et al.*, 2006) utilisent une concentration de 0,1% de polysaccharide-protéine dans de l'eau avec un ratio polysaccharide-protéine de 2 : 1. De très nombreuses techniques ont été confrontées pour décrire les différentes transitions structurales lors de l'acidification. Nous pouvons notamment citer les techniques de DLS, de SLS, de mesures électrocinétiques, de dichroïsme circulaire de RTA-IRTF et de microscopie optique et électronique. Ces techniques fonctionnent uniquement dans des milieux peu concentrés, transparents ou faiblement turbide mais présentent d'importantes difficultés lorsque le milieu est très turbide. Souhaitant élargir le champ d'étude du mécanisme de coacervation en milieu plus concentré, nous avons proposé d'utiliser notre dispositif de diffusion de la lumière. Le principe de la réaction de coacervation est illustré par la Fig.9.2 avec l'obtention d'une phase très turbide.

Nous avons suivi le mécanisme de coacervation pour une concentration de 4% de polysaccharide-protéine avec un ratio polysaccharide-protéine de 2 : 1. Ce système utilise toutes les capacités du dispositif. Nous ne connaissons ni la concentration ni la taille des

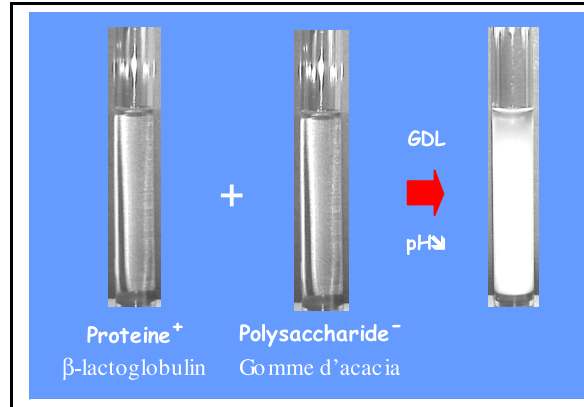


Fig. 9.2 Principe de la réaction de coacervation en milieu concentré (4%) entre la β -lactoglobuline et la gomme d'acacia

objets formés lors de ce mécanisme d'auto-assemblage. Nous réaliserons néanmoins l'hypothèse que l'indice optique de réfraction des objets est constant est vaut environs 1,6 soit un paramètre optique $m \approx 1,2$. Nous utiliserons le rhéomètre instrumenté par un petit vanne pour induire une recirculation dans l'échantillon. Ceci permet d'homogénéiser correctement l'échantillon et de rendre l'acquisition de la matrice de Mueller moins bruitée.

9.2 Suivi du mécanisme de coacervation

L'expérimentation est réalisée sur un échantillon de 20 *ml* introduit dans un cylindre de 4 *cm* de diamètre fixé sur la plaque de verre du dispositif. L'agitation est induite par un dispositif à 6 ailettes de 22 *mm* de diamètre positionné à 5 *mm* du fond et mis en rotation à une vitesse de 200 *tours/min*. A l'instant $t = 0$, nous ajoutons 3 *g* de GDL pour débiter l'acidification. Le pH décroît rapidement au début puis stagne (Fig.9.4.b). Le temps d'une expérimentation est d'environ 45 *min*. Nous réalisons l'acquisition de matrices de Mueller (moyennées sur 10 images) à chaque intervalle de temps de 30 *s*. Une mesure simultanée du pH est effectuée avec un pH-mètre électronique. L'exploitation des images de diffusion est valide sur l'intervalle $4,8 < pH < 3,8$ correspondant à une turbidité suffisante ($l_{TR} < 5$ *mm*, Fig.9.4.a) du système. Nous présentons dans cette section les résultats obtenus avec l'utilisation de la gomme totale d'acacia.

9.2.1 Transport scalaire de lumière

L'analyse des matrices de Mueller débute par la mesure de la longueur de transport l_{TR} par l'ajustement du modèle de Haskell Eq.4.7 sur l'élément M_{11} (Fig.9.3.b). La Fig.9.3.a correspond à une matrice de Mueller acquise à $t = 30$ *min* ($pH = 4.05$). Nous utilisons un

ajustement automatique développé sous Matlab pour analyser les 90 matrices de Mueller.

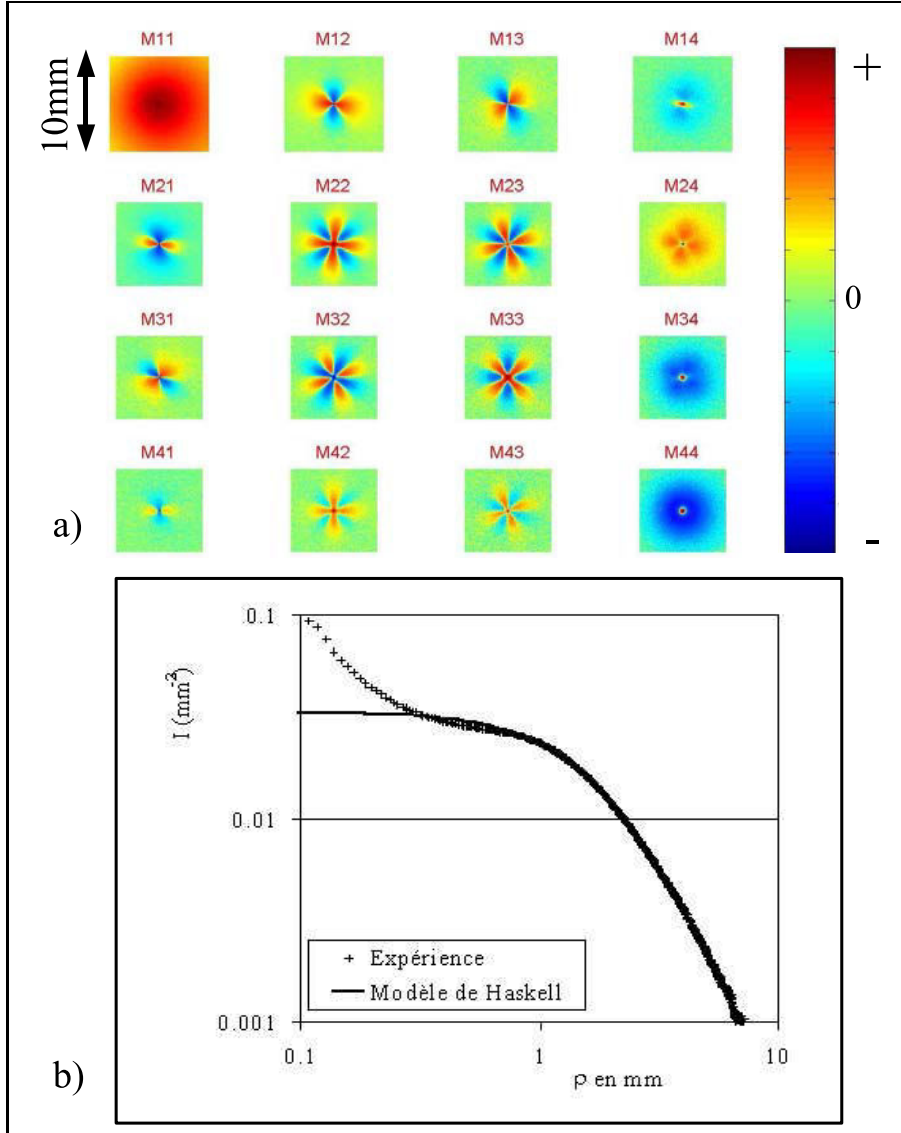


Fig. 9.3 a) Matrice de Mueller obtenue avec de la gomme totale d'acacia en milieu concentré (4%) à $t = 50 \text{ min}$ (pH critique $pH = 4,05$). b) Ajustement de la décroissance radiale d'intensité avec le modèle de Haskell Eq.4.7 $l_{TR} = 1,3 \text{ mm}$

Nous distinguons deux zones dans la variation de la longueur de transport en fonction du pH, Fig.9.4. Nous trouvons une première zone d'accroissement de la turbidité $4,8 > pH > 4,05$ correspondant à une diminution de la longueur de transport l_{TR} puis une seconde zone de diminution de la turbidité $4,05 > pH > 3,8$ correspondant à une augmentation de l_{TR} . Nous retenons un pH critique de 4,05 associé à une valeur minimale de la longueur de transport égale à 1,3 mm. La variation non-monotone de la longueur

de transport correspond semble-t-il à une modification simultanée de la taille des objets diffusants et de leur concentration. De façon générale, une diminution de la longueur de transport peut-être due à une augmentation de la fraction volumique et ou à une diminution de la taille des objets diffusants. Inversement une augmentation de l_{TR} peut correspondre à une diminution de la fraction volumique et/ou à un accroissement de la taille des particules.

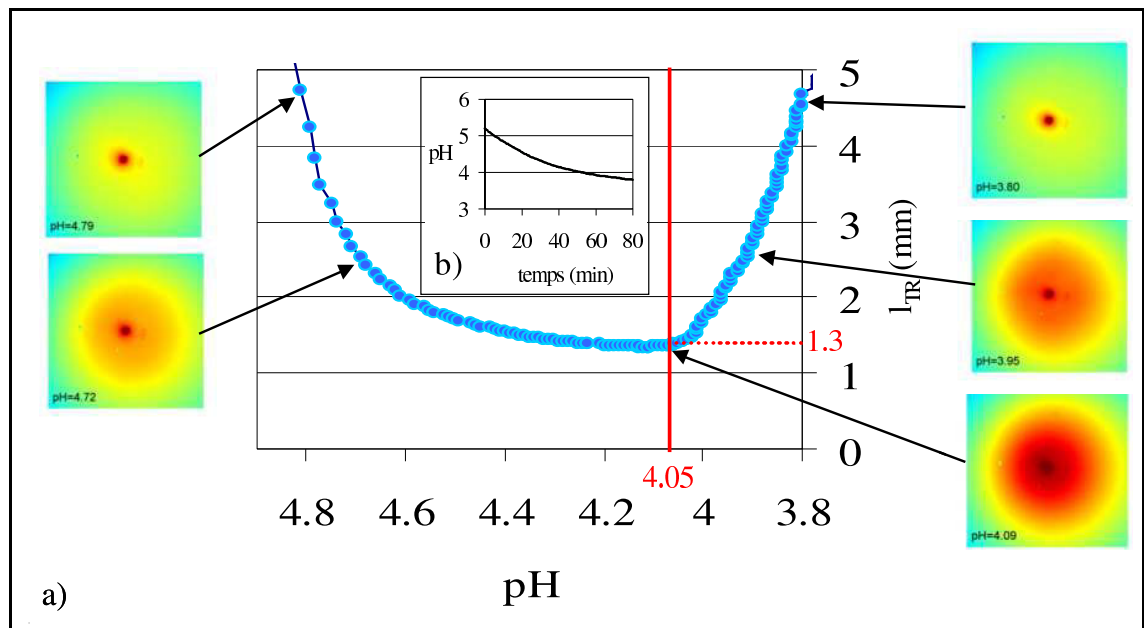


Fig. 9.4 a) Évolution de la longueur de transport lors du mécanisme de coacervation de la gomme totale d'acacia. b) Le graphique intérieur donne l'évolution du pH en fonction du temps.

Il est couramment supposé que la complexation macromoléculaire est un mécanisme de nucléation-croissance. Ceci impliquerait, à fraction volumique φ_v constante, une augmentation de la taille des objets. La longueur de transport devrait alors augmenter lorsque le pH diminue. La variation non-monotone de la longueur de transport l_{TR} ne valide pas la supposition. La mesure de la longueur de transport l_{TR} n'est donc pas suffisante pour inverser le problème. Les images des éléments M_{11} de la Fig.9.3 prouvent l'impossibilité de la caractérisation : les images à $pH = 4,72$ et $pH = 3,95$ sont identiques alors que leurs états structuraux sont vraisemblablement différents. Nous allons donc utiliser le transport de polarisation pour mesurer la taille des objets indépendamment de la fraction volumique φ_v .

9.2.2 Évolution de la taille

La mesure de taille est obtenue à partir de l'amplitude des effets de polarisation linéaire en $\rho = l_{TR}$ sur les éléments M_{12} , M_{21} , M_{13} et M_{31} (Fig.9.5.b). Nous effectuons l'inversion en taille (Fig.9.5.a) avec les simulations de Monte Carlo correspondant à un paramètre d'indice $m = 1, 2$. La mesure d'une amplitude de polarisation permet de déduire un rayon moyenne (Fig.9.6).

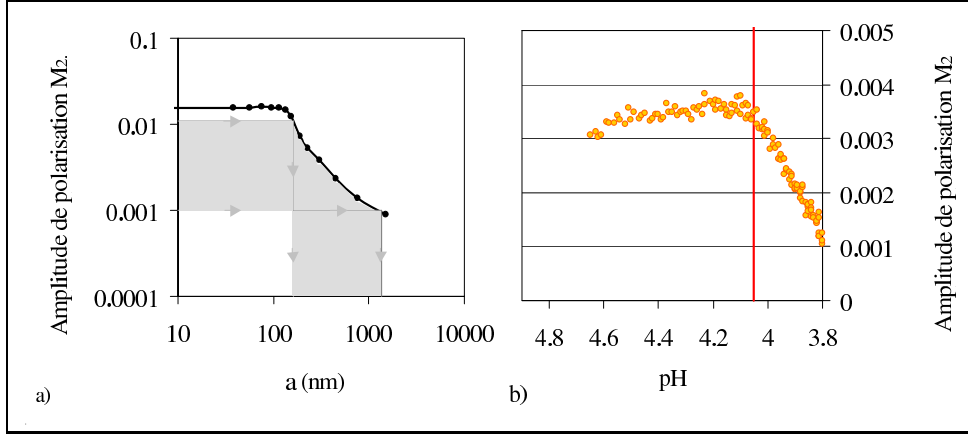


Fig. 9.5 a) Résultats des simulations de Monte Carlo pour $m = 1, 2$ (idem Fig.7.7.a), la zone grisée correspond au domaine d'inversion utilisé. b) Évolution de l'amplitude de polarisation M_{12} lors de la réaction de coacervation (Gomme totale).

Nous observons une taille moyenne quasi constante des complexes de 300 nm de rayon jusqu'au pH critique puis nous assistons à une croissance rapide de leur taille jusqu'à plusieurs micromètres (Fig.9.6).

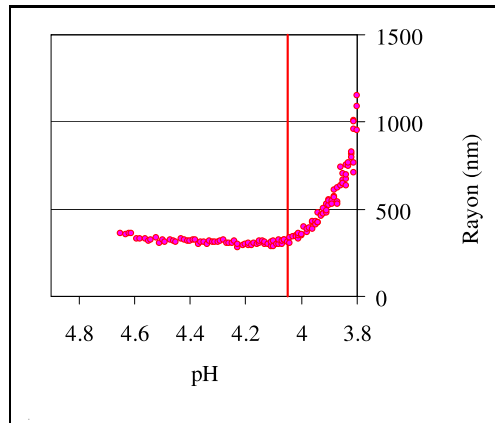


Fig. 9.6 Taille obtenue par inversion de l'amplitude de polarisation (Fig.9.5.b) avec les simulations de Monte Carlo $m = 1, 2$ (Fig.9.5.a)

Parallèlement à l'expérience du transport incohérent de lumière polarisée, des échan-

tillons sont observés au microscope. La Fig.9.7 récapitule les différentes images. Les quatre premières images ($pH = 4,75$, $pH = 4,65$, $pH = 4,21$ et $pH = 4,11$) confirment une première phase où la taille des complexes semble constante et inférieure à $1\ \mu m$ en diamètre. Puis les quatre images suivantes ($pH = 4,03$, $pH = 4,02$, $pH = 3,98$ et $pH = 3,88$) valident la deuxième phase avec une croissance rapide jusqu'à obtenir des complexes de $2 - 3\ \mu m$ de rayon. Les quelques images microscopiques apportent donc une bonne cohérence avec les mesures continues de transport de polarisation.

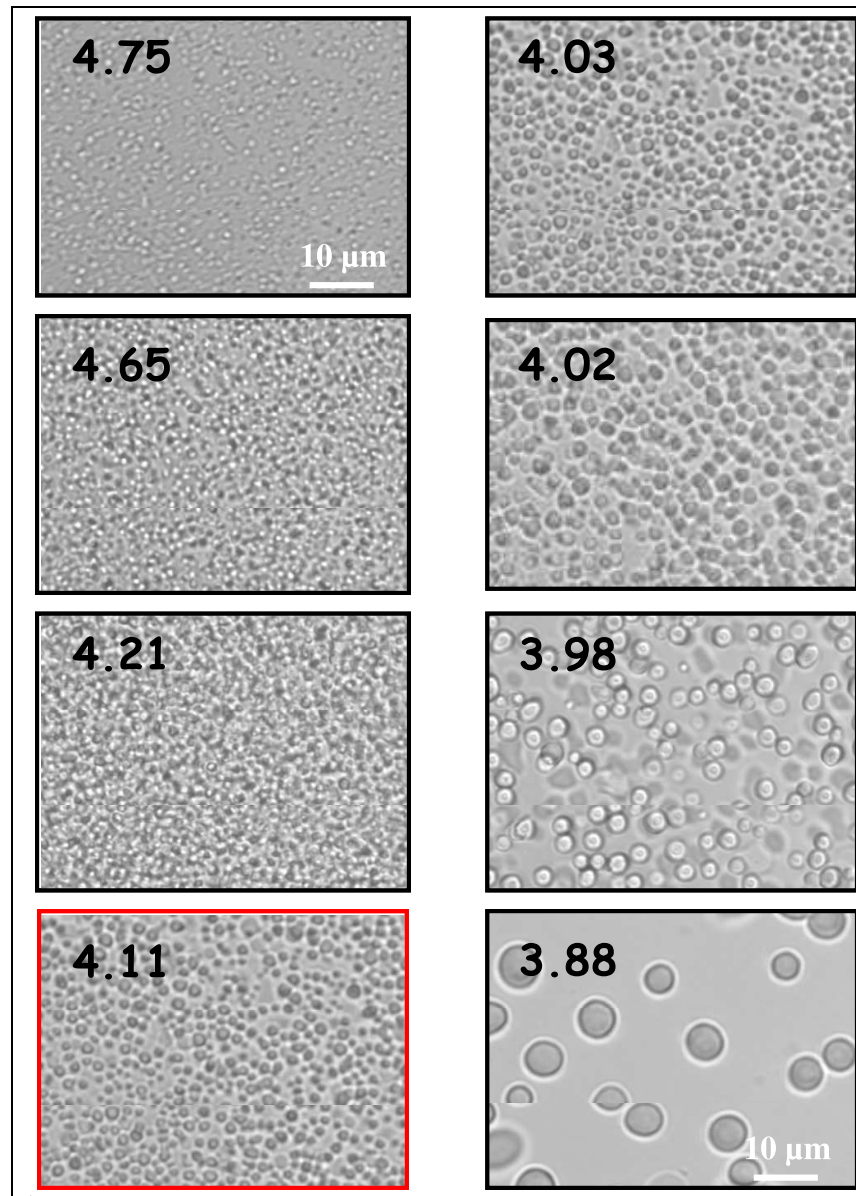


Fig. 9.7 Images de microscopie des complexes à différents pH lors de la réaction de coacervation (Gomme totale)

9.2.3 Évolution de la fraction volumique

Nous avons fait l'hypothèse que les propriétés optiques sont connues puis nous avons mesuré la taille des complexes avec les effets de polarisation. La seule inconnue restante est par conséquent la fraction volumique que nous pouvons déterminer en utilisant l'inversion de Mie sur la longueur de transport l_{TR} . Pour chaque acquisition de la matrice de Mueller, nous calculons la fraction volumique φ_v Fig.9.8 avec l'Eq.9.1 (idem Eq.8.2). C_{scat} et g sont calculés par la théorie de Mie pour $m = 1,2$ et a donnée par la Fig.9.5.b. l_{TR} est donné par la Fig.9.4.a.

$$\varphi_{v,c} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3}{l_{TR} C_{scat}(a, m) (1 - g(a, m))} \quad (9.1)$$

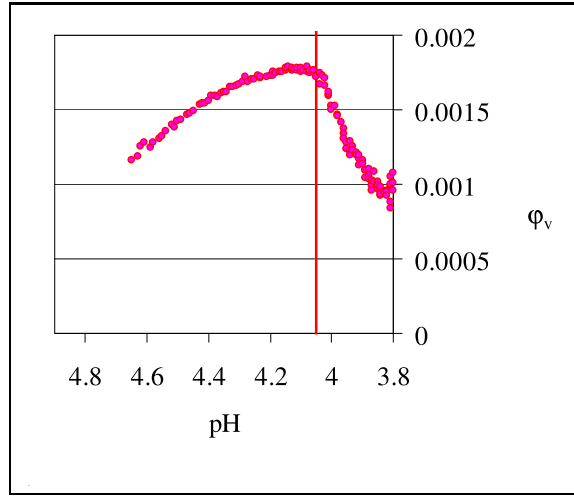


Fig. 9.8 Évolution de la fraction volumique lors de la réaction de coacervation (Gomme totale).

L'évolution de la concentration volumique en fonction du pH montre un maximum au pH critique de 4,05. Les deux phases de croissance et de décroissance sont également visible sur les images de microscopie Fig.9.7. En effet sur les quatre premières images, la concentration semble bien augmenter. Puis sur les images suivantes, la concentration semble diminuer. Si la concentration était constante, la dernière image à $pH = 3,88$ ne serait qu'un zoom des images précédentes.

La première partie du mécanisme de coacervation montre un accroissement du nombre d'objets de taille constante. Les hétérogénéités de concentration semblent se densifier brusquement les uns après les autres jusqu'au pH critique. Dans la seconde phase, la concentration des complexes décroît et leur taille augmente. Nous avons donc un second mécanisme de croissance et, simultanément, de dissociation. Les complexes sont redispersés, peut-être par répulsion en raison de l'hydratation des ions.

A une valeur de pH proche de 3, il a par ailleurs été observé que tous les complexes sont redispersés et la solution redevient transparente.

9.3 Influence de la masse moléculaire de la gomme d'Acacia

Nous avons réalisé deux autres expérimentations pour les deux fractions composant la gomme totale avec une concentration identique de 4%. Puis nous avons effectué une analyse identique à la méthode décrite précédemment. Les résultats des deux fractions issues de la gomme totale sont récapitulés dans la Fig.9.9. Les deux graphiques donnant l'évolution de la taille des complexes (Fig.9.9.a) et de leur concentration (Fig.9.9.b) sont cohérents en ce sens que les courbes de la gomme totale sont bien intercalées entre les courbes de ces fractions.

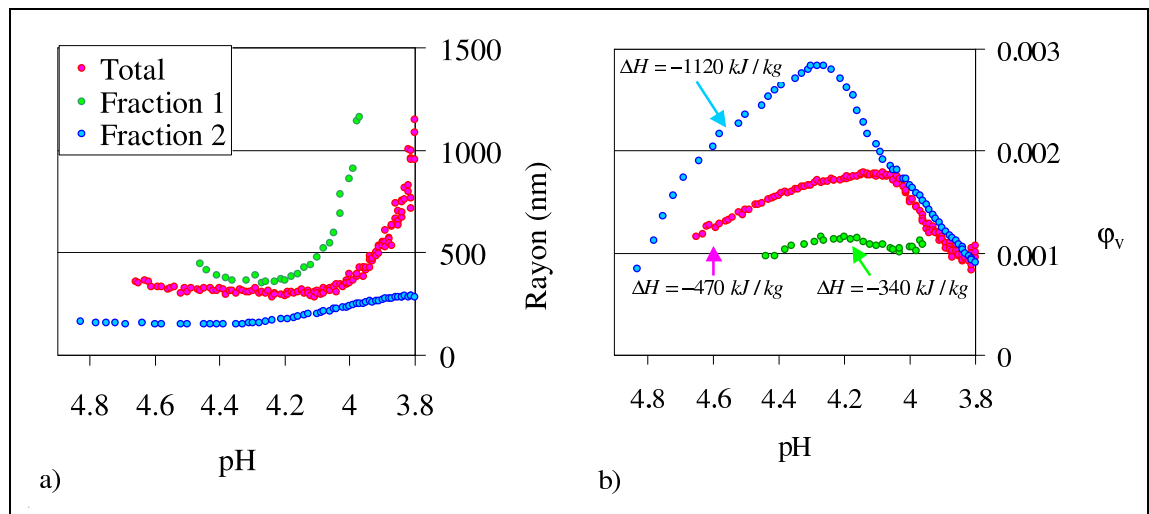


Fig. 9.9 Suivis de la taille (a) et de la concentration (b) des complexes pour la gomme arabique et ces différentes fractions.

Un premier résultat étonnant est que la taille des complexes est inversement dépendante de la masse moléculaire. Ceci a également été observé en DLS sur des solutions diluées à 0,1%. Par ailleurs, nous mesurons une fraction volumique ϕ_v croissante avec l'enthalpie : plus la réactivité est importante plus le pourcentage de protéine ayant réagit avec le polysaccharide augmente. La dernière observation porte sur la fluctuation du pH critique en fonction de la fraction (Fraction1 $pH = 4,3$, gomme totale $pH = 4,05$). Il semble que ce pH critique soit croissant avec la masse moléculaire.

9.4 Conclusion

Le transport stationnaire incohérent de lumière polarisée a permis une mesure continue et simultanée de la taille des complexes et de leur concentration lors de la réaction de coacervation entre la gomme arabique d'acacia et la β -lactoglobuline. Nous avons distingué deux phases dans la réaction de coacervation contrôlée en pH :

- Une première phase de création de complexe à taille quasi constante jusqu'à un pH critique.
- Une seconde phase de croissance-dissociation correspondant à une augmentation rapide de la taille des complexes et d'une diminution de leur concentration.

L'étude des différentes fractions de la gomme d'acacia a montré que la taille des complexes est d'autant plus petite que la masse moléculaire du polysaccharide est élevée.

La technique est d'un grand intérêt pour étudier des phénomènes aussi complexes que la coacervation. Elle permet un suivi dynamique de suspensions présentant une modification simultanée de la taille des objets et de leur concentration. La taille moyenne mesurée dépend de la longueur de transport et des effets de polarisation. Alors que la détermination de la fraction volumique est liée à la longueur de transport ainsi qu'à la taille déduite.

Ce chapitre termine la seconde partie de ce mémoire sur l'utilisation du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée pour la caractérisation de dispersions concentrées isotropes.

Conclusion Partie 2

Le transport incohérent stationnaire de lumière polarisée est une technique de caractérisation des suspensions concentrées. Ces milieux opaques et aléatoires diffusent de manière très efficace la lumière visible. Ils sont définis par une taille de particule (ou une distribution granulométrique), une concentration en particules et des indices optiques de particules et de la phase continue. Le transport isotrope de lumière non-polarisée considéré comme une grandeur scalaire (énergie) permet de déterminer une longueur caractéristique de diffusion. Cette longueur nommée la longueur de transport l_{TR} est reliée par la théorie de Mie aux trois propriétés physiques de la suspension que sont le paramètre de taille x le paramètre optique m et la fraction volumique en objets φ_v . Si la distance interparticulaire est de l'ordre de la longueur d'onde, il est possible de modéliser l'interaction entre les particules par la correction de Percus Yevick (pour des fractions volumiques inférieures à 60%). La résolution théorique des équations du transfert radiatif en approximation de diffusion permet de modéliser la décroissance radiale d'intensité rétrodiffusée d'une tache obtenue par focalisation d'un faisceau laser à la surface d'un échantillon. Le modèle de Haskell ne fait apparaître qu'un unique paramètre, la longueur de transport l_{TR} . La détermination de ce paramètre donne une première information sur la dispersion étudiée. Il est notamment possible de déterminer une taille moyenne de particule connaissant la fraction volumique

et les propriétés optiques (Mougel, 2006).

La propagation de la lumière ne se limite pas à un transport d'énergie, elle est également définie par son état de polarisation. Désireux de caractériser plus précisément les suspensions, nous avons développé un dispositif expérimental de diffusion multiple de la lumière avec des contrôles de polarisation. Le dispositif permet l'acquisition de la matrice de Mueller rétrodiffusée par une sélection électrique et rapide des états de polarisation à l'entrée du faisceau laser incident dans l'échantillon et en sortie sur l'acquisition de la tache rétrodiffusée. Les interactions entre la lumière et le système diffusant sont collectées dans une matrice d'images 4×4 . Le premier élément isotrope de la matrice, l'élément M_{11} représente le transport scalaire de lumière non-polarisée déjà étudié précédemment. Les autres éléments représentent la propagation des effets de polarisation. Cette matrice montre une importante diversité des lobes de polarisation qui sont porteurs d'informations supplémentaires.

Pour analyser la matrice de Mueller rétrodiffusée par une suspension, nous avons développé un modèle analytique basé sur deux événements de dispersion. La modélisation d'un événement se base sur la théorie de Mie ainsi que sur les propriétés de rotation des vecteurs de Stokes porteurs de l'information sur l'état de polarisation. Ce calcul à deux événements apporte une bonne cohérence qualitative avec les matrices de Mueller expérimentales. Nous avons pu regrouper les éléments identiques par rotation. Ce modèle analytique ne rend pas compte des amplitudes des effets de polarisation obtenus expérimentalement. Pour résoudre théoriquement le transport stationnaire incohérent de lumière polarisée, nous avons alors développé des simulations numériques basées sur le principe des simulations de Monte Carlo. Les simulations sont normalisées par la longueur de transport l_{TR} . Cette adimensionnement permet pour une diffusion non-dépendante de rendre la modélisation indépendante de la fraction volumique. Nous avons ainsi pu construire une base de donnée sur le paramètre de taille x et le paramètre optique m . L'analyse des résultats a montré qu'une unique information sur les deux paramètres x et m semble présente dans toute la matrice de Mueller. L'information est obtenue avec une sensibilité optimale par l'amplitude de polarisation des éléments M_{12} , M_{21} , M_{13} et M_{31} et par la valeur moyenne de polarisation des éléments M_{22} et M_{33} . En confrontant les données expérimentales avec la table de données des simulations de Monte Carlo, nous pouvons connaissant un paramètre (x ou m) déterminer le second et ceci indépendamment de la concentration. Nous pouvons notamment connaissant les propriétés optiques déterminer une taille moyenne des particules par une mesure de la longueur de transport et des effets de polarisation. Ensuite par inversion de la théorie de Mie sur la longueur de transport nous pouvons déterminer

la fraction volumique en particules. Les effets de polarisation disparaissent pour des particules typiquement supérieures à quelques micromètres. La gamme de validité est donc limitée à des particules de taille comprise entre 50 *nm* et 5 *μm*.

Avec différentes émulsions d’huile dans de l’eau, nous avons validé le potentiel de la technique et du dispositif. Nous avons correctement déterminé à la fois la taille moyenne des gouttes d’huile et leur concentration. La technique est adaptée pour étudier des systèmes extrêmement complexes en évolution. Le mécanisme de coacervation complexe entre la gomme arabique d’acacia et la β -lactoglobuline est bon exemple d’application. Ce système très turbide en évolution rapide présente à fois des modifications simultanées de fraction volumique et de taille de complexe. Deux phases de mûrissement ont été observées pendant l’abaissement du pH de la solution : une phase de création à taille constante puis une phase de croissance-dissociation des complexes.

La technique, utilisable sur des solutions statiques ou sous écoulement, quelle que soit la température est totalement non intrusive et nécessite un investissement financier restreint (quelques dizaines de k€). La matrice de Mueller est autosuffisante pour caractériser les milieux opaques aléatoires. La gamme d’utilisation de la technique s’étend pour des rayons de particule compris entre la dizaine de nanomètres à quelques micromètres dans des systèmes de concentration comprise entre 0,1% et la fraction maximale. Le dispositif optique doté d’une acquisition rapide des matrices de Mueller (1 secondes) est positionné sous un rhéomètre. Ceci permettra d’étudier l’évolution de système dynamique et de réaliser un lien entre les propriétés physiques microscopiques d’un système et son comportement macroscopique (rhéologie). Quelques restrictions théorique (diffusion dépendante) et expérimentale (taille du faisceau laser) sont néanmoins présentes.

La troisième partie de ce mémoire développera la capacité du dispositif à étudier des suspensions anisotropes présentant une orientation collective globale.

Partie III

Transport de lumière en milieux anisotropes en écoulement

Dans la précédente partie, nous avons utilisé le transport de lumière polarisée pour caractériser simultanément la taille et la fraction volumique d'une dispersion. Les dispersions étaient considérées comme des milieux isotropes sans direction privilégiée. Dans cette dernière partie nous réaliserons l'étude de suspensions anisotropes. L'inventaire réalisé dans la première partie a montré que seul la dispersion aux petits angles de rayons X et de neutrons ou le cône cohérent de lumière pouvaient apporter une solution à la caractérisation des milieux anisotropes. Nous verrons que le transport incohérent de lumière est une solution très pertinente pour étudier l'anisotropie de la structure microscopique.

L'anisotropie d'une suspension peut-être introduite soit par la phase continue soit par les éléments dispersés. L'anisotropie d'une phase continue est vue comme une activité optique qui modifie la polarisation d'une onde le long de son trajet. Un milieu biréfringent est un milieu anisotrope qui possède un axe rapide et un axe lent de propagation de la lumière. La seconde source d'anisotropie est constituée par des objets non-sphériques ou déformables avec une direction d'orientation privilégiée. Une première application sur l'anisotropie fut introduite par l'observation d'une orientation privilégiée dans des adoucissants industriels en écoulement (Baravian *et al.*, 2004).

Les expérimentations apportées dans cette partie seront toutes associées à de la mécanique des fluides complexes. L'anisotropie des milieux sera induite par un écoulement cisailé contrôlé par le rhéomètre.

Cette partie sera découpée en trois chapitres. Le premier chapitre apportera une mesure originale de la biréfringence dans les milieux opaques. Pour ce faire, nous réaliserons une étude théorique par des simulations de Monte Carlo de la modification du transport de polarisation par la phase continue. Des mesures expérimentales de la biréfringence d'une solution de polymère de xanthane sous écoulement seront réalisées et validées. Les deux chapitres suivants apporteront des mesures expérimentales de l'anisotropie induite par la présence d'objets anisotropes présentant une orientation globale. Sur une solution d'argile, nous réaliserons une confrontation entre la technique de SAXS et notre technique de transport incohérent de lumière. Ensuite nous appliquerons la technique à des suspensions de bâtonnets de verre micrométriques de faible anisotropie. Le mémoire sera conclu par une dernière application sur l'étude de l'agrégation et de la déformation de globules rouges.

CHAPITRE 10

Biréfringence d'écoulement en milieu turbide

Le transport incohérent de lumière polarisée est un bon moyen d'investiguer les milieux diffusants. Nous avons vu que par comparaison à des simulations de Monte Carlo nous pouvions mesurer une taille moyenne et une concentration volumique d'objets dispersés par analyse du transport des effets de polarisation. Si la phase continue est optiquement active, elle peut modifier le transport de polarisation. Dans le cas d'une phase continue biréfringente, cette phase comporte des indices de réfraction différents suivant la direction de propagation dans le milieu. La biréfringence uniaxe se traduit par un axe plus lent de propagation de la lumière. L'article de (Wang et Wang, 2002) montre sur des simulations de Monte Carlo que la biréfringence se traduit par des modifications de plusieurs éléments de la matrice de Mueller.

Dans ce chapitre nous introduisons une méthode pour mesurer la biréfringence de phase continue d'un milieu turbide. La première section de ce chapitre introduira les modifications apportées aux simulations de Monte Carlo pour prendre en compte la biréfringence de la phase continue puis nous étudierons les résultats de diverses simulations. Ensuite nous étudierons une solution biréfringente de xanthane sur laquelle nous effectuerons des mesures de Biréfringence. La solution de xanthane seraensemencée avec une émulsion (Émulsion2) et nous réaliserons de nouvelles mesures de biréfringence en milieu turbide par confrontation du transport anisotrope de lumière polarisée avec les simulations numériques. Ce chapitre fait également l'objet d'une publication soumise à la revue *Phy. Rev. E* (Baravian *et al.*, 2006).

10.1 Simulations de Monte Carlo avec biréfringence

10.1.1 description

Nous utilisons les simulations de Monte Carlo développées dans le Chapitre.7. La biréfringence se traduit uniquement par une modification du vecteur de Stokes le long du chemin entre deux événements successifs de dispersion. Cette modification dépend à la fois de la distance d parcourue, de la direction de propagation α par rapport à l'axe lent de biréfringence et des indices optiques de la phase continue (suivant l'axe rapide de biréfringence n_s et suivant l'axe lent n_f). La grandeur Δ de l'Eq.10.1 correspond au retard introduit lors de la propagation entre deux événements successifs de dispersion.

$$\Delta = 2\pi\Delta_n d \frac{N_m}{\lambda} \quad \text{avec} \quad \Delta_n = \frac{n_f n_s}{\sqrt{(n_s \cos \alpha)^2 + (n_f \sin \alpha)^2}} - n_f \quad (10.1)$$

Un événement de dispersion est caractérisé par une modification du vecteur de Stokes incident avec l'interaction de la particule donnée par le produit matriciel $M(\theta)R(\phi)$. Ensuite le vecteur de Stokes est modifié lors de la propagation dans le milieu biréfringent avec la matrice $T(\beta, \Delta)$ (Eq.5.4, Eq.10.2) où β correspond à l'angle azimutal entre l'axe lent de biréfringence et la direction de propagation. L'événement est donné par l'Eq.10.3.

$$T(\beta, \Delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ 0 & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ 0 & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \quad (10.2)$$

avec

$$\begin{aligned} T_{22} &= \cos(4\beta) \sin^2(\Delta/2) + \cos^2(\Delta/2) & T_{24} &= -T_{42} = -\sin(2\beta) \sin(\Delta) \\ T_{33} &= -\cos(4\beta) \sin^2(\Delta/2) + \cos^2(\Delta/2) & T_{34} &= -T_{43} = \cos(2\beta) \sin(\Delta) \\ T_{23} &= T_{32} = \sin(4\beta) \sin^2(\Delta/2) & T_{44} &= \cos(\Delta) \end{aligned}$$

$$S_i = T(\beta_i, \Delta_i) M(\theta_i) R(\phi_i) S_{i-1} \quad (10.3)$$

Il est à noter que la matrice de biréfringence $T(\beta, \Delta)$ se transforme en une matrice identité quand la biréfringence est nulle $\delta = 0$. On retrouve ainsi l'Eq.6.6 d'un événement de dispersion sans biréfringence.

Le parcours d'un photon se décompose en une propagation verticale sur une distance d_0 puis n événements de dispersion. Les conditions de sortie restent identiques aux simulations précédentes. Il faut faire attention à prendre en compte les retards de biréfringence induit lors de l'entrée du photon sur la distance d_0 et lors de la sortie entre le dernier événement de dispersion et le plan de sortie.

10.1.2 Analyse

10.1.2.1 Axe de biréfringence

Afin d'observer les effets de la biréfringence, nous avons réalisé quelques simulations dans le domaine de Rayleigh ($a = 10 \text{ nm}$ $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,33$) pour une biréfringence $\delta = 1,62 \cdot 10^{-8}$ soit $\Delta = 0,1$ en modifiant l'orientation de l'axe de biréfringence, Fig.10.1. Cette orientation est repérée par un vecteur constitué de trois composantes x , y et z dans le repère fixe du laboratoire. Les axes x et y sont respectivement horizontal et vertical dans le plan d'observation des images de la matrice rétrodiffusée. La représentation des matrices de Mueller reste inchangée. Les images sont affichées dans l'échelle logarithmique signée et chaque image à une taille de $10 l_{TR}$ de coté.

La biréfringence provoque des modifications dans la matrice de Mueller rétrodiffusée Fig.10.1. Nous remarquons notamment l'apparition d'un motif sur les éléments M_{14} et M_{41} . Ces derniers étaient parfaitement nuls dans le cas d'un milieu isotrope. Plus globalement nous visualisons des modifications sur les éléments de la dernière ligne et de la dernière colonne de la matrice de Mueller. Les autres éléments semblent rester identiques en présence ou non d'une biréfringence de la phase continue.

La matrice de Mueller est porteuse d'une information sur la direction de la biréfringence. Cette information est présente dans les éléments M_{14} et M_{41} . L'axe de biréfringence de la phase continue est orienté à 45° par rapport à l'axe positif de l'élément M_{41} (Fig.10.1).

Il est à noter qu'une biréfringence suivant l'axe z (axe du faisceau incident, axe perpendiculaire au plan d'observation) ne provoque aucune modification des éléments. Cette propriété s'explique par la compensation du déphasage induit lors de la propagation du photon dans la direction z . Un photon rétrodiffusé pénètre dans le milieu à une profondeur donnée (sens $z > 0$) puis quitte le milieu en parcourant la même profondeur (sens $z < 0$).

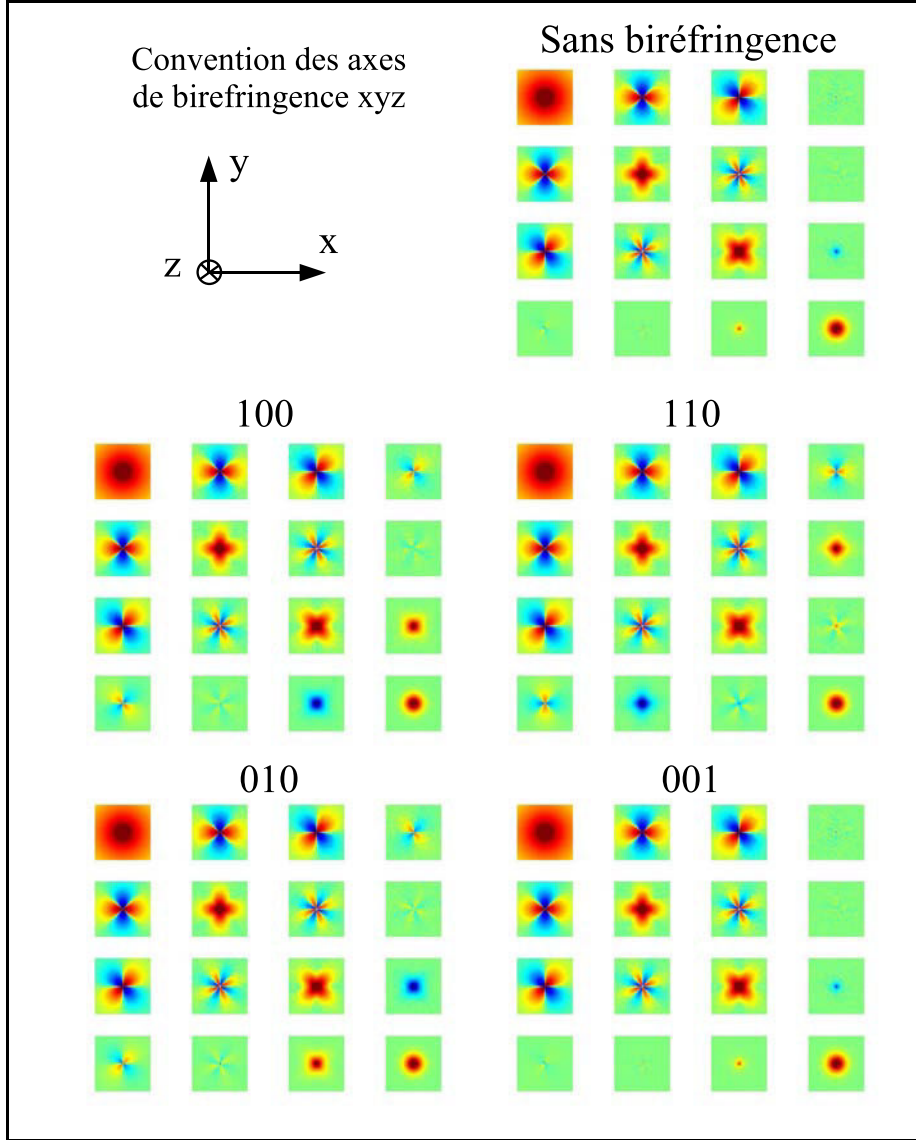


Fig. 10.1 Simulations de Monte Carlo en Rayleigh $a = 10 \text{ nm}$ $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,33$ pour différentes orientations de la biréfringence ($\delta = 1,62 \cdot 10^{-8}$) notées sous la forme (xyz)

10.1.2.2 Amplitude de biréfringence

Si nous examinons les Eq.10.1 et Eq.10.2, nous voyons clairement que le déphasage Δ est le paramètre de biréfringence contrôlant le transport incohérent de lumière polarisée. Δ et Δ_n sont maximum pour une propagation perpendiculaire au plan contenant l'axe rapide et l'axe lent de biréfringence ($\alpha = \pi/2$, $\Delta_{n,max} = n_s - n_f$). Le déphasage moyen induit le long de cet axe sur une distance l_{TR} est donné par $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$ calculé suivant l'Eq.10.4. Il dépend à la fois de l'amplitude de biréfringence δ et de la distance l_{TR} parcourue. Nous rappelons que cette distance est fonction du paramètre de taille, du paramètre optique et

de la concentration. La Fig.10.2 présente des matrices de Mueller issues de simulations de Monte Carlo en approximation de Rayleigh ($a = 10 \text{ nm}$ $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,33$) avec un axe de biréfringence suivant l'axe x pour quatre valeurs différentes de $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$.

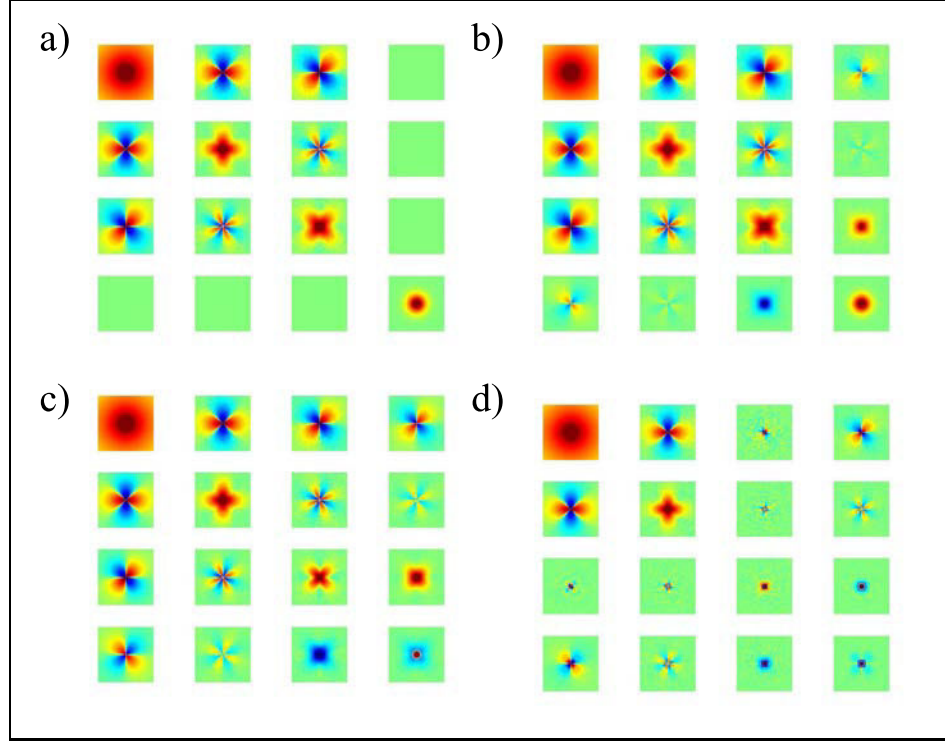


Fig. 10.2 Simulations de Monte Carlo en approximation de Rayleigh $a = 10 \text{ nm}$ $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,33$ **pour différentes amplitude de biréfringence** a) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 0$, b) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 0,1$, c) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 0,5$ et d) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 3$

Nous observons que les lobes des images rétrodiffusées pour les éléments M_{41} et M_{14} augmentent quand $\langle \Delta \rangle$ augmente entre 0 et 1 (Fig.10.2.a et Fig.10.2.b). Hormis l'élément M_{44} , les éléments de la dernière ligne sont antisymétriques avec les éléments de la dernière colonne. Pour des valeurs plus élevées de la biréfringence $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \geq 1$, nous introduisons des déphasages sur le chemin entre deux événements de dispersion pouvant être supérieurs à 2π (Fig.10.2.c). Le déphasage introduit devient aléatoire entre deux événements successifs de dispersion et les effets de polarisations sont alors atténués (Fig.10.2.d). Nous avons une perte de similitude par rotation entre les éléments M_{12} ou M_{21} et les éléments M_{13} ou M_{31} . Cet effet est plus particulièrement observé sur la Fig.10.3

$$\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 2\pi\delta l_{TR}N_m/\lambda \quad (10.4)$$

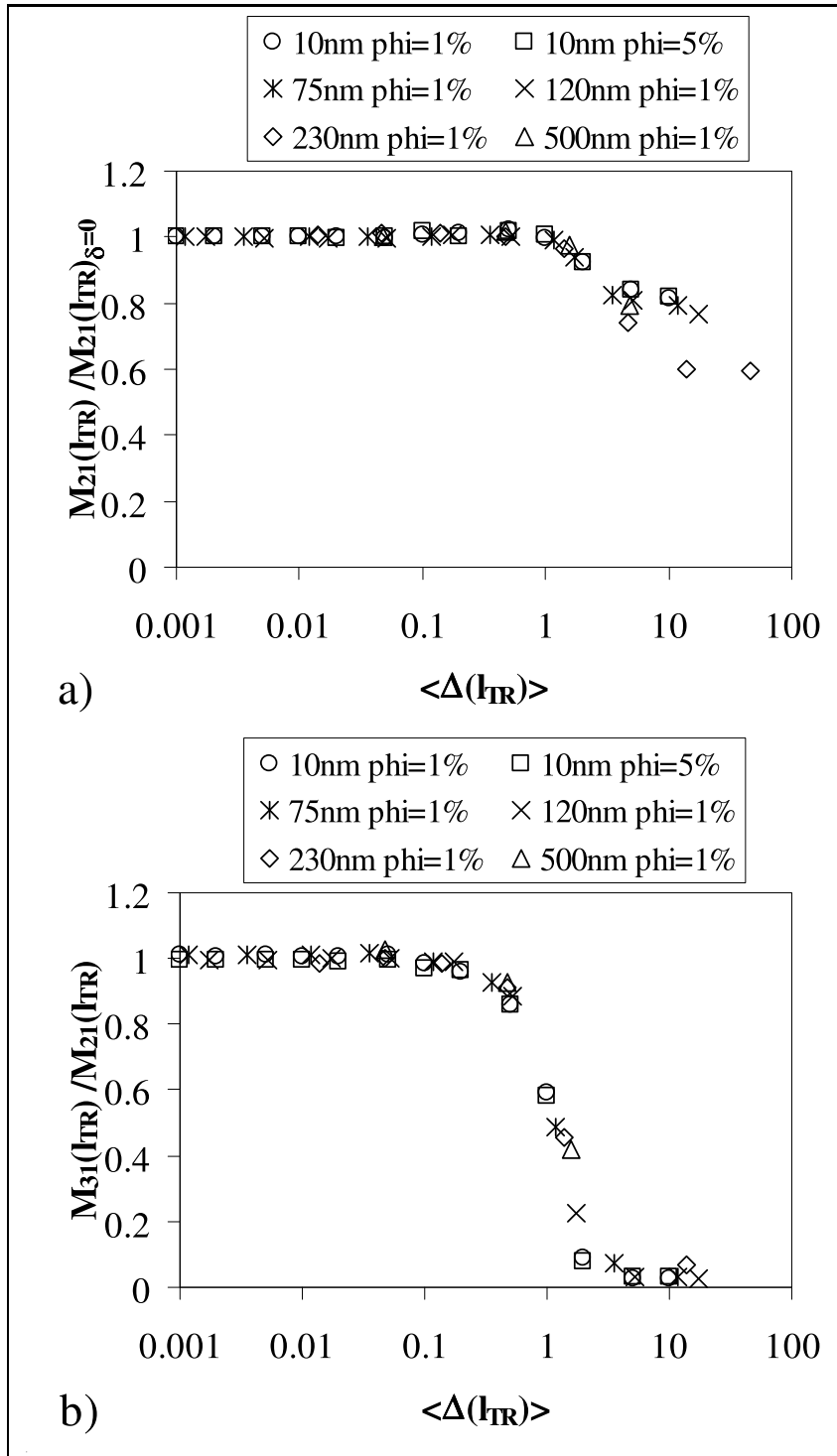


Fig. 10.3 a) Amplitude relative de l'élément M_{21} en fonction $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$. b) Rapport d'amplitude de l'élément M_{31} avec l'élément M_{21} en fonction de $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$

Dans la partie précédente de ce mémoire nous avons montré que l'amplitude des éléments M_{21} , M_{12} , M_{31} et M_{13} était identique par rotation et dépendante de la taille des

particules ainsi que des propriétés optiques. Nous observons ici que l'amplitude des éléments dépend aussi de l'amplitude de la biréfringence. Le graphique Fig.10.3.a traduit la modification de l'amplitude de l'élément M_{21} (ou M_{12}) en fonction de la biréfringence quand $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \geq 1$.

Par ailleurs la biréfringence apporte une perte de symétrie entre l'élément M_{12} (ou M_{21}) et l'élément M_{13} (ou M_{31}) pour des valeurs de déphasage moyen $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \geq 0,5$. La Fig.10.3.b représente le ratio entre l'amplitude de l'élément M_{31} (ou M_{13}) et l'élément M_{21} (ou M_{12}). En absence de biréfringence, la symétrie par rotation se traduit par un ratio initial de 1. Dans le domaine $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \leq 0,5$ nous conservons un ratio unitaire caractérisant des transports de polarisation parfaitement constants. Pour des valeurs supérieures nous visualisons une décroissance du ratio M_{31}/M_{21} . Sur une matrice de Mueller expérimentale, une comparaison entre les amplitudes de l'élément M_{31} (ou M_{13}) et de l'élément M_{21} (ou M_{12}) permettra de cibler le domaine d'étude.

Nous allons dorénavant nous intéresser à l'élément M_{41} qui est porteur des informations recherchées (amplitude et orientation) de la biréfringence de la phase continue. Nous effectuons alors des simulations de manière à analyser l'influence de l'amplitude du déphasage moyen $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$ de $1 \cdot 10^{-3}$ à 100 sur les éléments M_{14} (ou M_{41}). Les simulations sont réalisées à rapport d'indice $m = 1,1$ constant caractéristique des émulsions d'huile dans de l'eau. Nous choisissons cinq tailles différentes pour balayer les valeurs du paramètre d'anisotropie optique g : $10 \text{ nm } g = 0,0025$, $75 \text{ nm } g = 0,1525$, $120 \text{ nm } g = 0,4202$, $230 \text{ nm } g = 0,7862$ et $500 \text{ nm } g = 0,9369$. Les simulations sont effectuées pour une fraction volumique de 1%, une série supplémentaire est réalisée pour une fraction volumique de 5% pour la taille de 10 nm . La figure Fig.10.4 récapitule l'ensemble des ratios d'amplitudes mesurés sur des couronnes de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$. Nous observons que le ratio est totalement indépendant de la fraction volumique en particule. Les points des séries 10 nm pour $\phi_v = 1\%$ et 5% sont parfaitement superposés. Dans la région $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \leq 0,5$, le ratio d'amplitude est parfaitement linéaire avec $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$. La relation directe Eq.10.5 rend possible la mesure de biréfringence dans les milieux turbides dans le domaine de déphasage moyen $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \leq 0,5$.

$$\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 1,45 M_{41}(l_{TR}) / M_{21}(l_{TR}) \quad (10.5)$$

Nous avons choisi de mesurer les amplitudes de polarisation en l_{TR} mais puisque nous utilisons uniquement des ratios d'amplitude, nous aurions pu mesurer ces amplitudes à une autre position radiale (exemple $l_{TR}/2$).

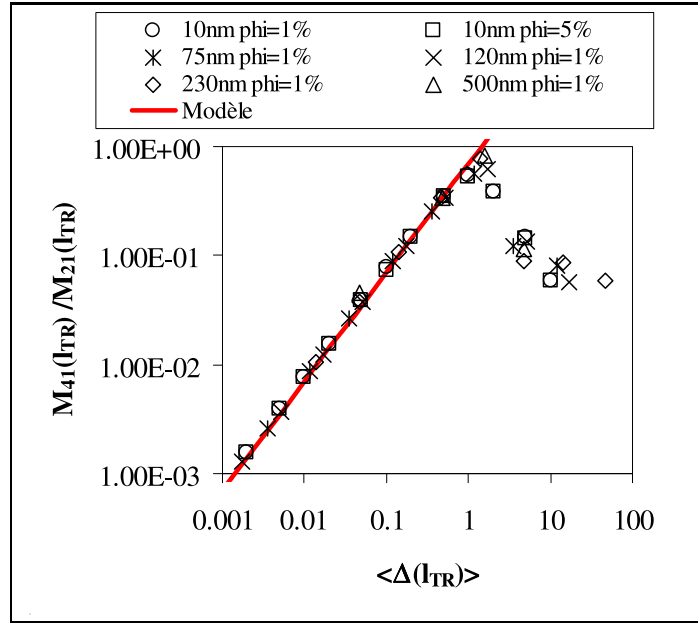


Fig. 10.4 Ratio entre l'amplitude de l'élément M_{41} et l'élément M_{21} en fonction du déphasage moyen $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$ pour différentes tailles de particule et fractions volumiques. La ligne continue (Modèle) représente l'Eq.10.5

10.2 Biréfringence de la solution de xanthane

Nous testons à présent la possibilité de déterminer la birefringence d'un milieu turbide en utilisant le résultat de la Fig.10.4 (Eq.10.5).

10.2.1 Préparation des échantillons

La gomme xanthane est un polysaccharide naturel, produit à partir de la bactérie *Xanthomonas campestris*, trouvée dans le sucre et la mélasse. Ce polymère est commercialisé essentiellement sous forme d'une poudre obtenue par précipitation du polysaccharide contenu dans le moût de fermentation à l'aide d'un solvant organique polaire. Il est un agent épaississant, stabilisateur et émulsifiant. Le xanthane trouve donc des applications industrielles nombreuses et variées, grâce à ses propriétés rhéologiques exceptionnelles. Le marché mondial est estimé à plus de 30 000 t/an. Le xanthane est utilisée pour la récupération du pétrole, dans la confection des ciments et mortiers pour le BTP, dans l'industrie des cosmétiques, dans la formulation des peintures, etc. Mais c'est dans les industries alimentaires que les propriétés rhéologiques du xanthane trouvent leurs principales applications.

La solution de xanthane étudiée à été fournie par "SKW Biosystems". La poudre est diluée à 10 *g/l* dans de l'eau distillée salée à 0,1 *g/mol* de NaCl. La mise en solution est réalisée à froid sous agitation magnétique avec un barreau magnétique. L'ajout du sel est conseillé dans les articles (Yevlampieva *et al.*, 1999) et (Camesano et Wilkinson, 2001) ; il permet de détendre les chaînes de xanthane et ainsi d'augmenter d'environ 20% sa biréfringence. La solution préparée est très concentrée par rapport aux solutions généralement étudiées dans la littérature. Elle présente une biréfringence élevée d'environ $\delta = 5.10^{-5}$ sous écoulement.

Nous avons dopé la solution de xanthane avec des particules diffusantes. Nous avons préparé six échantillons avec des concentrations massiques différentes (1 %, 1,25 %, 1,5 %, 1,75 %, 2,25 %, 3 %) de l'Emulsion2 (220 *nm* de rayon). Les solutions sont totalement opaques à ces concentrations.

Dans un premier temps nous avons vérifié que la solution de xanthane ne présentait pas de glissement de surface sous écoulement. Pour ce faire nous avons réalisé des mesures de viscosité avec différentes géométries (Fig.10.5.a) dont une avait une surface rugueuse. Cette analyse est importante car nous utiliserons ensuite différentes géométries de mesure (une cellule de cylindres coaxiaux et une géométrie plan plan). La Fig.10.5.a donne une excellente reproductivité de la loi rhéologique (sur cinq décades de cisaillement) avec les géométries plan-plan 2 *mm* (rhéomètre Physica MCR300), cône-plan 20 *mm* de diamètre 0,30° (rhéomètre TA AR2000) et cône-plan 60 *mm* de diamètre 1° (rhéomètre TA AR2000). Nous avons aucun glissement sur les parois.

Nous pourrions par conséquent comparer nos résultats de mesures de biréfringence sur la solution de xanthane seule réalisées avec une cellule de Couette avec nos mesures effectuées sur les solutions dopées en géométrie plan-plan.

Les molécules de Xanthane sont des petits bâtonnets quasi rigides qui s'orientent facilement sous écoulement. Ceci induit un comportement extrêmement rhéofluidifiant à la solution. Sa loi rhéologique est de type puissance $\eta = 13\dot{\gamma}^{-0,85}$ dans le domaine de cisaillement $[0,01 \text{ s}^{-1} ; 1\,000 \text{ s}^{-1}]$.

Nous avons ensuite vérifié que la rhéologie des solutions opaques n'était pas perturbée par l'ajout des particules de l'émulsion. La superposition des courbes de la Fig.10.5.b montre l'influence négligeable des particules à ces faibles concentrations.

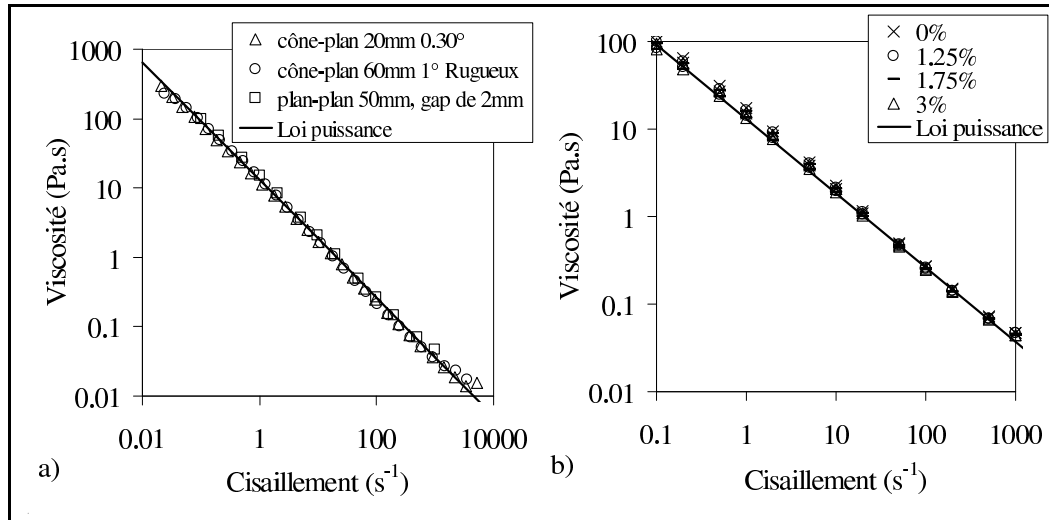


Fig. 10.5 a) Rhéologie de la solution de xanthane mesurée à l'aide de différentes géométries.
b) Rhéologie des solutions de xanthane dopées en particule à 1,25%, 1,75% et 3%.
 La ligne continue est une loi puissance donnée par l'équation $\eta = 13\dot{\gamma}^{-0,85}$

Avant de positionner l'échantillon sous cisaillement nous effectuons une mesure préliminaire de diffusion de la lumière en milieu semi-infini (10 mm). Nous ajustons le modèle de Haskel sur la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} . Les valeurs obtenues pour chacune des dilutions sont récapitulées dans la Fig.10.6. Nous avons observé que les molécules de xanthane modifient légèrement l'indice de la phase continue à 1,34.

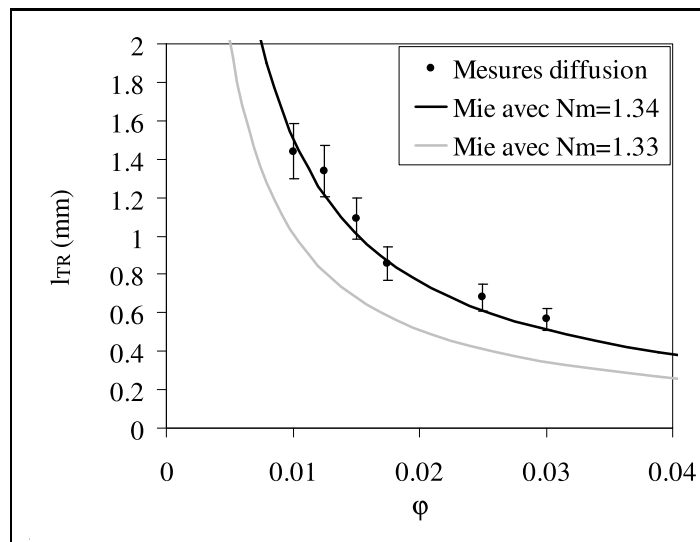


Fig. 10.6 Longueur de transport des solutions de xanthane dopées avec l'émulsion. • Mesures expérimentales de la longueur de transport. Ligne continue théorie de Mie Percus-Yevick pour $a = 220 \text{ nm}$, $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,34$

10.2.2 Mesure de la Biréfringence

En collaboration avec Jean-Paul Decruppe de l'Institut de Physique et Électronique de Metz, nous avons mesuré la biréfringence de la solution de xanthane seule avec une technique développée récemment (Decruppe *et al.*, 2005). Un faisceau laser polarisé linéairement est collimaté dans l'entrefer d'une cellule de deux cylindres coaxiaux transparents. La cellule de Couette d'une hauteur de 73 mm est constituée d'un cylindre intérieur mobile de 48 mm de diamètre et un cylindre extérieur fixe de 50 mm de diamètre. Nous observons la propagation du faisceau laser dans l'entrefer avec une orientation à 45° par rapport à l'axe de polarisation initiale du faisceau. Nous visualisons alors des modulations d'intensité le long du faisceau, Fig.10.7. La distance entre deux noeuds correspond alors à un déphasage de 2π .

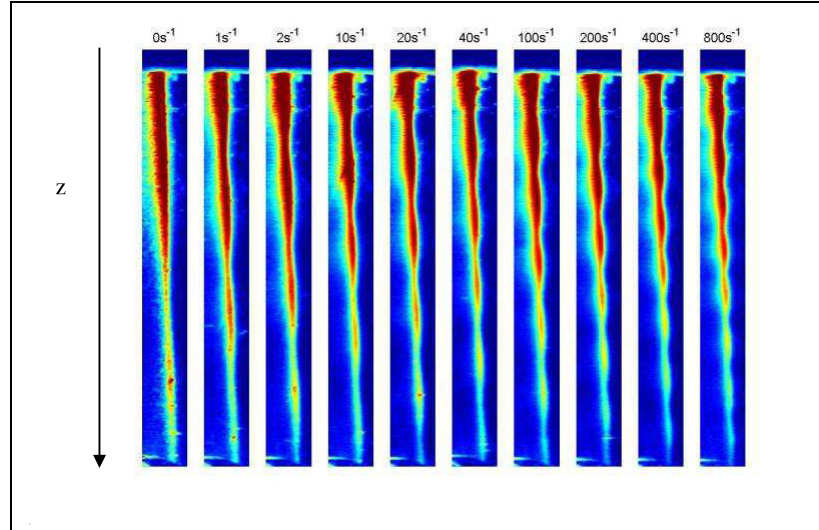


Fig. 10.7 Biréfringence de la solution de xanthane seule pour différents cisaillements en représentation fausses couleurs

A partir des images, nous avons extrait l'intensité le long du faisceau. Nous avons modélisé la décroissance d'intensité avec une composante de décroissance exponentielle et une oscillation sinusoïdale : $I(z) \propto \exp^{-z/l_s} [1 + C \sin(2\pi z/d)]$. Le modèle est ajusté avec une méthode de moindre carré. La Fig.10.8 montre quelques exemples d'ajustement. La décroissance exponentielle d'intensité correspond à la loi de Beer-lambert avec la mesure d'une longueur de dispersion l_s de 26,3 mm de la solution de xanthane. La distance d entre deux noeuds est convertie en une mesure de la biréfringence par l'expression $\delta = dN_m/\lambda$ (Decruppe *et al.*, 2005). Nous noterons que la biréfringence n'est pas totalement nulle à cisaillement nul. La mise en position de l'échantillon ainsi qu'un petit pré-cisaillement sont suffisants pour induire une biréfringence qui ne se relaxe pas du fait de la viscosité impor-

tante de la solution. Nous observons que plus le cisaillement augmente plus la biréfringence augmente, typiquement de $2 \cdot 10^{-5}$ à $6 \cdot 10^{-5}$ Fig.10.10.b.

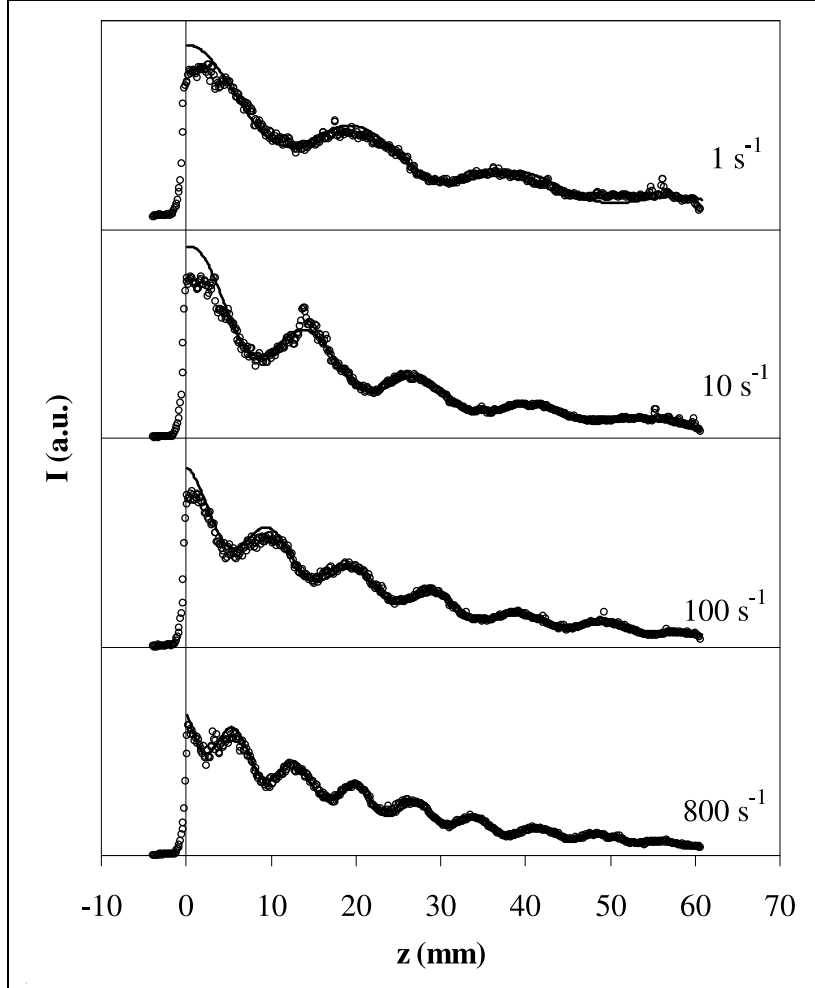


Fig. 10.8 Décroissances et oscillations d'intensité de la solution de xanthane sous cisaillement ($1s^{-1}$, $10s^{-1}$, $100s^{-1}$ et $800s^{-1}$). Les lignes continues représentent les modèles ajustés d'équation $I(z) \propto \exp^{-z/l_s} [1 + C \sin(2\pi z/d)]$

10.3 Biréfringence en milieu turbide

Nous utilisons dans cette section la technique notre transport stationnaire incohérent de lumière polarisée pour déterminer la biréfringence du milieu turbide. Nous travaillerons sur les solutions de Xanthaneensemencées avec l'Émulsion 2 (220 nm).

L'analyse d'une matrice de Mueller est réalisée en deux temps. Tout d'abord, nous déterminons la longueur de transport de l'échantillon en ajustant le modèle de Haskell sur la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} . Puis nous déterminons l'amplitude

sinusoïdale sur les couronnes de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$ des éléments M_{31} , M_{13} , M_{21} et M_{12} . Pour tous les échantillons testés nous obtenons un ratio $M_{31}(l_{TR})/M_{21}(l_{TR})$ constant avec une amplitude normalisée de l'élément M_{21} : $M_{21}(l_{TR}) \cdot l_{TR}^2 = 0,085 \pm 0,004$. Nous sommes donc clairement dans le domaine $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle \leq 0,5$. Le ratio $M_{41}(l_{TR})/M_{21}(l_{TR})$ est proportionnel à $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$ suivant la relation de l'Eq.10.5.

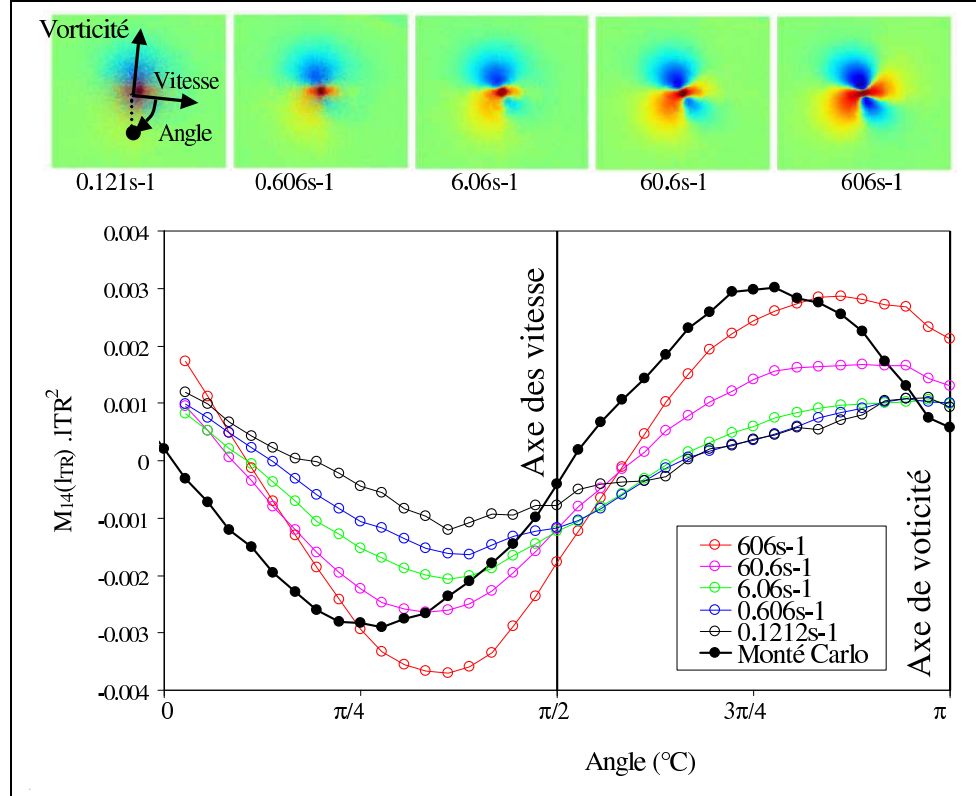


Fig. 10.9 Variations radiales d'intensité normalisée de l'élément M_{14} à différents cisaillements de la solution dopée avec 1,5% de particule. Les points pleins correspondent à une simulation de Monte Carlo pour des conditions semblables ($\phi_v = 1,5\%$ et $a = 220 \text{ nm}$) avec une biréfringence $\delta = 5.10^{-5}$ dans la direction de l'axe x . Les images supérieures sont les images expérimentales des éléments M_{14} de la solution dopée à 1,5% sous cisaillement.

La figure Fig.10.9 apporte la représentation des variations radiales normalisées d'intensité sur une période π de l'échantillon à 1,5% de particules sous cisaillement. Nous distinguons clairement que l'amplitude de l'élément M_{14} augmente avec le cisaillement. Nous avons donc une augmentation de la biréfringence sous cisaillement correspondant à l'orientation des macromolécules. Avec la comparaison des simulations de Monte Carlo (axe lent de biréfringence dans la direction x), nous observons que l'axe lent de biréfringence est légèrement incliné de $12 \pm 5^\circ$ avec l'axe des vitesses.

L'intensité normalisée de biréfringence change en fonction du cisaillement mais également en fonction de la concentration en particules, Fig.10.10.a. Les longueurs l_{TR} sont en effet inversement proportionnelles à la concentration volumique en particule (diffusion non dépendante). La modification est répercutée sur le déphase $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$. En combinant Eq.10.4 et Eq.10.5 on obtient l'expression final de l'amplitude de biréfringence δ , Eq.10.6.

$$\delta = 1,45 M_{41}(l_{TR}) / M_{21}(l_{TR}) \frac{\lambda}{2\pi N_m l_{TR}} \quad (10.6)$$

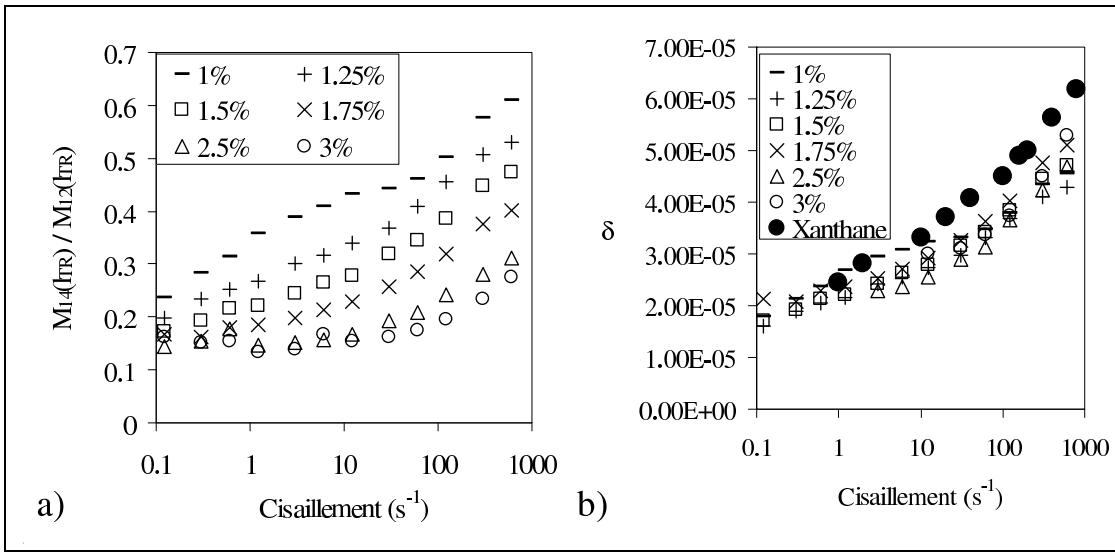


Fig. 10.10 a) Ratios d'amplitude des éléments M_{14} et M_{12} des solutions dopées de Xanthane sous cisaillement. b) Biréfringence sous écoulement des solutions dopées et de la solution de Xanthane sans particule (symbole plein).

L'Eq.10.6 est utilisée pour construire la Fig.10.10.b à partir des points expérimentaux de la Fig.10.10.a. Nous représentons également la biréfringence mesurée sur le xanthane sans particules. Nous observons un bon accord entre les deux techniques de mesure. Le transport de polarisation peut donc être utilisé pour mesurer la biréfringence d'une solution opaque.

10.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de la biréfringence de la phase continue sur le transport de polarisation. Avec des simulation de Monte Carlo, nous avons montré que la matrice de Mueller et plus particulièrement le rapport $M_{41}(l_{TR}) / M_{21}(l_{TR})$ est proportionnel à l'amplitude de biréfringence δ tant que le déphasage induit entre deux événements de dispersion est inférieur à 2π . La matrice de Mueller permet donc de mesurer

une biréfringence dans un milieu opaque indépendamment de la concentration et de la taille des particules présentes dans l'échantillon. La méthodologie de mesure est la suivante :

- Mesure de la longueur de transport l_{TR} sur l'élément M_{11} .
- Détermination des effets de polarisation (en l_{TR}) sur les éléments M_{12} et M_{13} .
- Si le ratio des effets de polarisation $M_{12}/M_{13} \approx 1$ alors $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle < 0,5$
- Détermination des effets de polarisation (en l_{TR}) sur l'élément M_{14} .
- Calcul de la biréfringence δ avec le ratio des effets de polarisation M_{14}/M_{12} et l'Eq.10.6.

La matrice de Mueller d'un milieu opaque permet de déterminer : la longueur de transport l_{TR} avec l'élément M_{11} , la taille des objets diffusants avec les éléments M_{12} et M_{22} , la concentration en objets diffusants avec l'inversion de Mie sur l_{TR} et la biréfringence du milieu avec l'élément M_{14} . La méthode est complète, in situ et autosuffisante.

CHAPITRE 11

Anisotropie des objets diffusants

Dans la Partie 2 de ce mémoire, nous avons utilisé le transport incohérent de lumière polarisée pour déterminer la taille et la concentration des objets diffusants. Pour caractériser complètement les diffuseurs, il manque l'information sur leur forme et leur orientation moyenne. Les suspensions suffisamment concentrées en particules anisotropes ou déformables montrent en effet une orientation partielle ou globale lorsqu'elles sont soumises à un champ de cisaillement externe. L'anisotropie macroscopique qui en résulte au niveau de l'échantillon est une grandeur importante pour les propriétés mécaniques du matériau. L'observation microscopique de ces suspensions concentrées est généralement très délicate puisque ces milieux sont opaques à la lumière. Une observation par microscopie ne donne donc qu'une information partielle de surface qui n'est pas forcément représentative de l'orientation moyenne dans l'échantillon. La diffusion 2D aux petits angles de rayons X (Small Angle X Scattering) est une technique pertinente pour déterminer cette orientation moyenne mais cette technique est néanmoins difficile d'accès (ESRF - Grenoble). Notre technique de transport anisotrope incohérent de lumière est une technique alternative de caractérisation des suspensions anisotropes.

Ce chapitre présentera deux applications de la diffusion anisotrope. Une première application portera sur une argile (la sépiolite) de taille moyenne inférieure à la longueur d'onde. Puis une seconde application développera l'interaction de la lumière avec des objets micrométriques anisotropes de taille moyenne supérieure à la longueur d'onde.

Nous présentons le principe d'une mesure d'orientation moyenne sous écoulement sur

la sépiolite. Nous réaliserons une confrontation des données de diffusion multiple de la lumière avec des mesures de dispersion de rayon X aux petits angles (SAXS). Ensuite nous appliquerons la technique à l'étude de l'orientation moyenne de suspensions de bâtonnets de verre micrométriques de faible anisotropie en fonction du temps, du cisaillement et de leur concentration.

11.1 Comparaison de la diffusion anisotrope avec des mesures de SAXS 2D

11.1.1 Préparation des échantillons

Nous allons réaliser la confrontation des deux techniques sur une suspension de fibres naturelles d'argile : la sépiolite provenant de Vallescas en Espagne. Sa formule chimique de l'argile est $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4 \cdot 8(H_2O)$. Sa structure cristalline est composée de couches d'octaèdres discontinues. Leur densité est de $2,10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ainsi que des mesures de dispersion de lumière ont été effectuées pour recueillir des informations sur la dimension des fibres (Pignon *et al.*, 2003). Elles ont une longueur voisine de $1 \mu m$ pour un diamètre moyen de $0,01 \mu m$ soit une anisotropie élevée, de 100. L'argile est dissoute dans une solution d'oxyde de poly-éthylène. Ce polymère (PEO) à chaîne linéaire de formule $[-CH_2 - CH_2 - O]_n$, a un poids moléculaire de 10^5 g/mol . La solution de PEO est préparée à 4%. Le PEO est ajouté lentement dans l'eau déminéralisée et salée (agitation avec un barreau magnétique pendant 12 heures). Les forces ioniques sont ajustées par une concentration de NaCl de 10^{-3} mol/l . Le pH de la solution de polymère est de 8,5 à $25^\circ C$. La poudre sèche de Sépiolite est ensuite lentement ajoutée à la solution de PEO sous agitation magnétique pendant 15 min. Différentes dilutions sont fabriquées à 0,5%, 0,75%, 1% et 1,25% en volume. Les suspensions d'argile et de PEO sont soniquées avec des ultrasons à une fréquence de 20 kHz à 350 W pendant 10 minutes. Le pH des suspensions est ensuite ajusté à 10 à $25^\circ C$ par l'ajout goutte-à-goutte de NaOH. Une sédimentation lente des fibres a été vue pendant plusieurs jours au repos. Afin d'étudier les suspensions en phase homogène toutes les suspensions étudiées sont préalablement soniquées une heure avant l'expérimentation.

Les suspensions de Sépiolite ont un comportement rhéofluidifiant important sous cisaillement. L'orientation progressive des chaînes de polymères induisent une diminution élevée de la dissipation visqueuse. La Fig.11.1 représente trois courbes de viscosité pour trois géométries différentes de la suspension de Sépiolite à une concentration de 0,5%.

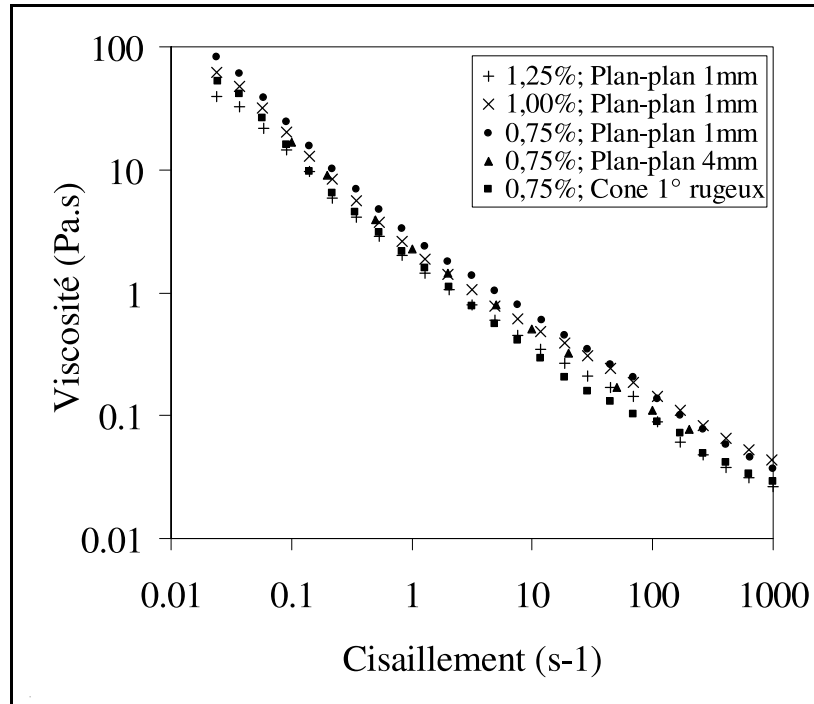


Fig. 11.1 Comportement rhéofluidifiant de la suspension de Sépiolite à différentes fractions volumiques mesurée à l'aide de différentes géométries

11.1.2 Mesure de SAXS sur la sépiolite

Les mesures de SAXS ont été réalisées à l'ESRF sur le dispositif Rheo-SAXS de la ligne ID2 (Narayanan *et al.*, 2001) (Panine *et al.*, 2003) par Frédéric Pignon du laboratoire de Rhéologie de Grenoble en collaboration avec Theyencheri Narayanan et Pierre Panine de l'ESRF. Les mesures de SAXS ont été réalisées à l'ESRF sur le dispositif Rheo-SAXS de la ligne ID2 par Frédéric Pignon du laboratoire de Rhéologie de Grenoble. L'installation est composée d'un rhéomètre à contrainte imposée Haake RS300 instrumenté d'une cellule de type Couette transparente en polycarbonate. Les dimensions de la Cellule de couette sont : un rayon interne de 21 mm, un rayon externe de 21,5 mm et une hauteur de 62 mm. Le faisceau de rayon X traverse la cellule sans perte significative d'intensité. Les expériences ont été réalisées à une température de 25°C. L'organisation des particules colloïdales peut être visualisée dans deux plans : un plan parallèle (position radiale) et un plan perpendiculaire (Position tangentielle) à la direction du cisaillement (Fig.11.2). Toutes les mesures ont été effectuées en utilisant un détecteur carré de dimension $d_{CCD} = 16,8 \text{ cm}$ ($2048 \times 2048 \text{ pixels}$), une longueur d'onde de rayons X de $\lambda = 0,0995 \text{ nm}$ et une distance entre l'échantillon et le détecteur de $D = 10 \text{ m}$. La position radiale ρ à partir du centre de l'image peut être caractérisée soit par une distance en pixel (Nb_{pixel}) ou en mètre avec la relation $\rho = Nb_{pixel} d_{CCD} / 2048$ soit par le vecteur d'onde $q = 4\pi \sin(\theta/2) / \lambda$ où θ est

l'angle d'ouverture du capteur CCD donné par $\theta = \rho/D$

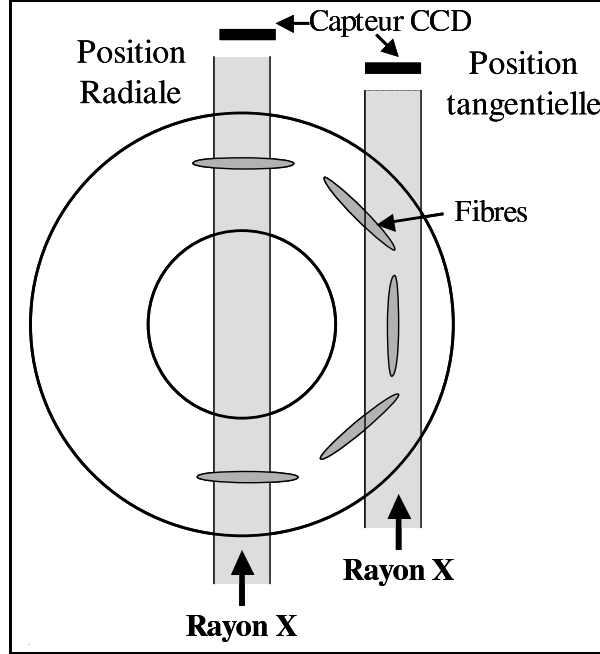


Fig. 11.2 Schéma du dispositif rhéo-SAXS de l'ESRF

Différentes expériences ont été réalisées dans le but de définir l'orientation des fibres de sépiolite dans la matrice newtonienne de polymère. L'échantillon après être positionné dans la cellule est mis sous cisaillement de 1 s^{-1} à $1\,000 \text{ s}^{-1}$. La Fig.11.3 représente les figures de dispersion en position radiale et en position tangentielle à 100 s^{-1} . Les images sont en représentation logarithmique et en fausses couleurs d'intensité. Ces images sont obtenues pour une solution de sépiolite à 0,5% en volume dans une solution polymère de PEO à 4%. On observe une déformation verticale importante de la tache de dispersion (anisotropie) en position radiale. Ceci correspond à un alignement horizontal des fibres de sépiolite dans le plan de cisaillement. En observation tangentielle l'image reste circulaire, il n'y a par conséquent pas orientation radiale notable. L'orientation des fibres se fait dans l'axe des vitesses comme il est schématisé dans sur la Fig.11.2.

L'augmentation du taux de cisaillement s'accompagne par une accentuation de l'anisotropie en position radiale. Les fibres de sépiolite s'alignent de plus en plus dans l'axe des vitesses. Nous utiliserons le paramètre d'ordre P_2 donné par l'Eq.2.2 et le paramètre A_2 (Eq.2.3) pour quantifier l'anisotropie des images de SAXS.

L'analyse de la décroissance radiale d'intensité en vecteur d'onde $I(q)$ donne des infor-

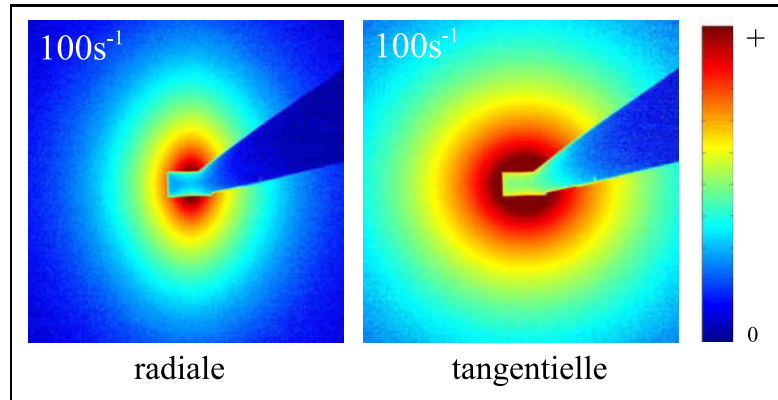


Fig. 11.3 Images en position radiale et position tangentielle de SAXS de la solution PEO 4% et Sépiolite 0,5% en volume à 100 s^{-1}

mations sur la morphologie des objets. Une décroissance en q^{-1} est représentative d'une dispersion sur des objets à une dimension comme des fibres. La décroissance en q^{-2} caractérise des objets à deux dimensions comme des disques. Dans le cas de la sépiolite (Fig.11.4), la décroissance moyenne est de type q^{-3} correspondant à des objets à trois dimensions. Cette décroissance reste identique, que l'image de dispersion soit isotrope (au repos) ou anisotrope (sous cisaillement). Les objets observés ont donc en moyenne une structure tridimensionnelle sphérique au repos puis une structure ellipsoïdale sous cisaillement.

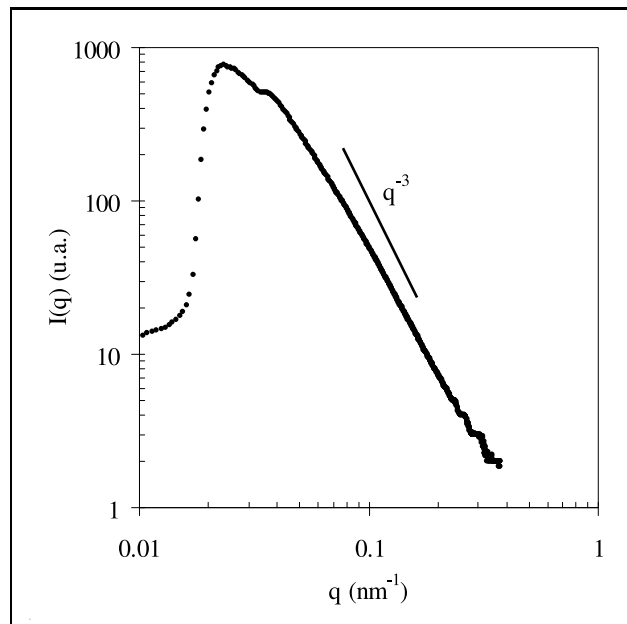


Fig. 11.4 Variation radiale de l'intensité en SAXS sur la solution de sépiolite à 0,5%

11.1.3 Transport incohérent de lumière

Les expérimentations de transport incohérent de lumière réalisées sur les échantillons de sépiolite de différentes concentrations ont été réalisées en géométrie plan-plan de 50 *mm* de diamètre avec un entrefer de 4 *mm*. Nous avons couplé l'acquisition des matrices de Mueller sur une succession de paliers d'une durée de 90 *s* et de cisaillement croissant de $0,3s^{-1}$ à $121s^{-1}$. Chacune des images utilisées pour construire la matrice de Mueller est la moyenne de 50 images.

11.1.3.1 Taille moyenne des objets diffusants

Nous utilisons notre dispositif de transport incohérent de lumière polarisée pour caractériser la taille moyenne des objets diffusants. Les indices optiques choisis sont 1,33 (eau) pour la phase suspendante et 1,52 pour les fibres de sépiolite (Voir <http://euro-min.w3sites.net/mineraux/SEPIOLITE.html>).

Nous avons réalisé la mesure de taille sur les quatre dilutions disponibles. La faible turbidité des échantillons assez peu concentrés rend difficile la mesure. Les longueurs de transport mesurées sont importantes (environ 3 *mm*) et sont à la limite de la possibilité du dispositif. Pour mesurer la taille moyenne des objets diffusants, nous réalisons une pré-expérience sur l'échantillon statique avec une épaisseur d'environ 10 *mm*. Suite à l'acquisition de la matrice de Mueller Fig.11.5.a, nous modélisons la décroissance d'intensité en milieu épais Fig.11.5.b avec le modèle à doubles sources Eq.4.9. Puis la mesure des effets de polarisation sur l'amplitude (éléments M_{12} , M_{13} , M_{21} et M_{31}) et sur la valeur moyenne (éléments M_{22} et M_{33}) donne une taille moyenne de sphère équivalente de 230 *nm* de rayon.

Pour les quatre dilutions, nous avons obtenu quatre longueurs de transport et quatre tailles semblables. La taille est très élevée comparée à la taille équivalente d'une fibre isolée (environ 18 *nm*). Les mesures de SAXS et de transport incohérent de lumière semblent conclure que les suspensions de sépiolite étudiées sont des agrégats 3D non-rigides de fibres.

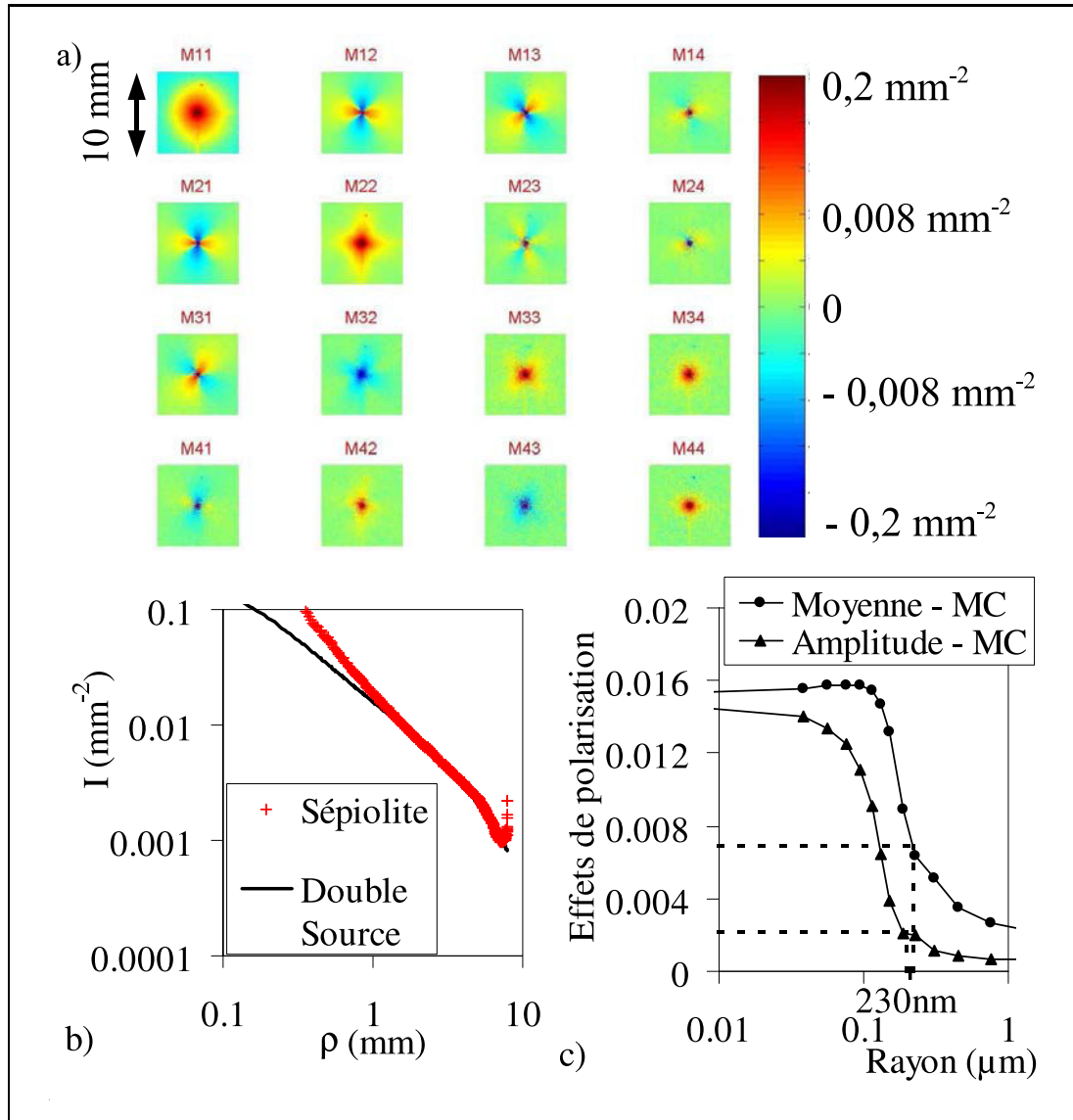


Fig. 11.5 Suspension de sépiolite à une concentration de 1% en volume : a) Matrice de Mueller, b) Analyse de la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} avec le modèle à double source Eq.4.9 avec $l_{TR} = 2,9 \text{ mm}$ et $\alpha_{ds} = 0,25$ et c) Détermination de la taille moyenne (230 nm) des objets diffusants, Les simulations de Monte Carlo (MC) sont des extrapolations pour $m \approx 1,14$ des données de Monte Carlo des graphiques Fig.7.7.a et Fig.7.7.b

La mise sous cisaillement de la suspension de sépiolite n'affecte pas la décroissance radiale d'intensité Fig.11.6. Sous cisaillement la taille moyenne des objets diffusant n'est donc pas modifiée significativement. Il est à noter que la moyenne angulaire de la décroissance radiale n'est pas affectée significativement par la déformation de l'image M_{11} acquise sous cisaillement. cela signifie que la longueur de transport reste inchangée.

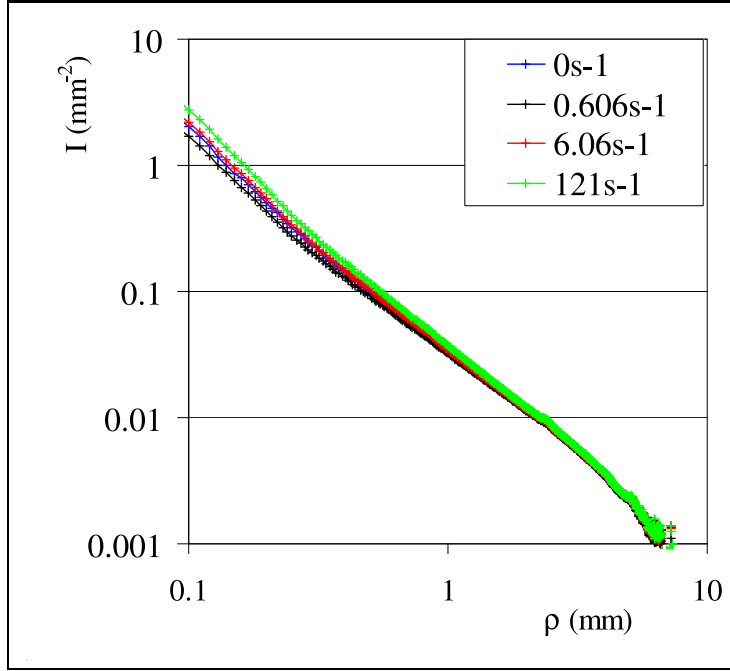


Fig. 11.6 Décroissances radiales d'intensité de l'élément M_{11} pour différents cisaillements de la suspension de sépiolite à une concentration de 0,5% en volume

11.1.3.2 Matrice de Mueller d'objets anisotrope présentant une orientation privilégiée

La mise sous écoulement de l'échantillon de sépiolite conduit à différentes modifications de la matrice de Mueller rétrodiffusée. La Fig.11.7 présente la matrice de Mueller de la solution de sépiolite à une concentration de 1% en volume sous un cisaillement constant de $120s^{-1}$. Des modifications entre cette matrice sous écoulement (Fig.11.7) et la matrice statique (Fig.11.5.a) sont visibles sur différents éléments.

Nous distinguons deux types de changement :

- Une modification des effets de polarisation est principalement observée sur les éléments M_{14} et M_{41} s'apparentant à un développement de biréfringence sous-cisaillement. Nous utilisons alors le protocole de caractérisation de la biréfringence δ développé dans le chapitre précédent. La mesure de biréfringence est valide pour un ratio d'amplitude de M_{13}/M_{12} (Fig.11.8.a) proche de 1. Dans cette étude, nous sommes donc en limite de validité de la technique. La mesure de la biréfringence δ (Fig.11.8.c) est issue de la relation de l'Eq.11.1 calculée avec le ratio M_{14}/M_{12} (Fig.11.8.b). L'accroissement du cisaillement induit une modification croissante des effets de polarisation sur l'élément M_{14} correspondant à un accroissement de la biréfringence. Les quatre derniers points de mesure (pour un cisaillement supérieur à $5 s^{-1}$) sont non représentatifs car ils sont hors du domaine de validité de la technique.

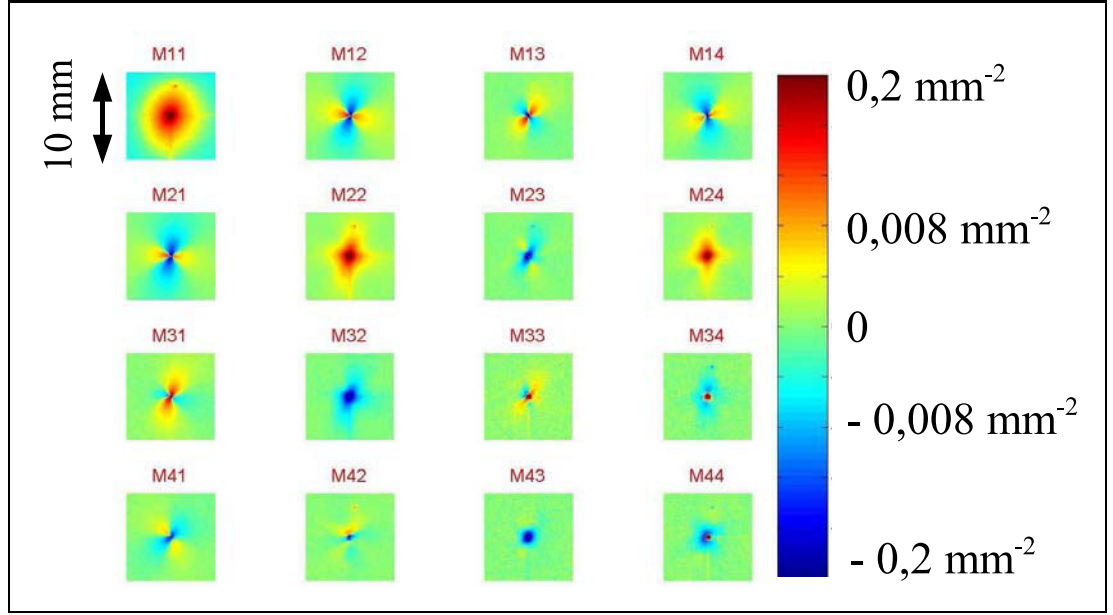


Fig. 11.7 Matrice de Mueller de la suspension de sépiolite à une concentration de 0,5% en volume sous un cisaillement de $120s^{-1}$

$$\delta = 1,45 M_{41} (l_{TR}) / M_{21} (l_{TR}) \frac{\lambda}{2\pi N_m} \frac{1}{l_{TR}} \quad (11.1)$$

- Nous visualisons par ailleurs une modification du transport scalaire de lumière incohérente non-polarisée de l'élément M_{11} . Une orientation collective des objets induit donc une anisotropie de la tâche de rétrodiffusion de la lumière incohérente non-polarisée. Les photons quittant le milieu diffusant gardent en mémoire l'anisotropie de dispersion. La suite des travaux présentés sera consacrée principalement à l'étude de ce transport anisotrope de lumière non-polarisée.

11.1.3.3 Transport anisotrope de lumière non-polarisée

L'étude du transport anisotrope de lumière correspond au transport d'énergie de la lumière non-polarisée représenté par l'élément M_{11} de la matrice de Mueller.

Avant d'étudier l'anisotropie de la suspension de Sépiolite, nous avons effectué un petit test expérimentale de diffusion sur des fibres optiques. Nous avons positionné un petit tas de fibres sur le dispositif puis nous avons fait l'acquisition d'une matrice de Mueller. La Fig.11.9.a représente le transport anisotrope (Élément M_{11}) des fibres en position verticale. L'image de diffusion est horizontale, elle est donc perpendiculaire à la direction d'orientation des fibres.

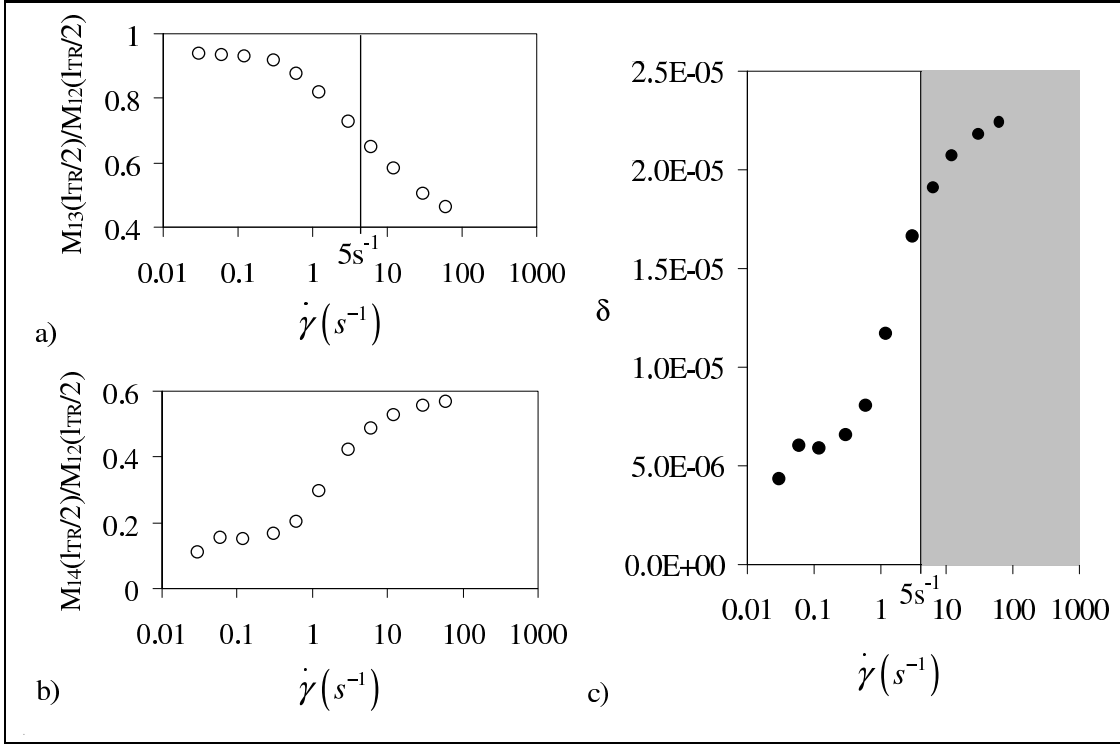


Fig. 11.8 Biréfringence de la suspension de sépiolite à une concentration de 1% en volume sous un cisaillement. a) amplitude relative de l'élément M_{13} et de l'élément M_{12} en $l_{TR}/2$, b) amplitude relative de l'élément M_{14} et de l'élément M_{12} en $l_{TR}/2$ et c) biréfringence δ calculée par l'expression Eq.10.6. Les mesures dans la zone grisée ne sont pas représentatives.

Le transport anisotrope de lumière incohérente non-polarisée est donc prédominant dans l'axe perpendiculaire à l'axe d'orientation privilégié des objets diffusants. Ceci est également le cas pour les techniques de dispersion aux petits angles de rayons X (SAXS).

La Fig.11.9.b représente l'image de diffusion pour une solution de sépiolite à 1% en volume dans une solution polymère de PEO à 4%. L'orientation de la tache de diffusion suivant l'axe de vortécité correspond à une orientation des objets diffusants perpendiculaire à cet axe, c'est à dire le long de l'axe des vitesses, comme observé lors des expériences de SAXS.

11.1.4 Confrontation des deux techniques

11.1.4.1 Images de dispersion et de diffusion

Les deux techniques montrent une bonne similitude dans leurs images de dispersion (SAXS) et de diffusion (lumière). Nous visualisons dans la Fig.11.10 la bonne confrontation

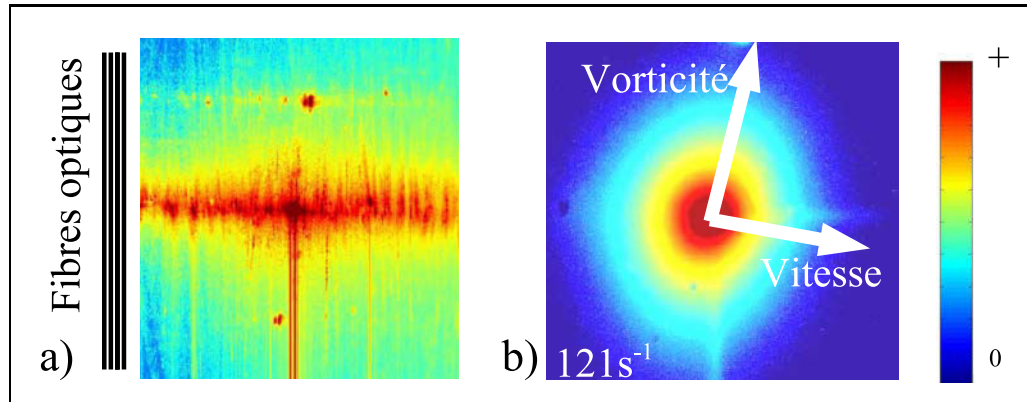


Fig. 11.9 a) Éléments M_{11} de la matrice de Mueller de fibres optiques verticales. b) Images de diffusion de lumière (Élément M_{11}) de la solution PEO 4% et Sépiolite 1% en volume à 121 s^{-1}

qualitative de l'anisotropie des images sous cisaillement.

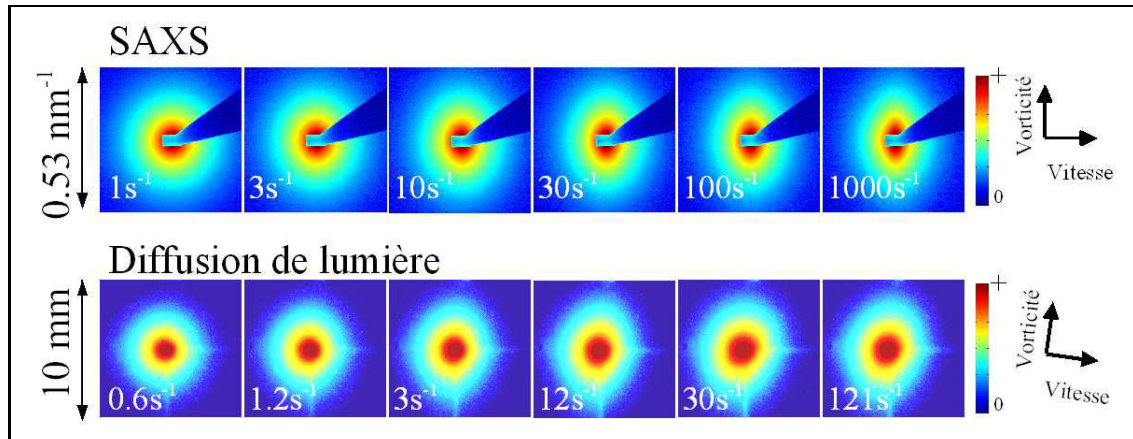


Fig. 11.10 Confrontation des images de dispersion de SAXS et de diffusion de lumière de la solution PEO 4% et Sépiolite 1%

Les deux techniques présentent une similitude sur le temps d'intégration d'environ 10 ms . Les volumes échantillonnés ont également un d'ordre de grandeur identique. Dans le cas des mesures de SAXS, le volume scanné par le faisceau laser collimaté de diamètre $0,3 \text{ mm}$ dans l'entrefer de 1 mm est $0,07 \text{ mm}^3$. Dans la technique de transport incohérent de lumière, le volume sondé est une demi-sphère d'environ 1 mm de rayon soit 1 mm^3 . En conclusion, les deux techniques d'acquisition sont à la fois une moyenne temporelle et spatiale de l'orientation. En SAXS c'est l'orientation moyenne d'un objet qui est observée. En revanche, le transport anisotrope de lumière incohérente non-polarisée correspond à l'orientation collective moyenne de l'ensemble des objets diffusants.

11.1.4.2 Paramètre d'anisotropie

11.1.4.3 Définition du paramètre d'anisotropie P_l

Dans la première partie de la thèse nous avons donné les deux paramètres P_2 (Eq.2.2) et A_2 (Eq.2.3) utilisés pour définir l'anisotropie des images de diffraction. Dans nos études nous avons choisi une méthode d'analyse légèrement différente. À une position radiale, nous cherchons le maximum et le minimum d'intensité de la variation angulaire pour définir le paramètre d'anisotropie P_l Eq.11.2 décrit sur la Fig.11.11.

$$P_l = \frac{\text{Demi-amplitude}}{\text{Moyenne}} = \frac{I_{Max} - I_{Min}}{I_{Max} + I_{Min}} = \frac{B}{A} \quad (11.2)$$

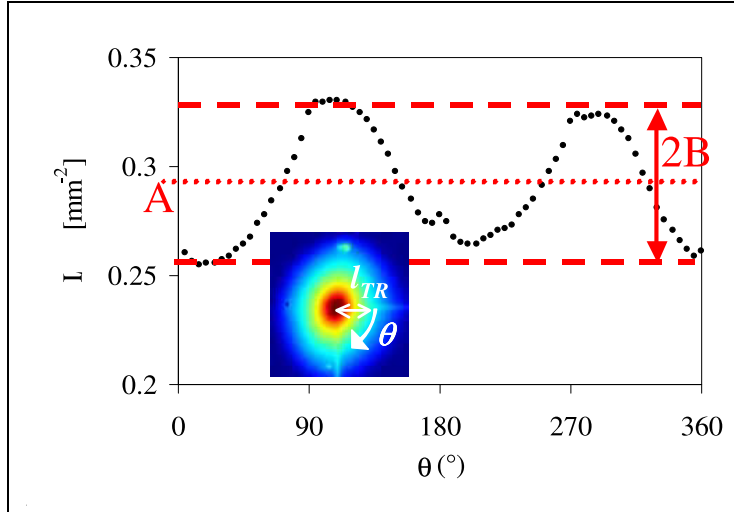


Fig. 11.11 Détermination du paramètre d'anisotropie $P_l = B/A$

Une image anisotrope de dispersion de SAXS ou de diffusion multiple de lumière peut-être assimilée en première approche à une ellipse. Nous avons réalisé une comparaison des trois paramètres A_2 , P_2 et P_l dans cette approximation. La Fig.11.12 montre les variations des paramètres entre eux. Nous observons dans le domaine qui nous intéresse de faible déformation ($A_2 < 0,5$) une bonne linéarité des paramètres $P_2 = 0,9 A_2$ et $P_l = 2 A_2$. Le paramètre P_l peut donc être utilisé pour caractériser l'anisotropie d'une image.

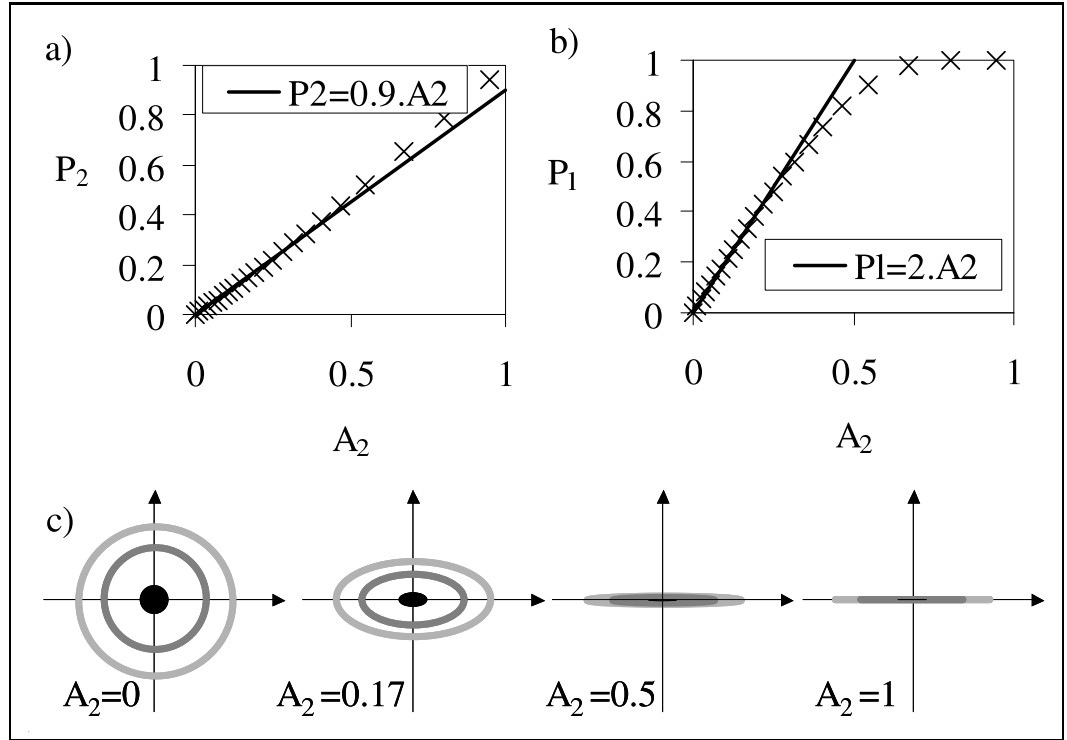


Fig. 11.12 Comparaison des paramètres d'anisotropie en approximation elliptique des taches anisotropes : a) P_2 en fonction de A_2 , b) P_1 en fonction de A_2 . c) Morphologie de la tache de diffusion pour différents paramètres A_2 .

11.1.4.4 Mesure de SAXS

Nous avons à notre disposition six images de dispersion de SAXS en position radiale d'une suspension de sépiolite concentrée à 0,5% pour différents cisaillements appliqués entre 1 s^{-1} et $1\,000 \text{ s}^{-1}$. Pour chacune d'elles nous avons calculé le paramètre d'anisotropie P_l en fonction du vecteur d'onde q . On observe que le paramètre est quasiment constant en fonction de la distance au centre de l'image, Fig.11.13. Nous retenons comme valeur caractéristique P_l la moyenne entre les positions radiales de $0,052 \text{ nm}^{-1}$ et $0,156 \text{ nm}^{-1}$. Les données indiquées sont données dans la Fig.11.15

11.1.4.5 Mesure de transport incohérent de lumière

Sur le même principe que l'analyse précédente, nous avons observé l'évolution radiale du paramètre P_l pour le transport incohérent en fonction du cisaillement. Excepté le centre de la tache (Impact du laser), l'anisotropie de la tache de diffusion (Fig.11.14) est semble-t-il constant. Nous retenons la valeur moyenne des paramètres P_l compris entre les positions radiales $\rho = 1 \text{ mm}$ et $\rho = 2 \text{ mm}$. En dehors de cette zone ($\rho \geq 2 \text{ mm}$), les réflexions,

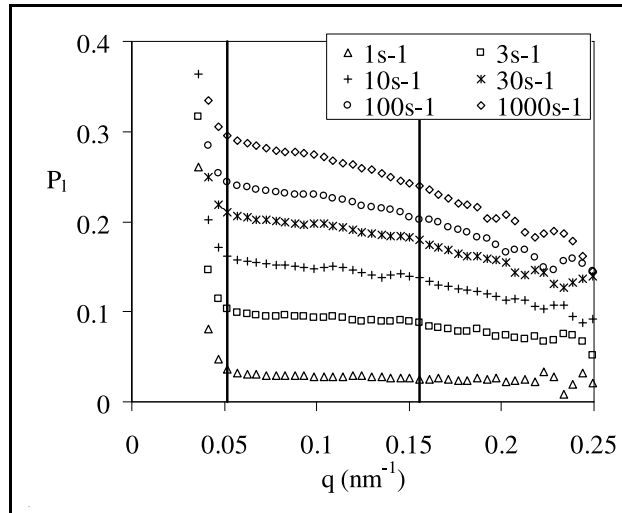


Fig. 11.13 Variations radiales du paramètre d'anisotropie P_l en SAXS sur la solution de sépiolite concentrée à 0,5%

le faisceau montant du laser et les faibles niveaux d'intensité perturbent beaucoup les mesures d'anisotropie.

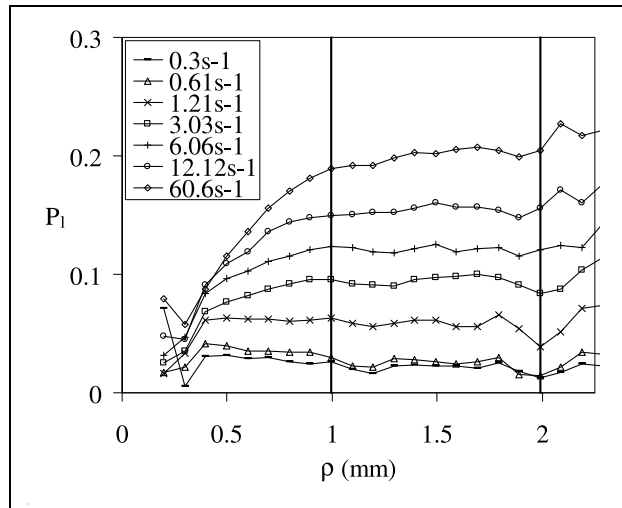


Fig. 11.14 Variations radiales du paramètre d'anisotropie P_l en transport incohérent de lumière sur la solution de sépiolite concentrée à 0,5%

11.1.4.6 Comparaison des anisotropies mesurées

La Fig.11.15.a récapitule les paramètres d'anisotropie mesurés.

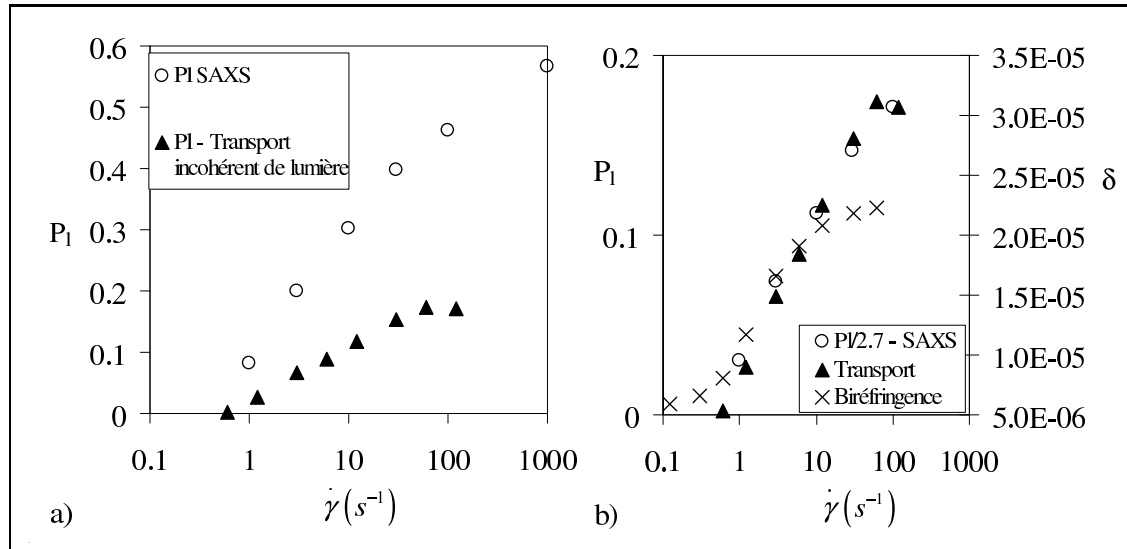


Fig. 11.15 Confrontation des paramètres d'anisotropie de la solution PEO 4% et Sépiolite 0,5%. a) Données originales et b) Correction des données de SAXS avec un facteur multiplicatif de 2,7 et données de biréfringence sur l'axe de droite

Les deux techniques quantifient de façon comparable l'augmentation de l'orientation moyenne des fibres de sépiolite le long de l'axe des vitesses en fonction du cisaillement. Un facteur de proportionnalité de 2,7 (Fig.11.15.b) est nécessaire pour faire le lien entre le régime de diffraction des rayons X et le domaine de diffusion de Mie du transport incohérent de lumière (535 nm). Une explication possible à ce facteur de proportionnalité porte sur les sections efficaces de dispersion. Nous pouvons penser que l'intensité dispersée est proportionnelle à la section efficace. La section efficace de dispersion est une fonction du paramètre de taille $x = 2\pi N_m a / \lambda$, soit du ratio a / λ . En régime de diffraction, la surface de dispersion d'une sphère de rayon a correspond à la surface projetée dans la direction du faisceau soit πa^2 . En régime de Mie, la section efficace est calculée avec la théorie de Mie présentée dans le chap.3. La Fig.11.16 donne le ratio des sections efficaces, un facteur cohérent de 3 est trouvé pour la taille moyenne mesurée de 230 nm. La validation de ce principe nécessiterait des expérimentations (SAXS et transport incohérent de lumière) sur des objets anisotropes de tailles variées. Il est à noter que si les objets avaient une taille de moyenne de 1 μm , l'anisotropie observée en transport incohérent de lumière serait a priori plus importante que l'anisotropie mesurée en SAXS (facteur multiplicatif de 3).

Par ailleurs, il existe un parallèle entre le transport stationnaire de lumière non-polarisée (Élément M_{11} , paramètre P_l) et la biréfringence (Élément M_{14} , δ), comme observé sur la Fig.11.15.b. Rappelons que les quatre derniers points de mesure de la biréfringence aux cisaillement les plus élevés sont non significatifs.

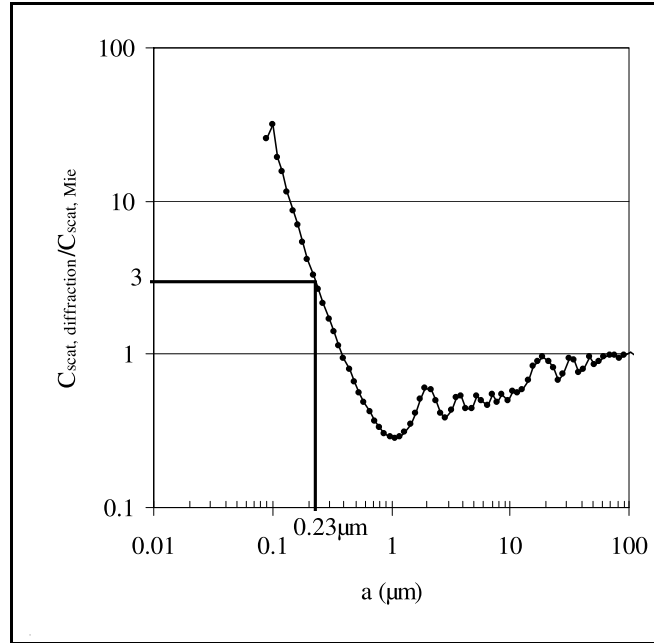


Fig. 11.16 Ratio entre la section efficace de diffraction et la section efficace de Mie ($m = 1,52/1,33 \approx 1.14$ et $\lambda = 635 \text{ nm}$)

11.1.4.7 Étude en concentration des suspensions de sépiolite

Les expérimentations sur les différentes concentrations de sépiolite réalisées par Frédéric Pignon (Fig.11.17.a) montrent une uniformité du paramètre d'anisotropie P_2 quelle que soit la concentration. Le cisaillement provoque un accroissement identique indépendant de la concentration en sépiolite dans la gamme $0,5\% < \varphi_v < 2\%$.

Nous retrouvons cette même propriété sur les expérimentations de transport incohérent de lumière non-polarisée, Fig.11.17.b. Les deux techniques ont une très bonne cohérence entres-elles. Elles montrent l'orientation moyenne des fibres de sépiolite dans l'axe des vitesses et elle quantifie identiquement l'anisotropie du milieu en fonction du cisaillement et de la concentration.

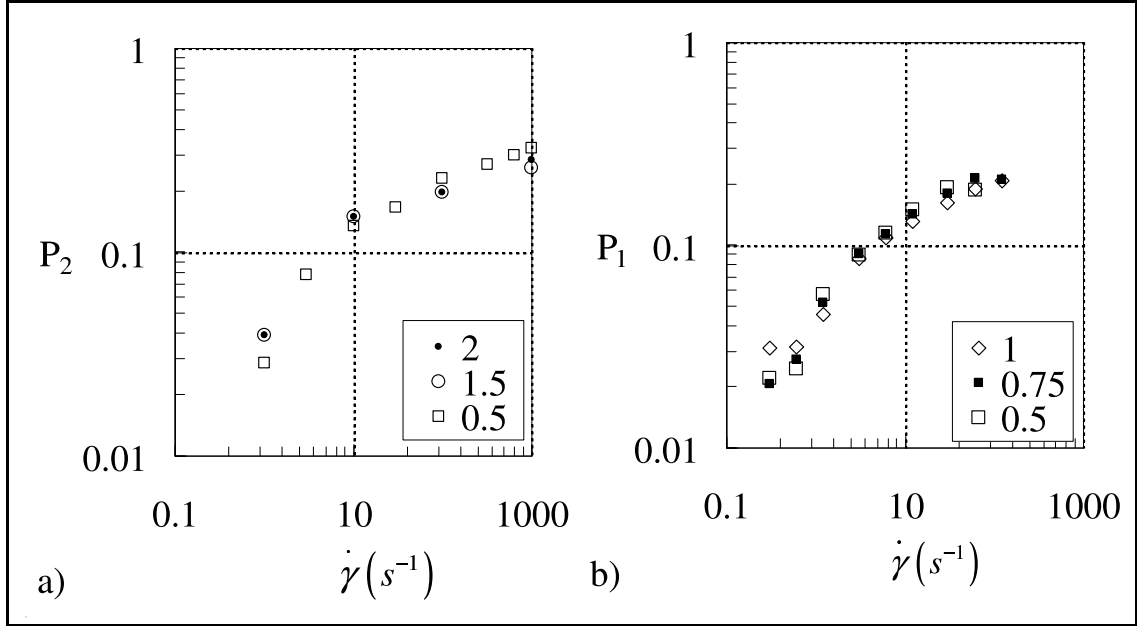


Fig. 11.17 Paramètres d'anisotropie à différentes concentrations a) SAXS, paramètre P_2 (Graphique de Frédéric Pignon) et b) Transport incohérent de lumière, paramètre P_1 .

11.2 Transport scalaire de lumière par une suspension de bâtonnets de verre

11.2.1 Les suspensions de bâtonnets

11.2.1.1 Compositions

La deuxième partie de ce chapitre porte sur une étude d'orientation de bâtonnets de verre de faible anisotropie. Nous disposons de deux échantillons (10 g) de la société *Nippon Electric Glass Co.*. Les bâtonnets sont obtenus par coupe de fils de verre de diamètre parfaitement monodisperse de $D = 6 \mu m$. Ils sont principalement utilisés comme entretoises d'espace dans des écrans LCD. En raison de leur précision dimensionnelle élevée, ils peuvent être utilisés également dans d'autres applications submicro-niques diverses. Les caractéristiques des échantillons sont présentées sur le site internet http://www.neg.co.jp/epd/elm/e_top.htm. Les bâtonnets ont un indice optique de réfraction $N_p = 1,56$ et une densité de 2,57. Nous avons observé au microscope avec un objectif $\times 20$ les deux échantillons nommés SSS Fig.11.18.c et PF60 Fig.11.18.b. Sur chacun des échantillons nous avons réalisé une distribution des longueurs des bâtonnets sur 200 mesures. Nous avons ainsi déterminé une longueur moyenne de $L = 13,8 \mu m$ pour l'échantillon SSS et $L = 18,3 \mu m$ pour l'échantillon PF60 soit des ratios d'anisotropie respectifs de $r = 2,3$ et $r = 3,05$.

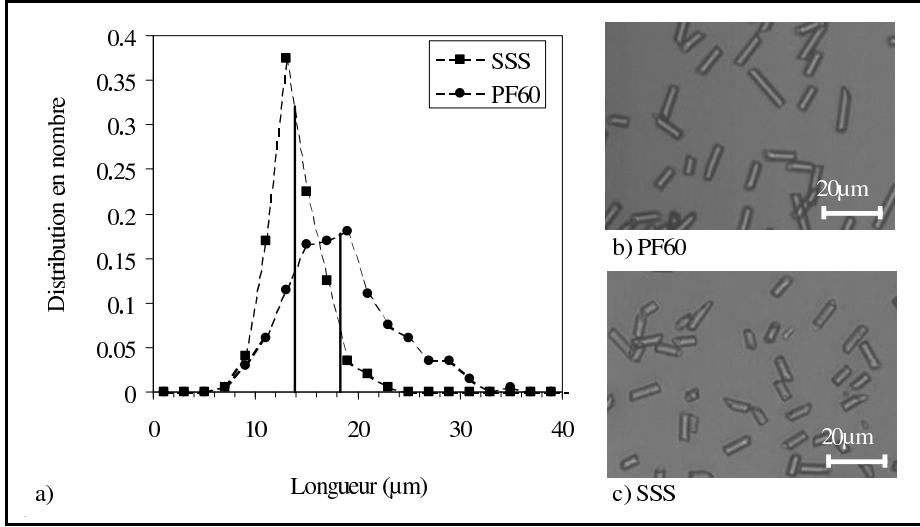


Fig. 11.18 Bâtonnets de verre. a) Distribution de longueur. b) Image microscopique des bâtonnets PF60 de longueur moyenne 18,3 μm . c) Image microscopique des bâtonnets SSS de longueur moyenne 13,8 μm .

Les bâtonnets sont mis en suspension dans une huile de silicone newtonienne, Rhodorsil 47V1000, de viscosité dynamique élevée $\mu_s = 1 Pa.s$ à $25^\circ C$. La mise en solution des bâtonnets est réalisée par une agitation manuelle avec une petite spatule métallique. La solution finale est parfaitement blanche, l'absorption y est négligeable. La densité de l'huile est de 0,973 avec un indice optique de réfraction de 1,403.

(<http://www.stochem.com/searchdb.asp?searchStr2=&supplier=526&page=13>).

Nous avons choisi une viscosité importante de l'huile afin de considérer les particules comme non-browniennes et de minimiser leur sédimentation :

- Le nombre de Peclet Pe représentant le rapport entre les forces hydrodynamiques et les forces browniennes peut être estimé pour des fibres par la relation $Pe = \mu_s \pi L^3 \dot{\gamma} / 3kT \ln(r)$ (Chaouche et Koch, 2001) avec $k = 1,38.10^{-23} J/K$ la constante de Boltzmann et $T = 298,25 K$ la température ambiante. Pour un cisaillement moyen $\dot{\gamma} = 1 s^{-1}$ les nombres de Peclet des deux types de bâtonnets sont supérieurs à $1,5.10^6$ montrant que les bâtonnets de verre ne se sont pas soumis au mouvement brownien.
- Le nombre de Reynolds local Re autour d'un bâtonnet varie entre 0 (statique) à $Re = dL\dot{\gamma}_{max}\rho/\eta \approx 1.10^{-5}$ où $\rho \approx 1000 kg/m^3$ est la masse volumique, $d = 6 \mu m$ est le diamètre d'un bâtonnet, $L = 13,8 \mu m$ est la longueur d'un bâtonnet, $\eta \approx 1000 Pa.s$ est la viscosité et $\dot{\gamma}_{max} \approx 100 s^{-1}$ est le cisaillement maximum. L'écoulement autour de l'objet est donc laminaire ($Re \ll 1$).
- Le temps de sédimentation τ_s d'une fibre isolée en position verticale sur une distance égale à sa longueur est donné par $\tau_s = 8\mu L / \Delta\rho g d^2 (\ln 2r - 0,72)$ (Chaouche et

Koch, 2001) où μ est la viscosité autour de la particule et $\Delta\rho$ est la différence entre les masses volumiques des particules et du fluide suspendant. Si l'on considère la viscosité comme égale à la viscosité du fluide suspendant ($\mu = \mu_s$), on obtient un temps de sédimentation d'environ 4 minutes. Or la viscosité locale environnante d'une fibre en suspension est plus importante en prenant en compte les particules voisines de la fibre. Par conséquent le temps de sédimentation est plus long. Nous considérerons donc que sur l'échelle de temps de nos manipulations (Maximum 15 minutes), la sédimentation est non significative.

11.2.1.2 Transport de polarisation

Le transport de lumière polarisée, n'est pas discriminant pour cette étude. Les tailles moyennes des bâtonnets importantes de $4-5\ \mu m$ ($x \approx 60$) sont hors du domaine de validité de la technique. Les effets de polarisation (l'amplitude de polarisation) de la matrice de Mueller sont trop faible (Fig.11.19). Seul le transport scalaire de lumière représenté par l'élément M_{11} sera utilisé dans cette étude.

11.2.1.3 Détermination de la fraction volumique

Nous souhaitons réaliser une étude de l'orientation des suspensions en fonction de la fraction volumique en particules anisotropes. Pour ce faire nous souhaitons réaliser de nombreuses concentrations entre quelques pourcents et 40%. En raison de la faible quantité de produit disponible, il nous était impossible de préparer tous ces échantillons. Nous avons donc choisi de faire une solution initiale concentrée. Après chaque expérimentation, nous récupérerons la quantité maximum de l'échantillon et nous la re-diluons avec un peu d'huile. Avec cette méthode, il est difficile de connaître la concentration volumique réelle. Pour palier cette difficulté nous avons utilisé l'inversion de Mie sur la longueur de transport l_{TR} . En effet, connaissant à la fois la taille des particules et les indices optiques des particules et de huile, la seule inconnue est la fraction volumique.

Pour valider cette méthode de détermination de la fraction volumique φ_v à partir de l_{TR} , nous avons réalisé deux points de mesures sur les deux types de bâtonnets pour deux concentrations connues (15,9% et 27,5%). Nous avons ajusté les décroissances radiales d'intensité (Fig.11.20.a, Fig.11.20.b, Fig.11.20.d et Fig.11.20.e) des suspensions de bâtonnets avec le modèle de Haskell Eq.4.7 développé pour des sphères homogènes. Nous avons calculé la théorie de Mie sur des sphères de volume équivalent pour les longueurs de bâtonnets mesurées dans la Fig.11.18. Les rayons équivalents sont de $4,51\ \mu m$ pour les bâtonnets SSS et de $4,98\ \mu m$ pour les bâtonnets PF60. Pour ces tailles importantes, il n'est pas utile de prendre en compte le facteur de structure de la diffusion dépendante.

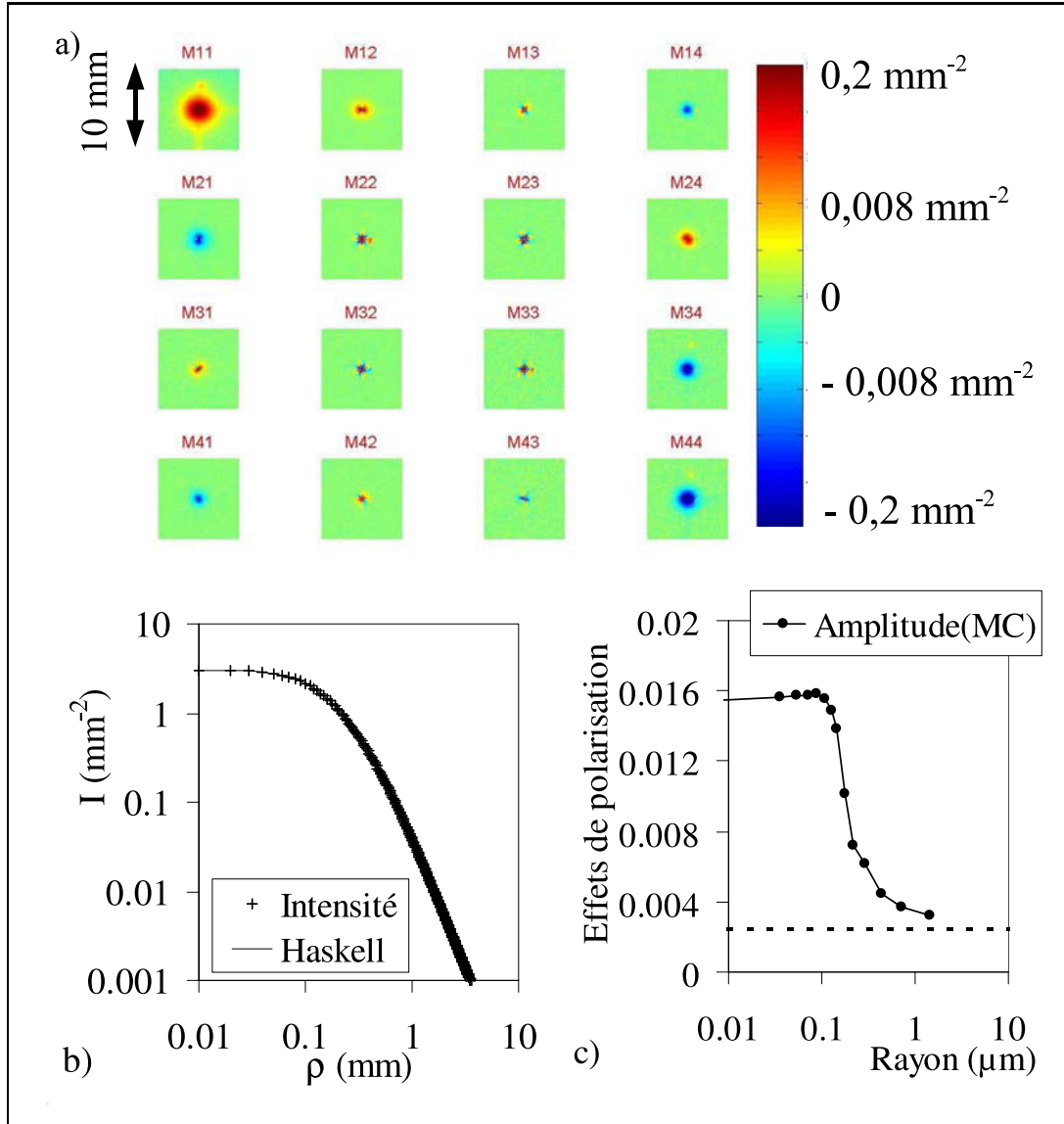


Fig. 11.19 Suspension de bâtonnets SSS à une concentration de 22% en volume : a) Matrice de Mueller, b) Analyse de la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} avec le modèle de Haskell avec $l_{TR} = 0,2 \text{ mm}$ et c) Amplitude des effets de polarisation. Les simulations de Monte Carlo (MC) sont des extrapolations pour $m \approx 1,114$ des données de Monte Carlo du graphique Fig.7.7.a

Les points expérimentaux sont confrontés avec succès aux valeurs théoriques calculées. Les particules anisotropes positionnées et orientées aléatoirement peuvent être vues du point de vue de la diffusion de lumière comme une suspension de particules sphériques. La mesure expérimentale de la longueur de transport l_{TR} permet donc une mesure indirecte de la fraction volumique φ_v .

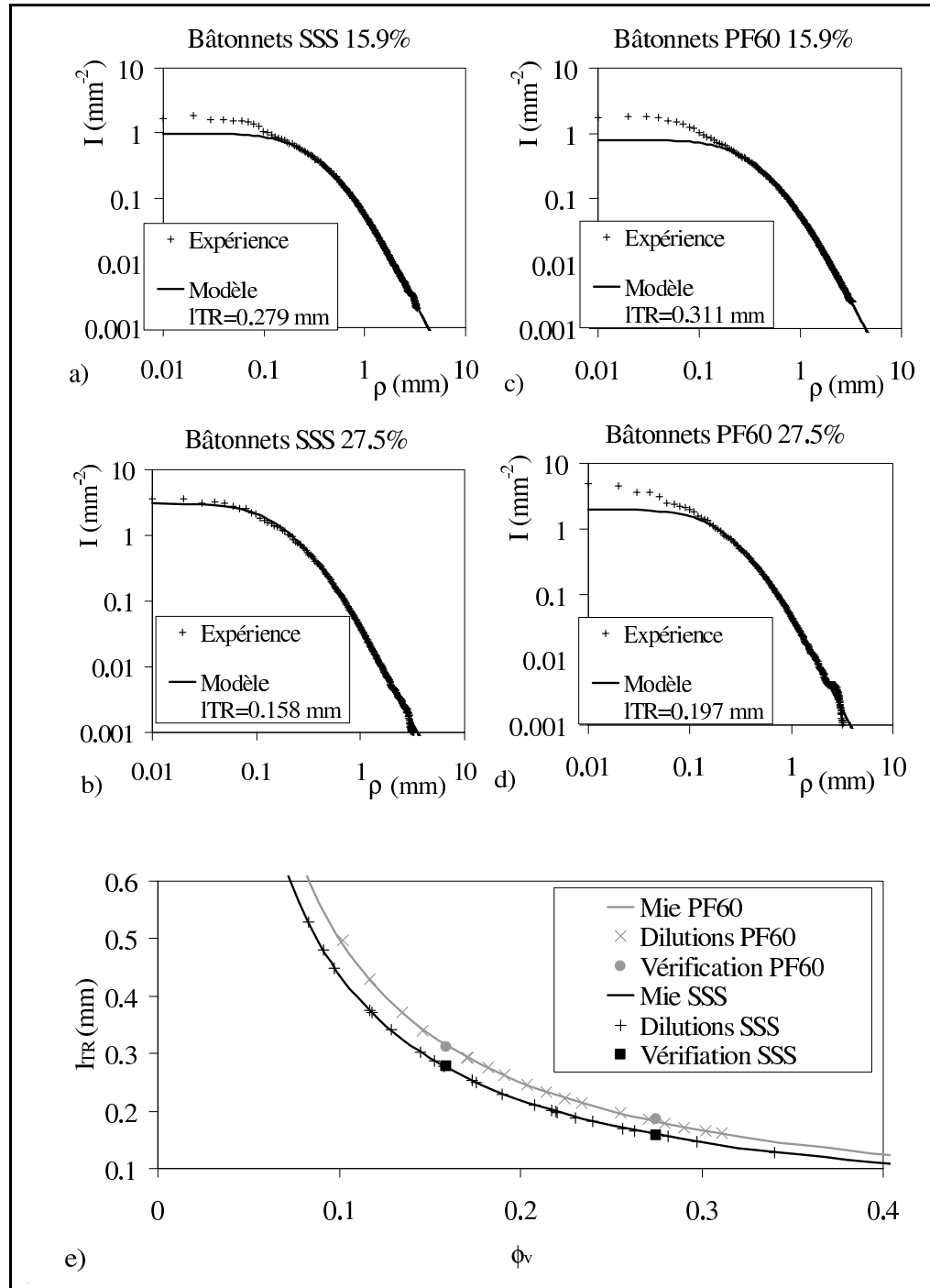


Fig. 11.20 Validation de la mesure de la fraction volumique par inversion de Mie. Ajustement des décroissances radiales d'intensité pour les deux points de vérification pour les bâtonnets SSS (a) et (b) et pour les bâtonnets PF60 (c) et (d). e) Validation, les courbes de Mie sont calculées avec le paramètre optique $m = 1,114$ et un rayon de particule de $4,51 \mu m$ pour les bâtonnets SSS et de $4,98 \mu m$ pour les bâtonnets PF60

11.2.2 Cinétiques temporelles

Nous souhaitons dans un premier temps caractériser l'orientation dans le temps des bâtonnets soumis à un cisaillement constant. Cette étude de l'orientation sous cisaillement est réalisée en géométrie plan-plan avec un entrefer de 1 mm sur une suspension de bâtonnets PF60, pour une concentration volumique de 20,3%. Pour un cisaillement constant, nous réalisons une mesure de la viscosité avec simultanément une acquisition de la matrice de Mueller. Les acquisitions sont réalisées avec un intervalle de temps de 10 s (pour un cisaillement supérieur à $0,2 s^{-1}$) ou de 20 s sur une période pouvant aller jusqu'à 1 000 s. Chacune des images utilisées pour la construction de la matrice de Mueller sont une moyenne de 20 images. Une épaisseur d'échantillon de 1 mm permet de considérer le milieu comme épais car les longueurs de transport l_{TR} seront toujours inférieures à 0,5 mm.

Dès les premières expérimentations, nous avons observé une influence de la condition expérimentale de départ. En effet le positionnement de l'échantillon réalisé par un abaissement de la géométrie plan induit un écoulement radial qui provoque une première orientation dans l'échantillon. Pour obtenir un état initial reproductible, nous choisissons de descendre puis de monter et enfin de redescendre la géométrie.

L'anisotropie de l'image est quantifiée par la mesure du paramètre d'anisotropie P_l . Cette mesure est affectée d'un signe négatif pour une orientation verticale et d'un signe positif pour une orientation horizontale. La Fig.11.21 présente différentes variations radiales du paramètre d'anisotropie pour la suspension de bâtonnets PF60 (concentration en volume de 23,5%) sous un cisaillement constant de $0,303 s^{-1}$. La mesure du paramètre P_l en l_{TR} n'est pas envisageable. Pour les concentrations les plus élevées, la longueur de transport est trop petite ($l_{TR} < 0,3$, Fig.11.20) par rapport au spot laser (75 μm de rayon). La mesure d'anisotropie est affectée par le faisceau laser. Nous choisissons donc de mesurer ce paramètre sur la couronne de rayon $2.l_{TR} \pm l_{TR}/5$, Fig.11.21.

Il est à noter que nous distinguons deux directions d'orientation dans une tache rétrodiffusée. Si l'on considère la tache au temps final, le centre de l'image présente une anisotropie verticale ($P_l < 0$ pour $\rho/l_{TR} \leq 1$) perpendiculaire à l'anisotropie horizontale prédominante de l'image ($P_l > 0$ pour $\rho/l_{TR} > 1$).

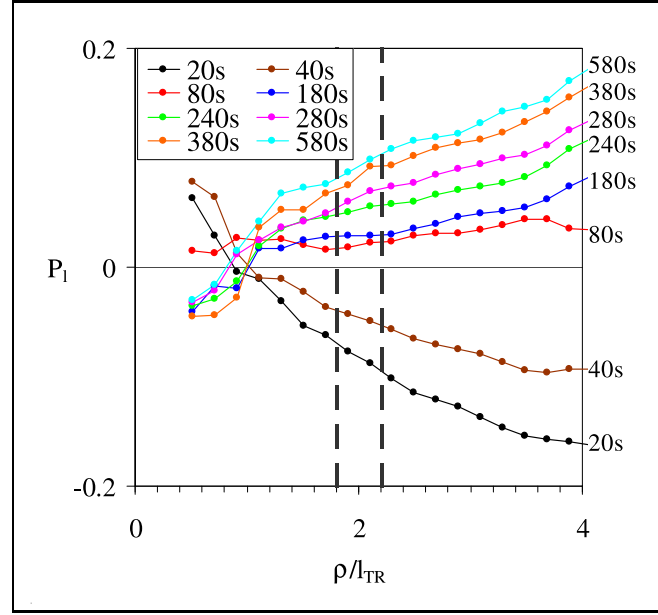


Fig. 11.21 Variations radiales du paramètre d'anisotropie P_l de la suspension de bâtonnets PF60 à une concentration en volume de 20,3% sous cisaillement. Les lignes verticales en $(2 l_{TR} \pm l_{TR}/5)$ montrent le domaine de mesure du paramètre P_l .

L'anisotropie des taches rétrodiffusées étant très faible, nous choisissons une représentation visuelle issue de la différence entre l'image anisotrope ($P_l \neq 0$) et l'image isotrope associée ($P_l = 0$), Fig.11.22. Nous conservons une échelle logarithmique signée. L'axe de déformation de l'image sera donc représenté en couleur rouge. L'orientation moyenne des bâtonnets est alors donnée par l'axe bleu.

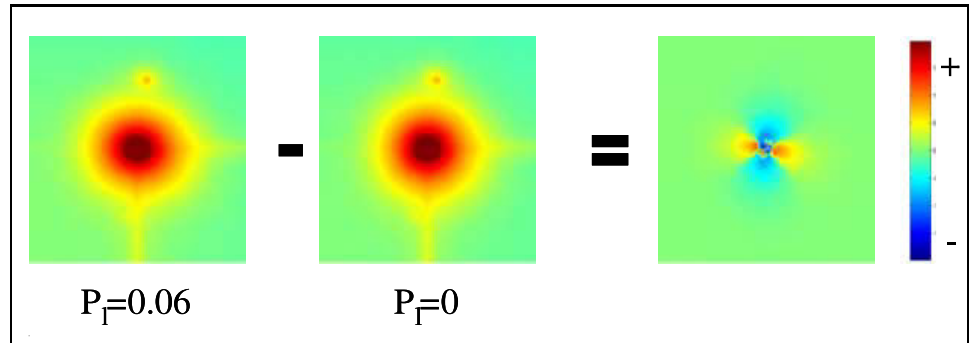


Fig. 11.22 Observation d'une image anisotrope par soustraction de l'image isotrope. Exemple de l'image à $t = 580$ s ($P_l = 0,06$) de la suspension de bâtonnets PF60 (concentration en volume de 23,5%) sous un cisaillement constant de $0,303$ s $^{-1}$ avec l'image isotrope à $t = 40$ s ($P_l = 0$)

La Fig.11.23.a est un exemple d'expérimentation à un cisaillement de $0,303$ s $^{-1}$. Nous

observons un axe de déformation de l'image rétrodiffusée verticale suite au positionnement de la géométrie ($t = 0$). Dans un second temps, la mise en rotation de la géométrie ($t > 0$) induit tout d'abord une disparition de l'anisotropie verticale puis un accroissement de l'anisotropie dans l'axe horizontal. La réorganisation du système se traduit par un passage à un état désorganisé (sans orientation privilégiée) à $t \approx 60$ s. Il est à noter que le passage d'une orientation privilégiée à l'autre n'est pas obtenu par une **rotation** collective des bâtonnets. En effet, nous avons plutôt une disparition de la population de bâtonnets orientés initialement par la mise en place de l'échantillon (Fig.11.23.c) et l'apparition d'une nouvelle population orientée par le champ de cisaillement (Fig.11.23.d). Notons également que la viscosité augmente légèrement au cours de temps (Fig.11.23.b).

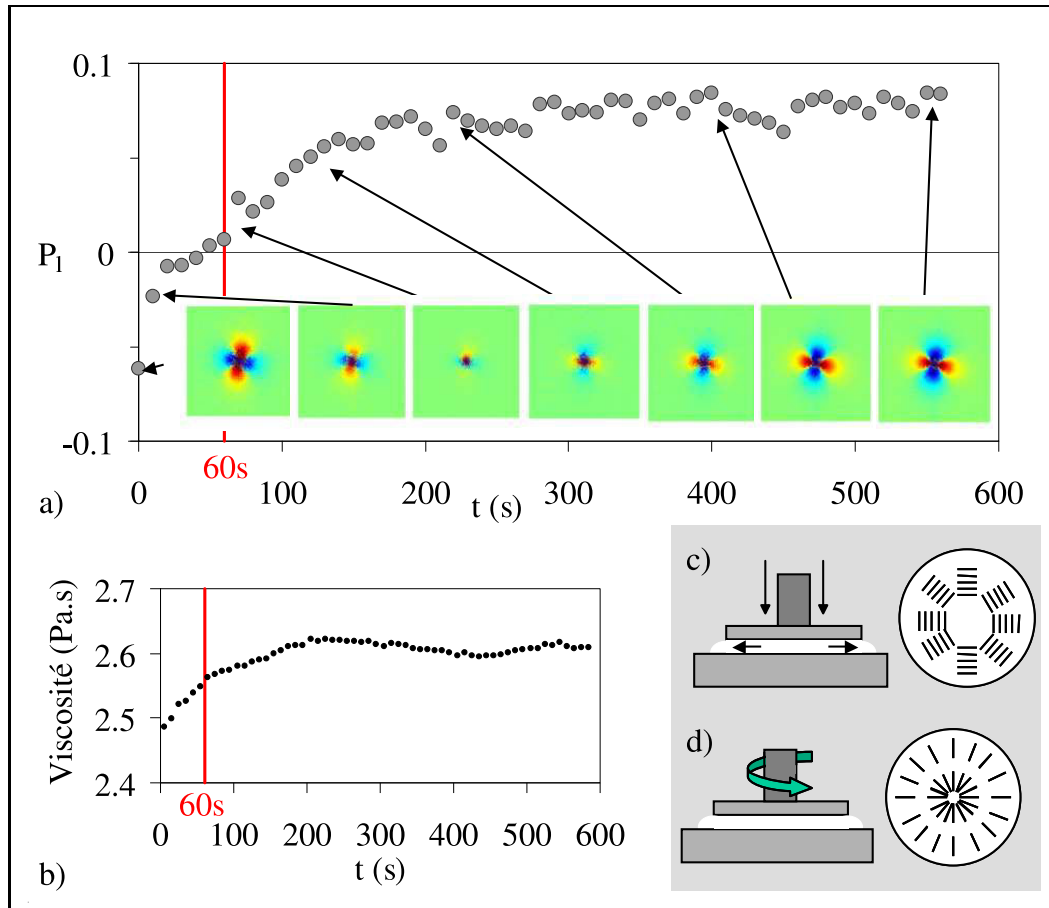


Fig. 11.23 Orientation des bâtonnets PF60 (23,5% en volume) sous un cisaillement constant de $0,303 \text{ s}^{-1}$. Variation dans le temps du paramètre d'anisotropie (a) et de la viscosité (b). Les images sont des différences d'images de l'élément M_{11} Fig.11.22. c) Schéma de la mise en place de l'échantillon par écrasement (écoulement radial) et d) schéma sous rotation de la géométrie (écoulement tangentiel).

Nous observons donc que les bâtonnets de verre s'orientent toujours perpendiculaire-

ment à l'axe de cisaillement (axe de vortacité) : lors du positionnement de l'échantillon, les particules sont orientées tangentiellement par l'écoulement radial (Fig.11.23.c.), puis sous rotation (cisaillement tangentiel), l'orientation devient radiale (Fig.11.23.d).

Nous avons ensuite réalisé une étude de l'orientation des bâtonnets pour différentes consignes de cisaillement d'environ $0,01 \text{ s}^{-1}$ à 10 s^{-1} . Les résultats exposés dans la Fig.11.24 permettent d'extraire différentes informations. Nous remarquons que l'anisotropie de l'image se développe d'autant plus rapidement que le cisaillement est élevé. De plus l'anisotropie finale augmente avec le gradient de vitesse. L'évolution temporelle de l'anisotropie se modélise correctement par une équation exponentielle du type $P_l(t) = P_{l,\infty} + (P_{l,0} - P_{l,\infty}) \exp(-t/\tau_T)$ où $P_{l,0} < 0$ est la déformation à l'origine, $P_{l,\infty} > 0$ est la déformation finale et τ_T est un temps caractéristique de transition. La déformation caractérise l'orientation des bâtonnets dans l'écoulement.

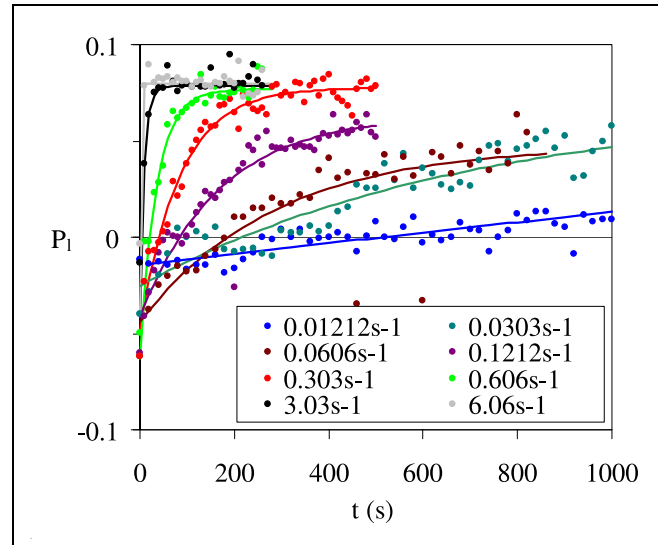


Fig. 11.24 Orientation des bâtonnets PF60 (20,3%) pour différents gradients de vitesse en fonction du temps. Les lignes continues sont les modélisations obtenues avec des corbes exponentielles.

L'écoulement étant généré par un rhéomètre, nous pouvons suivre simultanément l'évolution temporelle de la viscosité de la suspension, Fig.11.23 et Fig.11.25. Les courbes de viscosité (Fig.11.25) présentent de grandes ressemblances avec les évolutions de l'orientation des bâtonnets Fig.11.24). L'augmentation du cisaillement se traduit par des variations de viscosité plus rapide et d'amplitude plus faible. Nous modéliserons les points expérimentaux avec des courbes de type exponentielle : $\mu/\mu_s = \mu_\infty^r + (\mu_0^r - \mu_\infty^r) \exp(-t/\tau_T')$ où μ_0^r est la viscosité relative à $t = 0$, μ_∞^r est la viscosité relative finale et τ_T' est le temps

caractéristique.

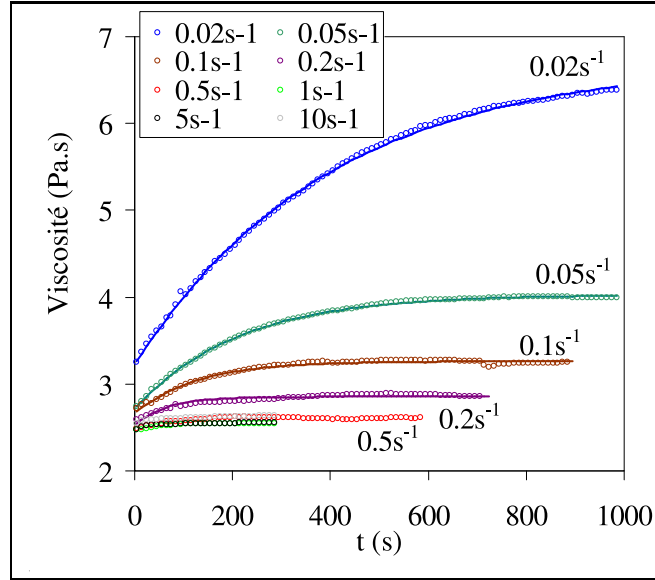


Fig. 11.25 Variation de viscosité lors de l'orientation des bâtonnets PF60 (20,3%) pour différents gradients de vitesse. Les lignes continues sont les modélisations obtenues avec les courbes de type exponentiel.

Les temps caractéristiques τ_T (orientation) et τ'_T (viscosité) sont représentés sur le graphique de la Fig.11.26. Les temps caractéristiques sont proches et inversement proportionnels au cisaillement. L'étude temporelle permet donc de montrer que l'augmentation de viscosité s'accompagne d'une augmentation de l'orientation des bâtonnets perpendiculairement à l'axe des vitesses. Il est assez étonnant d'observer que lorsque l'orientation augmente dans le temps (Fig.11.24), la viscosité augmente (Fig.11.25). Bien qu'une analyse plus fine de ce phénomène soit nécessaire pour apporter une interprétation rigoureuse, nous pouvons émettre l'éventualité que le choix de l'orientation des bâtonnets soit plus lié à leur stabilité hydrodynamique dans l'écoulement qu'à une minimisation de la force hydrodynamique s'exerçant sur eux. Les articles (Sundararajakumar et Koch, 1997), (Petricich *et al.*, 2000) apportent l'hypothèse que l'augmentation de viscosité peut être due à des frictions ou à des chocs entre les particules. Cette dissipation supplémentaire serait à l'origine du caractère rhéoépaississant observé.

Les valeurs asymptotiques en temps de la viscosité et de l'anisotropie pour les différents paliers de cisaillement (Fig.11.27) apportent une validation du lien entre ces deux grandeurs. Une importante modification de la viscosité est associée à une modification importante de l'anisotropie pour des cisaillements compris entre $0,01 \text{ s}^{-1}$ et 1 s^{-1} . Pour des

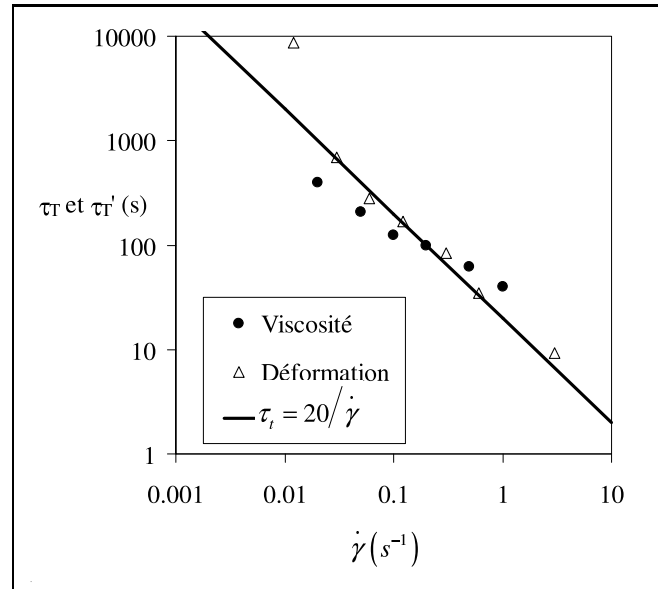


Fig. 11.26 Temps de transition de la suspension de bâtonnets PF60 à 20,3% issues des ajustements exponentiels des courbes de viscosité (Fig.11.25) et des courbes de déformation (Fig.11.24)

valeurs de cisaillement supérieures à $1 s^{-1}$, l'anisotropie et la viscosité restent constantes.

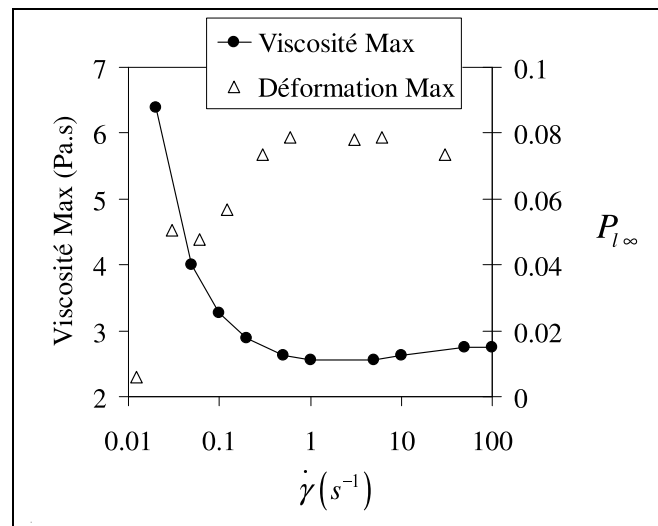


Fig. 11.27 Évolutions de la viscosité et de la déformation finale pour les différents paliers de cisaillement de la suspension de bâtonnets PF60 à 20,3%.

11.2.3 Étude en fraction volumique

Nous avons réalisé une étude de l'orientation des bâtonnets en fonction de la fraction volumique. Pour chacune des deux suspensions nous avons réalisé une vingtaine de

concentrations entre 8% et 34%. Les concentrations ont été déterminées par inversion de la théorie de Mie sur la mesure de la longueur de transport l_{TR} (Fig.11.20.e). Le protocole expérimental consiste en un positionnement de l'échantillon entre les deux plans par une descente, une montée et une descente de la géométrie, puis deux rampes de cisaillement contrôlées en vitesse : Une montée de $6.10^{-3} s^{-1}$ à $60 s^{-1}$ et une descente de $60 s^{-1}$ à $6.10^{-3} s^{-1}$ découpées en 12 paliers successifs de 45 s en esprit logarithmique. Nous utiliserons dans cette section uniquement les rampes de descente qui correspondent à des états proches du comportement stationnaire.

Les mesures simultanées de viscosité Fig.11.28 forment des réseaux de courbes non-séquentes. La concentration et les mesures rhéologiques sont déterminées avec une grande précision. Nous visualisons une décroissance de la viscosité de la suspension avec d'une part le cisaillement et avec d'autre part la concentration en bâtonnets.

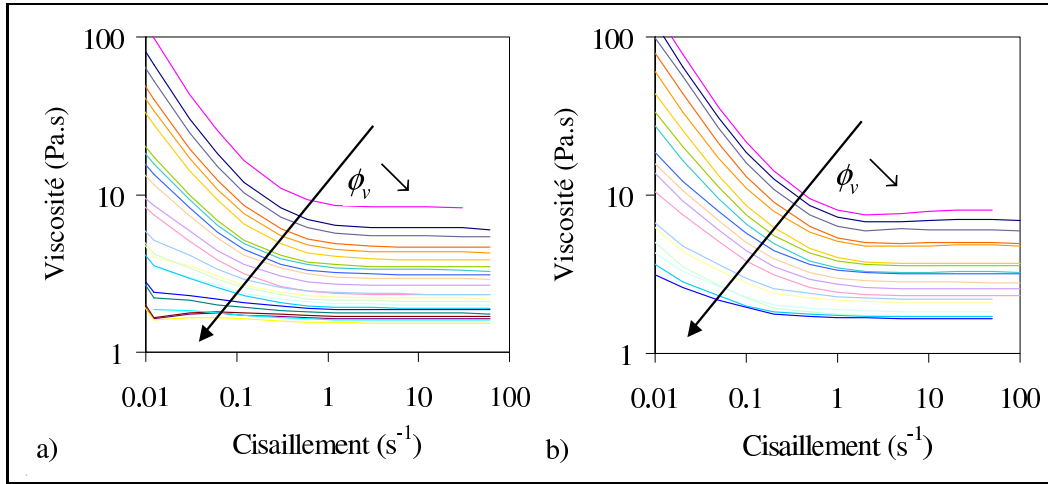


Fig. 11.28 Viscosité sous cisaillement pour les différentes fractions volumiques de 34% à 8,4% pour les bâtonnets SSS (a) et de 31% à 10% pour les bâtonnets PF60 (b).

La Fig.11.29 présente quatre variations parallèles de l'anisotropie de la tache de diffusion et de la viscosité pour différentes concentrations de la suspension de bâtonnets SSS. Tout comme l'étude cinétique temporelle, la variation d'anisotropie du transport incohérent de lumière non-polarisée semble liée à la variation de la viscosité. L'accroissement du paramètre d'anisotropie est associé à une diminution de la viscosité pour un accroissement du cisaillement.

Nous visualisons un état asymptotique de la viscosité et du cisaillement pour un cisaillement supérieur à $1 s^{-1}$. Les valeurs infinies sont récapitulées dans les deux graphiques

de la Fig.11.30. L'anisotropie de la tache de diffusion (P_l) mesurée à une distance l_{TR} est constante et indépendante de la concentration en particules Fig.11.30.a. Ceci indique que la proportion d'objets orientés est constante. La viscosité relative des suspensions est proche de celle correspondante à une suspension de sphères dures de volume équivalent (Fig.11.30.b, modèle de Quemada). Cette observation permet de supposer que la quasi-totalité des bâtonnets est orientée. Une dissipation supplémentaire due à l'anisotropie des particules est observée pour des concentrations volumiques supérieures à 20% dans le cas des bâtonnets les plus anisotropes (PF60, Fig.11.30.a).

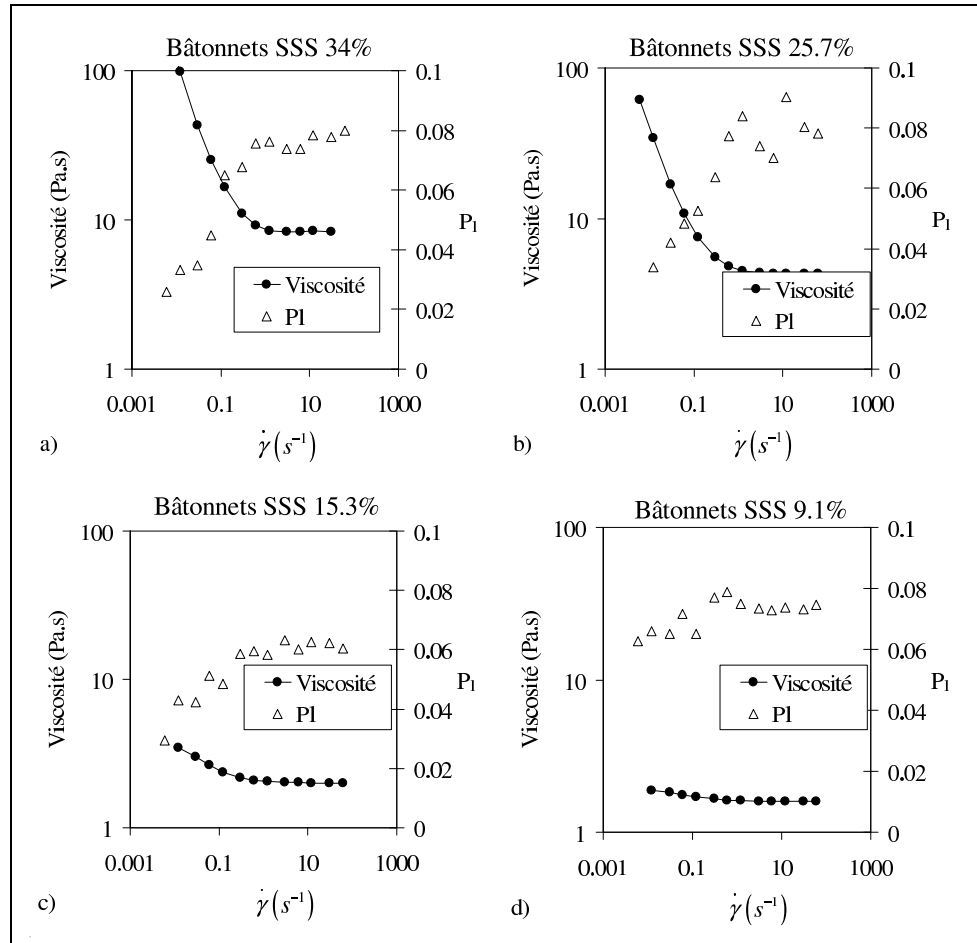


Fig. 11.29 Évolution de la viscosité et de la déformation lors de rampes de cisaillement en descente pour quatre concentrations différentes de bâtonnets SSS. a) 34%, b) 25,7%, c) 15,3% et d) 9,1%.

L'étude de l'orientation des bâtonnets microscopiques a donné des résultats originaux. Les observations obtenues sur des suspensions concentrées d'objets non-browniens de faible anisotropie apportent des pistes d'étude dans ce nouveau domaine de recherche. L'observa-

tion de l'orientation de bâtonnets de faible anisotropie (voisine d'un facteur 2) montre que la technique fait preuve d'une grande sensibilité à la caractérisation de milieux faiblement anisotropes.

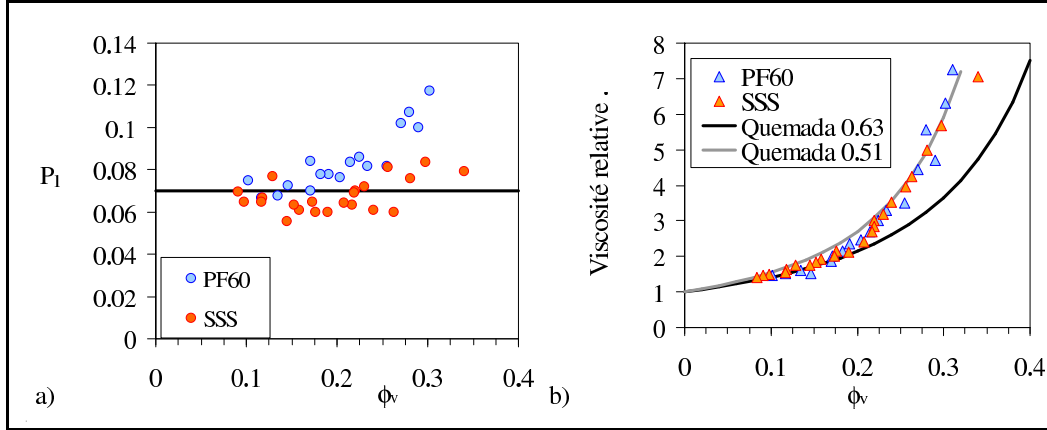


Fig. 11.30 Déformation (a) et viscosité (b) à cisaillement maximum en fonction de la fraction volumique pour les bâtonnets SSS et PF60

11.3 Conclusion

Ce chapitre apporte deux applications de la diffusion multiple de lumière sur des objets anisotropes. L'utilisation du transport stationnaire de lumière est une technique de caractérisation générale de l'anisotropie d'un milieu turbide.

La technique a été appliquée à des suspensions d'argile de Sépiolite nanométrique montrant une anisotropie sous cisaillement comparable aux mesures de SAXS (ESRF Grenoble). L'étude a montré que les fibres d'argile forment des sphéroïdes qui sous écoulement se "déforment" en ellipsoïdes. Les deux techniques montrent une anisotropie croissante avec le cisaillement dans l'axe des vitesses. Un facteur de proportionnalité semble séparer les paramètres d'anisotropie mesurés en SAXS et en transport incohérent de lumière. Nous émettons l'hypothèse que ce facteur de proportionnalité est lié aux sections efficaces de dispersion, dépendantes de la longueur d'onde.

La seconde application a porté sur des suspensions de bâtonnets micrométriques de verre de faible anisotropie. Nous avons montré que le cisaillement induisait une orientation moyenne privilégiée dans l'axe perpendiculaire à l'axe des vitesses (axe de vorticité). Cette orientation semble le résultat d'un optimum de stabilité hydrodynamique des bâtonnets. Nous avons également découvert que la proportion de bâtonnets orientés à fort cisaillement

est indépendante de leur concentration.

Le transport anisotrope de lumière incohérente donne des observations structurales remarquables. Il est un outil de recherche pertinent pour la caractérisation macroscopique de ce type de système.

Ces deux cas d'étude ont montré que l'anisotropie d'une suspension se répercute d'une part sur le transport de polarisation assimilé à une biréfringence pour des objets de taille inférieure ou de l'ordre de la longueur d'onde (élément M_{14} , Sépiolite) et d'autre part sur le transport scalaire de lumière anisotrope (élément M_{11} , Bâtonnets et Sépiolite). La méthode la plus simple pour caractériser l'anisotropie d'une suspension consiste donc à étudier le transport incohérent de lumière anisotrope de l'élément M_{11} de la matrice de Mueller.

L'acquisition de l'élément M_{11} peut se faire simplement par la demi somme de deux images obtenues à partir de deux polarisations incidentes antagonistes de la lumière sans sélection de polarisation en sortie. Nous pouvons choisir par exemple le couple générateur de polarisations linéaires verticale et horizontale ou le couple de polarisations circulaires droite et gauche. Cette propriété de la matrice de Mueller s'illustre par l'équation Eq.11.3.

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} + M_{14} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} \\
& + \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} - M_{14} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} \quad (11.3) \\
& \hline
& \begin{pmatrix} 2M_{11} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Dans le chapitre suivant qui conclura ce mémoire, nous étudierons la déformation de globules rouges avec le transport incohérent anisotrope de lumière non-polarisée (élément M_{11}).

CHAPITRE 12

Caractérisation de l'agrégation et de la déformation de suspensions sanguines

Les cellules du vivant sont des suspensions qui diffusent efficacement la lumière visible. Pour se rendre compte de ce phénomène, il suffit de positionner sa main sur l'extrémité d'un pointeur laser et d'observer l'important volume illuminé autour de l'impact du laser. Des équipes de recherche du milieu médicale ont montré que la lumière en géométrie de rétrodiffusion pouvait être utilisée pour caractériser les tissus vivants (Anderson, 1991) (Jacques *et al.*, 1992) (Wang *et al.*, 2003) (Stoltz *et al.*, 1981).

Nous proposons dans ce chapitre une étude sur le sang humain. Le sang est une suspension concentrée à environ 45% en volume de globules rouges. Ces globules possèdent deux propriétés fondamentales pour l'écoulement du sang : leur agrégabilité et leur déformabilité. L'agrégabilité est importante pour l'écoulement dans les artères et surtout dans les veines de diamètre important, alors que la déformabilité est fondamentale pour l'écoulement du sang dans les réseaux microcirculatoires dont le diamètre est inférieur à celui d'un globule. A notre connaissance, il n'existe pas aujourd'hui de technique unique permettant de mesurer simultanément et indépendamment ces propriétés d'agrégabilité et de déformabilité des globules rouges dans du sang total.

Nous proposons ici d'utiliser le transport incohérent de lumière isotrope et anisotrope

pour caractériser indépendamment la taille et la déformabilité des globules rouges sous cisaillement. Ce chapitre expérimental montre une possibilité d'utilisation bio-médicale de la technique. Au début du chapitre, nous décrirons les suspensions sanguines utilisées. Puis nous étudierons l'effet de l'agrégation des globules sur le transport incohérent de lumière. La dernière section portera sur la propriété de déformation et d'orientation des globules rouges en régime physiologique de concentration.

12.1 Les solutions étudiées

Le sang est un fluide complexe constitué principalement d'un fluide suspensant, le plasma, et d'une dispersion de globules rouges. Le rôle majeur du sang est de transporter les molécules indispensables à la vie et notamment l'oxygène. Les propriétés du sang et notamment des globules rouges conditionnent cette fonctionnalité. Les globules rouges sont des cellules micrométriques en forme de disque biconcave (discoïde) d'environ $7\ \mu\text{m}$ de diamètre et $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (Fig.12.1). Suivant les individus et le sexe, la concentration en globules rouges nommée taux d'hématocrite varie entre 40% et 55%. Le taux d'hématocrite se mesure simplement par centrifugation d'un prélèvement dans un microtube. Les globules rouges sont constitués d'une membrane responsable des propriétés complexes de déformation et d'agrégation des globules. En modifiant les propriétés de la membrane, nous pouvons rendre les globules agrégeants, non-agrégeants, sphériques et durcis.

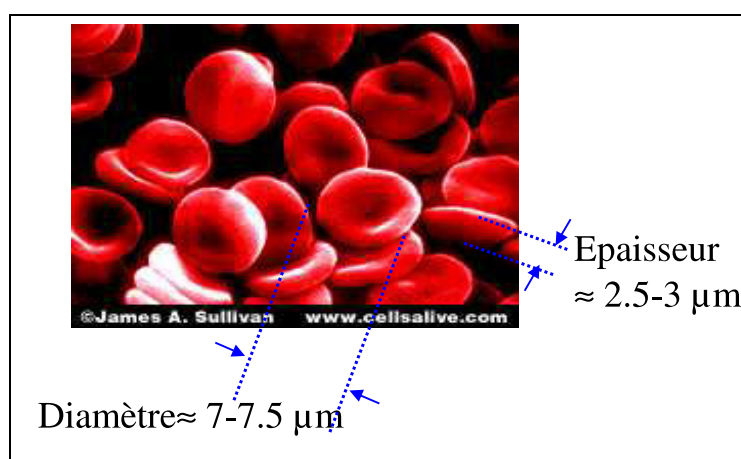


Fig. 12.1 Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage de globules rouges humains. La coloration rouge est ajoutée lors du traitement de la photographie.

Cette étude est réalisée en collaboration avec le laboratoire de Matière et Systèmes Complexes (MSC) de Paris 7. Ces travaux sont présentés en partie dans la thèse de

Guillaume Toussaint (Toussaint, 2006) dirigée par Patrice Flaud. Les échantillons ont été préparés par Guillaume Toussaint à partir d'une poche de sang de 450 *ml* d'un unique donneur anonyme sain. La préparation des échantillons débute par un lavage des globules. Le sang entier est placé dans des tubes de centrifugation pendant 10 *minutes* à 3000 *tours/min*. Le surnageant (le plasma) est ôté puis le culot (les globules rouges) est resuspendu dans une solution tampon "Phosphate Buffered Saline". Les opérations de centrifugation et resuspension sont renouvelées à trois reprises pour suspendre les globules rouges dans une solution tampon saline la plus pure possible. Après ce traitement, nous obtenons le premier échantillon correspondant à un "sang non-agrégé" de "discoïdes déformables". L'ajout de 3% de dextran dans la solution des globules lavés permet de simuler l'agrégation et d'obtenir l'échantillon nommé "sang agrégé". L'agrégation des globules sanguins correspond à un empilement des discoïdes sous la forme de cylindres. Par ailleurs, nous avons la possibilité de modifier la pression osmotique de la solution saline pour rendre les globules sphériques et d'obtenir ainsi la suspension "sphéroïdes déformables". De plus, l'ajout de 0,05% de glutaraléhyde conduit au durcissement des globules et permet ainsi d'obtenir des "sphéroïdes durcis" et des "discoïdes durcis". Ces différentes suspensions nous permettront d'étudier indépendamment les effets d'agrégation, d'orientation et de déformation des globules rouges en suspensions concentrées (de 30% à 50% en volume).

12.2 Diffusion de la lumière sur les globules

Les globules sont des suspensions micrométriques. Le volume d'un globule est d'environ 80 μm^3 ce qui correspond à une sphère de rayon équivalent de 2,2 μm et un paramètre de taille $x \approx 30$. Nous avons vu dans la seconde partie de la thèse que le transport de polarisation n'était pas discriminant pour des paramètres de taille supérieurs à 10. Cette taille élevée est confirmée par la matrice de Mueller du sang non-agrégé sous un écoulement cisaillé à 200 s^{-1} (Fig.12.2). Nous observons d'une part que les effets de polarisation sont extrêmement réduits (non-discriminants) et d'autre part qu'aucun effet de biréfringence n'est visible sur les éléments M_{14} et M_{41} .

Nous utiliserons pour cette étude de caractérisation des globules rouges uniquement le transport incohérent de lumière non-polarisée correspondant à l'élément M_{11} de la matrice de Mueller.

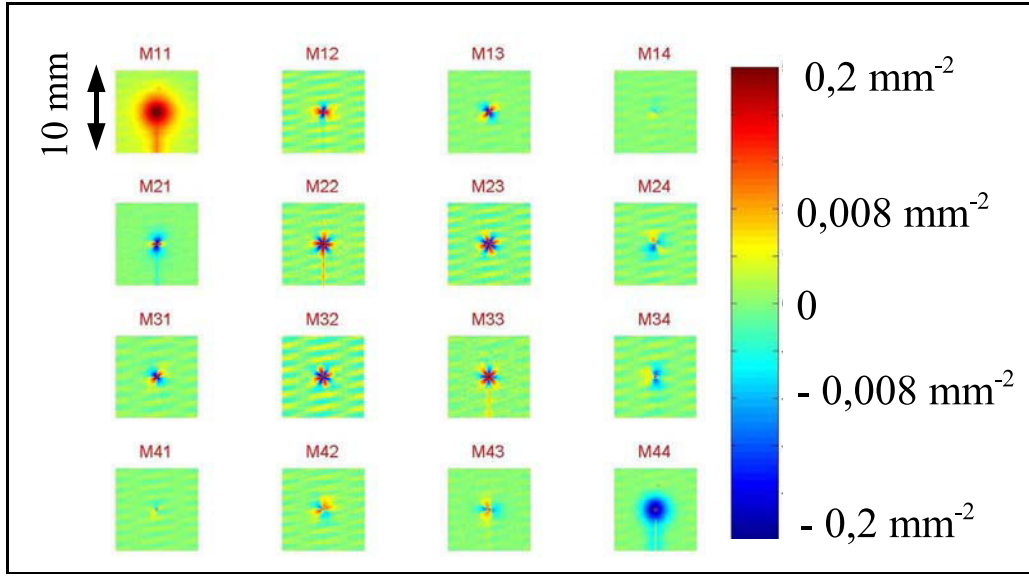


Fig. 12.2 Matrice de Mueller du sang non-agrégant à $200s^{-1}$

L'absorption ne peut être négligée dans le sang ; la coloration rouge en est une conséquence. Nous modéliserons donc la décroissance radiale d'intensité (exemple Fig.12.3) avec le modèle de l'Eq.4.8 qui prend en compte l'absorption. La modélisation permet la mesure simultanée de la longueur de transport l_{TR} et de la longueur d'absorption l_a . L'absorption se traduit par une accentuation de la décroissance d'intensité lorsque l'on s'éloigne du point d'impact du laser. La mesure de l'absorption est connue comme étant étroitement liée au taux d'oxygénation des globules (Ishimaru, 1997).

Avant de réaliser une mesure en espace "fini" sous cisaillement avec un entrefer de 3 mm , nous effectuons une mesure statique, dans un petit cylindre, en milieu "semi-infini" avec une hauteur d'échantillon d'environ 10 mm . La décroissance radiale d'intensité en épaisseur "fini" est semblable à la décroissance en milieu "semi-infini", malgré une épaisseur inférieure à dix fois la longueur de transport l_{TR} Fig.12.3. L'absorption prédomine sur le milieu "fini". Le modèle de Haskell avec l'absorption Eq.4.8 reste valide pour des mesures en entrefer réduit de 3 mm .

Nous rappelons que la longueur de transport en milieu absorbant répond à la relation $1/l_{TR} = 1/l_{dec} + 1/l_a$. Nous utiliserons l'inversion sur la longueur de décorélation avec la théorie de Mie pour mesurer une taille (Mougel, 2006). Nous considérons que la fraction volumique et les indices optiques de réfraction sont connus. Nous trouvons dans la littérature un indice optique des globules rouges de 1,39 soit un paramètre optique de $m = 1,39/1,33 = 1,045$ dans la solution tampon d'eau. Par ailleurs, nous mesurons la

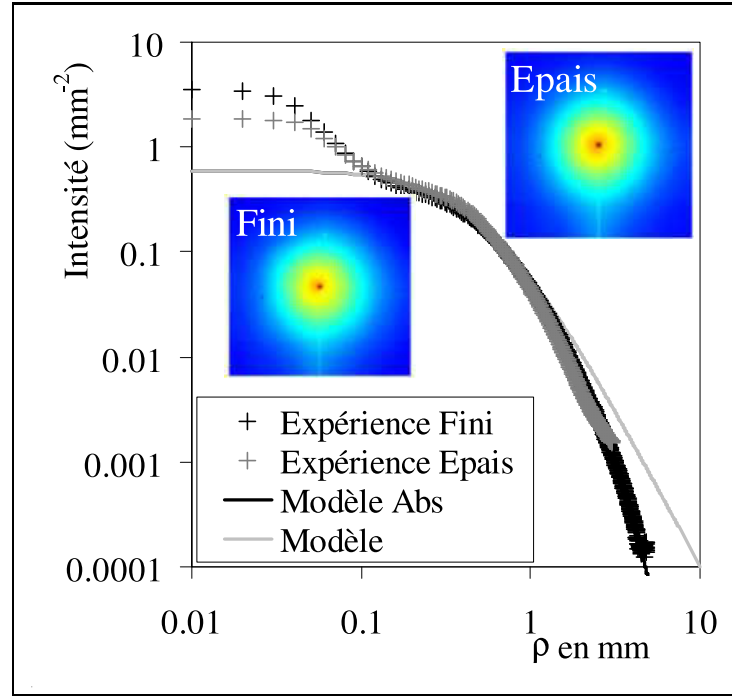


Fig. 12.3 Modélisation de la décroissance radiale d'intensité pour l'échantillon de sang non-agrégant avec un taux d'hématocrite de 42% en milieu fini (3 mm d'épaisseur) et en milieu semi-infini (épais, 10 mm d'épaisseur). La courbe "Modèle" représente le modèle de Haskell sans absorption (Eq.4.7, $l_{TR} = 0,397$ mm) et la courbe "Modèle Abs" représente le modèle avec l'absorption (Eq.4.8, $l_{TR} = 0,397$ mm et $l_a = 14$ mm).

concentration en globules rouges de chaque échantillon par centrifugation dans un micro-tube.

Sur l'exemple de la Fig.12.3 le modèle de Haskell avec absorption, donné par l'Eq.4.8, est ajusté sur la décroissance radiale d'intensité obtenue pour le sang non-agrégant à un taux d'hématocrite de 42%. Par ajustement, nous obtenons une longueur d'absorption $l_a = 14$ mm et une longueur de transport $l_{TR} = 0,397$ mm. Nous vérifions ainsi que la longueur d'absorption est bien supérieure à la longueur de décorélation $l_{dec} = l_a l_{TR} / (l_a - l_{TR}) = 14 * 0,397 / (14 - 0,397) = 0,408$ mm. Nous pouvons comparer cette longueur de décorélation à la théorie de Mie avec les paramètres $m = 1,045$, $a = 2\,200$ nm et $\varphi_v = 0,42$. Ce calcul nous donne une valeur de $l_{dec} = 0,406$ mm, en excellent accord avec la valeur déterminée par modélisation.

12.3 Agrégation

L'étude de la propriété importante d'agrégation est réalisée sur les deux échantillons dits "agrégant" et "non-agrégant" avec des taux d'hématocrite respectifs de 39% et de 42%. Nous réalisons pour chacun des échantillons une étude en fonction du cisaillement. Nous utilisons la géométrie plan-plan de 5 cm de diamètre avec un entrefer de 3 mm. Nous réalisons des paliers successifs de cisaillement dans un esprit logarithmique (1 s^{-1} , 2 s^{-1} , 5 s^{-1} , 10 s^{-1} , 20 s^{-1} , 50 s^{-1} , 100 s^{-1} , 200 s^{-1} , 500 s^{-1} et $1\,000 \text{ s}^{-1}$) et simultanément nous réalisons l'acquisition d'une matrice de Mueller.

Les mesures de viscosité, Fig.12.4.a, montrent le caractère rhéofluidifiant du sang.

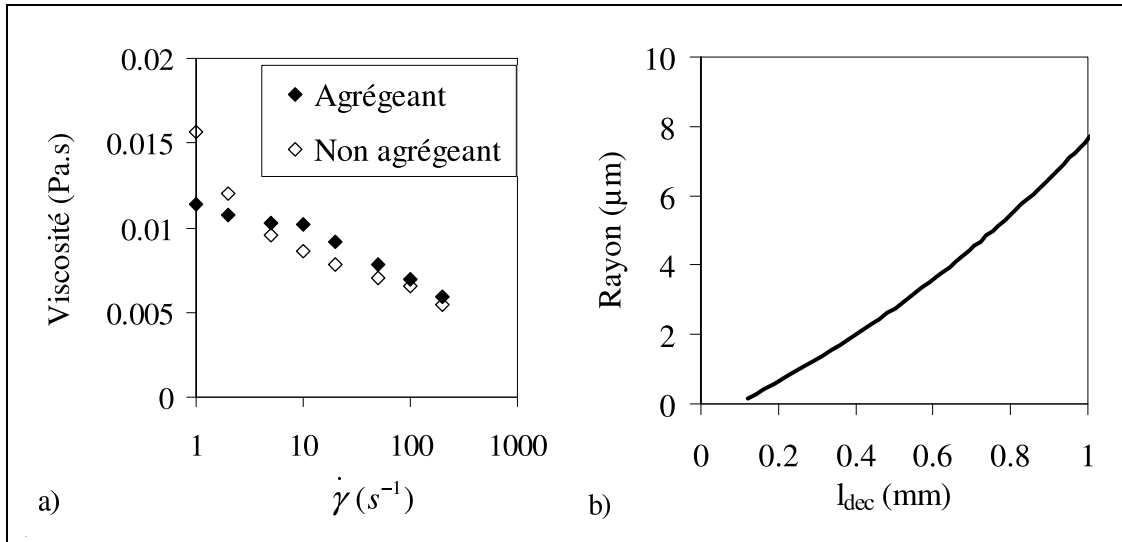


Fig. 12.4 a) Viscosités du sang agrégant et non-agrégant en fonction du cisaillement. b) Inversion de Mie sur l_{dec} connaissant à la fois les propriétés optiques ($m = 1,045$) et les fractions volumiques ($\varphi_v = 39\%$).

La Fig.12.5 présente les différentes images rétrodiffusées de l'élément M_{11} . Sur la séquence d'image du sang non-agrégant nous observons un transport incohérent de lumière non-polarisée totalement indépendant du cisaillement. Ceci n'est plus le cas pour le sang agrégant, où nous visualisons un accroissement de l'intensité au centre de la tache de diffusion correspondant à une diminution de la longueur de transport. Les décroissances radiales sont représentées dans la Fig.12.6. Une parfaite superposition des courbes est obtenue pour le sang non-agrégant Fig.12.6.a, confirmant l'indépendance des images rétrodiffusées en fonction du cisaillement. L'agrégation du sang agrégant se traduit par un faisceau de courbes sur la Fig.12.6.b.

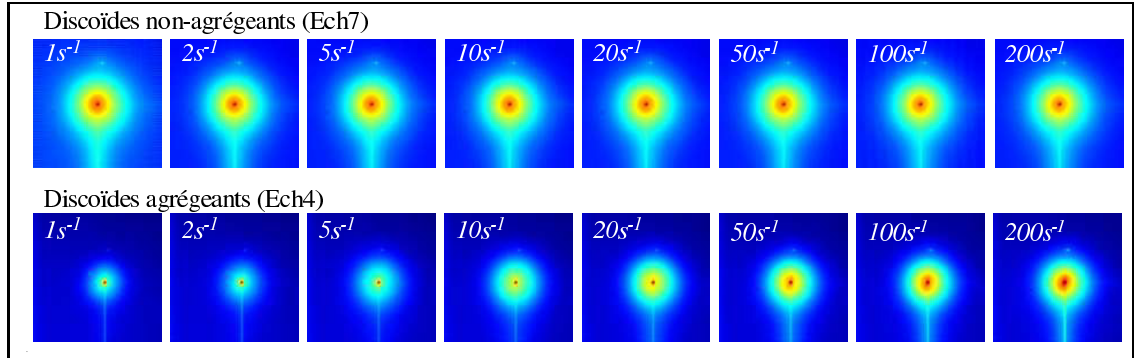


Fig. 12.5 Images du transport de lumière non-polarisée (M_{11}) du sang non-agrégant à 42% (en haut) et du sang agrégant à 39% (en bas) et en fonction des différents cisaillements. Images en fausses couleurs de 1 cm de côté.

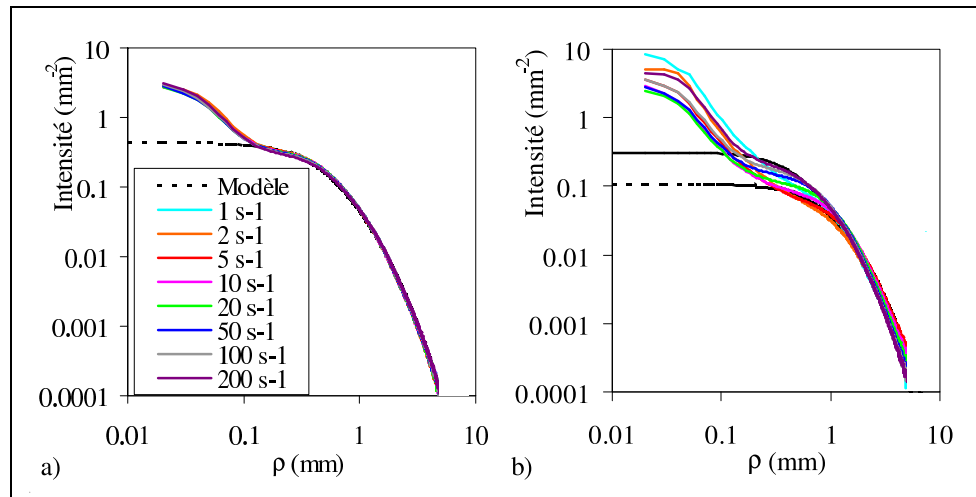


Fig. 12.6 Décroissances radiales d'intensité à différents cisaillements de 1 s^{-1} à 200 s^{-1} pour le sang non-agrégant (a) et le sang agrégant (b). Le modèle en pointillé correspond à l'ajustement (Eq.4.8) à 200 s^{-1} et le modèle en continu à 2 s^{-1}

Les décroissances radiales d'intensité (Fig.12.6) sont modélisées avec l'Eq.4.8. Le paramètre d'absorption est trouvé constant ($l_a = 14 \text{ mm}$) pour les deux échantillons et pour l'ensemble des cisaillements. L'absorption est donc indépendante de l'agrégation. Les longueurs de décorélation obtenues sont représentées dans la Fig.12.7.a. L'augmentation du cisaillement provoque une diminution de la longueur de décorélation du sang agrégant qui converge vers la valeur de la longueur de décorélation obtenue pour le sang non-agrégant. Connaissant à la fois les propriétés optiques ($m = 1,045$) et les fractions volumiques ($\varphi_v = 39\%$), nous utilisons l'inversion de Mie sur la longueur de décorélation

l_{dec} Fig.12.4.b pour déterminer un rayon d'agrégat équivalent. Nous avons discrétisé le domaine de taille $[150 \text{ nm} ; 15 \text{ } \mu\text{m}]$ et 100 points et pour chaque point nous avons calculé la théorie de Mie sans l'approximation de Percus-Yevich avec pour $m = 1,045$ et $\varphi_v = 39\%$. Nous considérons alors que les agrégats de globules rouges sont sphériques et compacts. Aux faibles contraintes, les agrégats du sang agrégeant comptent en moyenne 30 cellules (Fig.12.7.b). Puis sous l'effet de l'écoulement, la taille des agrégats décroît jusqu'à la taille d'un globule isolé de $2,2 \text{ } \mu\text{m}$. L'échantillon de sang non-agrégeant est en bon accord avec la mesure d'un globule.

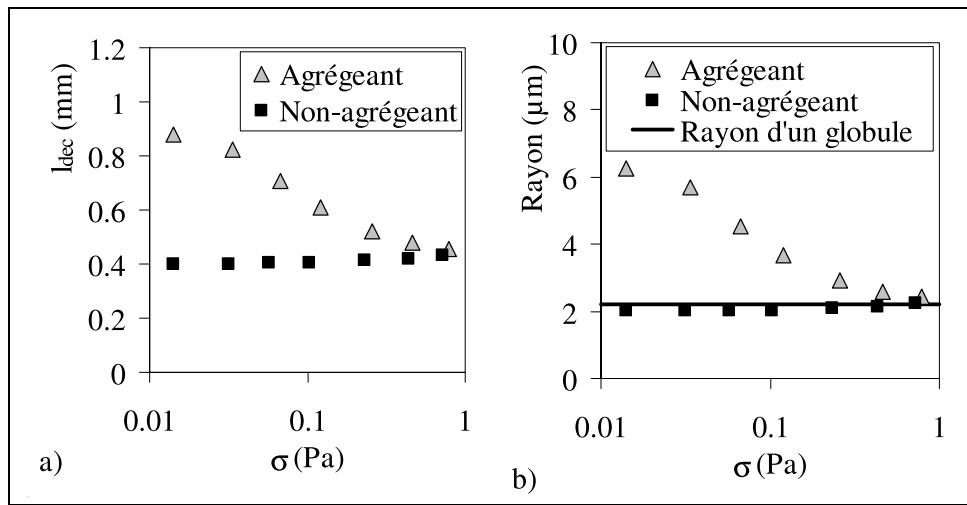


Fig. 12.7 Variations de la longueur de décorélation (a) et des rayons des agrégats calculés par inversion de la théorie de Mie (b) en fonction de la contrainte de cisaillement pour le sang agrégeant et non-agrégéant

L'analyse de la répartition radiale moyennée angulairement d'énergie dans les suspensions de globules rouges fournit donc une information quantitative sur la taille et l'absorption des diffuseurs. En réalisant des mesures sous cisaillement, nous pouvons déduire une information d'agrégation illustrée par la taille moyenne des agrégats à faible contrainte.

12.4 Déformation

L'étude de la déformation des globules est réalisée sur les sphéroïdes et les discoïdes durcis et non-durcis Tab.12.1. Nous utilisons la même procédure rhéologique que celle décrite précédemment pour l'étude sur l'agrégabilité des globules.

La Fig.12.8 présente l'évolution du transport de lumière non-polarisée (élément M_{11})

sur la solution de discoïdes non-durcis. Nous observons une déformation au centre de la tache croissante avec le cisaillement. Pour une meilleure visualisation de l'anisotropie, nous soustrayons à l'image observée une image de référence isotrope (prise à un cisaillement de 10 s^{-1}). Les lobes négatifs (bleu) caractérisent l'orientation moyenne des globules sous le cisaillement. Les globules s'orientent donc dans une direction proche de l'axe des vitesses. Cette direction semble tourner légèrement quand le cisaillement augmente.

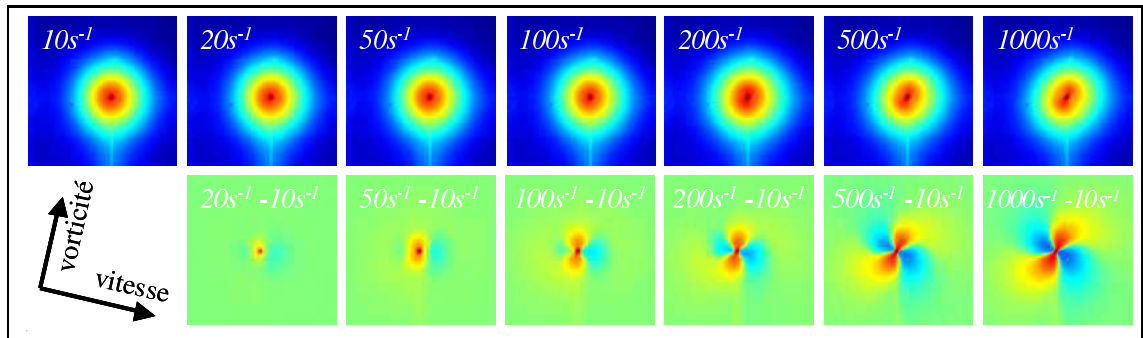


Fig. 12.8 Images (en haut) et différence d'image (en bas) du transport de lumière non-polarisée (M_{11}) du sang non-agrégant (discoïdes déformables) en fonction des différents cisaillements. Images en fausses couleurs de 1 cm de coté.

Pour les quatre échantillons de globules rouges, nous avons ajusté la décroissance radiale d'intensité du transport scalaire de lumière avec le modèle de Haskell avec absorption (Eq.4.8). Nous avons obtenu des longueurs de décorélation différentes, Tab.12.1. Ceci s'explique par un volume des globules sphériques supérieur. D'autre part, il semble que l'ajout du glutaraléhyde pour durcir les globules augmente l'absorption. Nous avons observé directement à l'œil nu que les deux échantillons de globules durcis étaient d'un rouge sombre alors que les échantillons de globules non-durcis étaient rouge vif.

Échantillon	Sphéroïdes déformables Ech1	Discoïdes déformables Ech7	Discoïdes durcis Ech2	Sphéroïdes durcis Ech3
φ_v	0,49	0,42	0,31	0,36
$l_{TR} (mm)$	0,68	0,37	0,38	0,55
$l_a (mm)$	14	14	8	8
$L_{dec} (mm)$	0,72	0,408	0,40	0,60

Tab. 12.1 Caractéristiques (fraction volumique φ_v et paramètres de modélisation, Eq.4.8) des solutions de globules pour l'étude de la déformabilité

Le développement de l'anisotropie sous cisaillement n'affecte pas de manière significative le transport scalaire de lumière moyenné angulairement. Sur la Fig.12.8, nous observons que la longueur de transport l_{TR} n'est pas modifiée avec l'augmentation de l'anisotropie. L'intégration angulaire moyenne et par conséquent la longueur de transport l_{TR} sont donc constantes. Ainsi la décroissance moyenne d'intensité radiale dépend principalement du libre parcours moyen des photons dans un milieu composé de particules distribuées aléatoirement dans l'espace avec ou sans axe d'orientation privilégié. La contribution de l'orientation moyenne des objets dans une direction est visible seulement sur les variations angulaires d'intensité Fig.12.9.

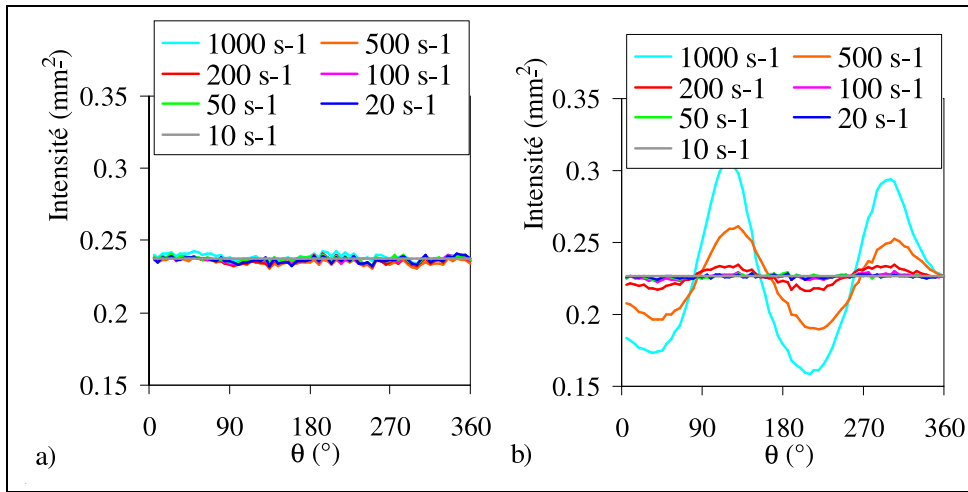


Fig. 12.9 Variations angulaires d'intensité 10 s^{-1} à $1\,000 \text{ s}^{-1}$ pour l'échantillon de disques durcis (a) et de disques déformables (b).

Pour chacune des images, nous extrayons les variations angulaires d'intensité sur une couronne de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$. La Fig.12.9.a montre pour l'échantillon de disques durcis, une isotropie des images rérodifusées sous cisaillement. Ceci n'est plus le cas, pour l'échantillon de disques déformables Fig.12.9.b. L'intensité angulaire constante à faible cisaillement devient sinusoïdale avec une amplitude croissante avec le cisaillement.

Sur les variations angulaires d'intensité, nous calculons les paramètres d'anisotropie P_l . La Fig.12.10 présente l'anisotropie des quatre solutions étudiées. Aucune anisotropie n'est observée sur les globules durcis. Nous ne visualisons en particulier aucune anisotropie provoquée par l'orientation des disques durcis Fig.12.9.a et Fig.12.10. Les globules déformables présentent une augmentation du paramètre P_l caractéristique de leur déformation (élongation). La bonne superposition des paramètres d'anisotropie semble indiquer que la déformation est contrôlée par la contrainte de cisaillement.

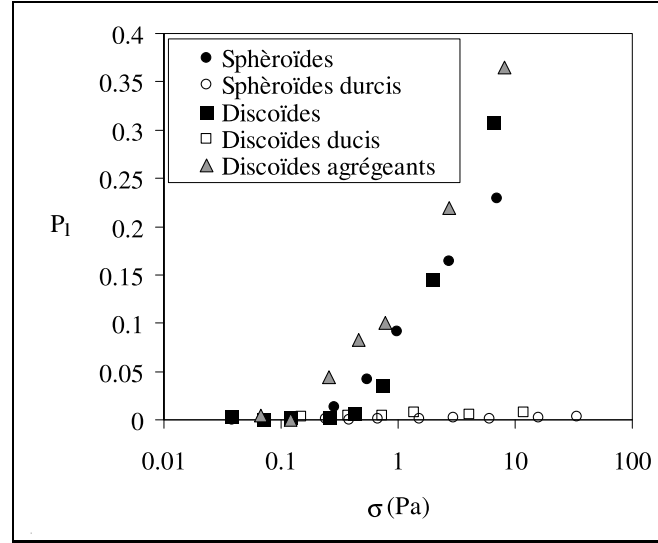


Fig. 12.10 Paramètre d'anisotropie en fonction de la contrainte pour les différents échantillons de sang

12.5 Déformation et agrégation simultanées

Pour mettre en évidence la capacité de la technique à déterminer indépendamment l'agrégation et la déformabilité des globules rouges, nous avons calculé le paramètre d'anisotropie associé à la suspension composée de discoïdes agrégeants sur la Fig.12.10. Ce paramètre est mesuré à des positions radiales différentes en fonction du cisaillement du fait de la modification de la longueur de transport due à l'agrégation des globules (Fig.12.7.b). Nous notons cependant que les mesures d'anisotropie sont en bon accord avec la suspension de globules non-agrégants.

12.6 Conclusion

Dans un sang total (40–50%, discoïdes agrégeants), nous sommes capables de mesurer simultanément, indépendamment et in situ l'agrégation avec le transport isotrope (l_{TR}) et la déformation avec le transport anisotrope de lumière (paramètre d'anisotropie P_l). L'agrégation est assimilée par une taille moyenne d'agrégats sous cisaillement. L'accroissement du cisaillement réduit le taux de cellules agrégées. La déformation est représentée par le paramètre d'anisotropie P_l . L'augmentation du cisaillement induit une augmentation de la déformation des globules dans l'axe des vitesses.

La méthode est une technique puissante pour étudier les propriétés de sang normal ou pathologique. Nous proposons une méthodologie de caractérisation. Si nous réalisons à deux contraintes différentes ($\sigma = 0.1 \text{ Pa}$ et $\sigma = 10 \text{ Pa}$) les deux mesures de la longueur de transport l_{TR} et du paramètre de déformation P_l , nous pouvons calculer deux paramètres caractéristiques :

- Le ratio $l_{TR}(0.01 \text{ Pa}) / l_{TR}(10 \text{ Pa})$ pour définir l'agrégabilité des globules.
- La différence $P_l(10 \text{ Pa}) - P_l(0.01 \text{ Pa})$ pour définir la déformabilité des globules.

La technique est rapide et s'applique sur des prélèvements sans dilution et sans traitement. De plus nous pouvons envisager de diagnostiquer le taux de glucose dans le plasma (diabète). Avec des simulations de Monte Carlo, nous avons observé que cette activité optique de la phase continue modifie les éléments M_{14} et M_{41} de la matrice de Mueller.

Une publication reprenant ces résultats sera prochainement soumise à *Phy. Rev. E* (Baravian *et al.*, 2007). Ce chapitre achève la troisième et dernière partie de ce mémoire.

Conclusion Partie 3

Le transport incohérent de lumière est une technique pertinente pour l'étude des dispersions turbides anisotropes. La lumière qui diffuse dans de tels milieux collecte lors de chaque événement de dispersion des informations sur les propriétés structurales du milieu. Ces informations présentes dans la matrice de Mueller rétrodiffusée sont de deux types. Nous distinguons le transport anisotrope de lumière non-polarisée illustré par l'élément M_{11} et la modification des effets de polarisation sur les autres éléments.

Nous avons observé que l'anisotropie d'une dispersion peut être apparentée à une biréfringence du milieu. Deux sources possibles de cette biréfringence ont été étudiées. La première possibilité est une anisotropie liée à une activité optique de la phase continue. Cette activité est généralement introduite par de longues chaînes de polymères alignées dans une direction privilégiée. Sur une solution de Xanthane dopée en particules sous écoulement cisailé, nous avons montré que l'élément M_{41} , nul pour une suspension aléatoire isotrope, présentait de nouveaux effets de polarisation caractéristiques de la biréfringence de la suspension. L'amplitude angulaire de ces effets mesurée à une distance égale à la longueur de transport l_{TR} est directement proportionnelle à l'amplitude de biréfringence δ de la phase continue. La seconde source d'anisotropie pouvant s'apparenter à des effets

de biréfringence est la présence d'objets diffusants de taille voisine de la longueur d'onde de la source lumineuse. Cette propriété fut observée sur une suspension d'argile de sépiolite.

La modification du transport d'énergie de l'élément M_{11} est une méthode plus générale de caractérisation de particules diffusantes anisotropes de taille quelconque. Par comparaison à des mesures de dispersion de rayons X aux petits angles sur la suspension d'argile de sépiolite, nous avons prouvé que la technique apportait une solution à la détermination de l'axe d'orientation et à la quantification de l'anisotropie d'une dispersion. Dans le cas de la suspension de sépiolite de quelques centaines de nanomètres, une anisotropie croissante sous cisaillement est observée dans l'axe des vitesses.

Pour montrer le caractère général de la technique nous avons développé deux applications. Dans un premier temps, nous avons étudié l'organisation de suspensions de bâtonnets micrométriques de verre de faible anisotropie sous cisaillement. Nous avons montré que le cisaillement induisait une orientation moyenne privilégiée dans l'axe perpendiculaire à l'axe des vitesses d'une fraction constante de bâtonnet. La seconde application développée correspond à l'étude de suspensions de globules rouges. En condition réelle, nous avons mesuré simultanément, indépendamment et in situ l'agrégation et la déformation des globules sous cisaillement.

L'utilisation du transport de lumière incohérent permet une caractérisation complète des milieux opaques de nature extrêmement variée. La moyenne angulaire de l'élément M_{11} permet la mesure de la longueur de transport l_{TR} . À partir de cette longueur, nous sommes capables de mesurer une taille moyenne des objets diffusants avec les éléments M_{12} et M_{22} , puis une concentration volumique en utilisant l'inversion de Mie sur l_{TR} . Pour des dispersions anisotropes, le transport incohérent de lumière apporte, en plus, une méthode unique de mesure de la biréfringence de la phase continue en milieu opaque avec l'élément M_{14} . Une application prometteuse est la caractérisation de l'anisotropie du milieu due à une orientation de particules anisotropes. Cette anisotropie observée sur l'élément M_{11} se traduit par une modification du transport incohérent de lumière non-polarisée. Cette application a fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention le 22/06/2006 nommé "Procédé de caractérisation de l'anisotropie d'un milieu diffusant et dispositif pour la mise en œuvre d'un tel procédé" (N° d'enregistrement national 06/05600 ; Auteurs : Christophe Baravian, François Caton et Jérôme Dillet)

Conclusion et perspectives

Ne souhaitant pas répéter les conclusions des trois parties (Page 41, Page 167 et Page 233), je conclue ce mémoire avec le tableau récapitulatif des techniques de caractérisation des suspensions (Page suivante) complété avec notre technique de transport incohérent de lumière polarisée. Cette technique de diffusion de lumière visible (635 nm) est une technique assez **complète** de caractérisation des suspensions. Elle répond à un besoin important de caractérisation des dispersions concentrées.

En réalisant l'hypothèse que les propriétés optiques m sont connues, elle permet de caractériser simultanément les milieux denses aléatoires avec :

- Une **taille moyenne** des suspensions dans le domaine $[50\text{ nm} ; 5\text{ }\mu\text{m}]$.
- Une **fraction volumique** en particule pour des concentrations comprise dans l'intervalle $[0,5\% ; 50\%]$.
- Une **anisotropie** de la suspension sous écoulement, mesurable pour de très faibles anisotropies de particules.

Le transport de lumière polarisée incohérente constitué d'une multitude d'événements locaux de dispersion reste porteur d'information sur l'événement local calculé par la théorie de Mie en fonction de la taille des particules et des indices optiques de réfraction.

Technique	Onde (longueur d'onde ou fréquence)	Domaine d'application Fraction volumique			Mesure d'une fraction volumique	Mesure de taille			Anisotropie	Échantillon Statique	Échantillon sous écoulement	Mesure en ligne (industrielle)	Coût
		Milieu concentré (>10%)	Milieu dilué [1%-10%]	Milieu très dilué (<1%)		Taille moyenne	distribution granulométrique	Gamme de taille					€ [0-20k€]
													€€ [20-50k€]
													€€€ [50-200k€]
SALS (<i>Matern</i>)	Visible (300 - 800 nm)	×	×	✓	×	✓	100 nm - 10 µm	×	×	✓	✓	✓	€€
Turbidité SLS	Visible (300 - 800 nm)	×	×	✓	×	✓	10 nm - 1 µm	×	×	✓	✓	✓	€
DLS	Visible (300 - 800 nm)	×	×	✓	×	✓	10 nm - 1 µm	×	×	✓	×	×	€€€
Microscopie	Visible (300 - 800 nm)	×	✓	✓	✓ (Surface)	✓	>1 µm	✓	✓	✓	×	×	€€
Sédimentométrie	Visible (300 - 800 nm)	×	✓	✓	×	✓	>1 µm	✓	×	✓	×	×	€
Comptage individuel : Coulter		×	✓	✓	×	✓	1 µm - 1 mm	✓	×	×	✓	×	€€
Viscosité -fraction volumique		✓	✓	✓	✓ 1% à 70%				✓	×	✓	✓	€
Turbidité DTS	Visible (300 - 800 nm)	✓	✓	×	×	×	100 nm - 10 µm	×	×	✓	✓	✓	€
DWS	Visible (300 - 800 nm)	✓	✓	×	×	×	10 nm - 1 µm	×	×	✓	×	×	€€€
Cône cohérent de lumière	Visible (300 - 800 nm)	✓	✓	×	×	×	100 nm - 10 µm	×	✓	✓	×	×	€€€
Ultrasound	Ultrasound (0.1 - 100MHz)	✓	✓	×	✓ 1% à 50%	✓	20 nm - 1 mm	✓	×	✓	✓	✓	€
SAXS SANS (<i>ESRF</i>)	Rayon X et Neutron (0,01 - 1 nm)	✓	✓	✓	✓ 0,1% à 99%	×	1 nm - 10 µm	×	✓	✓	✓	×	€€€€€€...
Transport stationnaire de lumière polarisée	Visible (635 nm)	✓	✓	✓	✓ 0,5% à 99%	×	50 nm - 10 µm	×	✓	✓	✓	✓	€

Récapitulatif des techniques de caractérisation des suspensions

La méthode présente de nombreux avantages. La méthode est **rapide** (1 s), **in-situ**, **non-intrusive** et nécessite un **investissement restreint**. Elle s'applique sur des échantillons statiques ou en mouvement. Finalement cette technique universelle de caractérisation des milieux diffusants (Émulsions, complexes de polymères, argiles, fibres, cellules vivantes, ...) permet un suivi dynamique du lien entre la **microstructure** et le comportement **macroscopique** de suspension en **écoulement**.

Différentes perspectives à ce travail ont été évoquées lors de la réalisation de la thèse. Le premier investissement doit porter sur de légères améliorations du dispositif expérimental. Il est souhaitable de remplacer la diode laser par une nouvelle diode de focalisation plus performante (spot laser de 30 μm à 15 cm). Ceci étendra la capacité du dispositif pour l'utilisation du transport de polarisation à la mesure de taille pour des dispersions de longueurs de transport inférieures à 0,3 mm . Nous pouvons par ailleurs envisager une calibration plus fine du dispositif avec pour objectif une réduction de l'erreur de mesure sur la matrice de Mueller.

Dans la perspective d'une utilisation industrielle, il est important de développer des dispositifs adaptés et transportables. Nous pouvons envisager le développement d'une sonde pour réaliser des mesures in situ et en continu dans des cuves de production. Nous souhaitons également adapter le dispositif à des mesures dans une conduite cylindrique. La détermination d'une taille moyenne des particules d'une suspension à partir de l'amplitude des effets de polarisation ne nécessite pas l'acquisition complète de la matrice de Mueller. Seul deux états de polarisation antagonistes de la source incidente et d'analyse sont indispensables. Nous pouvons donc envisager des dispositifs munis d'un générateur et d'un analyseur tous deux composés d'un polariseur linéaire et d'une lame à cristaux liquides.

Pour la société Firmenich, nous avons développé un premier dispositif industriel d'acquisition de la matrice de Mueller muni d'une cellule d'écoulement alimentée par une pompe.

Une autre perspective de développement est l'utilisation de la dépendance du transport incohérent de lumière avec la longueur d'onde de la source lumineuse. La longueur de transport et les effets de polarisation sont directement modifiés via le paramètre $x = 2\pi a N_m / \lambda$. Nous pouvons effectuer des mesures sur l'ensemble du spectre visible avec une source de lumière blanche ou à quelques longueurs d'onde avec différentes diodes laser. Cette source d'information permettrait d'augmenter la précision sur la mesure de la taille moyenne avec les effets de polarisation et de déterminer le dernier paramètre inconnu (le rapport

des indices de réfraction). Nous pouvons par ailleurs espérer caractériser la polydispersité d'une suspension, dans une gamme restreinte de taille, en utilisant la partie arrière de et la fonction de phase ($p(\pi)$) à travers le paramètre α du modèle à double sources.

D'un point de vue théorique, il semble important de résoudre le transfert radiatif d'une onde sur des particules anisotropes (ellipsoïdes) distribuées aléatoirement dans l'espace et présentant un axe d'orientation privilégié. Cette modélisation du transport anisotrope de lumière non-polarisée et/ou polarisée pourrait permettre de dissocier l'anisotropie d'un système en termes de ratio d'anisotropie des particules et de pourcentage de particules orientées. Une thèse (Moumini Nadjim) est actuellement en cours sur cette problématique.

Je termine ce rapport en adressant mes plus grands remerciements à la région Lorraine et la société Firmenich pour le support financier qu'elles ont pu apporter à la réalisation de ce travail.

Table des figures

1.1	Principe de la mesure de turbidité et de Static Light Scattering	23
1.2	Schéma de principe d'un granulomètre utilisant la Diffusion Dynamique de la Lumière,	24
1.3	Observation microscopique de bâtonnets de verre	26
1.4	Principe du compteur à variation de résistance	27
2.1	Validation de la modélisation viscosité relative - fraction volumique sur des particules de $300\ \mu m$ de diamètre suspendues dans une solution newtonienne de glycérol et d'eau avec $\varphi_p = 0.63$	31
2.2	a. Dispositif de mesure du cône cohérent de lumière, (Vithana <i>et al.</i> , 1993). b. Image 2D anisotrope d'un cône cohérent de lumière obtenue sur des cristaux liquides orientés, (Sapienza <i>et al.</i> , 2003).	33
2.3	Variation de la vitesse des ultrasons en fonction de la fonction volumique d'huile à $20^\circ C$, (Howe <i>et al.</i> , 1986).	35
2.4	Deux configurations de mesure en conduite, G et R sont respectivement le générateur et le récepteur d'ultrason	36
2.5	Image de SAXS sur une argile (Sépiolite) - F. Pignon ; ESRF	37
2.6	Observation SAXS tangentielle sous cisaillement d'une argile sodique Montmorillonite - Laurent Michot	38
2.7	Schéma d'images de dispersion de rayon X.	39
3.1	Spectre électromagnétique	48
3.2	Onde électromagnétique avec une polarisation linéaire verticale	48
3.3	Champ électrique	49
3.4	États de polarisation d'une OEM et formalisme de Lénard-Jones	49
3.5	Événement de dispersion	53
3.6	Représentation en échelle logarithmique de la fonction de phase $p(\theta)$ (répartition d'énergie autour de la particule) pour différentes valeurs de x avec $m = 1.1$	55

4.1	Longueur de dispersion l_s , longueur de décorrélation l_{dec} et longueur de d'absorption l_a	61
4.2	Représentation de l'équation de transfert radiatif; Bleu : Le flux perdu dans la direction $\vec{s}$ par dispersion et absorption, Rouge : Le flux reçu dans la direction $\vec{s}$ par dispersion depuis la direction $\vec{s}'$ et Vert : Le terme source	62
4.3	Schéma de rétrodiffusion	63
4.4	Positionnement d'un point M dans l'espace (ρ, θ, z) et de la source diffuse ($z = l_{TR}, \rho = 0$)	64
4.5	Dispositif expérimentale d'acquisition du transport de lumière non-polarisée	66
4.6	Modélisation de la décroissance radiale d'intensité. o : Données expérimentales Emulsion2 (220 nm à 1,6%). Ligne continue bleue : Modèle de Haskell Eq.4.7 avec $l_{TR} = 0,524$ mm. Ligne continue rouge : Modèle à double source Eq.4.9 avec $l_{TR} = 0,54$ mm et $\alpha_{ds} = 0,17$	67
4.7	Répartition spatiale d'intensité rétrodiffusée de l'Emulsion2 pour différentes dilutions (expérimentation). a)Espace réel et b)Représentation normalisée (La ligne continue est le modèle de Haskell Eq.4.7)	68
4.8	Valiation de l_{TR} pour l'Emulsion2	69
4.9	Facteur de structure $S(q)$ à différentes fractions volumiques	70
4.10	Modification de la fonction de phase avec le facteur de structure $S(q)$ à 20% pour trois classes de tailles de particule ($m = 1.1$) a) Petites particule en approximation de Rayleigh , b) Particules moyennes $x = 2$ et c) Grosses particules $x = 20$	71
4.11	Influence du facteur de structure, en fonction de la concentration pour trois classes de tailles de particule : Rayleigh, $x = 2$ et $x = 20$, (a) sur le facteur d'anisotropie optique, (b) la section efficace de diffusion et (c) le ratio $\frac{C_{scat,PK}(1-g_{PY})}{C_{scat,Mie}(1-g_{Mie})}$	72
5.1	Principe de mesure du transport de polarisation	76
5.2	Image en fausse couleur de 5 mm de coté obtenue pour une polarisation incidente linéaire horizontale et une polarisation de sortie linéaire verticale .	77
5.3	Comparaison entre une matrice de Mueller Expérimentale (b) d'une suspensions de sphères de polystyrène de 204 nm et sa matrice de Mueller théorique (a) obtenue par simulation de Monte Carlo. Cet exemple est extrait de l'article (Bartel et Hielscher, 2000)	79
5.4	Photographie du dispositif expérimental	80
5.5	Schéma du dispositif expérimental avec D.L. : Diode Laser ; O. : Optique ; L. : Polariseur linéaire ; R. : Retardeur à cristaux liquide ; M. : Miroir ; M.S. : Miroir semi-transparent, C. : Caméra CCD, V. Vitre et S. Échantillon . . .	81

5.6	Faisceau laser de $R_{\text{laser}} = 75 \mu\text{m}$ avec $\text{Bruit} = 193,6 \text{ Bits}$ et $\text{Flux} = 2290 \text{ Bits/mm}^{-2}$	81
5.7	Calibration LCR4 de Meadowlark	82
5.8	Schéma du générateur avec D.L. : Diode Laser ; O. : Optique ; L. : Polariseur linéaire vertical et R. : Retardeur à cristaux liquide	84
5.9	Schéma de l'analyseur avec O. : Optique ; L. : Polariseur linéaire ; R. : Retardeur à cristaux liquides et C. : CCD Caméra	86
5.10	Axe de référence vertical	88
5.11	a) Alignement du polariseur d'entrée. b) Intensité transmise par deux polariseurs linéaires 1 et 2 en fonction de l'orientation β du polariseur 2 . . .	89
5.12	Alignement du polariseur de sortie 3	90
5.13	Intensité transmise par une lame quart d'onde entre deux polariseurs perpendiculaires	91
5.14	Comparaison entre notre calibration réalisée sur le rail optique et la calibration du constructeur Meadowlark	93
5.15	Expérimentation : Optimum générateur en polarisation circulaire gauche . .	95
5.16	Détection : Optimum générateur de l'état VI. Le point rouge correspond au minimum d'intensité $V_{LCR3} = 5,30 \text{ V}$ et $V_{LCR4} = 2,34 \text{ V}$	95
5.17	Mire de calibration représentée en fausses couleurs	97
5.18	Positionnement du point d'impact laser sur la géométrie du rhéomètre . . .	97
5.19	Matrice intensité expérimentale (Unité arbitraire) de l'Emulsion2 (Concentration 1,7%, Rayon moyen 220 nm , $l_{TR} = 0,80 \text{ mm}$). Images de 10 mm de coté.	98
5.20	Courbe caractéristique de conversion de l'intensité pour la représentation logarithmique signée	100
5.21	Matrice de Muller expérimentale en échelle logarithmique signée (Unité arbitraire) d'émulsion d'huile dans de l'eau, images de 10 mm de coté. Emulsion2 : concentration 1,7%, rayon moyen 220 nm et $l_{TR} = 0,80 \text{ mm}$	100
5.22	Positionnement d'un secteur angulaire	101
5.23	Normalisation d'une matrice de Mueller. Exemple de l'Emulsion2 à une concentration volumique 3,9% avec $l_{TR} = 0,34 \text{ mm}$. a) Représentation réelle, images de 10 mm de coté. b) Représentation normalisée, images de $10 l_{TR}$ de coté.	102
6.1	Rotations sucesives ϕ puis θ	106
6.2	Représentation d'un événement de dispersion dans le repère orthonormé (O_i, x_i, y_i, z_i)	108

6.3	Distribution d'intensité en 3D pour quatre polarisations incidentes différentes (polarisation linéaire suivant x $(1, 1, 0, 0)^T$, polarisation linéaire suivant y $(1, -, 1, 0, 0)^T$, polarisation linéaire oblique $(1, 0, 1, 0)^T$ et polarisation circulaire $(1, 0, 0, 1)^T$) pour (a) une particule en approximation de Rayleigh et (b) une particule de taille $x = 1$ et de paramètre optique $m = 1, 1$	109
6.4	Calcul de Kattawar	111
6.5	a) Matrice expérimentale de l'Emulsion2 220 nm à une concentration volumique 3,9% avec $l_{TR} = 0,34$ mm et b) Modèle de Kattawar associée ($x = 3$; $m = 1, 1$)	114
7.1	Propagation d'un photon	120
7.2	Tirage aléatoire sur une fonction de probabilité à une dimension. a. Fonction de probabilité (fonction de phase $x = 3$ et $m = 1, 1$), b. Fonction cumulée de probabilité et c. Vérification de la conformité des tirages, Ligne : fonction de probabilité, $\circ$: Technique utilisant la fonction cumulée de probabilité et + Technique utilisant le double tirages aléatoires	122
7.3	Simulations de Monte Carlo normalisées a) Rayleigh, b) $x = 2$ $m = 1, 1$ et c) $x = 2$ $m = 1, 8$ en échelle logarithmique signée. La taille des images est de 10 l_{TR} de coté.	127
7.4	Variations radiales d'intensité obtenues (a) et corrigées (b) pour différentes simulations de Monte Carlo en x et m . La ligne continue est le modèle de Haskell (Eq.4.7).	128
7.5	Référence angulaire pour l'analyse des lobes de polarisation	129
7.6	Recherche des symétries par rotation des éléments non isotropes	130
7.7	Amplitudes et Moyennes des variations radiales d'intensité des éléments M_{12} , M_{22} et M_{23} . (+ $m = 0, 75$, $\circ$ $m = 0, 90$, $\bullet$ $m = 1, 10$, $\times$ $m = 1, 20$, $\triangle$ $m = 1, 30$, $\diamond$ $m = 1, 50$, $\square$ $m = 1, 80$)	131
7.8	Variation radiale d'intensité de l'élément M_{44} pour $x = 3$ et $m = 1, 1$	132
7.9	Corrélations entre les informations contenues dans l'élément M_{44} . (+ $m = 0, 75$, $\circ$ $m = 0, 90$, $\bullet$ $m = 1, 10$, $\times$ $m = 1, 20$, $\triangle$ $m = 1, 30$, $\diamond$ $m = 1, 50$, $\square$ $m = 1, 80$)	133
7.10	Corrélations entre les informations issues de la matrice de Mueller. (+ $m = 0, 75$, $\circ$ $m = 0, 90$, $\bullet$ $m = 1, 10$, $\times$ $m = 1, 20$, $\triangle$ $m = 1, 30$, $\diamond$ $m = 1, 50$, $\square$ $m = 1, 80$)	134

7.11	Corrélations entre les paramètres de diffusion des simulations de Monte Carlo et la grandeur de dispersion de l'événement local (I_d). a) Moyenne de polarisation (Ligne : Eq.7.21), b) Amplitude de polarisation. (+ $m = 0,75$, $\circ m = 0,90$, $\bullet m = 1,10$, $\times m = 1,20$, $\triangle m = 1,30$, $\diamond m = 1,50$, $\square m = 1,80$).	135
8.1	Distributions de taille des émulsions étudiées obtenues par MastersizerX . .	139
8.2	Validation du transport scalaire isotrope de lumière : Comparaison entre la théorie(Mie et Mie Percus-Yevick) et les mesures expérimentales de l_{TR} des émulsions. a : Émulsion2 avec $a[4,3] = 220nm$. b : Émulsion4 avec $a[4,3] = 375nm$. b : Émulsion5 avec $a[4,3] = 970 nm$	140
8.3	Comparaison des matrices de Mueller en espace et intensité normalisés : a :Simulation de Monte Carlo $x = 3$ et $m = 1,1$ et b :Expérimentale Emulsion2 (Concentration 1,7%, Rayon moyen 220 nm $l_{TR} = 0,80 mm$)	141
8.4	Comparaison des variations angulaires d'intensité de chaque élément de la matrice de Mueller en l_{TR} . (− : Simulation de Monte Carlo $x = 3$ et $m = 1.1$ et $\bullet$ Émulsion2 (Concentration 2%, Rayon moyen 220 nm)	143
8.5	Validation de la mesure de taille par analyse des effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne). ($\bullet$ Simulation de Monte Carlo $m = 1,10$, $\times$ Émulsion1, + Émulsion2, $\triangle$ Émulsion3, $\square$ Émulsion4, $\circ$ Émulsion5 et $\diamond$ Émulsion6)	144
8.6	Dépendance des effets de polarisation (a :Amplitude et b :Moyenne) avec la fraction volumique. Les lignes représentent les valeurs issues des simulations de Monte Carlo avec $m = 1,1$. Rouge : + Émulsion2, ligne : simulation $x = 3$; Bleu $\square$ Émulsion4, ligne : $x = 4,9$; Vert $\circ$ Émulsion5, ligne : $x = 12,4$	146
8.7	Mesure de taille et de fraction volumique $\varphi_{v,c}$. a et b : Mesure de la taille à partir des effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne) en fonction de la fraction volumique théorique de dilution $\varphi_{v,th}$. Les lignes continues représentent les mesures de $a[4,3]$ de Malvern (Vert 950 nm, Bleu 370 nm et Rouge 220 nm). c et d : Mesure de la fraction volumique $\varphi_{v,c}$ en fonction de la fraction volumique théorique de dilution $\varphi_{v,th}$. + : Émulsion2, $\square$: Émulsion4 et $\circ$ Émulsion5.	147
8.8	Influence du facteur de structure sur le transport des effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne) sur l'exemple de l'Emulsion2. + ; Mesures expérimentales pour l'Emulsion2. Ligne continue : Simulation normalisée de Monte Carlo $m = 1,1$ et $x = 3$. Ligne avec les points : Simulations de Monte Carlo avec la diffusion dépendante	149

8.9	Simulations de Monte Carlo : Influence du facteur de structure sur le transport des effets de polarisation pour différentes tailles (a : Amplitude, b : Moyenne. Ligne continue : Simulation normalisée de Monte Carlo (Remarque : Sur le graphique (b), les lignes $x = 2,5$ et $x = 3$ sont confondues). Ligne avec les points : Simulations de Monte Carlo avec la diffusion dépendante	150
8.10	Modifications des effets de polarisation en l_{TR} pour différentes tailles de faisceau laser. Simulation de Monte Carlo $x = 3$ et $m = 1,1$	151
8.11	Influences du faisceau laser sur les effets de polarisation (a : Amplitude, b : Moyenne) sur l'exemple de l'Emulsion2. + ; Emulsion2. Ligne continue : Simulation normalisée de Monte Carlo $m = 1,1$ et $x = 3$. Ligne avec les points : Simulations de Monte Carlo avec un faisceau laser de rayon $75 \mu m$	152
9.1	Schéma de deux complexes assemblés de gomme arabique (ruban blanc) et de β -lactoglobuline (sphère rouge). La protéine à un diamètre moyen de $2 nm$ et la gomme arabique à un diamètre approximatif de $50 nm$. (De-Kruif <i>et al.</i> , 2004)	156
9.2	Principe de la réaction de coacervation en milieu concentré (4%) entre la β -lactoglobuline et la gomme d'acacia	159
9.3	a) Matrice de Mueller obtenue avec de la gomme totale d'acacia en milieu concentré (4%) à $t = 50 min$ (pH critique $pH = 4,05$). b) Ajustement de la décroissance radiale d'intensité avec le modèle de Haskell Eq.4.7 $l_{TR} = 1,3 mm$	160
9.4	a) Évolution de la longueur de transport lors du mécanisme de coacervation de la gomme totale d'acacia. b) Le graphique intérieur donne l'évolution du pH en fonction du temps.	161
9.5	a) Résultats des simulations de Monte Carlo pour $m = 1,2$ (idem Fig.7.7.a), la zone grisée correspond au domaine d'inversion utilisé. b) Évolution de l'amplitude de polarisation M_{12} lors de la réaction de coacervation (Gomme totale).	162
9.6	Taille obtenue par inversion de l'amplitude de polarisation (Fig.9.5.b) avec les simulations de Monte Carlo $m = 1,2$ (Fig.9.5.a)	162
9.7	Images de microscopie des complexes à différents pH lors de la réaction de coacervation (Gomme totale)	163
9.8	Évolution de la fraction volumique lors de la réaction de coacervation (Gomme totale).	164
9.9	Suivis de la taille (a) et de la concentration (b) des complexes pour la gomme arabique et ces différentes fractions.	165

10.1	Simulations de Monte Carlo en Rayleigh $a = 10 \text{ nm}$ $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,33$ pour différentes orientations de la biréfringence ($\delta = 1,62.10^{-8}$) notées sous la forme (xyz)	176
10.2	Simulations de Monte Carlo en approximation de Rayleigh $a = 10 \text{ nm}$ $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,33$ pour différentes amplitude de biréfringence a) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 0$, b) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 0,1$, c) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 0,5$ et d) $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle = 3$	177
10.3	a) Amplitude relative de l'élément M_{21} en fonction $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$. b) Rapport d'amplitude de l'élément M_{31} avec l'élément M_{21} en fonction de $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$	178
10.4	Ratio entre l'amplitude de l'élément M_{41} et l'élément M_{21} en fonction du déphasage moyen $\langle \Delta(l_{TR}) \rangle$ pour différentes tailles de particule et fractions volumiques. La ligne continue (Modèle) représente l'Eq.10.5	180
10.5	a) Rhéologie de la solution de xanthane mesurée à l'aide de différentes géométries. b) Rhéologie des solutions de xanthane dopées en particule à 1,25%, 1,75% et 3%. La ligne continue est une loi puissance donnée par l'équation $\eta = 13\dot{\gamma}^{-0,85}$	182
10.6	Longueur de transport des solutions de xanthane dopées avec l'émulsion. • Mesures expérimentales de la longueur de transport. Ligne continue théorie de Mie Percus-Yevick pour $a = 220 \text{ nm}$, $N_p = 1,4564$ et $N_m = 1,34$	182
10.7	Biréfringence de la solution de xanthane seule pour différents cisaillements en représentation fausses couleurs	183
10.8	Décroissances et oscillations d'intensité de la solution de xanthane sous cisaillement ($1s^{-1}$, $10s^{-1}$, $100s^{-1}$ et $800s^{-1}$). Les lignes continues représentent les modèles ajustés d'équation $I(z) \propto \exp^{-z/l_s} [1 + C \sin(2\pi z/d)]$	184
10.9	Variations radiales d'intensité normalisée de l'élément M_{14} à différents cisaillements de la solution dopée avec 1,5% de particule. Les points pleins correspondent à une simulation de Monte Carlo pour des conditions semblables ($\phi_v = 1,5\%$ et $a = 220 \text{ nm}$) avec une biréfringence $\delta = 5.10^{-5}$ dans la direction de l'axe x . Les images supérieures sont les images expérimentales des éléments M_{14} de la solution dopée à 1,5% sous cisaillement.	185
10.10	a) Ratios d'amplitude des éléments M_{14} et M_{12} des solutions dopées de Xanthane sous cisaillement. b) Biréfringence sous écoulement des solutions dopées et de la solution de Xanthane sans particule (symbole plein).	186
11.1	Comportement rhéofluidifiant de la suspension de Sépiolite à différentes fractions volumiques mesurée à l'aide de différentes géométries	191
11.2	Schéma du dispositif rhéo-SAXS de l'ESRF	192
11.3	Images en position radiale et position tangentielle de SAXS de la solution PEO 4% et Sépiolite 0,5% en volume à 100 s^{-1}	193

11.4	Variation radiale de l'intensité en SAXS sur la solution de sépiolite à 0,5%	193
11.5	Suspension de sépiolite à une concentration de 1% en volume : a) Matrice de Mueller, b) Analyse de la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} avec le modèle à double source Eq.4.9 avec $l_{TR} = 2,9 \text{ mm}$ et $\alpha_{ds} = 0,25$ et c) Détermination de la taille moyenne (230 nm) des objets diffusants, Les simulations de Monte Carlo (MC) sont des extrapolations pour $m \approx 1,14$ des données de Monte Carlo des graphiques Fig.7.7.a et Fig.7.7.b	195
11.6	Décroissances radiales d'intensité de l'élément M_{11} pour différents cisaillements de la suspension de sépiolite à une concentration de 0,5% en volume	196
11.7	Matrice de Mueller de la suspension de sépiolite à une concentration de 0,5% en volume sous un cisaillement de $120s^{-1}$	197
11.8	Biréfringence de la suspension de sépiolite à une concentration de 1% en volume sous un cisaillement. a) amplitude relative de l'élément M_{13} et de l'élément M_{12} en $l_{TR}/2$, b) amplitude relative de l'élément M_{14} et de l'élément M_{12} en $l_{TR}/2$ et c) biréfringence δ calculée par l'expression Eq.10.6. Les mesures dans la zone grisée ne sont par représentatives.	198
11.9	a) Éléments M_{11} de la matrice de Mueller de fibres optiques verticales. b) Images de diffusion de lumière (Élément M_{11}) de la solution PEO 4% et Sépiolite 1% en volume à 121 s^{-1}	199
11.10	Confrontation des images de dispersion de SAXS et de diffusion de lumière de la solution PEO 4% et Sépiolite 1%	199
11.11	Détermination du paramètre d'anisotropie $P_l = B/A$	200
11.12	Comparaison des paramètres d'anisotropie en approximation elliptique des taches anisotropes : a) P_2 en fonction de A_2 , b) P_l en fonction de A_2 . c) Morphologie de la tache de diffusion pour différents paramètres A_2	201
11.13	Variations radiales du paramètre d'anisotropie P_l en SAXS sur la solution de sépiolite concentrée à 0,5%	202
11.14	Variations radiales du paramètre d'anisotropie P_l en transport incohérent de lumière sur la solution de sépiolite concentrée à 0,5%	202
11.15	Confrontation des paramètres d'anisotropie de la solution PEO 4% et Sépiolite 0,5%. a) Données originales et b) Correction des données de SAXS avec un facteur multiplicatif de 2,7 et données de biréfringence sur l'axe de droite	203
11.16	Ratio entre la section efficace de diffraction et la section efficace de Mie ($m = 1,52/1,33 \approx 1.14$ et $\lambda = 635 \text{ nm}$)	204

11.17 Paramètres d'anisotropie à différentes concentrations a) SAXS, paramètre P_2 (Graphique de Frédéric Pignon) et b) Transport incohérent de lumière, paramètre P_l	205
11.18 Bâtonnets de verre. a) Distribution de longueur. b) Image microscopique des bâtonnets PF60 de longueur moyenne $18,3 \mu m$. c) Image microscopique des bâtonnets SSS de longueur moyenne $13,8 \mu m$	206
11.19 Suspension de bâtonnets SSS à une concentration de 22% en volume : a) Matrice de Mueller, b) Analyse de la décroissance radiale d'intensité de l'élément M_{11} avec le modèle de haskell avec $l_{TR} = 0,2 mm$ et c) Amplitude des effets de polarisation. Les simulations de Monte Carlo (MC) sont des extrapolations pour $m \approx 1,114$ des données de Monte Carlo du graphique Fig.7.7.a	208
11.20 Validation de la mesure de la fraction volumique par inversion de Mie. Ajustement des décroissances radiales d'intensité pour les deux points de vérification pour les bâtonnets SSS (a) et (b) et pour les bâtonnets PF60 (c) et (d). e) Validation, les courbes de Mie sont calculées avec le paramètre optique $m = 1,114$ et un rayon de particule de $4,51 \mu m$ pour les bâtonnets SSS et de $4,98 \mu m$ pour les bâtonnets PF60	209
11.21 Variations radiales du paramètre d'anisotropie P_l de la suspension de bâtonnets PF60 à une concentration en volume de 20,3% sous cisaillement. Les lignes verticales en $(2 l_{TR} \pm l_{TR}/5)$ montrent le domaine de mesure du paramètre P_l	211
11.22 Observation d'une image anisotrope par soustraction de l'image isotrope. Exemple de l'image à $t = 580 s$ ($P_l = 0,06$) de la suspension de bâtonnets PF60 (concentration en volume de 23,5%) sous un cisaillement constant de $0,303 s^{-1}$ avec l'image isotrope à $t = 40 s$ ($P_l = 0$)	211
11.23 Orientation des bâtonnets PF60 (23,5% en volume) sous un cisaillement constant de $0,303 s^{-1}$. Variation dans le temps du paramètre d'anisotropie (a) et de la viscosité (b). Les images sont des différences d'images de l'élément M_{11} Fig.11.22. c) Schéma de la mise en place de l'échantillon par écrasement (écoulement radial) et d) schéma sous rotation de la géométrie (écoulement tangentiel).	212
11.24 Orientation des bâtonnets PF60 (20,3%) pour différents gradients de vitesse en fonction du temps. Les lignes continues sont les modélisations obtenues avec des corbes exponentielles.	213

11.25	Variation de viscosité lors de l'orientation des bâtonnets PF60 (20,3%) pour différents gradients de vitesse. Les lignes continues sont les modélisations obtenues avec les courbes de type exponentiel.	214
11.26	Temps de transition de la suspension de bâtonnets PF60 à 20,3% issues des ajustements exponentiels des courbes de viscosité (Fig.11.25) et des courbes de déformation (Fig.11.24)	215
11.27	Évolutions de la viscosité et de la déformation finale pour les différents paliers de cisaillement de la suspension de bâtonnets PF60 à 20,3%.	215
11.28	Viscosité sous cisaillement pour les différentes fractions volumiques de 34% à 8,4% pour les bâtonnets SSS (a) et de 31% à 10% pour les bâtonnets PF60 (b).	216
11.29	Évolution de la viscosité et de la déformation lors de rampes de cisaillement en descente pour quatre concentrations différentes de bâtonnets SSS. a) 34%, b) 25,7%, c) 15,3% et d) 9,1%.	217
11.30	Déformation (a) et viscosité (b) à cisaillement maximum en fonction de la fraction volumique pour les bâtonnets SSS et PF60	218
12.1	Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage de globules rouges humains. La coloration rouge est ajoutée lors du traitement de la photographie.	222
12.2	Matrice de Mueller du sang non-agrégé à $200s^{-1}$	224
12.3	Modélisation de la décroissance radiale d'intensité pour l'échantillon de sang non-agrégé avec un taux d'hématocrite de 42% en milieu fini (3 mm d'épaisseur) et en milieu semi-infini (épais, 10 mm d'épaisseur). La courbe "Modèle" représente le modèle de Haskell sans absorption (Eq.4.7, $l_{TR} = 0,397\text{ mm}$) et la courbe "Modèle Abs" représente le modèle avec l'absorption (Eq.4.8, $l_{TR} = 0,397\text{ mm}$ et $l_a = 14\text{ mm}$).	225
12.4	a) Viscosités du sang agrégé et non-agrégé en fonction du cisaillement. b) Inversion de Mie sur l_{dec} connaissant à la fois les propriétés optiques ($m = 1,045$) et les fractions volumiques ($\varphi_v = 39\%$).	226
12.5	Images du transport de lumière non-polarisée (M_{11}) du sang non-agrégé à 42% (en haut) et du sang agrégé à 39% (en bas) et en fonction des différents cisaillements. Images en fausses couleurs de 1 cm de côté.	227
12.6	Décroissances radiales d'intensité à différents cisaillements de 1 s^{-1} à 200 s^{-1} pour le sang non-agrégé (a) et le sang agrégé (b). Le modèle en pointillé correspondent à l'ajustement (Eq.4.8) à 200 s^{-1} et le modèle en continu à 2 s^{-1}	227

12.7 Variations de la longueur de décorélation (a) et des rayons des agrégats calculés par inversion de la théorie de Mie (b) en fonction de la contrainte de cisaillement pour le sang agrégeant et non-agrégeant	228
12.8 Images (en haut) et différence d'image (en bas) du transport de lumière non- polarisée (M_{11}) du sang non-agrégeant (discoïdes déformables) en fonction des différents cisaillements. Images en fausses couleurs de 1 <i>cm</i> de coté. . .	229
12.9 Variations angulaires d'intensité $10\ s^{-1}$ à $1\ 000\ s^{-1}$ pour l'échantillon de discoïdes durcis (a) et de discoïdes déformables (b).	230
12.10 Paramètre d'anisotropie en fonction de la contrainte pour les différents échantillons de sang	231

Liste des tableaux

3.1	Les six états de polarisation usuels de la lumière	52
5.1	Stokes générateur associés au déphasage des LCR N4 et N3	85
5.2	Stokes analyseur associés au déphasage des LCR N1 et N2	86
5.3	Tensions optimales	95
7.1	Fréquences et déphasages des éléments de la matrice de Mueller	131
8.1	Fractions massiques en huile, émulsifiant et eau pour chaque émulsion. $a[4, 3]$ est le rayon moyen mesuré par MastersizerX	138
9.1	Caractéristiques de la gomme arabique totale et de ces deux fractions principales	157
12.1	Caractéristiques (fraction volumique φ_v et paramètres de modélisation, Eq.4.8) des solutions de globules pour l'étude de la déformabilité	229

Bibliographie

- R. R. ANDERSON : Polarized-light examination and photography of the skin. *Arch. Dermatol.*, 127:1000–1005, 1991.
- F.S. BABA, J.-R. CHUNG, A.H. DELAUGHTER, B.D. CAMERON et G.L. COTÉ : Development and calibration of an automated mueller matrix polarization imaging system. *Journal of Biomedical Optics*, 7:341–349, 2002.
- R. BANDYOPADHYAY, A.S. GITTINGS, S.S. SUH, P.K. DIXON et D.J. DURIAN : Speckle-visibility spectroscopy : a tool to study time-varying dynamics. *Review of Scientific*, 76:093110, 2005.
- C. BARAVIAN, F. CATON et J. DILLET : Steady light diffusion application to rheology : A new tool for the characterization of concentrated suspensions. *Rheol. Acta*, 43:427–432, 2004.
- C. BARAVIAN, F. CATON, J. DILLET et J. MOUGEL : Steady light transport under flow : Characterization of evolving dense random media. *Phys. Rev E*, 71:066603, 2005.
- C. BARAVIAN, J. DILLET, F. CATON et J.P. DECRUPPE : Birefringence determination in turbid media. *Phys. Rev E*, Article soumis, 2006.
- C. BARAVIAN, J. DILLET, F. CATON, G. TOUSSAINT et P. FLAUD : Incoherent light transport as a probe of erythrocyte aggregation and deformation in blood samples. *Phys. Rev E*, Article soumis, 2007.
- S. BARTEL et A. HIELSCHER : Monte carlo simulations of the diffuse backscattering mueller matrix for highly scattering media. *Appl. Opt.*, 39:131–146, 2000.
- G.K. BATCHELOR : Effect of brownian-motion on bulk stress in a suspension of spherical-particles. *J. Fluid Mech.*, 83:97–117, 1977.
- C. BOHREN et D. HUFFMAN : *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Interscience, 1983.

- P. BROCHETTE : Émulsification, Élaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur*, J:2150, 1999.
- J.M. BUENO : Polarimetry using liquid-crystal variable retarders : theory and calibration. *Appl. Opt.*, 2:216–222, 2002.
- T. CAMESANO et K. WILKINSON : Single molecule study of xanthan conformation using atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 2:1184–1191, 2001.
- F. CATON, C. BARAVIAN et J. MOUGEL : The influence of the microscopic characteristics of a random medium on incoherent light transport. *Opt. Exp.*, Article soumis, 2006.
- R. CHANAMAI, J.N. COUPLAND et D.J. MCCLEMENTS : Effect of temperature on the ultrasonic properties of oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A.*, 139:241–250, 1998.
- S. CHANDRASEKHAR : *Radiative transfer*. New-York, 1960.
- M. CHAOUCHE et D.L. KOCH : Rheology of non-brownian rigid fiber suspensions with adhesive contacts. *Journal of Rheology*, 45:369–382, 2001.
- P.G. DE-GENNES : *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- C.G. DE-KRUIF, F. WEINBRECK et R. De VRIES : Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Curr. opin. colloid interface sci.*, 9:340–349, 2004.
- J.P. DECRUPPE, S. LEROUGE et H. AZZOUZI : Rayleigh scattering and flow birefringence measurement in colloidal solutions. *Phys. Rev. E*, 71:011503, 2005.
- M. DEUTSCH : Orientational order determination in liquid crystals by x-ray diffraction. *Phys. Rev. A*, 44:8264–8270, 1991.
- E. DICKINSON, m. GOLDING et M.J.W. POVEY : Creaming and flocculation of oil-in-water emulsions containing sodium caseinate. *J. of Colloids and Interface Sci.*, 185:515–529, 1997.
- J. DILLET : Développement d'un instrument de rhéologie optique (diffusion de la lumière). *Rapport de DESS*, Nancy1, 2003.
- J. DILLET, C. BARAVIAN, F. CATON et A. PARKER : Size determination by use of two-dimensional mueller matrices backscattered by optically thick random media. *App. Opt.*, 45:4669–4678, 2006.
- A. DOGARIU, C. KUTSHE, P. LIKAMWA et G. BOREMAN : Time-domain depolarisation of waves retroreflected from dense colloidal media. *Opt. Lett.*, 22:585–587, 1997.

- M. DOGARIU et T. ASAKURA : Photon path length distribution from polarized backscattering in random media. *Opt. Eng.*, 35:2234–2239, 1997.
- P. ELIES, B. Le Jeune. F, Le ROY-BREHONNET, J. CARIOU et J. LOTRIAN : Experimental investigation of the speckle polarization for a polished aluminium sample. *Appl. Phys.*, 30:29–39, 1996.
- P. ELIES, B. Le JEUNE, J.Y. GERLIGAND, J. CARIOU et J. LOTRIAN : Analysis of the dispersion of speckle polarisation on the poincaré sphere. *Appl. Phys.*, 30:1285–1292, 1997.
- R.P. FEYNMAN : *Le cours de physique de Feynman, Vol.1 : Electromagnétisme*. Paris Dunod, 1979a.
- R.P. FEYNMAN : *Le cours de physique de Feynman, Vol.2 : Mécanique*. Paris Dunod, 1979b.
- G.G. FULLER : *Optical Rheometry of Complex Fluids*. New-York, 1995.
- A. D. GOPAL et D. DURIAN : Shear-induced 'melting' of an aqueous foam. *J. Coll. Int. Sci.*, 213:169–844, 1999.
- R. HASKELL, L. SVAASAND, T. TSAY, T. FENG et S. MCADAMS : Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11:2727, 1994.
- A. H. HIELSCHER, A. A. EICK, J. R. MOURANT, D. SHEN, J. P. FREYER et I. J. BIGIO : Diffuse backscattering mueller matrices of highly scattering media. *Opt. Express*, 1:441–453, 1997.
- A.M. HOWE, A.R. MACKIE et M.M. ROBINS : Technique to measure emulsion creaming by velocity of ultrasound. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 7:231–243, 1986.
- A. ISHIMARU : *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. Oxford University Press, 1997.
- S. L. JACQUES, A. GUTSCHE, J. SCHWARTZ, L. WANG et F. K. TITTEL : Video reflectometry to extract optical properties of tissue in-vivo. *SPIE, Bellingham, Wash.*, ISII:211–226, 1992.
- PD KAPLAN, AD DINSMORE, AG YODTH et DJ PINE : Diffuse-transmission spectroscopy : a structural probe of opaque colloidal mixtures. *Phys. Rev. E*, 50:4827–4835, 1994.
- A. KIENLE et M. 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*, 14:246, 1997.

- I.M. KRIEGER : Rheology of monodisperse lattices. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 3:111–136, 1977.
- P. LINDNER et T. ZEMB : *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North-Holland, 2002.
- D.J. MCCLEMENTS : Ultrasonic characterisation of emulsions and suspensions. *Adv. in Col. and Int. Sci.*, 37:33–72, 1991.
- D.J. MCCLEMENTS : Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Sci. and Tec.*, 6:293–299, 1995.
- D.J. MCCLEMENTS : Principles of ultrasonic droplet size determination in emulsions. *Langmuir*, 12:3454–3461, 1996.
- G. MEKHLLOUFI, C. SANCHEZ, D. RENARD, S. GUILLEMIN et J. HARDY : pH-induced structural transitions during complexation and coacervation of α -lactoglobulin and acacia gum. *Langmuir*, 21(1):386–394, 2005.
- J.P. MELCION : La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention. *INRA Prod. Anim.*, 13:81–97, 2000.
- N. METROPOLIS et S. ULAM : The monte carlo method. *J. Amer. Stat. Assoc.*, 44:335–341, 1949.
- G. MIE : *Annalen der Physik*, 25:377–445, 1908.
- J. MOUGEL : *Rhéoptique. Transport incohérent de la lumière dans les milieux aléatoires ; application à la caractérisation dynamique d'émulsions concentrées*. Thèse de doctorat, Nancy I, 2006.
- T. NARAYANAN, O. DIAT et P. BÖSECKE : Saxs and usaxs on the high brilliance beamline at the esrf. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*, 467:1005, 2001.
- A. NEZHUVINGAL, Y. LI, H. ANUMULA et B. D. CAMERON : Mueller matrix optical imaging with application to tissue diagnostics. *Int. Soc. Opt. Eng.*, XIV:Proc SPIE 4961, 2003.
- J.C.J. PAASSCHENS : *On the transmission of light through random media*. Thèse de doctorat, Leiden University, Netherlands, 1997.
- P. PANINE, M. GRADZIELSKI et T. NARAYANAN : Combined rheometry and small-angle x-ray scattering. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:2451, 2003.

- M.P. PETRICH, D.L. KOCH et C. COHEN : An experimental determination of the stress $\dot{\gamma}$ -microstructure relationship in semi-concentrated fiber suspensions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 95:101–133, 2000.
- F. PIGNON, A. MAGNIN, J-M. PIAU et G.G. FULLER : The orientation dynamics of rigid rod suspensions under extensional flow. *J. of Rheology*, 47:371–388, 2003.
- D. PINE, D. WEITZ, P. CHAIKIN et E. HERBOLZHEIMER : Diffusing-wave spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 60:1134, 1989.
- D. QUEMADA : Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheol . Acta*, 16:82–94, 1977.
- M. J. RAKOVIC et G. W. KATTAWAR : Theoretical analysis of polarization patterns from incoherent backscattering of light. *Appl. Opt.*, 37:3333–3338, 1998.
- D. RENARD, L. LAVENANT-GOURGEON, M.-C. RALET et C. SANCHEZ : Acacia senegal gum : Continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges. *Biomacromolecules*, 7:2637–2649, 2006.
- LF ROJAS-OCHOA, S ROMER, F SCHEFFOLD et P SCHURTENBERGER : Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions. *Phys. Rev. E*, 65:051403, 2002.
- R. SAPIENZA, S. MUJUMDAR, C. CHEUNG, A.G. YODH et D. WIERSMA : Anisotropic weak localization of light. *Biointerfaces*, 92:033903, 2003.
- F. SCHEFFOLD : Particle sizing with diffusing wave spectroscopy. *J. Dis. Sci. and Tech.*, 23:591–599, 2002.
- J.M. SCHMITT, A.H. GANDJBAKHCHÉ et R.F. BONNER : Use of polarized-light to discriminate short-path photons in a multiply scattering medium. *Appl. Opt.*, 31:6535–6546, 1992.
- J.F. STOLTZ, J.C. RAVEY, A. LARCAN, P. MAZERON, M. LUCIUS et M. GUILLOT : Deformation and orientation of red blood cells in a simple shear flow. theoretical study and approach at small angle light scattering. *Scand. J. Clin. Lab. Invest. Suppl.*, 156:67–75, 1981.
- R.R. SUNDARARAJAKUMAR et D.L. KOCH : Structure and properties of sheared fiber suspensions with mechanical contacts. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 73:205–239, 1997.

- G. TOUSSAINT : *Dynamique de structuration des milieux complexes : Caractérisations rhéologique et optique des milieux dispersés concentrés*. Thèse de doctorat, Paris 7, 2006.
- L. TSANG, J.A. KONG, K.H. DING et C.O. AO : *Scattering of Electromagnetic Waves, Vol.2 : Numerical Simulation*. New-York, 2000.
- H.K.M VITHANA, L. ASFAW et D.L. JOHNSON : Coherent backscattering of light in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 70:3561–3564, 1993.
- X. WANG et L.V. WANG : Propagation of polarized light in birefringent turbid media : A monte carlo study. *Journal of Biomedical Optics*, 7:279–290, 2002.
- X. WANG, L.V. WANG, C.-W. SUN et C.-C. YANG : Polarized light propagation through scattering media : time-resolved monte carlo simulations and experiments. *Journal of Biomedical Optics*, 8:608–617, 2003.
- Y. WANG et M.J.W. POVEY : A simple and rapid method for the determination of particle size in emulsions from ultrasound data. *Biointerfaces*, 12:417–427, 1999.
- P.E. WOLF et G. MARET : Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2696–2699, 1985.
- P. YANG, H. WEI, G. KATTAWAR, Y.X. HU, D.M. WINKER, C.A. HOSTETLER et B.A. BAUM : Sensitivity of backscattering mueller matrix to particle shape and thermodynamic phase. *Appl. Opt.*, 42:4389–4295, 2003.
- N.P. YEVLAMPIEVA, G.M. PAVLOV et E.I. RJUMTSEV : Flow birefringence of xanthan and other polysaccharide solutions. *Int J Biol Macromol.*, 26:295–301, 1999.