



HAL
open science

Caractérisation de nanoparticules et systèmes nanoparticulaires complexes par analyse de la diffusion multi-angulaire de la lumière

Cédric Montet

► **To cite this version:**

Cédric Montet. Caractérisation de nanoparticules et systèmes nanoparticulaires complexes par analyse de la diffusion multi-angulaire de la lumière . Sciences de l'ingénieur [physics]. Aix-Marseille Université (AMU), 2017. Français. NNT: . tel-01576028

HAL Id: tel-01576028

<https://theses.hal.science/tel-01576028>

Submitted on 22 Aug 2017

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

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

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

IUSTI UMR 7343 CNRS

École doctorale 353

Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique

Caractérisation de nanoparticules et systèmes
nanoparticulaires complexes par analyse de la diffusion
multi-angulaire de la lumière

par

Cédric MONTET

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de

Docteur en physique-énergétique

Soutenue le 17/03/2017 devant le jury :

Bernard POULIGNY	Directeur de Recherche, CNRS, CRPP, Bordeaux	Rapporteur
Kuan-Fang REN	Professeur des Universités, Université de Rouen, CORIA, Rouen	Rapporteur
Fabrice LAMADIE	Ingénieur de Recherche, CEA, Marcoule	Examineur
Loïc MEES	Chargé de Recherche, CNRS, LMFA, Lyon	Examineur
Fabrice ONOFRI	Directeur de Recherche, CNRS, IUSTI, Marseille	Directeur de thèse
Alain JALOCHA	Responsable projet, CILAS, Orléans	Invité

Remerciements

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre d'une convention CIFRE entre la CILAS et laboratoire IUSTI, et est financée par l'ANRT.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Bernard Pouligny et Kuan-Fang Ren, ainsi que les autres membres du jury, Loïc Méès et Fabrice Lamadie d'avoir accepté de juger ces travaux.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse Fabrice Onofri pour son encadrement ainsi que ses nombreux conseils et idées qu'il m'a apporté durant ces trois années de thèse.

Je remercie également mon responsable scientifique chez la CILAS, Alain Jalocha pour les échanges constructifs que nous avons pu avoir durant ces travaux.

J'adresse des remerciements particulier à Séverine Barbosa et Chantal Pelcé pour leurs aides et leurs conseils sur certaines expériences ainsi que pour la relecture du manuscrit.

Je remercie le laboratoire IUSTI qui m'a accueilli dans ses locaux et ses techniciens, ingénieurs et personnels administratifs qui m'ont beaucoup aidé :

- Joyce Bartolini pour son aide sur les missions
- Yann Jobic pour son aide sur les clusters de calcul
- Delphine Logos pour son aide sur les commandes de matériel
- Stéphane Martinez pour son énorme travail sur le développement de la partie électronique de mon dispositif expérimental.
- Paul Servetti et Sady Noël pour leurs aides dans la conception de certaines pièces du dispositif expérimental.
- Julien Ouali-Gaffric pour son aide en informatique.

Un grand merci aux thésards ou autres membres du laboratoire pour la bonne humeur qu'ils ont insufflé au sein du laboratoire : Quentin, Ariane, Matthias, Guillaume, Mariam, Vincent, Jorge, Florian.

Résumé

Ce manuscrit de thèse de doctorat présente les travaux de développement d'un granulomètre optique pour la caractérisation de suspensions de nano et microparticules individuelles ainsi que d'agrégats. La mesure repose sur l'analyse suivant différents angles de la diffusion statique et dynamique de l'échantillon placé dans une cuve spectrophotométrique cylindrique. Il intègre différentes solutions originales telles qu'un éclairage par un faisceau laser de forte ellipticité, une détection sous le plan de diffusion conventionnel et l'utilisation d'une méthode de post-traitement qualifiée de « filtre quasi-statique ». Ces solutions permettent d'éliminer l'essentiel des problèmes liés aux réflexions spéculaires et diffuses de la cuve d'analyse, de même que les variations des dimensions du volume de mesure avec l'angle de diffusion et les cas de désalignement même léger du système goniométrique. Les signaux mesurés sont inversés avec des méthodes d'estimation de paramètres. Pour les particules sphériques, le problème direct est résolu avec la théorie de Lorenz-Mie. Pour les agrégats, il l'est avec un modèle d'agrégat fractal, des approximations par dipôles discrets ou Rayleigh-Gans-Debye. Les performances de cet instrument, de conception volontairement simple et robuste, ont été testées avec succès sur des nano et micro suspensions diluées, monomodales et bimodales, de latex et silice colloïdale, de même que des agrégats de particules aciculaires et sphériques. Il permet de caractériser la taille, la morphologie et la concentration absolue de particules dans la gamme de taille 20nm-2 μ m.

Mots-clefs :

granulométrie optique, diffusion statique de la lumière, diffusion dynamique de la lumière, inversion, nanoparticule, agrégat, fractal, suspension, colloïde.

Abstract (résumé en anglais)

This PhD thesis manuscript presents the work conducted to develop an optical particle sizing instrument for the characterization of individual nano and microparticles, as well as their aggregates, in liquid suspensions. The measurement is based on the multi-angular analysis of the static and dynamic light scattering of a sample into a cylindrical spectrophotometric cell. This instrument integrates various innovative solutions such as an illumination by a high ellipticity laser beam, a detection out of the conventional scattering plane and a post-processing method operating as a quasi-static filter. These solutions make it possible to eliminate most of the problems associated with the specular and diffuse reflections of the analysis cell, as well as the harmful variations of the probe volume dimension with the detection angle and in case of a slight misalignment of the system. The signal inversion is performed with parameters estimation methods. For spherical particles, the direct problem is solved with the Lorenz-Mie theory. For aggregates, it is solved with a fractal aggregate model and approximations based on discrete dipoles or Rayleigh-Gans-Debye theories. The performance of this instrument, of a deliberately simple and robust design, has been successfully tested on dilute nano and micro suspensions of latex and colloidal silica, mono and bimodal, as well as aggregates of acicular and spherical particles. It allows to characterize the size, the morphology and the absolute concentration of particles in the size range 20nm-2 μ m.

Keywords:

optical particle sizing, static light scattering, dynamic light scattering, inversion, nanoparticle, aggregate, fractal, suspension, colloid.

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Définition	Unité
α_i	Poids du mode d'une distribution i	(-)
α_p, α_a	Paramètre de taille d'une particule ou agrégat	(-)
λ_0	Longueur d'onde du laser dans l'air	(nm ou μm)
λ_s	Longueur d'onde du laser dans le solvant	(nm ou μm)
ω_0	Rayon au col d'un faisceau gaussien	(μm ou mm)
ϕ	Angle de diffusion azimutal	(deg)
ϕ_0	Angle (azimutal) de détection sous le plan de diffusion	(deg)
σ	Ecart-type sur le diamètre (demi-largeur distribution gaussienne)	(nm ou μm)
θ	Angle de diffusion (angle zénithal)	(deg)
γ	Rapport d'aspect (longueur/diamètre) des particules aciculaires	(-)
a	Indice utilisé pour désigner les propriétés des agrégats	
g_{ac}	Fonction d'autocorrélation de la DLS	
g_d	Gain du détecteur	
f_c	Fréquence de coupure du filtre quasi-statique	(Hz)
f_n	Distribution en nombre des particules, normée	
f_v	Distribution en volume des particules, normée	
η	Viscosité cinématique du solvant	(Pa.s)
m_e	Indice du milieu extérieur (air)	(-)
m_p	Indice des particules dans l'air	(-)
m_s	Indice du solvant	(-)
m_v	Indice des parois (verre) de la cuve d'analyse	(-)
n_p	Nombre de particules composant un agrégat	
p	Indice utilisé pour désigner les propriétés des particules	
q	Vecteur de diffusion (norme du)	
s	Indice utilisé pour désigner les propriétés du solvant	
x	Coordonnée cartésienne (sens de propagation du faisceau)	(m)
y	Coordonnée cartésienne (dans le plan de la nappe laser)	(m)
z	Coordonnée cartésienne (axe de symétrie de la cuve)	(m)
$C_{abs,p}, C_{abs,a}$	Sections efficaces d'absorption des particules et agrégats	(m^2)
$C_{ext,p}, C_{ext,a}$	Sections efficaces d'extinction des particules et agrégats	(m^2)
$C_{sca,p}, C_{sca,a}$	Sections efficaces de diffusion des particules et agrégats	(m^2)

$C_{n,a}, C_{v,a}$	Concentration en nombre et volume d'agrégats	(m^{-3}), (m^3/m^3)
$C_{n,p}, C_{v,p}$	Concentration en nombre et volume de particules	(m^{-3}), (m^3/m^3)
D_c	Diamètre de coupure du filtre quasi-statique	(nm) ou (μm)
D_f	Dimension fractale d'un agrégat	
D_γ	Diamètre des particules aciculaires	(nm) ou (μm)
$D_{h,p}, D_{h,a}$	Diamètre hydrodynamique d'une particule ou agrégat	(nm) ou (μm)
D_p	Diamètre géométrique d'une particule	(nm) ou (μm)
$D_{st,a}$	Coefficient de diffusion des agrégats dans le solvant	
$D_{st,p}$	Coefficient de diffusion des particules dans le solvant	(S.I.)
$\mathcal{F}, \mathcal{F}^{-1}$	Transformées de Fourier directe et inverse	
F_n	Vecteur distribution en nombre de particules	(-)
F_v	Vecteur distribution en volume de particules	(-)
I	Intensité électromagnétique diffusée	(S.I.)
L	Distance sondée (largeur interne de la cuve par exemple)	(mm)
L_γ	Longueur des particules aciculaires	(nm)
R_g	Rayon de giration d'un agrégat	(nm) ou (μm)
$S_{1,2}$	Amplitude de diffusion pour la polarisation perpendiculaire (indice 1) ou parallèle (indice 1)	(S.I.)
T_s	Température de la suspension	(°C)
\mathcal{T}	Taux de transmission du faisceau au travers de la suspension	(-)

Abréviations	Définition
e	Indice utilisé pour désigner une grandeur expérimentale
t.	Indice utilisé pour désigner une grandeur théorique
DDA	Discrete Dipole Approximation (approximation par dipôles discrets)
DDSCAT	Programme « Discrete Dipole Scattering » [30] de calcul de la diffusion de la lumière d'un diffuseur discrétisé en dipôles discrets
MASLS	« Multi-Angle Static Light Scattering » : Méthode d'analyse de la diffusion statique de la lumière sous de multiples angles.
MADLS	« Multi-Angle Dynamic Light Scattering » : Méthode d'analyse de la diffusion dynamique de la lumière sous de multiples angles.
MASDLS	« Multi-Angle Static & Dynamic Light Scattering » : Méthode d'analyse simultanée de la diffusion statique et dynamique de la lumière sous de multiples angles.
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
TLM	Théorie de Lorenz-Mie

Tables des matières

Remerciements.....	3
Résumé et mots-clefs (en français)	5
Abstract and keywords (résumé et mots clefs en anglais)	7
Liste des symboles et abréviations	9
Chapitre 1 Introduction	15
Chapitre 2 Etat de l'art.....	19
2.1 Techniques de mesures non optiques	19
2.1.1 Forme, taille et composition.....	19
2.1.2 Porosité et surface.....	21
2.1.3 Conclusion.....	21
2.2 Techniques de mesures optiques	22
2.2.1 Ellipsométrie	22
2.2.2 Incandescence induite par laser.....	23
2.2.3 Spectrométrie d'extinction de la lumière (LES).....	25
2.2.4 Diffractométrie vers l'avant (de type Fraunhofer).....	27
2.2.5 Spectroscopie par corrélation de photons.....	28
2.2.6 Spectroscopie par diffusion d'onde.....	32
2.2.7 Diffusion statique multi-angulaire de la lumière.....	33
2.2.7.1 <i>Technique goniométrique</i>	33
2.2.7.2 <i>Configurations à N-détecteurs</i>	35
2.2.8 Exemples d'instruments scientifiques combinant la DLS et la SLS	38
2.2.9 Imagerie directe en champ proche : suivi individuel des particules.....	41
2.3 Conclusion.....	42
Chapitre 3 Modèles d'agrégation et de diffusion de la lumière	43
3.1 Modélisation et analyse d'agrégats de particules.....	43
3.1.1 Agrégation de particules sphériques	43
3.1.1.1 <i>Modèles d'agrégation (DLA, DLCA, RLCA)</i>	43
3.1.1.2 <i>Code d'agrégation DLA</i>	44
3.1.1.3 <i>Exemples de résultats numériques</i>	47
3.1.1.4 <i>Analyses des images MET d'agrégats de sphères</i>	49
3.1.2 Agrégation de particules aciculaires, nano-fils et nanotubes.....	49
3.1.2.1 <i>Statistiques déduites de l'analyses d'images MET</i>	49
3.1.2.2 <i>Modélisation statistique de la morphologie des particules</i>	51
3.2 Modélisation de la diffusion de la lumière par des particules et agrégats	53
3.2.1 Théorie de Lorenz-Mie.....	53
3.2.2 Approximations de Rayleigh, Rayleigh-Gans-Debye	57
3.2.2.1 <i>Théorie de Rayleigh</i>	57
3.2.2.2 <i>Théorie de Rayleigh-Gans-Debye</i>	58
3.2.2.3 <i>Théorie de Rayleigh-Gans-Debye pour les agrégats fractals</i>	60
3.2.3 Approximation en dipôles discrets.....	61
3.2.4 Méthode de la T-Matrice (du champ nul)	62
3.2.5 Approche du type Monte-Carlo	63
3.3 Implémentation et exemples de résultats numériques	64
3.3.1 Paramètres de discrétisation du code DDSCAT	64

3.3.2	Moyenne des diagrammes d'agrégats de sphères	65
3.3.3	Moyenne des diagrammes d'agrégats de particules aciculaires.....	66
3.3.4	Spectres d'extinction des agrégats de particules aciculaires	66
3.3.5	Comparaison DDSCAT/T-Matrice : agrégats de sphères	67
3.4	Conclusion.....	70
Chapitre 4 Dispositif expérimental et méthodologie.....		71
4.1	Configuration générale et paramètres clefs.....	71
4.2	Cuve d'analyse et boucle de circulation	74
4.2.1	Cuves spectrophotométriques	74
4.2.2	Boucle de circulation.....	75
4.3	Systèmes optiques pour la formation du faisceau et la détection	76
4.3.1	Diode laser et faisceau d'éclairage	76
4.3.2	Prisme de redirection du flux, angle hors axe et fibre de collection	78
4.4	Systèmes électroniques de positionnement, détection et contrôle	79
4.4.1	Berceau goniométrique.....	79
4.4.2	Photomultiplicateurs.....	80
4.5	Systèmes de numérisation des signaux.....	80
4.6	Logiciel de contrôle et post-traitement	81
4.7	Bruit du signal de mesure	82
4.8	Alignement du système optique, protocole de mesure et paramètres types.....	84
4.8.1	Degré de réglage des différentes optiques.....	84
4.8.2	Alignement de la cuve	85
4.8.3	Mesure du bruit de fond et diagramme enregistré avec de l'eau pure.....	85
4.8.4	Conditions expérimentales.....	86
4.9	Conclusion.....	87
Chapitre 5 Méthodes de correction optique et d'inversion des signaux.....		89
5.1	Les cuves de forme rectangulaire	89
5.1.1	Problématique.....	89
5.1.2	Correction des effets de réfraction et variations du volume de mesure	91
5.2	Les cuves de forme cylindrique	94
5.2.1	Problématique et solutions proposées.....	94
5.2.2	Calcul de l'angle hors axe théorique.....	95
5.2.3	Estimation des dimensions du volume de mesure	95
5.2.4	Estimation et prise en compte de l'astigmatisme induit par la cuve.....	97
5.3	Réduction de la diffusion-diffuse : « Filtre quasi-statique »	100
5.4	Réduction des effets de contamination des échantillons par des microparticules	101
5.5	Normalisation des signaux MASLS et d'extinction	103
5.6	Méthodes d'inversion du signal MASLS et tests numériques	105
5.6.1	Modèles dépendants (estimation de paramètres).....	105
5.6.1.1	Principe.....	105
5.6.1.2	Tests sur des signaux synthétiques : distributions monomodales	107
5.6.1.3	Tests sur des signaux synthétiques : distributions bimodales	111
5.6.1.4	Tests sur des signaux synthétiques : agrégats fractals	113
5.6.2	Inversions algébriques avec régularisation.....	114
5.7	Méthode d'inversion du signal d'extinction	116

5.8 Méthode d'inversion du signal DLS.....	117
5.9 Calcul des matrices de diffusion et d'extinction.....	117
5.9.1 Particules sphériques (TLM).....	117
5.9.2 Agrégats de sphères (DDSCAT) et T-Matrice	118
5.10 Conclusion.....	119
Chapitre 6 Caractérisations expérimentales.....	121
6.1 Mesures MASLS : suspensions mono et bimodales	121
6.1.1 Suspensions monomodales.....	121
6.1.1.1 Mesure avec une cuve de diamètre externe 10 mm.....	121
6.1.1.2 Mesure avec une cuve de diamètre externe 25 mm.....	122
6.1.1.3 Effets de nos différentes corrections	123
6.1.1.4 Mesures avec des suspensions traitées avec un filtre à particules de 200 nm.....	123
6.1.1.5 Suspensions de latex de tailles supérieures à 100	124
6.1.1.6 Suspensions de latex de tailles inférieures à 100 nm	127
6.1.2 Suspensions bimodales.....	129
6.2 Agrégats de sphères : protocole, déstabilisations 1 & 2.....	132
6.2.1 Protocole expérimental.....	132
6.2.2 Déstabilisation n°1.....	133
6.2.3 Déstabilisation n°2.....	133
6.3 Agrégats de sphères : protocole, déstabilisation n°3.....	134
6.3.1 Analyses d'images TEM	134
6.3.2 Inversion avec les méthodes asymptotiques	137
6.3.2.1 Rayon de giration.....	137
6.3.2.2 Dimension Fractale.....	140
6.3.3 Inversions avec le modèle de particule fractale	143
6.3.3.1 Dimension fractale fixée, distributions mono et bimodales.....	143
6.3.3.2 Dimension fractale variable, distribution granulométrique monomodale	144
6.3.3.3 Dimension fractale variable, distribution granulométrique bimodale (mode 1 : fixe).....	149
6.3.3.4 Dimension fractale variable, distribution granulométrique bimodale (modes variable).	150
6.3.3.5 Synthèse : comparaison des différentes analyses.....	151
6.4 Agrégats de particules de forme aciculaire	154
6.4.1.1 Protocole expérimental et d'inversion.....	154
6.4.1.2 Inversion avec modèle de sphère équivalente	154
6.4.1.3 Inversion avec le modèle statistique et calculs DDA	156
6.5 Mesures de diffusion dynamique (MADLS).....	158
6.5.1 Mesures sur des suspensions de latex : mesures mono-angulaires.....	158
6.5.2 Mesures sur des suspensions de latex : mesures multi-angulaires	158
6.6 Robustesse des mesures	160
6.6.1 Etude en fonction de la variation du pas angulaire.....	160
6.6.2 Evolution avec la concentration des suspensions	163
6.6.3 Répétitivité des mesures.....	164
6.6.4 Reproductibilité des mesures.....	165
6.7 Conclusion.....	166
Chapitre 7 Conclusion et perspectives.....	169
Chapitre 8 Références.....	173

Chapitre 1 Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un dispositif CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) entre un partenaire industriel, la Compagnie Industrielle des LASer (CILAS) et le laboratoire IUSTI, unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université d'Aix-Marseille, adossé à l'école doctorale ED 353 « Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique ». Ces travaux ont été en partie financés par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT).

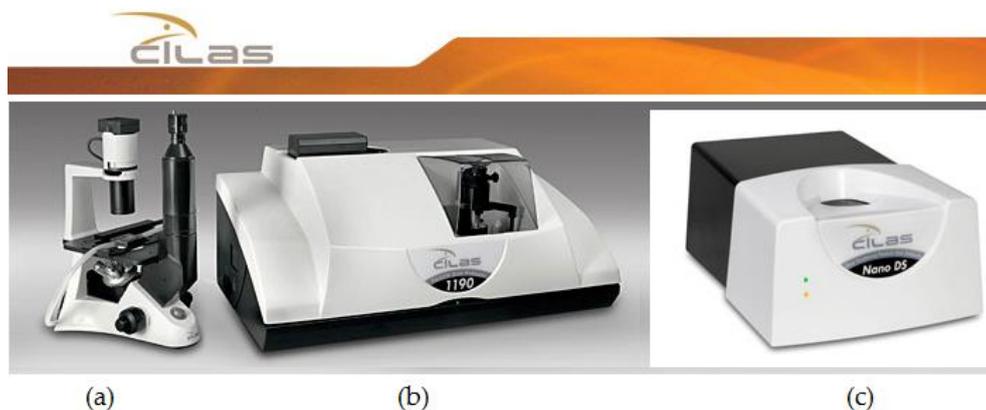


Figure 1.1 Illustration de la gamme de produits de la CILAS : (a) Mesure de forme de particules (Shape Analyser) ; (b) Granulomètre laser basé sur l'analyse de la diffraction (modèle n°1190); (c) Granulomètre laser combinant analyse multi-angulaire de la diffusion statique et dynamique (modèle Nano-DS)

La CILAS est une entreprise qui développe des appareils basés sur les lasers et systèmes optroniques. Ses marchés principaux sont la défense et la sécurité (systèmes de guidage laser, caméras de vision nocturne, systèmes terrestres, navals et aériens de lutte contre l'incendie), des programmes lasers (amplificateurs et sources lasers), la recherche scientifique (division granulométrie laser, Figure 1.1), l'industrie et l'instrumentation spatiale (miroirs déformables et optiques adaptatives, composants pour des optiques de tailles supérieures à 2 m). Elle est implantée sur plusieurs sites. Son siège social ainsi que la division granulométrie laser

se situent à Orléans, les miroirs déformables et optiques adaptatives sont développés à Aubagne. Elle dispose également d'installations intégrées au Laser MegaJoule situé près de Bordeaux. La division granulométrie, qui a soutenu ce travail, développe notamment des systèmes de caractérisation de nanoparticules en voie liquide et en voie sèche, depuis 1969. Ses efforts en matière de recherche et développement (R&D) lui ont permis de rester une référence scientifique et commerciale dans le domaine de la caractérisation de matériaux micro et nanométriques.

Le laboratoire IUSTI est un laboratoire de mécanique-énergétique dont les recherches portent sur les écoulements fluides et particulaires, avec cinétiques réactionnelles, changement de phase, ondes de choc, etc. A travers son « Groupe d'Optique des Systèmes Particulaires (GOSP) », le laboratoire développe depuis de nombreuses années des modèles de diffusion de la lumière et des méthodes expérimentales innovantes pour la caractérisation des suspensions, aérosols, plasmas poussiéreux, écoulements multiphasiques, etc.

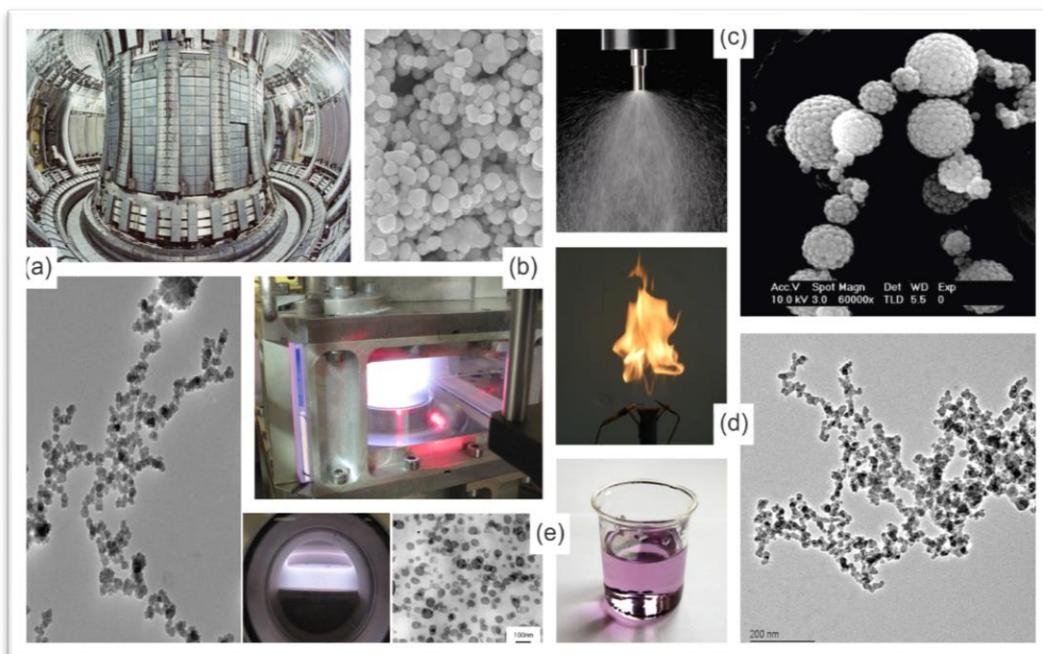


Figure 1.2 Images de nanoparticules dans différents milieux. (a) réacteurs thermonucléaires et poussières produites pendant la fusion, (b) réacteur plasma et nano-poudre, (c) aérosols et buckyballs, (d) flamme et suie, (e) suspension et agrégats

L'objet de cette thèse est de développer un dispositif de granulométrie optique permettant de caractériser, de manière simple et robuste, des nano et microparticules, ainsi que leurs agrégats, par analyse sous plusieurs angles de leurs propriétés de diffusion statique et dynamique de la lumière. La Figure 1.2 montre des exemples de systèmes et milieux pour lesquels l'étude in-situ des nanoparticules est d'importance : réacteurs thermonucléaires, réacteurs plasmas, aérosols, flammes, suspension en voie liquide,... A cette liste, nous pouvons également ajouter nombre de milieux biologiques, et de manière plus générale, naturels.

La granulométrie optique a pour objet la mesure statistique de la concentration, de la forme et de la distribution des diamètres de petites particules (de quelques dizaines de nanomètres à centaines de micromètres). Cette discipline comprend deux domaines *a priori* assez distincts. Le premier domaine vise à déterminer la granulométrie *ex situ* d'un échantillon de particules. Il s'agit alors de caractériser, le plus précisément possible et sans contrainte réelle de temps, un échantillon sec (cristaux, ciment, pollens, ...) ou une suspension liquide (particules colloïdales, fibres, ...). Le second domaine, qui nous intéresse ici, vise à réaliser ces mesures de manière *in situ* et à distance, soit parce que l'on n'a pas d'autre choix (problème d'accès, milieu hostile et/ou sensible aux perturbations : flammes, jets, suspensions...), soit parce que l'on souhaite étudier la dynamique des particules dans leur environnement (suspensions, aérosols, écoulements bulles, ...).

Dans les années 1970-80, la diffractométrie laser a révolutionné les analyses en laboratoire des poudres, suspensions et aérosols. Cette technique inverse permet d'obtenir des statistiques précises en quelques secondes, voire en temps réel et en ligne, alors que les méthodes d'analyse traditionnelles, comme la microscopie optique et la microscopie électronique, prennent des heures voire des semaines tout en nécessitant le prélèvement et la préparation d'un échantillon. Comme nous l'avons déjà indiqué, la CILAS a été précurseur dans le domaine de la diffractométrie laser, voir la Figure 1.1. Les diffractomètres laser constituent encore le produit phare de sa division granulométrie laser. Les techniques de microscopie optique en ligne se sont néanmoins beaucoup développées ces dernières années. La CILAS a d'ailleurs récemment mis sur le marché un produit de ce type, Figure 1.1(a). Le succès de la microscopie optique en ligne tient autant aux progrès des outils d'analyse d'images (algorithmique et puissance de calcul) qu'au fait que les analyses sont réalisées en mode ombroscopique et sur particule individuelle. Ce mode d'analyse ne requiert, *a priori*, aucun modèle de diffusion et aucune inversion. Cela rend la technique plus robuste et abordable aux utilisateurs. En fait, ceci n'est pas toujours vrai, surtout lorsque les dimensions des particules sont de l'ordre et, bien évidemment, en deçà de la longueur d'onde d'éclairage. Par ailleurs, la diffractométrie laser classique (au sens de « diffusion aux petits angles ») est également limitée aux particules dont les dimensions excèdent plusieurs centaines de nanomètres, c'est-à-dire une fraction de longueur d'onde, pour des raisons techniques (limite de l'angle de collection d'un système fixe) aussi bien que théoriques (les diagrammes de diffusion deviennent très peu dépendant de la taille des particules).

L'effort actuel de la communauté scientifique et industrielle porte principalement sur la caractérisation des systèmes nano particuliers en raison de l'utilisation croissante des nanoparticules dans de très nombreux domaines (photovoltaïque, catalyse, microbiologie, ...). Comme nous l'avons déjà souligné, les techniques de microscopie optique et de diffraction laser sont inopérantes à ces échelles. Il existe néanmoins plusieurs techniques adaptées à cette gamme de tailles. La plus emblématique est certainement la technique dite de « Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) » (aussi nommée « spectroscopie par corrélation de photons »). Cette dernière permet de déterminer le diamètre hydrodynamique équivalent des particules à

partir de la mesure de leur mouvement Brownien (agitation thermique). Cette technique inverse requiert une parfaite connaissance et un contrôle rigoureux de certaines propriétés du solvant et des particules (température, viscosité, indices), de même que certaines conditions parfois difficiles à remplir (fluide statique, pas de sédimentation des particules, coefficient de traînée connu, ...). Mais l'un des principaux attraits de la DLS est que, *a contrario* des techniques de diffusion classiques, sa résolution est d'autant plus élevée que le diamètre des particules diminue (du fait de la nature même du mouvement brownien). La DLS classique, à un seul angle de détection, est limitée à des suspensions optiquement diluées et de composition relativement simple (monomodales et plus monodisperses que polydisperses). Ces limites peuvent être en partie levées avec un système analysant l'échantillon sous plusieurs angles. C'est sur cette base que la CILAS a récemment développé un nouveau produit appelé « Nano-DS » combinant à la fois un système DLS et un système goniométrique permettant l'analyse, sur une grande plage angulaire, de la diffusion statique d'une suspension dans le champ lointain. Potentiellement, du fait du recouvrement des gammes de mesure attendues pour chaque technique, ce produit dispose d'une dynamique inégalée sur les tailles mesurables et doit permettre à terme de comparer, avec un même appareil, les diamètres hydrodynamique et optique d'un même échantillon. A terme, la large plage angulaire du système devrait également permettre l'analyse de particules de formes plus complexes, voire d'agrégats. Pour ce faire, il faut résoudre différents problèmes qui vont de la modélisation de la diffusion de la lumière par des objets complexes, l'amélioration de la qualité des signaux optiques mesurés et la fiabilité des méthodes inverses. Des considérations techniques et commerciales comme la simplicité de mise en œuvre du dispositif pour l'utilisateur et la CILAS, la minimisation des temps de calcul pour obtenir les résultats ou les coûts des différentes solutions, sont également au cœur du challenge que cette thèse vise à relever. Après cette introduction, ce manuscrit comprend six chapitres :

Le chapitre 2 présente un état de l'art, aussi exhaustif que possible, des principes et méthodes optiques utilisés pour déterminer la granulométrie de nanoparticules.

Le chapitre 3 expose les différentes méthodes développées ou utilisées pour modéliser des agrégats de particules sphériques et aciculaires, et pour simuler leurs propriétés de diffusion et d'extinction de la lumière.

Le chapitre 4 détaille les caractéristiques techniques principales de notre dispositif expérimental.

Le chapitre 5 décrit, et apporte des éléments d'évaluation sur les différentes particularités de notre dispositif ainsi que nos différentes méthodes d'inversion. Ce chapitre aurait pu être placé avant le chapitre 4 mais, il nous a semblé plus judicieux de présenter le dispositif expérimental avant d'en décrire les subtilités.

Le chapitre 6 expose différents résultats qui illustrent l'intérêt d'un tel dispositif pour l'étude, notamment, des suspensions, stables et déstabilisées.

Enfin, le chapitre 7, dresse les conclusions et perspectives de ce travail.

Chapitre 2 Etat de l'art

Ce chapitre présente un état de l'art, non exhaustif, des principes et méthodes, essentiellement optiques, qui sont les plus utilisés pour déterminer la granulométrie de suspensions de nanoparticules.

2.1 Techniques de mesures non optiques

Il existe de nombreuses méthodes non optiques de caractérisation de systèmes nanoparticulaires complexes. Il s'agit généralement de méthodes que l'on pourrait qualifier de post-mortem dans la mesure où elles sont basées sur l'analyse d'un prélèvement qui est préparé (séché en général). Nous n'évoquerons ici que les plus utilisées : la microscopie électronique et la technique dite de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

2.1.1 Forme, taille et composition

La microscopie électronique à balayage (MEB) [68] et en transmission (MET) [101] sont deux méthodes permettant d'imager de façon très précise les particules d'un échantillon nano ou microparticulaire. La Figure 2.1 montre deux clichés d'agrégats de TiO_2 aciculaire et de particules de cérium obtenus à l'aide d'un MET et d'un MEB classiques (d'autres clichés sont présentés dans le chapitre 3).

La microscopie MEB consiste à balayer, sous un vide poussé, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires. L'interaction de ces derniers avec la surface de l'échantillon génère différents types d'électrons qui vont être captés par un détecteur *ad hoc*. L'intensité du signal collecté dépendant de la topographie de la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible d'observer la morphologie de l'échantillon. La microscopie MET, quant à elle, consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur l'échantillon à l'aide de plusieurs lentilles magnétiques. Le cliché de diffraction ainsi obtenu est transformé en image photonique à l'aide d'un écran phosphorescent. Lors de l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la surface de l'échantillon, il peut se passer plusieurs phénomènes. Tout d'abord, les électrons primaires

peuvent céder leur énergie à des électrons de la bande de conduction des atomes du matériau constitutif de l'échantillon. Ces électrons, appelés *électrons secondaires*, vont alors être éjectés, provoquant une ionisation de ces atomes. Les électrons secondaires étant émis par les couches superficielles de l'échantillon sondé, ils sont très sensibles aux variations de surface de l'échantillon. En les collectant, il est donc possible d'obtenir la topographie de l'échantillon. On peut également détecter des *électrons rétrodiffusés*. Ceux-ci résultent de l'interaction quasi-élastique entre le faisceau d'électrons primaires et les noyaux atomiques. Ils ont donc une énergie élevée. La particularité de ces électrons est qu'ils sont sensibles au numéro atomique de l'atome : plus l'atome a un numéro atomique élevé, plus il produit d'électrons rétrodiffusés. On observe aussi l'émission de *rayons X* qui résultent de l'ionisation d'une couche externe de l'atome par les électrons primaires. En se désexcitant, l'atome émet un rayon X. L'étude de ces rayons donne une information sur la composition de l'échantillon. Lors de la désexcitation, des électrons, appelés *électrons Auger*, peuvent également être émis. En général, les microscopes capables de mesurer ce rayonnement ne permettent d'accéder qu'à la composition atomique des échantillons. Dans la plupart des études, les analyses sont réalisées sous un vide poussé (MEB et MET classiques : l'échantillon est donc sec) mais il est également possible de réaliser des analyses à pression plus élevée (MET environnemental : l'échantillon reste hydraté). Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé différentes analyses MEB et MET classiques, mais aussi en mode environnemental ou haute résolution, au centre de microscopie électronique de l'AMU (site de St Jérôme) et au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM, AMU-CNRS).

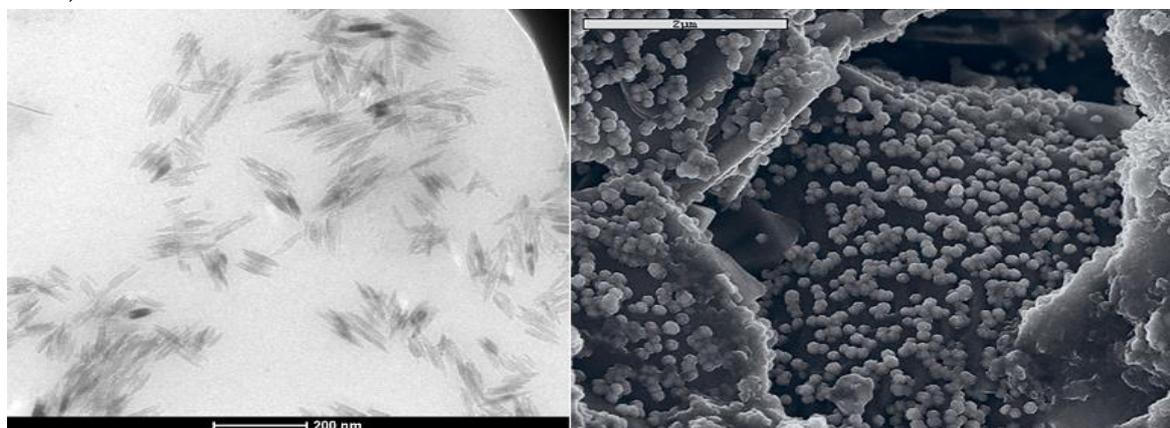


Figure 2.1 Exemple de cliché MET (à gauche) d'agrégats de TiO_2 aciculaire [91] et cliché MEB (à droite) [1] d'un dépôt de nanoparticules de cérium (CeO_2)

La granulométrie de nano-particules peut également être déterminée à l'aide d'une variante de la microscopie optique : la microscopie optique en champ proche [118]. Celle-ci analyse l'onde évanescente plutôt que l'onde diffusée, ce qui permet de contourner la limite de diffraction. La qualité des images obtenues reste cependant faible (Figure 2.2). Il existe d'autres types de microscopies non optiques, comme la Microscopie à Force Atomique (AFM) [17]. Le laboratoire dispose d'ailleurs d'un AFM mais sa résolution s'est révélée trop limitée (une centaine de nanomètres) pour notre travail.

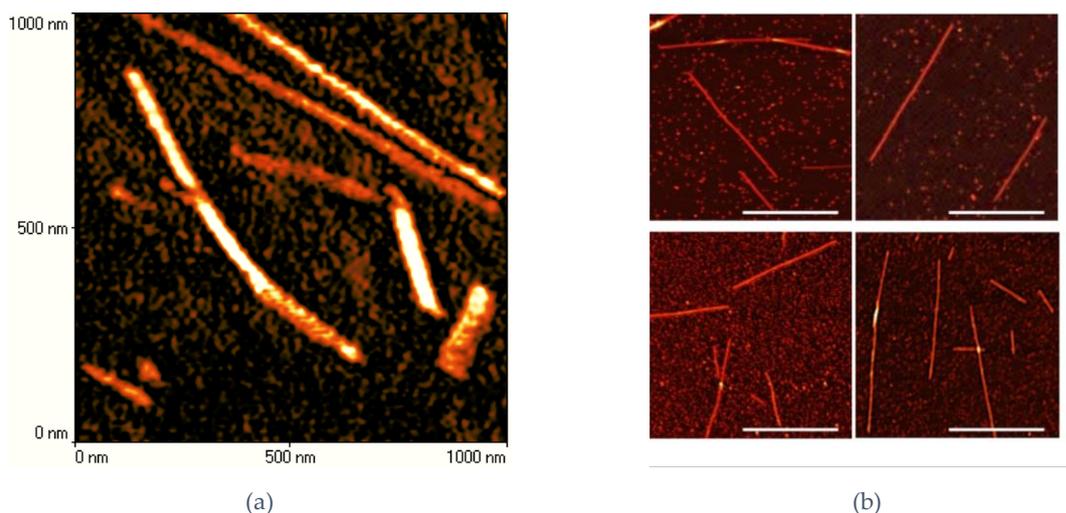


Figure 2.2 Images de (a) microscopie optique en champ proche de particules TMV (virus de la mosaïque du tabac) [77] et (b) de nanotubes d'imogolites [8]

2.1.2 Porosité et surface

La surface spécifique (surface/unité de volume) et la distribution de taille des pores (porosité) sont des paramètres essentiels dans de nombreux domaines (catalyse, membrane de filtration ou pile à combustible, réactivité des poussières collectées dans les tokamaks, ...). La technique BET (reposant sur la théorie de Brunauer-Emmett-Teller) [21], fait référence en la matière. Méthode par adsorption de molécules de gaz (N_2 , CO_2 , He), elle permet, outre la mesure de ces deux grandeurs, d'apporter aussi des informations sur la chimie d'adsorption des surfaces. Ne nécessitant qu'une heure d'analyse pour la détermination de la surface spécifique, elle peut s'étendre à 12 h pour la mesure de la micro et/ou macro porosité. Mais son inconvénient majeur réside dans le fait qu'elle nécessite la préparation et donc le prélèvement d'une quantité importante d'échantillon (typiquement plus de 1 à 2 grammes).

2.1.3 Conclusion

Les techniques de microscopie dont nous venons de parler brièvement, ainsi que la technique BET, permettent des analyses précises et détaillées de la morphologie ou porosité de particules de forme complexe [6, 38] et, en principe, de leur granulométrie. Cependant, dans la pratique, elles sont limitées par de nombreux aspects souvent rédhibitoires [98]. Ainsi, les analyses sont longues et elles nécessitent un prélèvement (et la préparation) d'échantillons. Les statistiques obtenues sont aussi très peu robustes (quelques dizaines à centaines de particules analysées pour les analyses MEB, TEM, AFM, ...). De même, le prélèvement et la préparation de l'échantillon empêchent généralement toute estimation précise de la concentration initiale en particules et induisent des erreurs d'interprétation fréquentes [14]. Il est notamment très difficile de conclure sur la nature des agrégats et agglomérats observés: sont-ils réels ou formés durant la préparation de l'échantillon ? De fait, ces différents problèmes justifient la nécessité de disposer d'autres méthodes d'analyse, *in-situ* et en temps réel. Ces méthodes sont le plus souvent des méthodes optiques.

2.2 Techniques de mesures optiques

Il existe un très grand nombre de techniques optiques permettant de caractériser des milieux diphasiques, particulières, suspensions, ... [85, 137]. Chacune d'entre elles ne s'applique qu'à un domaine spécifique lié, notamment, à la gamme de tailles des particules, de leur forme, de leur concentration et même de leur indice relatif. Pour caractériser des gouttes ou des bulles, des techniques comme l'interférométrie phase Doppler [11, 16], la diffractométrie arc-en-ciel (uniquement si l'indice relatif est supérieur à l'unité) [100], la diffractométrie critique (indice relatif exclusivement inférieur à l'unité) [89], l'imagerie ombroscopique ou encore l'holographique [50, 110] peuvent être utilisées. Nous n'en dirons pas plus sur ces techniques dans la mesure où elles ne s'appliquent qu'à des particules grandes, voire très grandes, devant la longueur d'onde. Dans ce qui suit, nous détaillons uniquement le principe et les limites des techniques adaptées à la caractérisation des nano et microparticules. Celles-ci sont listées dans le tableau 1.

Mesures Techniques	Forme de la particule	Diamètres mesurés	Concentration de l'échantillon	Diffusion	Mesures instantanées
Ellipsométrie		10 nm - 500 nm	faible	simple	oui
Incandescence induite par laser	 	1 nm - 100 nm	faible	simple	oui
Spectrométrie d'extinction		10 nm - 1 µm	très faible	simple	oui
Diffractométrie	  	100 nm - 100 µm	faible	simple	oui
Spectroscopie par diffusion d'onde	 	0.1 nm - 5 µm	élevée	multiple	oui
Spectroscopie par corrélation de photon	 	0.1 nm - 5 µm	faible à élevée (utilisation de la corrélation croisée)	simple	oui
Diffusion statique de la lumière multi-angulaire	  	10 nm - 5 µm	faible	simple	non

 Particules sphériques

 Fractales

 Forme quelconque

Tableau 2.1 Liste des principales techniques optiques permettant de caractériser des nano- et -micro particules

2.2.1 Ellipsométrie

L'ellipsométrie caractérise les particules via l'analyse de leurs propriétés de polarisation (ou dépolarisation) de la lumière [47, 67]. Il existe de très nombreuses variantes de cette technique. Dans le cas des systèmes les plus simples et notamment de particules sphériques, elle peut être réduite à l'analyse du taux et de l'angle de polarisation linéaire du champ diffusé. La Figure 2.3 (partie gauche) schématise un dispositif type pour cette technique. Un laser continu de polarisation linéaire (1) est focalisé à l'aide d'une lentille convergente (3) sur l'échantillon à analyser (4). La polarisation du faisceau incident est contrôlée au moyen d'une lame quart d'onde (faisceau de polarisation circulaire) ou, le plus souvent, une lame demi-onde (polarisation linéaire orientée à 45°). L'optique de détection se compose alors d'une lentille de collection

(5), d'un filtre spatial (6), d'un filtre interférentiel (7) et d'une lame séparatrice (8) qui sépare le champ collecté en deux composantes principales : parallèle (indice 2) et perpendiculaire (indice 1). Ces deux composantes principales, S_1 et S_2 , sont mesurées *in fine* par deux photo détecteurs (diodes photo avalanches ou photomultiplicateurs) (9). Ce dispositif type permet de déterminer les angles « ellipsométriques » Δ et Ψ avec pour des particules sphériques :

$$\Delta = \text{tg}^{-1} \left(\frac{\text{Im}[S_2/S_1]}{\text{Re}[S_2/S_1]} \right); \quad \Psi = \text{tg}^{-1} \sqrt{\frac{S_2 \bar{S}_2}{S_1 \bar{S}_1}} \quad (2.1)$$

La Figure 2.3 (partie droite) montre l'évolution de ces deux angles avec le diamètre pour deux types de particules [47]. Comme on peut le constater, dans la zone 1, le diamètre de la particule (ou des particules, dans le cas d'un milieu dilué) peut-être directement déduit (c.-à-d. de façon biunivoque) à l'angle Ψ , mais la sensibilité est très faible. Les évolutions avec le diamètre de Δ et Ψ sont plus complexes dans les zones 2 et 3, mais la sensibilité à ce paramètre est augmentée. Dans ce dernier cas, il faut développer une méthode inverse. De ce fait, l'ellipsométrie, très utilisée par la communauté des plasmas [47] ou de la combustion [46, 73], est limitée à des particules dont la taille est voisine de la longueur d'onde. Elle semble peu utilisée par la communauté travaillant sur les suspensions liquides.

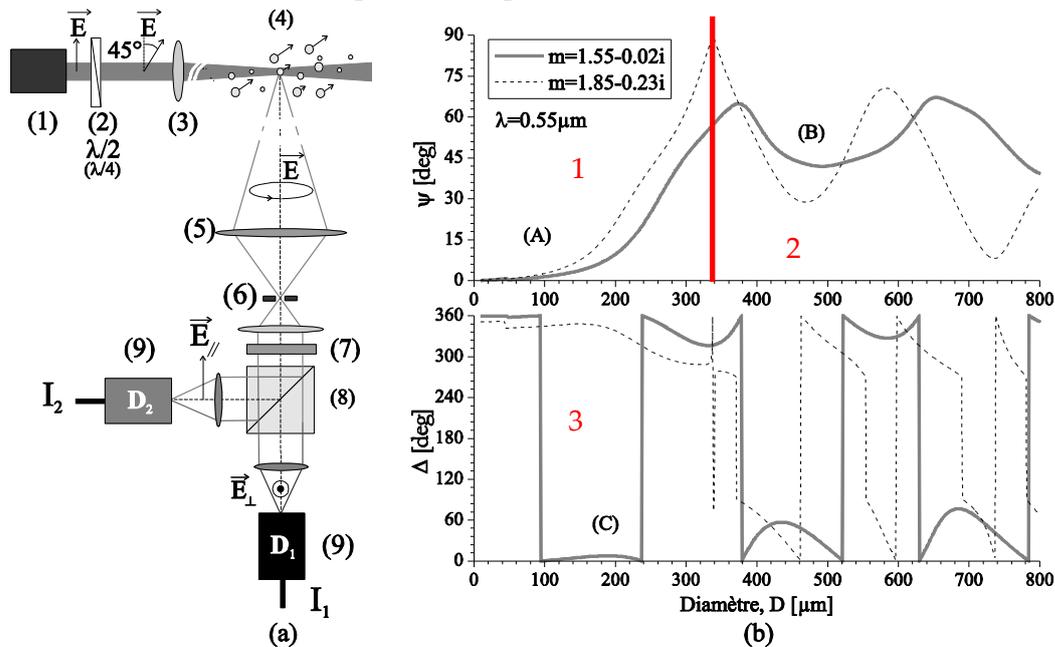


Figure 2.3 Principe de fonctionnement d'un ellipsomètre simplifié (à gauche). Evolution des deux angles ellipsométriques avec le diamètre de particules faiblement et fortement absorbantes (à droite)

2.2.2 Incandescence induite par laser

L'incandescence induite par laser (en anglais : *Laser Induced Incandescence* ou LII) consiste à chauffer des particules solides (absorbantes, comme les particules de suie) à l'aide d'un laser pulsé [70, 108, 126]. Si ces particules ont absorbé suffisamment d'énergie électromagnétique, leur matériau peut devenir incandescent (émission de type corps noir). Un bilan d'énergie conduit à l'équation suivante [107] :

$$Q_{\text{abs}} \frac{\pi d_p^2}{4} E_i - \Lambda(T - T_0) \pi d_p^2 + \frac{\Delta H_v}{M} \frac{dm}{dt} - \pi d_p^2 \int_0^{+\infty} \varepsilon(d_p, \lambda) M_\lambda^0(T, \lambda) d\lambda - \frac{\pi d_p^3}{6} \rho C \frac{dT}{dt} = 0 \quad (2.2)$$

où Q_{abs} représente l'efficacité d'absorption, E_i l'énergie incidente, Λ le coefficient de transfert thermique, T la température des particules, T_0 la température du milieu environnant, ΔH_v la chaleur latente de vaporisation, M la masse molaire du carbone, dm/dt la perte de masse par sublimation, ε l'émissivité monochromatique, M_λ^0 l'émittance monochromatique du corps noir, λ la longueur d'onde, ρ la densité, C la capacité calorifique du matériau des particules et d_p le diamètre de ces dernières. Le signal d'incandescence S_{LII} est alors donné par l'intégration de l'émittance du corps noir, pondérée par les caractéristiques spectrales du chemin de détection $R(\lambda)$ (équation 1.6) [107].

$$S_{\text{LII}} = d_p^2 \int_0^{+\infty} R(\lambda) \varepsilon(d_p, \lambda) M_\lambda^0(T, \lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

Ce signal étant dépendant du diamètre des particules, on peut ainsi remonter, par inversion, à la granulométrie de l'échantillon. La Figure 2.4 schématise un dispositif LII type, implanté sur une flamme dégageant des suies dont on veut analyser les propriétés.

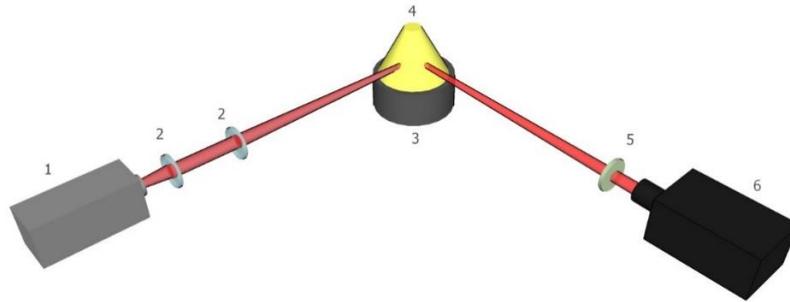


Figure 2.4 Schéma de principe d'un dispositif d'incandescence induite par laser (LII)

Un laser Nd:YAG pulsé (1), de longueur d'onde 532 nm, est généralement utilisé pour éclairer (2) le milieu particulaire (ici, les gaz de combustion d'une flamme (4), issue d'un brûleur (3)). La partie détection est constituée d'une caméra à balayage de fente (6), placée à un angle de 90°, munie d'un objectif et d'un filtre passe-bande bloquant la diffusion de Mie des suies à 532nm (5). Comme pour l'ellipsométrie, cet angle permet d'avoir un volume de mesure de la forme la plus simple possible. La LII est particulièrement intéressante de par la taille des particules et agrégats de particules qu'elle peut caractériser : de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, ainsi que par sa relative simplicité de mise en place (elle ne nécessite que deux accès optiques). Elle est cependant limitée par plusieurs facteurs. Par exemple, elle ne s'applique qu'aux milieux dilués (gaz, plasmas), elle est très sensible aux propriétés optiques des particules (indice et morphologie), elle nécessite un étalonnage complexe et la méthode d'inversion est très délicate du fait des nombreux phénomènes entrant en jeu (absorption, réabsorption, émission, ...).

2.2.3 Spectrométrie d'extinction de la lumière (LES)

La technique LES, *Light Extinction Spectrometry* (LES) en anglais, consiste à mesurer l'extinction spectrale du nuage de particules à caractériser (en phase gazeuse ou liquide) [85], pour en déduire, via des méthodes inverses, la concentration en nombre absolue $C_{n,p}$ et la distribution granulométrique en nombre f_n du nuage de particules sondé.

A l'échelle infinitésimale et pour un milieu optiquement dilué contenant $C_{n,p}$ particules par unité de volume, de diamètre D et d'indice m_p , l'intensité du faisceau, sondant le milieu suivant la direction z , décroît de la manière suivante :

$$I(z+dz) - I(z) = -C_{n,p} \bar{C}_{ext,p}(f_{n,p}, m_p, \lambda_s) dz \quad (2.4)$$

où $\bar{C}_{ext,p}$ est la section efficace d'extinction moyenne du milieu particulaire, m_p l'indice des particules et λ_s la longueur d'onde incidente dans le milieu, avec:

$$\bar{C}_{ext,p} = \int_0^{+\infty} C_{ext,p}(D, m_p, \lambda_s) f_n(\bar{D}, \sigma) dD \quad (2.5)$$

Les deux quantités recherchées sont généralement la concentration du milieu en particules $C_{n,p}$ et la distribution granulométrique en nombre correspondante, notée ici $f_n(\bar{D}, \sigma)$ (où pour une distribution à deux paramètres \bar{D} et σ correspondent au diamètre moyen et l'écart-type). A noter que dans le cas de particules de forme complexe, cette distribution peut dépendre de nombreux autres paramètres (rayon de giration, dimension fractale, ...voir § 3.1.1) [87].

En intégrant l'équation (2.4) suivant z et en posant $I_0 = I(z=0)$ comme étant l'intensité de l'onde incidente, on obtient l'équation du taux de transmission du faisceau :

$$\bar{T}(\lambda) = \frac{\bar{I}(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-C_{n,p} \bar{C}_{ext,p} L} \quad (2.6)$$

où $\bar{I}(\lambda)$ est l'intensité transmise, L , l'épaisseur géométrique du milieu traversé et $C_{n,p} \bar{C}_{ext,p}$ l'épaisseur optique du milieu. La Figure 2.5 présente un schéma de principe d'un dispositif permettant d'estimer ce taux de transmission.

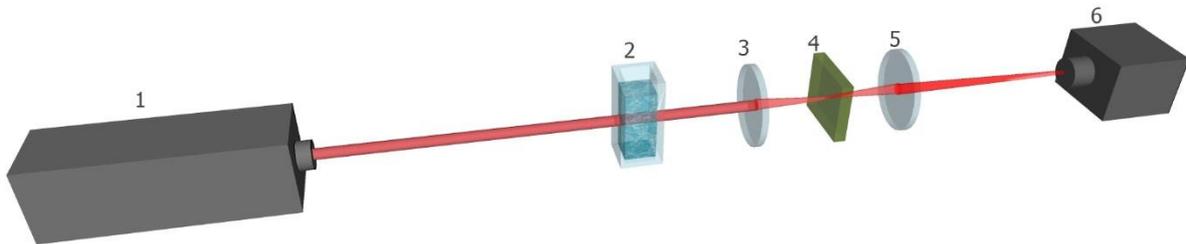


Figure 2.5 Schéma d'un montage de spectroscopie d'extinction

Techniquement, pour former le faisceau qui va sonder le milieu (2), on utilise le plus souvent une source stabilisée (1) du type halogène-deutérium (voire xénon, ou un laser super-continuum etc.) ainsi que différentes optiques de collimation. Le système de détection est généralement composé d'optiques de collection (3,5), d'un système de filtration spatiale (4) (pour

bloquer au maximum le signal diffusé) et d'un spectromètre (6) (voire un photomultiplicateur si la source fonctionne en mode monochromateur).

Une fois la transmission spectrale mesurée, il faut calculer la concentration et la distribution granulométrique à l'aide de méthodes inverses. Il existe de nombreuses façons de résoudre ce problème [25, 40-42, 44, 45, 60, 97, 105, 117, 120] A titre d'exemple, nous détaillons dans ce qui suit la méthode algébrique pour des particules sphériques (pour des agrégats, voir par exemple les références [14, 84, 86]). La première étape consiste à linéariser l'équation (2.6) :

$$\ln[\bar{T}(\lambda)] = \Lambda \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} C_{\text{ext,p}}(D, m_p, \lambda_s) \frac{V(D)}{D} dD \quad (2.7)$$

avec $V(D) = (\pi C_{n,p}/6)D^3 n(D)$ la distribution volumétrique (non normalisée) des particules et $\Lambda = -3L/2$ une constante. A noter que l'inversion avec des quantités volumiques permet de stabiliser l'inversion. L'équation (2.7) est ensuite discrétisée et la distribution granulométrique bornée :

$$\ln[\bar{T}(\lambda_i)] = \Lambda \sum_{j=1}^M S_{i,j} V_j \quad (2.8)$$

avec $S_{i,j} = \int_{D_{j-1}}^{D_j} (C_{\text{ext,p}}(D, m_p, \lambda_{s,i})/D) dD$ les éléments moyennés de la matrice d'extinction, avec $i=1, \dots, N$ pour la discrétisation spectrale et $j=1, \dots, M$ pour la discrétisation en tailles. Pour déterminer la concentration en particules ainsi que la distribution granulométrique, la première solution revient à minimiser l'écart entre spectres d'extinction expérimental et théorique au moyen d'une méthode de moindres carrés avec solutions non-négatives :

$$\text{Min}_{V>0} \left\| \mathbf{S}\mathbf{V} - \bar{\mathbf{T}}^* \right\|_{2\text{-LSQ}}^2 \quad (2.9)$$

où le vecteur \mathbf{V} est la distribution granulométrique en volume recherchée, $\bar{\mathbf{T}}^*$ le vecteur logarithme de la transmission mesurée (moyennée sur quelques spectres afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, RSB) et \mathbf{S} la matrice d'extinction calculée avec le modèle électromagnétique approprié (théorie de Mie dans le cas de sphères, T-Matrice pour des agrégats de sphères, dipôles discrets pour des agrégats de particules aciculaires, ...). La résolution de l'équation (2.9) est très délicate car le nombre de conditionnement de la matrice \mathbf{S} est toujours très élevé. De fait, ce nombre mesure la dépendance de la solution du problème par rapport aux données d'entrée. Le problème à traiter est dit mal-posé. Pour stabiliser l'inversion, il convient de le régulariser en rajoutant des *a priori* sur la quantité recherchée. A titre d'exemple, la méthode dite de Phillips-Twomey impose un critère de continuité et dérivabilité de la distribution. En pratique, on limite ses variations à l'aide d'une matrice de lissage \mathbf{H} (une des dérivées de l'opérateur unité) et un facteur de Lagrange (encore appelé paramètre de régularisation):

$$\text{Min}_{V>0} \left\| (\mathbf{S}^T \mathbf{S} + \gamma \mathbf{H}) \mathbf{V} - \mathbf{S}^T \bar{\mathbf{T}}^* \right\|_{2\text{-LSQ}}^2 \quad (2.10)$$

Toute la difficulté est bien évidemment de choisir le paramètre de régularisation adapté (nous reviendrons sur ces aspects).

La spectrométrie d'extinction est une technique relativement simple à mettre en œuvre. Elle ne nécessite que deux accès optiques avec une faible ouverture, voire un seul accès optique

(en cas d'utilisation d'un rétro réflecteur). Elle est utilisée aussi bien pour caractériser les suspensions liquides [8, 91, 117] que les cristaux [13, 14, 25, 92] et les poussières et agrégats [86, 92, 132] pour peu que le diamètre des particules se situe dans la gamme $D \# 10 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$. Elle permet une mesure absolue de la concentration du milieu particulaire (si une référence au cas sans particule est possible). Ses principales limites résident dans son caractère inverse et la nécessité de connaître les propriétés optiques (dispersion spectrale et donc, a minima, la composition) des particules. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé cette technique pour caractériser des cristaux et nanotubes (voir Chapitre 6) [91].

2.2.4 Diffractométrie vers l'avant (de type Fraunhofer)

Principe

La technique de diffractométrie consiste à déterminer la granulométrie d'une suspension ou d'un nuage de particules via l'analyse du diagramme de diffusion aux petits angles (diagramme de diffraction) des particules. Il existe un grand nombre de variantes [137], voir par exemple la Figure 2.6.

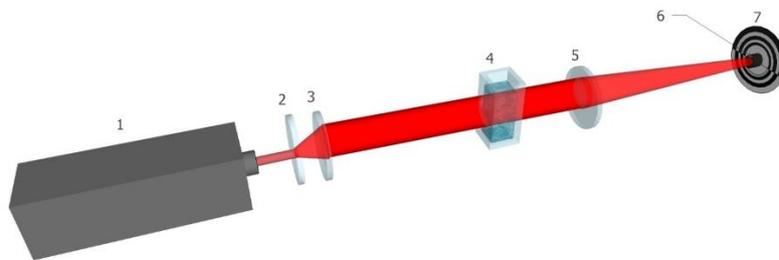


Figure 2.6 Schéma de principe d'un diffractomètre laser

La Figure 2.6 montre un schéma de principe d'un dispositif type. La source laser est généralement une diode laser stabilisée et fibrée (1). Elle produit un faisceau laser collimaté (2 et 3) de quelques millimètres de diamètre. Une lentille de focale f (5) est utilisée pour collecter l'intensité diffusée vers l'avant par les particules (4) distantes de moins de $L \leq 3f/2$ de la lentille de collection. Un capteur CCD (7), assez spécifique, est placé dans le plan focal de la lentille de collection (en mode "configuration de Fourier"), de manière à enregistrer le diagramme à l'infini. Le capteur schématisé ici présente deux spécificités importantes :

- Le capteur est percé en son centre, dans le but d'éviter la saturation du CCD et de permettre une mesure du taux de transmission du faisceau à l'aide d'une photodiode (6). Ce trou est dimensionné de manière à bloquer au maximum la lumière diffusée par les particules, les réflexions spéculaires et multiples. Cette mesure d'extinction, associée à la granulométrie, permet d'obtenir la concentration de l'échantillon (voir §2.2.3).
- Les éléments photosensibles du CCD sont très spécifiques. La figure de diffraction d'une particule sphérique étant quasi-axisymétrique et son intensité décroissant très rapidement avec l'angle de diffusion, les éléments photosensibles sont disposés en anneaux (ou portions d'anneaux) ayant des surfaces qui évoluent comme l'inverse de la distribution angulaire de l'intensité diffusée (voir la Figure 2.6).

Inversion algébrique

Il existe plusieurs façons de simuler de manière directe la figure de diffraction enregistrée. Pour ce faire, les théories les plus utilisées sont la théorie de diffraction de Fraunhofer (très grosses particules, plutôt opaques) et la théorie de Mie (toutes particules). Dans sa forme générale et pour des particules sphériques, la méthode inverse peut-être très proche de celle mise en place pour l'extinction [42] :

$$\bar{I}(\theta) \propto \frac{6C_{v,p}}{\pi} \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \frac{I(\theta, \lambda_s, D, m_p)}{D^3} V(D) dD \quad (2.11)$$

avec, pour la forme discrétisée :

$$\bar{I}_i = KC_{v,p} \sum_{j=1}^M I_{i,j} V_j \quad (2.12)$$

avec $K = 6/\pi$. La distribution granulométrique est alors obtenue en minimisant l'équation (2.12) par la méthode des moindres carrés avec solution non-négative et en normalisant les différentes quantités :

$$\min_{V>0} \left\| \frac{\mathbf{IV}}{\|\mathbf{I}\|} - \frac{\bar{\mathbf{I}}}{\|\bar{\mathbf{I}}\|} \right\|^2 \quad (2.13)$$

Pour stabiliser l'inversion, on peut procéder comme décrit dans la section 2.3 en introduisant une matrice de lissage et un paramètre de régularisation.

En régime de diffusion simple, la concentration volumique en particules $C_{v,p}$ se déduit simplement de la distribution granulométrique et de l'équation 2.11 :

$$C_{v,p} = \frac{-\ln \bar{T}}{KL \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} C_{\text{ext},p}(D, m_p, \lambda_s) \frac{V(D)}{D^3} dD} \quad (2.14)$$

La diffractométrie permet donc de caractériser un nuage de particules sphériques ou de forme complexe (par exemple des cristaux [54] ou fibres [90]). Le diamètre de ces différents objets peut couvrir une gamme allant de ≈ 500 nm, voire ≈ 100 nm avec une optique de collection de grande ouverture numérique et quelques détecteurs supplémentaires, à quelques millimètres dans le cas d'une optique de collection de très grande focale. Elle est simple à mettre en place et permet une mesure absolue de la concentration en particules. Cependant, comme toutes les méthodes inverses, elle est limitée par les performances de l'algorithme d'inversion (stabilité, résolution et distributions multimodales).

2.2.5 Spectroscopie par corrélation de photons

Principe

La méthode de spectroscopie par corrélation de photons (PCS, en anglais) ou de diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS, en anglais) est aussi connue sous le nom de diffusion dynamique de la lumière (DLS, en anglais). La DLS repose sur l'analyse des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par des particules sujettes au mouvement Brownien [94, 137].

Le mouvement Brownien des particules croît avec l'agitation thermique du solvant et diminue quand la taille des particules augmente, voir la Figure 2.7.

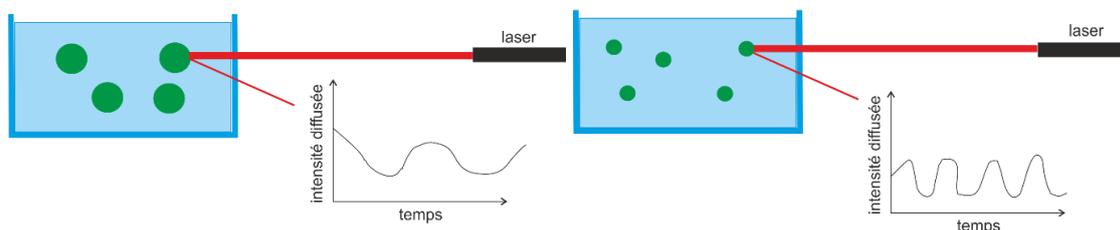


Figure 2.7 Schéma illustrant les fluctuations du signal lumineux diffusé par des particules, de grande et petite taille, sujettes au mouvement Brownien

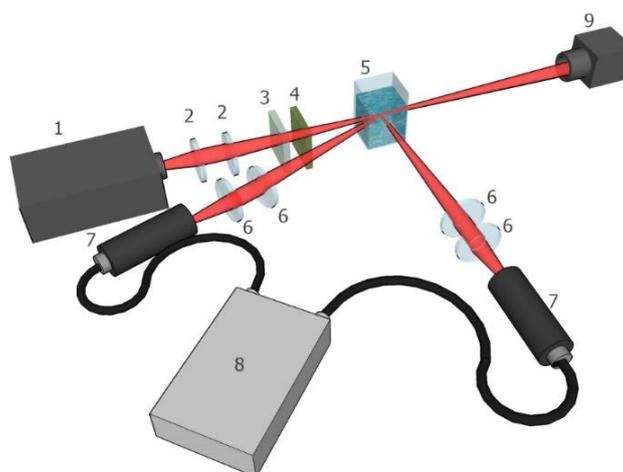


Figure 2.8 Schéma d'un dispositif DLS classique (un ou deux angles de détection)

La Figure 2.8 présente le schéma d'un montage type. Une cuve (5) contenant des particules en suspension est éclairée par un faisceau laser continu et cohérent (1), collimaté (2) et polarisé perpendiculairement (3). Un filtre de densité (4) est parfois utilisé pour optimiser le RSB des signaux mesurés *in fine*. La lumière diffusée par l'échantillon est collectée et focalisée (6) sur un photodétecteur (7) positionné à un angle de 90° (milieux très dilués) ou autour de 173° (milieux plus denses). Ce détecteur peut être de type photomultiplicateur ou diode photo avalanche, fonctionnant en mode compteur de photons ou non. Dans certains cas, un troisième détecteur (9) est positionné vers l'avant pour détecter des contaminants. Le signal photoélectrique est ensuite traité et analysé à l'aide d'un auto-corrélateur (8) (dans notre cas l'autocorrélation est réalisée numériquement). La fonction d'autocorrélation du second d'ordre $g^{(2)}(\tau)$ de l'intensité lumineuse collectée est donnée en fonction du retard τ par :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.15)$$

où $I(t)$ est l'intensité au temps t et $I(t+\tau)$ celle au temps $t+\tau$. La fonction $g^{(2)}(\tau)$ est reliée à la fonction d'autocorrélation du premier ordre $g^{(1)}(\tau)$ par l'équation de Siegert :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta [g^{(1)}(\tau)]^2 \quad (2.16)$$

où β est un facteur de corrélation qui dépend essentiellement de la géométrie du dispositif et de la qualité du laser (bruit).

Inversion : cas d'une distribution monodisperse

Dans le cas d'une distribution monodisperse, le signal d'autocorrélation est simplement une exponentielle décroissante de constante de temps $1/\Gamma$:

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (2.17)$$

La Figure 2.9 montre un exemple de signaux d'autocorrélation obtenus au laboratoire (appareil DLS d'Horiba SZ-100) dans le cas de particules de latex de diamètre 95 nm, et d'une solution bimodale de latex de diamètre 195 nm et 2 μm . Pour des particules sphériques monodisperses (Figure 2.9a), la constante Γ est proportionnelle au coefficient de diffusion D_t des particules dans la suspension :

$$\Gamma = D_t q^2 \quad (2.18)$$

où q est la norme du vecteur de diffusion, avec $q = (4\pi/\lambda_s)\sin(\theta/2)$.

La relation de Stokes-Einstein relie le diamètre hydrodynamique des particules à leur coefficient de diffusion D_t et donc aux propriétés thermophysiques du solvant :

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (2.19)$$

où η et T représentent sa viscosité dynamique et température, et k_B la constante de Boltzmann. Il est important de noter que le diamètre mesuré D_h est un diamètre hydrodynamique, c'est-à-dire le diamètre d'une sphère parfaite ayant le même coefficient de diffusion. Du fait notamment de la double couche électrique (ou de la présence de micelles à la surface des particules stabilisées par un surfactant), ce diamètre est généralement légèrement supérieur au diamètre "géométrique" des particules [34, 57].

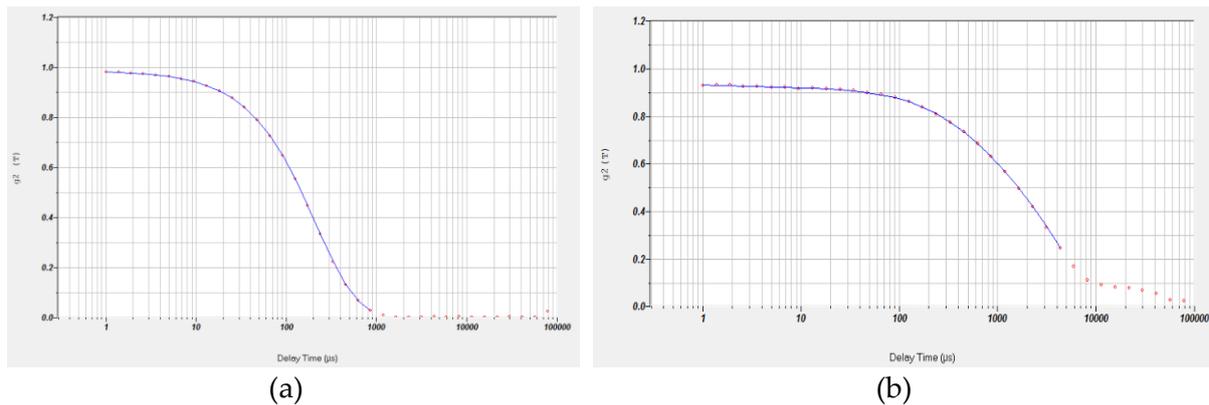


Figure 2.9 Exemple d'un signal d'autocorrélation obtenu pour des suspensions de particules de latex: monomodale pour (a) $D=95$ nm et (b) bimodale pour $D=195$ nm et 2 μm

Inversion : cas d'une distribution polydisperse

Dans le cas d'une distribution polydisperse (Figure 2.9b), $g^{(1)}(\tau)$ doit être traitée comme une somme d'exponentielles décroissantes (1.22) :

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{+\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (2.20)$$

où $G(\Gamma)$ est une distribution normalisée : $\int_0^{+\infty} G(\Gamma)d\Gamma = 1$.

Il existe plusieurs méthodes pour extraire les données granulométriques d'une telle fonction. La méthode la plus simple est la méthode des cumulants [37]. Proposée par Koppel, elle repose sur deux relations : la relation entre $g^{(1)}(\tau)$ et la fonction génératrice des moments de la distribution et la relation entre le logarithme de $g^{(1)}(\tau)$ et la fonction génératrice des cumulants de la distribution. Cette méthode ne s'applique qu'aux distributions monomodales. L'équation (2.20) est alors équivalente à la fonction génératrice des moments de la distribution $G(\Gamma)$, $M(-\tau, \Gamma)$:

$$M(-\tau, \Gamma) = \int_0^{+\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (2.21)$$

Le $m^{\text{ième}}$ moment de la distribution, $m_m(\Gamma)$, est donné par :

$$\begin{aligned} m_m(\Gamma) &= \left. \frac{d^m M(-\tau, \Gamma)}{d(-\tau)^m} \right|_{-\tau=0} \\ &= \int_0^{+\infty} G(\Gamma)\Gamma^m e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \Big|_{-\tau=0} \end{aligned} \quad (2.22)$$

La fonction génératrice des cumulants $K(-\tau, \Gamma)$ est définie de la manière suivante :

$$K(-\tau, \Gamma) = \ln(M(-\tau, \Gamma)) = \ln(g^1(\tau)) \quad (2.23)$$

Le $m^{\text{ième}}$ cumulants de la distribution est alors défini comme suit :

$$\kappa_m(\tau) = \left. \frac{d^m K(-\tau, \Gamma)}{d(-\tau)^m} \right|_{-\tau=0} \quad (2.24)$$

Les premiers cumulants ont pour expression :

$$\begin{aligned} \kappa_1(\tau) &= \bar{\Gamma} \\ \kappa_2(\tau) &= \mu_2 \\ \kappa_3(\tau) &= \mu_3 \\ \kappa_4(\tau) &= \mu_4 - 3\mu_2^2 \end{aligned} \quad (2.25)$$

avec $\mu_m = \int_0^{+\infty} G(\Gamma)(\Gamma - \bar{\Gamma})^m d\Gamma$.

Le premier cumulants décrit le taux de décroissance moyen de la distribution; le deuxième, la variance de la distribution, le troisième, l'asymétrie de la distribution, etc.

Le principe de cette méthode repose ensuite sur le fait que les $m^{\text{ièmes}}$ cumulants sont les $m^{\text{ièmes}}$ coefficients du développement de Taylor de $K(-\tau, \Gamma)$. A partir des équations (2.23) et (2.24), on obtient donc :

$$\ln(g^1(\tau)) = -\kappa_1 \tau + \frac{\kappa_2}{2!} \tau^2 + \frac{\kappa_3}{3!} \tau^3 + \frac{\kappa_4}{4!} \tau^4 \dots \quad (2.26)$$

Finalement, en introduisant (2.25) dans (2.26), la fonction de corrélation donne :

$$g^1(\tau) = e^{-\bar{k}\tau} \left(1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 \dots \right) \quad (2.27)$$

A partir d'une simple régression de la fonction d'autocorrélation expérimentale, on peut donc obtenir directement une estimation des premiers moments de la distribution granulométrique. La méthode des cumulants est efficace et simple à mettre en place, mais elle ne s'applique qu'aux distributions monomodales.

Pour analyser des distributions multimodales, d'autres approches sont utilisées comme l'algorithme de Contin [96, 97] ou le maximum d'entropie [60]. L'algorithme de Contin utilise une transformée inverse de Laplace. Il permet de déterminer la granulométrie de deux ou plusieurs populations dont les tailles diffèrent d'un facteur 5 ou plus (c.-à-d. des populations très différentes). Pour améliorer la résolution des mesures, les analyses DLS peuvent être réalisées à plusieurs angles [78]. Il s'agit dans ce cas d'une technique multi-angulaire que nous désignons par l'acronyme MADLS. Le système Nano-DS de la CILAS (Figure 1.1), et celui que nous avons développé dans ce travail de thèse, sont tous deux de ce type.

En guise de conclusion, nous dirons que, d'une manière très générale, la technique DLS est très efficace pour caractériser des petites particules (1 nm - 5 µm) [51, 55, 58] ou leurs agrégats [9, 52, 53], mais ne s'applique pas aux grosses particules (> 10 µm). En effet, dans ce dernier cas, le mouvement Brownien tend à devenir imperceptible. Par ailleurs, la concentration en particules ne doit pas être trop élevée pour ne pas entraver le mouvement Brownien classique et induire trop de diffusion multiple (un même photon diffusé successivement par plusieurs particules). Des solutions ont néanmoins été proposées pour minimiser ces derniers effets (voir le §2.8.2).

2.2.6 Spectroscopie par diffusion d'onde

La technique de spectroscopie par diffusion d'onde (acronyme anglais : DWS) est semblable à la technique DLS à la différence notable qu'elle ne s'applique qu'aux milieux denses où la diffusion multiple est prépondérante [65, 95, 104]. Un schéma d'un montage type est présenté en Figure 2.10. Il est identique à celui de la DLS.

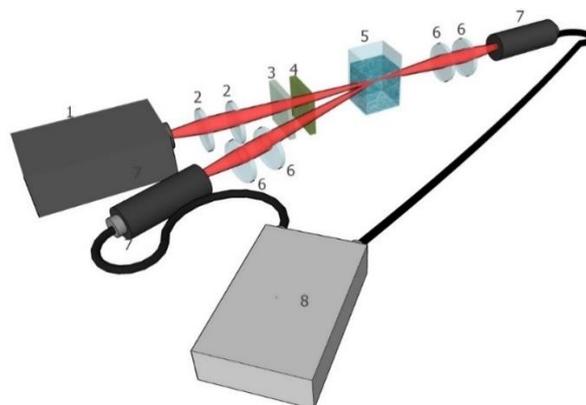


Figure 2.10 Schéma de principe d'un dispositif de spectroscopie par diffusion d'onde (DWS)

En régime de diffusion multiple, il est nécessaire d'introduire un nouveau concept : le libre parcours moyen des photons l_* . La fonction d'autocorrélation d'ordre 2 devient alors :

$$g_2(\tau) - 1 = \left[\int ds P(s) e^{-\frac{s}{l_v} k_0^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle} \right]^2 \quad (2.28)$$

avec $P(s)$ la fonction densité de probabilité (pdf) de la longueur du chemin d'un photon, k le vecteur d'onde et $\langle \Delta r(\tau) \rangle$ le déplacement moyen d'une particule. Cette méthode est efficace [65, 95] mais limitée à des systèmes très multi-diffusifs.

2.2.7 Diffusion statique multi-angulaire de la lumière

La diffusion statique multi-angulaire de la lumière (MASLS) est au cœur de ce travail de thèse. Elle consiste à éclairer le milieu particulaire à l'aide d'un faisceau laser, continu et cohérent, et analyser sur une large plage angulaire l'intensité de la lumière diffusée par ce milieu. Contrairement à la DLS, les particules sont considérées comme immobiles (statiques) dans leur milieu, *mais il ne s'agit pas d'une condition nécessaire*. A l'aide de modèles de diffusion et d'outils d'inversion *ad hoc* (chapitre 3) [33], on cherche alors à déterminer la distribution granulométrique et la concentration en particules qui permet de décrire au mieux le diagramme de diffusion obtenu expérimentalement. Pour mettre en œuvre techniquement la MASLS, il existe essentiellement deux approches : les systèmes goniométriques utilisant un seul détecteur tournant autour de l'échantillon et les systèmes à N détecteurs répartis autour de l'échantillon. Dans ce dernier cas, la répartition des détecteurs peut être physique (couronne de détecteurs ou fibres) ou bien optique (via l'utilisation d'un miroir elliptique de renvoi par exemple).

2.2.7.1 Technique goniométrique

La Figure 2.11 illustre un dispositif MASLS à banc goniométrique. Un faisceau laser continu et cohérent (1) est collimaté (2), polarisé, filtré et *in fine* focalisé (3-4) sur une cuve cylindrique (ou rectangulaire) (5) contenant le milieu particulaire à analyser.

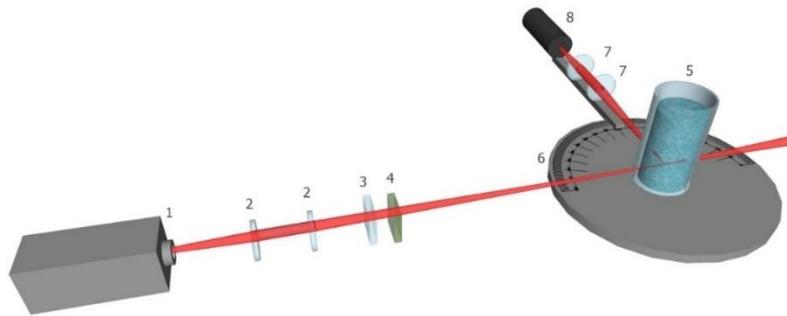


Figure 2.11 Schéma de principe d'un dispositif MASLS à banc goniométrique

La lumière diffusée par ces particules est collectée à l'aide d'une optique de détection (7) et son intensité mesurée par un photomultiplicateur (8). Ce dernier est positionné sur un berceau goniométrique de précision (6) de manière à pouvoir faire varier sa position autour de la cuve. Un polariseur (3) ainsi qu'un filtre de densité (4) peuvent être utilisés pour améliorer le RSB et mieux contrôler l'état de polarisation de la lumière collectée (particules irrégulières). Le diagramme de diffusion est ainsi obtenu pour différents angles de diffusion.

Dans le cas de particules sphériques, les modèles les plus couramment utilisés pour modéliser le problème direct (c.-à-d. modéliser les diagrammes de diffusion enregistrés) sont la théorie de Lorenz-Mie (chapitre 3) [36, 106], et éventuellement des théories asymptotiques comme les théories de Rayleigh, Rayleigh-Gans-Debye (RDG) [31, 125]. Dans le cas d'agrégats fractals, la théorie de Rayleigh-Gans-Debye pour agrégats fractals (RDG-FA) [114, 115, 136] est très utilisée mais supplantée de plus en plus par la T-Matrice [63, 74, 82] ou les Approximations en Dipôles Discrets (DDA). La Figure 2.12 montre trois diagrammes de diffusion simulés à l'aide de la théorie de Mie pour des suspensions aqueuses de latex de diamètre $D=20$ nm, 90 nm et $3 \mu\text{m}$. Le faisceau est polarisé parallèlement. Comme on peut le remarquer sur la Figure 2.12, dans le cas de très petites particules par rapport à la longueur d'onde incidente, la diffusion est aussi importante aux petits angles qu'aux grands angles. Les diagrammes contiennent a priori très peu d'informations. En revanche, plus la taille des particules augmente, plus la diffusion est importante aux petits angles (b et c) et les diagrammes sont complexes (et donc riches d'informations). Pour les particules plus grandes que la longueur d'onde, on observe l'apparition de lobes secondaires (ou résonances) de "Mie".

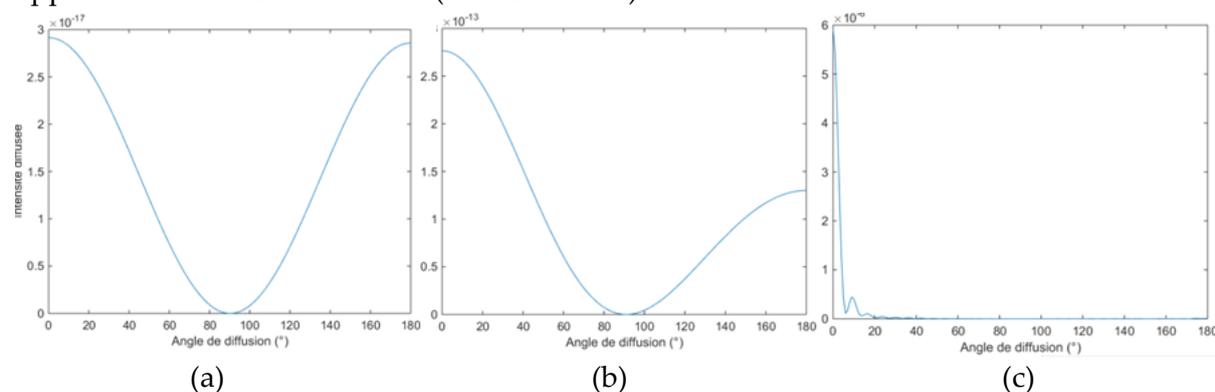


Figure 2.12 Exemples de diagrammes de diffusion simulés pour des suspensions de latex dont le diamètre des particules est égal à (a) 20 nm, (b) 90 nm et (c) $3 \mu\text{m}$. Polarisation parallèle

Les techniques MASLS sont des techniques inverses qui comparent les diagrammes expérimentaux à ceux prédits par un modèle de diffusion, pour déterminer *in fine* la distribution granulométrique et la concentration en particules de l'échantillon. Nous verrons au fil de ce manuscrit que les choses ne sont pas si simples. D'un point de vue très général, suivant les auteurs, la méthode MASLS avec système goniométrique permet d'analyser des particules de taille allant de 5 nm à $10 \mu\text{m}$. En-dessous, l'intensité diffusée est trop faible et les diagrammes de diffusion sont trop peu modulés pour être inversés. Au-dessus, la sédimentation des particules devient non négligeable à l'échelle des temps nécessaires pour enregistrer un diagramme de diffusion (2-6 minutes dans notre cas), à moins d'utiliser un système de recirculation de l'échantillon (ce que nous ferons aussi). Par ailleurs, comme avec la technique DLS, la concentration en particules ne doit pas être trop élevée afin de rester dans le régime de diffusion simple. En effet, en régime de diffusion multiple l'interprétation des mesures devient extrêmement complexe (mais pas totalement impossible [109, 111]). La technique MASLS est également connue pour être particulièrement sensible aux effets de cuve: réflexions spéculaires, rugosités des parois, et aux variations du volume de mesure avec l'angle d'observation (cf.

Figure 5.3 b, Figure 5.6). Elle est également sensible à la contamination des échantillons par des microparticules même sous forme de traces (statistiquement rares dans l'échantillon mais diffusant beaucoup, cf. §5.4). Ce qui fait qu'avant toute mesure, il est nécessaire de procéder à différentes calibrations (généralement longues, fastidieuses et sources d'erreurs). Plusieurs solutions originales sont proposées dans ce travail de thèse pour simplifier la procédure de calibration et minimiser les effets liés aux réflexions parasites (chapitre 5).

2.2.7.2 Configurations à N-détecteurs

Mesures avec couronne de détecteurs

Là encore il existe de nombreuses variantes. Les détecteurs peuvent être de type compteur de photons ou de type photodiode classique (ou non). La Figure 2.13 montre par exemple un dispositif MASLS développé au laboratoire sur la base de la technologie des photo-détecteurs organiques (OPS) [109, 111]. Cet instrument permet une mesure instantanée sur pratiquement 180° de la lumière diffusée par le nuage de particules sondé.

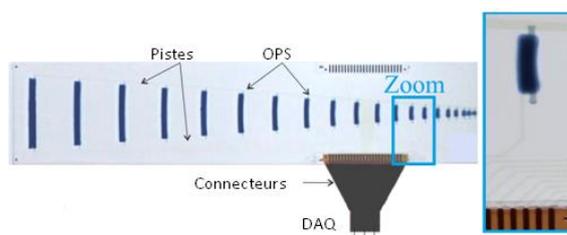


Figure 2.13 Image de la moitié d'un film OPS conforme (c.-à-d. pouvant être plié à volonté) [111]

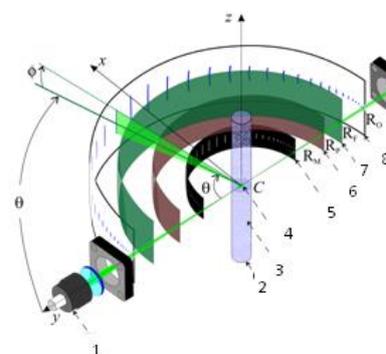


Figure 2.14 Dispositif MASLS utilisant des photo-détecteurs organiques [111]

Les détecteurs OPS se présentent sous la forme d'un film de polyéthylène téréphtalate sur lequel des éléments photosensibles sont imprimés. Les caractéristiques photosensibles et électroniques des OPS sont comparables à celles de la technologie silicium en terme d'efficacité quantique (plus de 55% dans la gamme visible) mais très en deçà en termes de temps de réponse temporelle (millisecondes au lieu de nanosecondes), plage spectrale (350-700 nm au lieu de 300-1100 nm) et durée de vie (pas plus de trois années à ce jour). Pour le premier prototype réalisé, 40 détecteurs ont été déposés sur le film, permettant des mesures sur une plage angulaire de 1° à 179° . La Figure 2.14 illustre un schéma du montage. A noter que dans des travaux plus classiques, les OPS sont remplacés par des diodes silicium [135]. L'avantage des OPS réside dans leur conformabilité et auto-alignement, leur forme virtuellement arbitraire et à terme, leur faible coût. Comme pour un MASLS classique, une cuve cylindrique (2) contenant des particules en suspension (3) est éclairée par un laser YAG (1), de puissance 1 W et de longueur d'onde 532 nm. Le film plastique sur lequel sont imprimés les OPS (8) entoure la cuve et collecte la lumière diffusée par l'échantillon. Pour conserver la conformabilité du système, celui-ci utilise une couronne de fentes optiques (5) pour contrôler l'angle de collection de chaque OPS. Un filtre passe-bande (6) et un polariseur souple (7) sont utilisés pour améliorer

le SNR des signaux collectés. Enfin, pour mesurer l'extinction, une diode à avalanche (9) est utilisée. La Figure 2.15 compare les données expérimentales obtenues, dans le cas de trois suspensions de latex, avec des simulations de type Monte-Carlo ou reposant sur la Théorie de Lorenz-Mie. A noter qu'une suspension connue, préparée en différentes dilutions, est utilisée pour calibrer les dimensions du volume de mesure et la réponse de toute la chaîne d'acquisition.

Comme on peut le constater sur la Figure 2.15, les diagrammes simulés avec le modèle de Monte-Carlo sont cohérents avec les diagrammes expérimentaux. Les écarts observés avec la théorie de Mie au-delà de $\theta=120^\circ$ sont liés aux réflexions parasites (diffraction de l'échantillon réfléchi par la cuve vers l'arrière). C'est la raison pour laquelle, pour inverser les mesures, seul l'intervalle $\theta=(2^\circ:120^\circ)$ a été utilisé. Les histogrammes reconstruits sont conformes aux attentes [111].

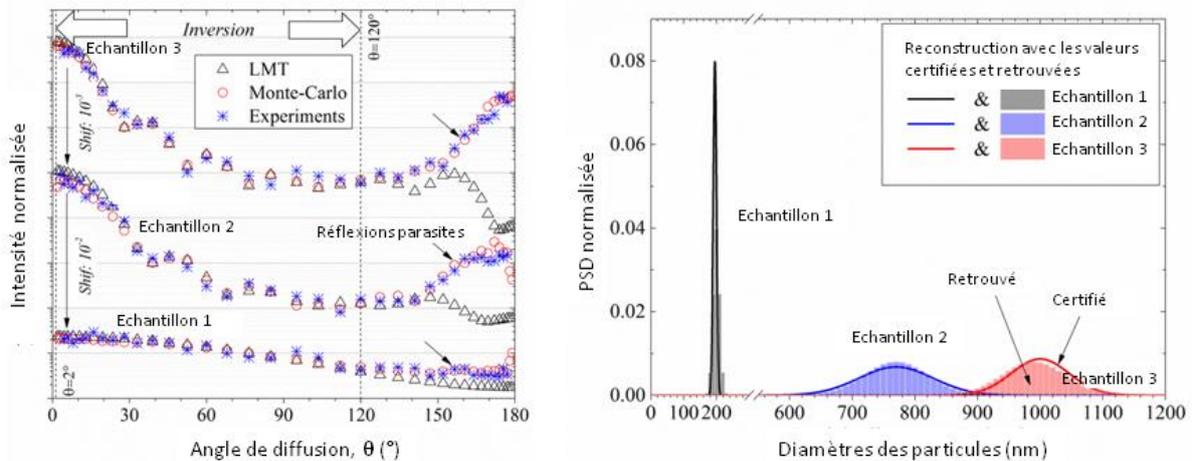


Figure 2.15 Système MASLS à détecteurs organiques : à gauche, comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux reconstruit avec la théorie de Mie et un modèle de type Monte-Carlo; à droite, comparaison des distributions de taille retrouvées et certifiées [111]

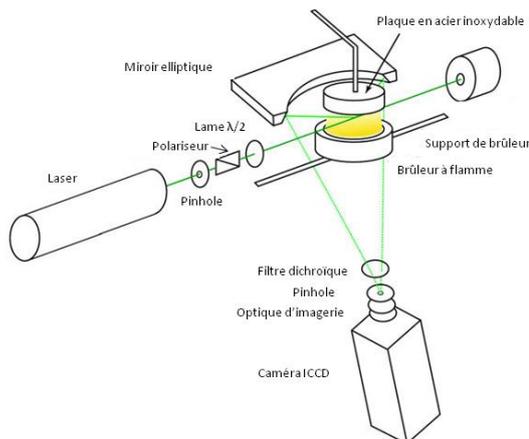


Figure 2.16 Dispositif MASLS utilisant un miroir elliptique [80]

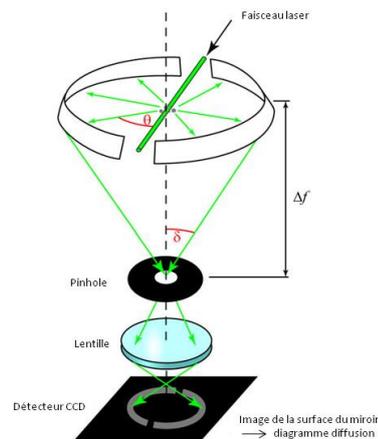


Figure 2.17 Schéma de la partie détection [80]

Mesures avec un miroir elliptique

Il existe un autre type de dispositif MASLS, connu de longue date, mais récemment réactualisé [80]. Celui-ci consiste à enregistrer, à l'aide d'une caméra CCD placée au foyer d'un miroir elliptique, la lumière diffusée par un échantillon placé au second foyer du miroir. Dans cette étude [80], il s'agissait de caractériser des agrégats de suie sur une plage angulaire allant de 10° à 180° . La Figure 2.16 illustre un schéma du montage expérimental. Les suies sont produites par une flamme créée à l'aide d'un brûleur incorporant un poreux. Le laser utilisé est un laser YAG de longueur d'onde 532 nm, de polarisation linéaire et de puissance 2.2 W. L'orientation de la polarisation (parallèle ou perpendiculaire) peut être modifiée via une lame demi-onde. Un trou optique est également positionné sur le montage de manière à épurer le faisceau laser. Comme expliqué précédemment, la détection se fait à l'aide d'un miroir elliptique très particulier. En effet, ce dernier prend la forme d'une plaque métallique (polie miroir) qui image sur un détecteur CCD intensifié (ICCD) le champ diffusé par les suies (Figure 2.17). Le miroir elliptique peut être décrit comme une tranche plane, de hauteur ≈ 32 mm, d'un sphéroïde dont la distance entre les points focaux est de $\Delta f = 600$ mm. Le corps du miroir est en aluminium alors que la partie réfléchissante est revêtue de nickel. Le volume de mesure (ou zone d'analyse "cylindrique") est situé au premier point focal du miroir. Un second trou optique est positionné au second point focal. Il agit comme un filtre spatial et permet de supprimer certains rayons parasites. Pour obtenir une image exploitable, il est nécessaire de passer par plusieurs étapes. Tout d'abord, on réalise des acquisitions le laser éteint, de manière à obtenir le bruit de fond optique et électronique. Ensuite, il faut passer par une phase de calibration avec un gaz (hélium) de manière à corriger plusieurs effets : variation du volume de mesure avec l'angle de diffusion θ , aberrations des optiques (miroirs, lentilles) et inhomogénéités dans la réponse de la caméra. Tout ceci permet d'obtenir une fonction de correction qui est appliquée aux images mesurées. La Figure 2.18 présente un résultat type obtenu [80] : image brute instantanée, image brute moyennée, image brute moyennée avec soustraction du bruit de fond et image finale après correction. Pour retrouver des diagrammes de diffusion, l'image corrigée est divisée en petites sections angulaires $\Delta\theta$ dont la résolution est limitée par la taille du pixel (ici, $16\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$, ce qui équivaut à $\Delta\theta = 0.29^\circ$). La hauteur de la section angulaire $\Delta\varphi$ est donnée par la largeur du miroir sur l'image. Enfin, pour relier les angles de diffusion aux intensités calculées, un système de coordonnées est superposé à l'image. Afin de déterminer les emplacements d'entrée et de sortie des fentes et le centre du miroir, les bords doivent être identifiés avec précision. Par conséquent, une image avec un éclairage homogène du miroir est nécessaire. Celle-ci est réalisée en prenant une image de la flamme avec un temps d'exposition long. En connaissant le centre et les positions de la diffusion à l'avant et à l'arrière, correspondant respectivement à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 180^\circ$, il est possible de relier les angles de diffusion avec les intensités correspondantes.

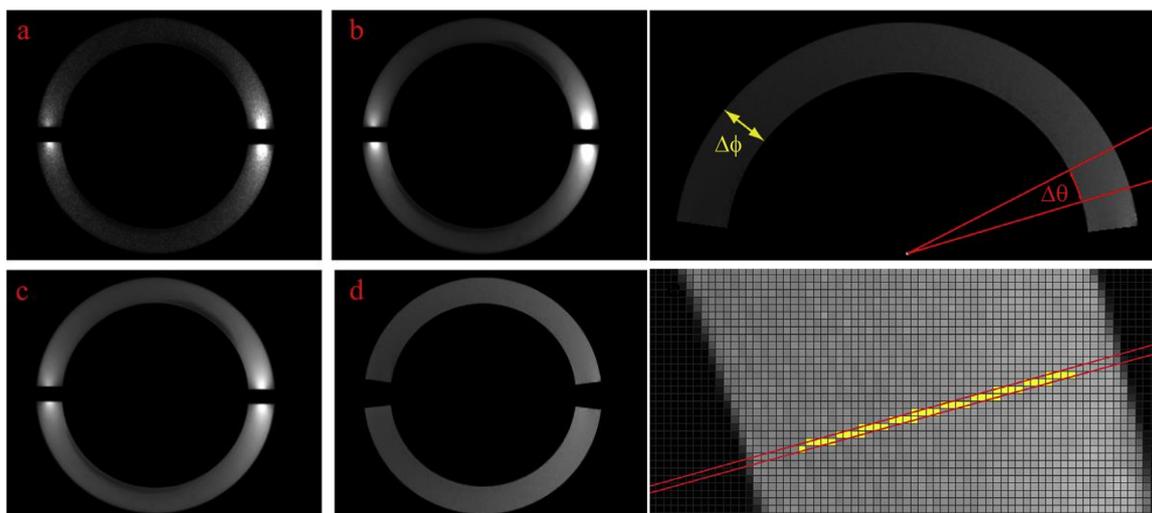


Figure 2.18 Images obtenues avec le dispositif à miroir elliptique plan: (a) brute, (b) moyenne, (c) bruit de fond, (d) corrigée du bruit de fond et calibrée et (e) illustration de la procédure d'estimation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle [80]

Des mesures ont été effectuées [80] pour trois richesses Φ d'une flamme d'éthène, en polarisation perpendiculaire et parallèle (extinction vers 90°), voir la Figure 2.19. Les résultats obtenus, notamment en terme de RSB, sont assez éloquentes.

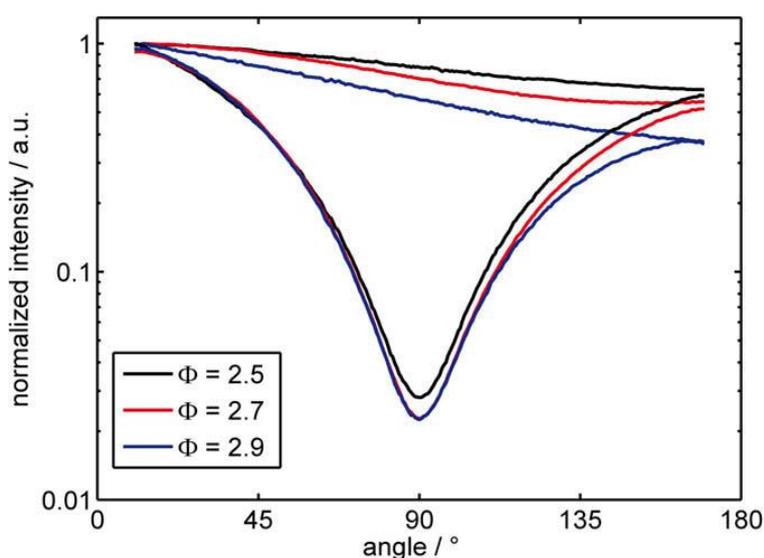


Figure 2.19 Diagrammes de diffusion des particules de suie observées dans les gaz brûlés de flammes d'éthène pour différentes richesses. Polarisation parallèle (courbes du bas) et polarisation perpendiculaire (courbes du haut) [80]

2.2.8 Exemples d'instruments scientifiques combinant la DLS et la SLS

Système "Nano DS"

Le système "Nano DS" de la CILAS [3] est un granulomètre qui combine mesures par diffusion statique et diffusion dynamique de la lumière (acronyme utilisé dans ce qui suit : MADSL). Ce système permet des mesures granulométriques de suspensions liquides contenant des particules allant de 0.3 nm à 10 μm (Figure 2.20).

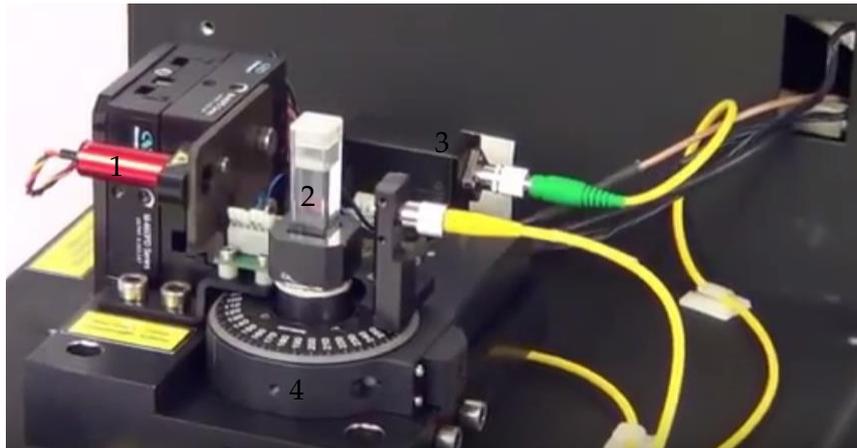


Figure 2.20 Photographie du dispositif (décapoté) Nano-DS de la CILAS [3]

La source d'éclairage utilisée est une diode laser (1) de puissance 25 mW et de longueur d'onde 638 nm, voir la Figure 2.20. Celle-ci possède une très longue durée de vie, nécessite un temps de chauffe très court et est thermiquement très stable. La partie détection est constituée d'une fibre optique avec une lentille à gradient d'indice et d'un compteur de photons (3). Le tout est positionné sur un banc goniométrique (4) permettant de faire des mesures pour des angles de diffusion allant de 10° à 150° avec une résolution de 0.01° . Enfin, cet appareil utilise principalement des cuves réglées en température de section carrée (2). Des analyses réalisées avec ce système sont présentées dans le §6.5.

Système "3D LS Spectrometer"

Le système "3D LS Spectrometer" de LS Instrument [4] est un granulomètre permettant la mesure de suspensions où la taille de particules varie de $0.15 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$ (Figure 2.21).



Figure 2.21 Photographie du dispositif 3D LS Spectrometer [4]

La source d'éclairage est un laser He-Ne (1) de puissance 21 mW et de longueur d'onde 633 nm. Cependant, selon les applications, il est possible de choisir un laser plus puissant (100 mW ou 300 mW) à des longueurs d'onde différentes (457 nm, 491 nm, 532 nm, 561 nm, 660 nm). Le photo-détecteur est une photodiode avalanche (3) positionnée sur un goniomètre (4) permettant des mesures angulaires allant de 12° à 155° avec une résolution maximale de 0.01° . Enfin, la cuve de l'appareil est une cuve cylindrique, de diamètre externe : 5 mm ou 10 mm,

immergée dans une cuve de plus grand diamètre dont on contrôle la température (10°C à 70°C). L'un des principaux atouts de ce granulomètre est qu'il dispose d'une technologie (corrélation croisée 3D [103, 124]) permettant de corriger certains effets de la diffusion multiple, et donc d'analyser des échantillons plus concentrés que ne le peut un système DLS classique, voir la Figure 2.22. Cet appareil est capable de mesurer le rayon de giration, le rayon hydrodynamique, le facteur de structure, le facteur de forme, le poids moléculaire et les coefficients de diffusion d'agrégats fractals.

Pour réaliser une corrélation croisée 3D, le faisceau laser est séparé en deux faisceaux qui sont focalisés dans la suspension pour former un volume de mesure. Une seconde photodiode est placée sur le montage pour enregistrer, simultanément, les deux signaux. Pour les deux signaux enregistrés, $A(t)$ et $B(t)$, la corrélation croisée donne :

$$\Gamma_{AB}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t)B^*(t-\tau)dt \quad (2.29)$$

En faisant cette opération, il ne reste plus que les composantes simples de la diffusion. Cependant, les acquisitions des deux signaux étant effectuées simultanément, des interférences peuvent se produire entre les deux détecteurs. Pour s'affranchir de ce biais éventuel, les deux faisceaux sont séparés temporellement par l'ajout de modulateurs. On parle alors de corrélation croisée modulée [18]. Avec ce dispositif, il n'est plus nécessaire de diluer au préalable les échantillons à analyser, voir la Figure 2.23.

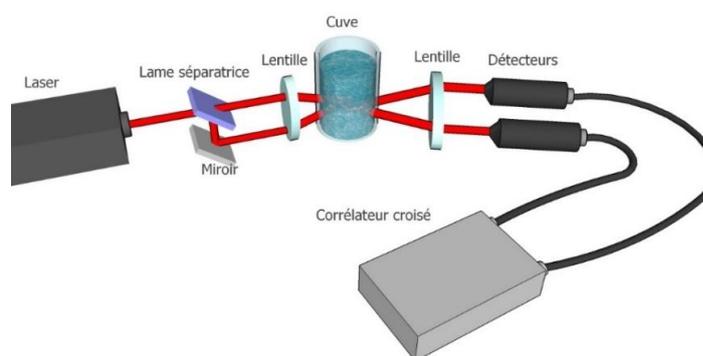


Figure 2.22 Principe d'un dispositif DLS utilisant la corrélation croisée 3D

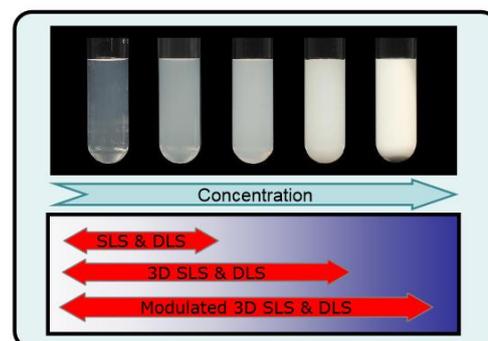


Figure 2.23 Concentration en particules des suspensions qui peuvent être analysées par corrélation croisée [4]

Système "BI-200SM"

Le système "BI-200SM" de la Brookhaven Instrument [2] est un granulomètre qui combine mesures par diffusion statique et diffusion dynamique de la lumière, voir la Figure 2.24. Le laser utilisé est un laser He-Ne (1) de longueur d'onde 632 nm et de puissance 35 mW. La lumière diffusée est enregistrée à l'aide d'une photodiode avalanche (3). Celle-ci peut se déplacer sur une plage angulaire variable selon les dimensions de la cuve cylindrique (2) : 8° à 155° pour une cuve de diamètre 25 mm et 15° à 155° pour une cuve de diamètre 12 mm. Cette cuve a deux particularités : d'une part, elle possède des faces aplanies pour l'entrée et la sortie du faisceau (l'utilisateur ne peut donc pas utiliser ses propres éprouvettes). D'autre part, elle est plongée dans un liquide d'immersion dont l'indice de réfraction est semblable à celui de la

cuve pour une température donnée [22, 127]. Cette technique d'égalisation des indices (index matching en anglais) permet de limiter l'astigmatisme et autres aberrations optiques induites pas la cuve et, notamment, l'effet des nanorugosités à l'interface verre-liquide (mais pas à l'interface suspension-verre). Cet appareil permet de réaliser différentes mesures : rayon hydrodynamique, rayon de giration, poids moléculaire.



Figure 2.24 Photographie du dispositif SLS/DLS de Brookhaven Instrument [2]



Figure 2.25 Photographie du dispositif SLS/DLS du constructeur Photocor [5]

Système "Photocor Complex"

Le constructeur Photocor a également développé un appareil combinant la SLS et DLS : le système "Photocor Complex" [5]. Il permet de mesurer des tailles de particules allant de 1 nm à 5 μm (Figure 2.25). Cet appareil utilise un laser He-Ne (1) de longueur d'onde 633 nm et de puissance variable (1 à 40 mW). La partie détection est constituée d'un détecteur de type compteur de photons (3), positionné sur un goniomètre de précision balayant la plage angulaire allant de 10° à 150° avec une résolution de 0.01°, et d'un auto-corrélateur (4). Les cuves utilisées (2) peuvent être de forme carrée (dimensions 12,5x12,5 mm ou 12*12 mm) ou cylindrique (diamètres possibles : 8, 10, 17 et 27 mm). Celles-ci sont thermostatées (température allant de 10 à 110°C). Cet appareil permet différentes mesures : la taille des particules, le poids moléculaire et les coefficients de diffusion.

2.2.9 Imagerie directe en champ proche : suivi individuel des particules

Les différentes méthodes optiques que nous venons de décrire sont des méthodes inverses car elles caractérisent un ensemble de particules. Cependant, il existe aussi des méthodes directes, comme celle basée sur le suivi individuel des particules éclairées par l'onde évanescente créée par une surface (Figure 2.26) [24]. En pratique, un laser (1) est focalisé près d'une surface (en condition de réflexion totale) au-dessus de laquelle les particules sont en suspension (2). Une caméra CCD (3) est positionnée de manière à visualiser le mouvement Brownien (Figure 2.26) des particules. Les dimensions des particules ne sont pas résolues, on visualise simplement des points lumineux dont la dimension est liée à la réponse impulsionnelle du système d'imagerie. En enregistrant une multitude d'images à relativement haute cadence, on peut reconstruire la trajectoire des différentes particules et donc, leur coefficient de diffusion. En utilisant l'équation de Stokes-Einstein (équation 2.19), on peut alors remonter

directement, sans inversion, au diamètre hydrodynamique de chaque particule. Cette méthode, assez nouvelle, semble très efficace pour mesurer des particules ou agrégats de particules pour des gammes de tailles allant de 10 nm à 1000 nm [24, 32]. Les particules peuvent être différenciées si elles sont marquées ou naturellement fluorescentes.

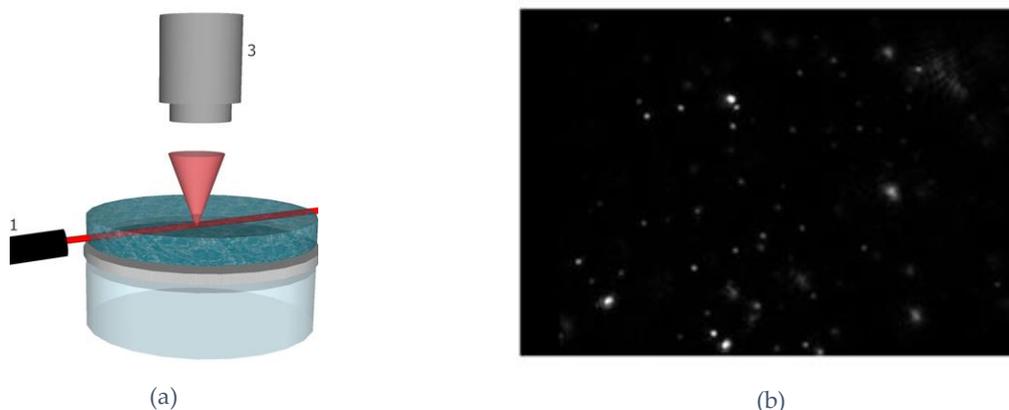


Figure 2.26 (a) Schéma de principe du suivi individuel (*tracking* en anglais) de nanoparticules en champ proche et (b) Exemple d'une image obtenue (particules de 100 nm et 200 nm [24])

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et discuté le principe de différentes techniques de mesure permettant de déterminer la granulométrie d'un échantillon de nanoparticules. A l'origine, ces méthodes étaient non-optiques. Ces dernières nécessitant le prélèvement et une préparation d'un échantillon, et étant relativement longues, il a fallu trouver d'autres alternatives : les techniques optiques. La plupart de ces dernières sont des méthodes inverses reposant sur l'analyse des variations dynamiques ou angulaires de la lumière diffusée par les particules étudiées. Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à la spectroscopie par corrélation de photons et à la diffusion statique multi-angulaire de la lumière, du fait de leurs complémentarités (sur la gamme granulométrique notamment). C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous avons principalement dressé un état de l'art sur ces approches et plus spécifiquement les instruments combinant ces deux techniques. Ceux-ci sont robustes, fiables et précis, mais ils souffrent de différentes limitations que nous avons tenté de dépasser dans ce travail.

Chapitre 3 Modèles d'agrégation et de diffusion de la lumière

L'objet de ce chapitre est de présenter les différentes théories et approximations qui permettent de décrire la diffusion et l'absorption de la lumière par une particule (théories de Lorenz-Mie, Rayleigh, Rayleigh-Gans-Debye) ou un agrégat de particules (théorie de Rayleigh-Gans-Debye pour les agrégats fractals, T-Matrice et approximation par dipôles discrets). Cependant, pour ces calculs électromagnétiques, comme pour l'inversion des données expérimentales, il faut disposer de modèles décrivant la morphologie des particules que l'on cherche à analyser. C'est pourquoi, nous commençons ce chapitre par la description de modèles d'agrégation de sphères et particules aciculaires.

3.1 Modélisation et analyse d'agrégats de particules

3.1.1 Agrégation de particules sphériques

3.1.1.1 Modèles d'agrégation (DLA, DLCA, RLCA)

Dans les suspensions colloïdales, du fait de l'agitation moléculaire, les particules sont en déplacement constant. On parle de mouvement Brownien. Les collisions entre nanoparticules pourraient induire une agrégation, du fait notamment des forces de Van der Waals (décroissance en $1/r^6$ pour un objet nanométrique), si des forces répulsives supérieures n'existaient pas entre les nanoparticules. Selon le modèle DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), ces forces répulsives sont de nature coulombienne (décroissance en $1/r^2$) [59]. Elles sont liées à la fameuse double couche électrique [59]. L'équilibre global entre ces différentes forces est souvent exprimé sous la forme d'un potentiel zêta qui peut être positif (cationique) ou négatif (anionique : cas des silices colloïdales que nous étudierons). Une suspension reste stable si la barrière d'énergie répulsive électrostatique est très grande devant l'énergie de l'agitation

thermique $k_b T$ des particules, avec k_b la constante de Boltzmann et T la température de la suspension. Ce qui se traduit en général, selon le modèle DLVO, par un potentiel zêta important en valeur absolue.

Pour rendre la solution instable et déclencher l'agrégation des nanoparticules, il existe plusieurs méthodes. Elles visent toutes à diminuer les forces électrostatiques et donc le potentiel zêta. Pour modifier la balance ionique on peut jouer sur le pH ou la salinité du système, on peut aussi ajouter des tensio-actifs pour « écranter » cette double couche. Dans ce cas, aux premiers instants, pour des raisons statistiques, l'agrégation est plutôt du type particule-particule et donc limitée par la capacité de ces dernières à diffuser dans le solvant. Ce régime est qualifié dans la littérature d'Agrégation Limitée par la Diffusion (DLA en anglais) [131]. Aux temps plus longs, une fois que les particules individuelles se font rares ou bien pour des raisons chimiques, l'agrégation est plutôt du type agrégat-agrégat [10, 130]. Dans ce cas, on est plutôt dans un régime d'Agrégation Limitée par la Diffusion des agrégats (ou Clusters) ou par la Réactivité des clusters. Les acronymes anglais de ces deux régimes sont DLCA et RLCA pour respectivement *Diffusion Limited Cluster Aggregation* et *Reaction Limited Colloid Aggregation*.

Dans ce travail, pour générer des agrégats synthétiques, nous avons exclusivement utilisé un modèle DLA développé au laboratoire [132]. L'atout fondamental et peu courant de ce dernier, est qu'il vérifie l'équation fractale (voir ci-dessous) à toutes les échelles. A noter, que le laboratoire a déjà effectué des comparaisons pour des longueurs d'onde visibles entre les diagrammes de diffusion d'agrégats DLA et DLCA, les différences étaient quasiment indétectables pour les paramètres considérés [132].

3.1.1.2 Code d'agrégation DLA

Dans le code DLA 1.13 [132], les agrégats sont formés par agrégations successives de particules individuelles ayant une marche aléatoire, voir l'algorithme de la Figure 3.1. L'agrégation d'une particule n'est autorisée que si le nouvel agrégat formé vérifie l'équation fractale [35]. Cette dernière n'est rien d'autre qu'une loi de puissance entre deux échelles caractéristiques de l'agrégat :

$$n_p = k_f \left(\frac{R_g}{r_p} \right)^{D_f} \quad (3.1)$$

avec n_p et r_p le nombre et le rayon des particules (appelées aussi monomères ou particules primaires) qui composent l'agrégat, D_f la dimension fractale et R_g le rayon de giration du nouvel agrégat, k_f un pré-facteur fractal que nous garderons constant dans cette étude ($k_f = 1.593$) [116]. Le rayon de giration est simplement calculé à partir de la position des centres des monomères :

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{n_p} \sum_{n=1}^{n_p} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_n)^2} \quad (3.2)$$

où \mathbf{r}_0 et \mathbf{r}_n sont les vecteurs pointant respectivement le centre de masse de l'agrégat et de la $n^{\text{ième}}$ particule. A noter qu'avec le code DLA 1.3, les rayons des monomères peuvent être différents (distribution normale). Cependant, dans ce qui suit nous nous limitons essentiellement au cas de particules primaires monodisperses.

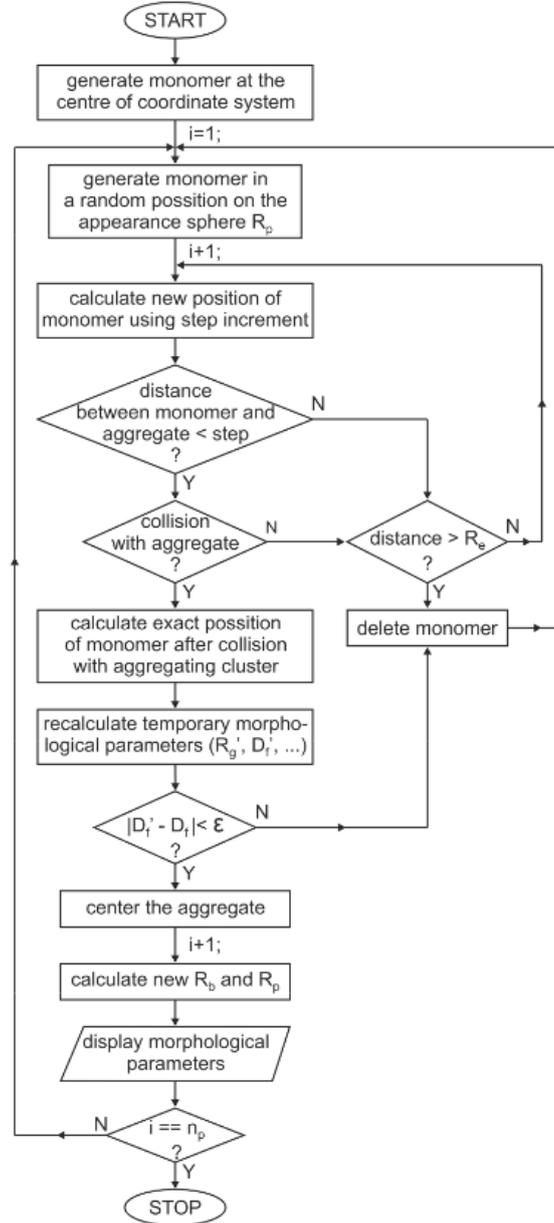


Figure 3.1 Algorithme du code DLA [132, 133]

En fait, pour des raisons numériques, le phénomène d'agrégation entre une particule et l'agrégat en formation est validé si l'équation suivante est satisfaite :

$$\left(\frac{R_{g,n_p}}{R_{g,n_p-1}} \right)^{D_f-\epsilon} \leq \frac{n_p}{n_p-1} \leq \left(\frac{R_{g,n_p}}{R_{g,n_p-1}} \right)^{D_f+\epsilon} \quad (3.3)$$

où ϵ est un paramètre de tolérance spécifié par l'utilisateur. Ce paramètre est indispensable car, sans celui-ci, la probabilité d'agrégation serait nulle.

Durant le processus d'agrégation, toutes les particules primaires sont générées à une grande distance R_p du centre de masse de l'agrégat : $R_p \gg R_{g,n_p}$, où R_{g,n_p} représente le rayon de giration temporaire de l'agrégat en formation. Une seconde sphère de rayon $R_c > R_p$ est utilisée pour borner le domaine de calcul. Si, lors de sa marche aléatoire, une particule sort du domaine R_p , elle est supprimée et une nouvelle particule est générée. Les rayons R_p et R_c sont ajustés au cours du calcul pour s'adapter à la morphologie de l'agrégat en croissance de même que pour limiter les temps de calcul.

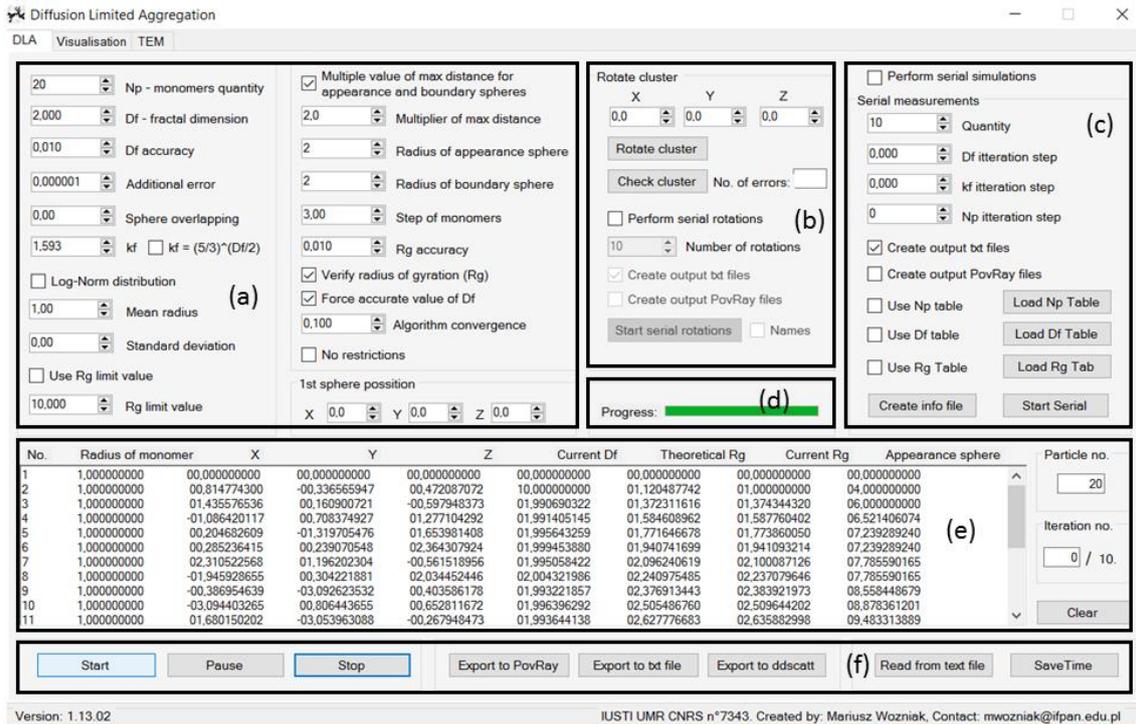


Figure 3.2 Copie-écran du logiciel DLA (version 1.13)

Pour finir, la Figure 3.2 montre une copie d'écran du premier onglet du logiciel DLA 1.13. Les deux autres onglets permettent de simuler des images MET et de les visualiser. Dans le premier onglet, consacré à l'agrégation, on observe six panneaux. Le plus important d'entre eux est le panneau (a) qui rassemble les paramètres d'agrégation (nombre maximal et rayon des monomères, rayon de giration de l'agrégat souhaité, rayon délimitant le domaine de calcul etc.). Le panneau (b) permet de paramétrer une rotation de l'agrégat alors que le panneau (c) permet de gérer des calculs en boucle sur n_p , D_f , R_g et k_f . Les panneaux (d) et (e) affichent la barre de progression du calcul et les différents paramètres de l'agrégat en formation : coordonnées des particules, rayon de giration et dimension fractale effectifs, ... Enfin, le panneau (f) rassemble les différentes options de contrôle et d'exportation des données. Il est notamment possible de générer des fichiers de sortie qui peuvent être directement utilisés pour visualiser les agrégats avec le logiciel POV-Ray [133] ou effectuer les calculs électromagnétiques.

3.1.1.3 Exemples de résultats numériques

Avec le code DLA 1.13 on peut donc générer des agrégats synthétiques de dimension fractale variable et composés d'un nombre plus ou moins importants de monomères monodisperses ou polydisperses. La Figure 3.3 montre un exemple d'agrégat de dimension $D=1.75$ composé de 1000 monomères dont les rayons sont distribués selon une loi normale (rayon moyen normalisé $r_p = 1$, et écart-type de 0.2) avec, à gauche, une représentation 3D et les projections principales 2D et à droite, une image en transmission mimant une image TEM. De même, la Figure 3.4 montre des visualisations 3D et en transmission d'agrégats composés du même nombre de monomères monodisperses ($n_p=100$, $r_p=1$) mais de dimension fractale croissante : $D=1.3$, 1.7, 2.1 et 2.5. Des cercles de couleur sont utilisés pour visualiser le rayon de giration $R_g=24.15$, 11.42, 7.18, 5.25 (bleu) et le rayon équivalent en volume ($R_v=4.64$, identique pour tous ces agrégats). Attention les graphes ne sont pas à la même échelle. En effet, les agrégats de basse dimension fractale sont beaucoup plus grands que ceux de dimension élevée (dans la Figure 3.4, les flèches du repère donnent une idée des tailles relatives).

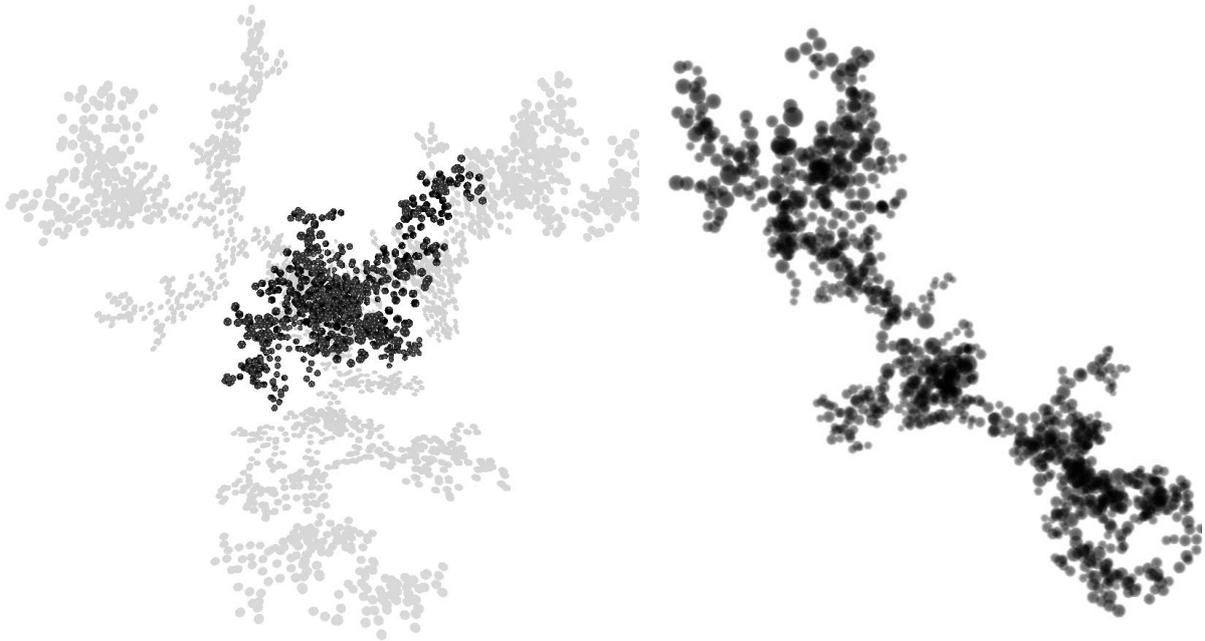


Figure 3.3 Agrégat de dimension $D=1.75$ composé de 1000 monomères dont les rayons sont distribués selon une loi normale (rayon moyen normalisé $r_p = 1$, et écart-type de 0.2). A gauche : représentation 3D et projections principales réalisées avec le logiciel POV-Ray. A droite, une image en transmission réalisées directement avec DLA 1.13 (les deux graphes ne sont pas à la même échelle)

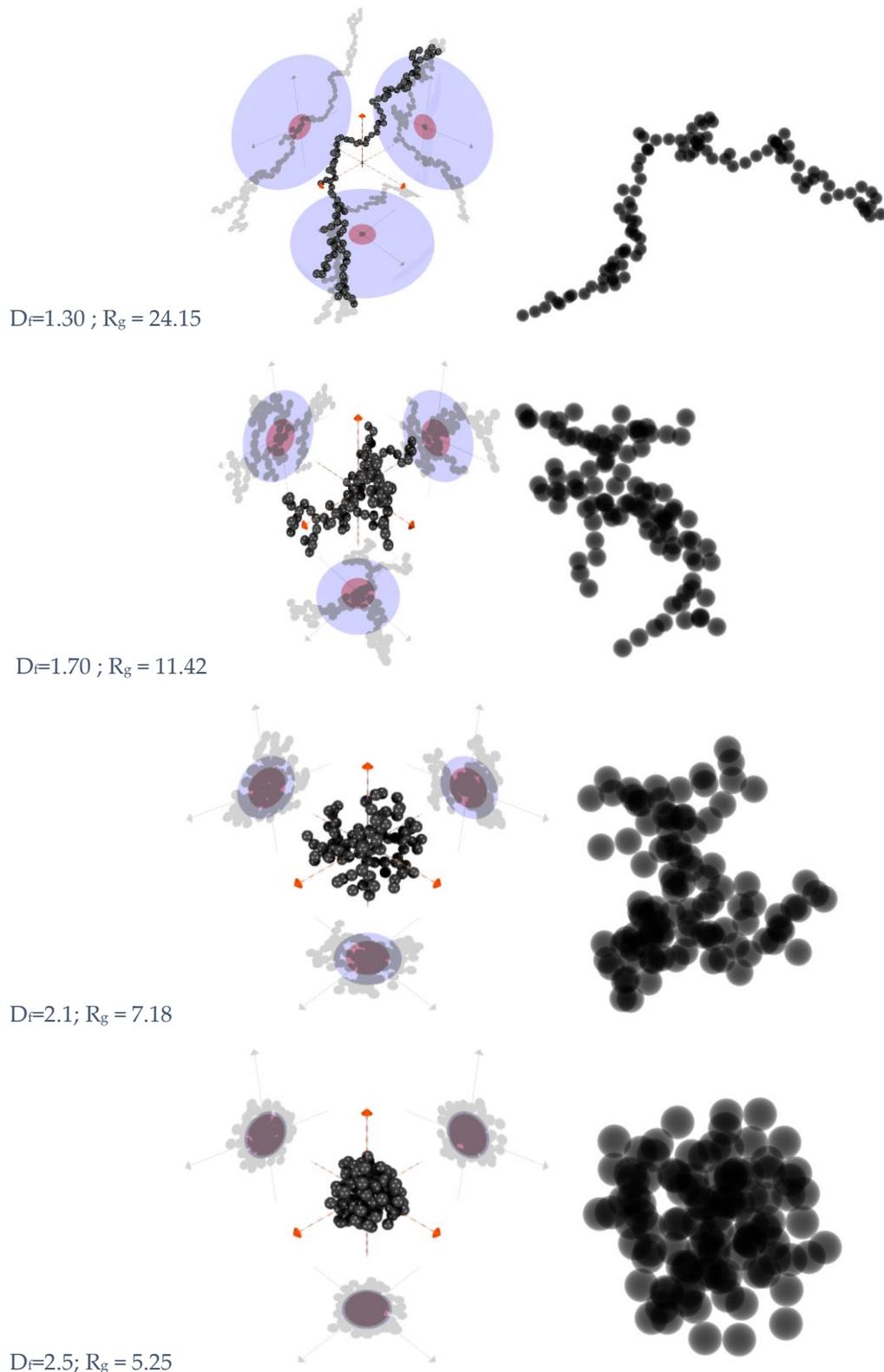


Figure 3.4 Agrégats fractals composés du même nombre de monomères monodisperses ($n_p=100$, $r_p=1$) et de dimension fractale : $D_f=1.3$, 1.7 , 2.1 et 2.5 . A gauche, représentation 3D, avec projections principales et cercles permettant de visualiser le rayon de giration $R_g=24.15$, 11.42 , 7.18 , 5.25 (bleu) et le rayon équivalent en volume ($R_v=4.64$, pour tous les agrégats). A droite, une image en transmission mimant une image TEM. Important : les différents graphes ne sont pas à la même échelle

Comme on peut le voir dans la Figure 3.4, l'approche fractale permet de construire des agrégats synthétiques complexes et ceci avec très peu de paramètres. On constate également que l'imagerie en transmission ne donne qu'une perception très limitée de cette complexité. Lorsque la dimension fractale est faible, les agrégats sont plus ou moins allongés avec comme cas limite une chaîne rectiligne de monomères (dont la dimension tend vers 1). On observe également que pour ces agrégats la différence entre le rayon de giration R_g et le rayon équivalent en volume R_v (et donc en masse) est maximale, voir la Figure 3.4. Lorsque la dimension fractale est élevée, les agrégats prennent la forme de boules plus ou moins sphériques et compactes (avec comme cas limite un empilement hexagonal de type « Buckyball » [86] dont la dimension tend vers 3 et les rayons R_g et R_v sont relativement proches). Entre ces deux cas limites, les agrégats peuvent être qualifiés de plus ou moins « denses » ou « dilués », « compacts » ou « aérés ou tenus », ...

3.1.1.4 Analyses des images MET d'agrégats de sphères

Le laboratoire a développé différents outils d'analyse d'images MET expérimentales d'agrégats de sphères [133]. Ces outils reposent sur la méthode du comptage de boîtes et la méthode du rectangle circonscrit [119, 132]. Ils utilisent le code DLA pour générer des images MET synthétiques qui sont utilisées pour calibrer numériquement l'erreur de projection. Ces outils ont donné d'excellents résultats lors de l'analyse d'échantillons de suies, en permettant, notamment, de restituer des distributions pour les rayons de giration et les dimension fractales (échantillons mono ou multi-fractals). Nous n'avons malheureusement pas pu utiliser ces outils dans cette thèse, faute d'échantillons MET exploitables et en nombre suffisant.

3.1.2 Agrégation de particules aciculaires, nano-fils et nanotubes

Dans le cadre d'un projet (ANR NANOMORPH) dont l'objectif était de caractériser des nanoparticules aciculaires individuelles de TiO_2 par spectrométrie d'extinction polarisée [14], imagerie TEM-MEB et MADSL, nous avons été confrontés à un problème imprévu et dommageable. Les échantillons fournis par le BRGM ont été obtenus à partir d'une crème solaire Covascreen® (filtre UV). Malheureusement, toutes les particules de TiO_2 étaient agrégées même après sonification, centrifugation ou ajustement du potentiel zêta. Cette agrégation s'est avérée particulièrement gênante pour la spectroscopie d'extinction polarisée dont le principe repose sur l'anisotropie des diffuseurs [91]. Pour pallier ce problème, et plus spécifiquement pour les analyses MASLS, nous avons développé un modèle statistique d'agrégation de particules aciculaires modélisées comme des sphéroïdes. Un sujet très peu étudié dans la littérature [62, 64, 122].

3.1.2.1 Statistiques déduites de l'analyses d'images MET

Notre modèle est basé sur l'analyse des images MET de ces échantillons, voir la Figure 3.5 et la Figure 3.6. On voit clairement que, au-delà des gros agglomérats formés durant la préparation des échantillons, les particules de TiO_2 se présentent sous la forme d'agrégats, plus ou moins bidimensionnels, composés de quelques particules. De ce fait, dans ce qui suit, nous

nommeront ces agrégats « fagots ». Les Figure 3.6 (b) et (d) montrent par ailleurs que les particules sont en partie cristallisées (forme rutile d'après le BGRM). En effet, on voit distinctement les plans atomiques en (b) microscopie haute résolution et en (c) périodicités dans le diagramme de diffraction des rayons X).

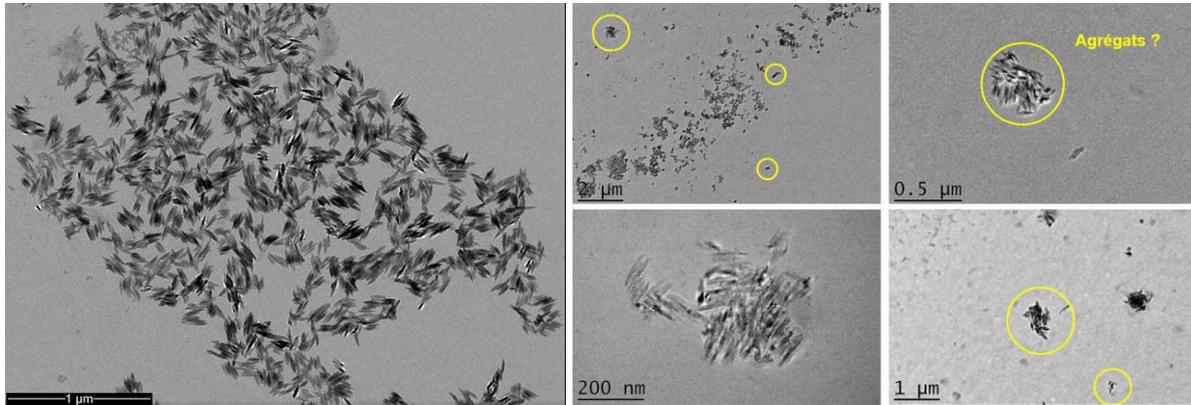


Figure 3.5 Images d'agrégats de TiO₂ obtenues par MET (classique).

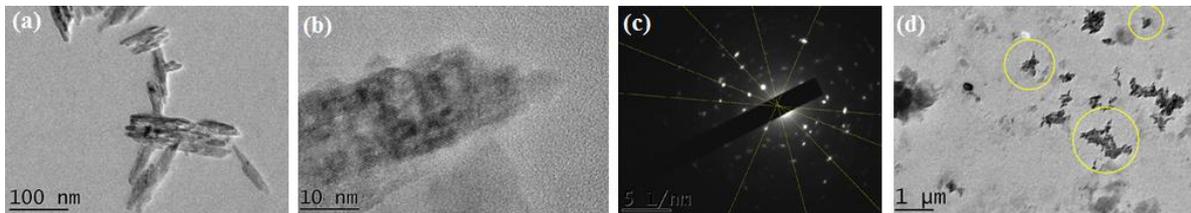


Figure 3.6 Images d'agrégats de TiO₂ obtenues par (a-b) MET haute résolution, (c) MET Environnemental et (d) diffraction des électrons (clichés obtenus au CINAM)

Dans notre modèle d'agrégation, ces fagots sont décrits statistiquement par le nombre de particules qu'ils contiennent, la longueur moyenne de ces dernières et leur décalage moyen suivant la longueur (elles sont jointives suivant le diamètre). Les particules sont assimilées à des sphéroïdes de grand rapport d'aspect.

La première étape consiste donc à réaliser des statistiques sur différents clichés TEM, pour déterminer la granulométrie des particules de TiO₂ individuelles (voir la Figure 3.7) puis des agrégats dans lesquels elles sont agrégées. La Figure 3.7 montre que ces particules ont un rapport d'aspect et un volume équivalent sphérique moyens de, respectivement, ≈ 0.1 et 16nm , pour une longueur moyenne et un diamètre moyen de ≈ 70 et 7 nm . Il n'y a pas de corrélation marquée entre leur longueur et leur diamètre. Les statistiques peuvent donc être disjointes. Il en est de même pour les agrégats. A titre d'exemple, la statistique obtenue pour le nombre de particules par fagot suit approximativement la loi normale :

$$N_F(n_p) = 4,35 + 30,4e^{\frac{1}{2}\left(\frac{n_p-3,03}{0,75}\right)^2} \quad (3.4)$$

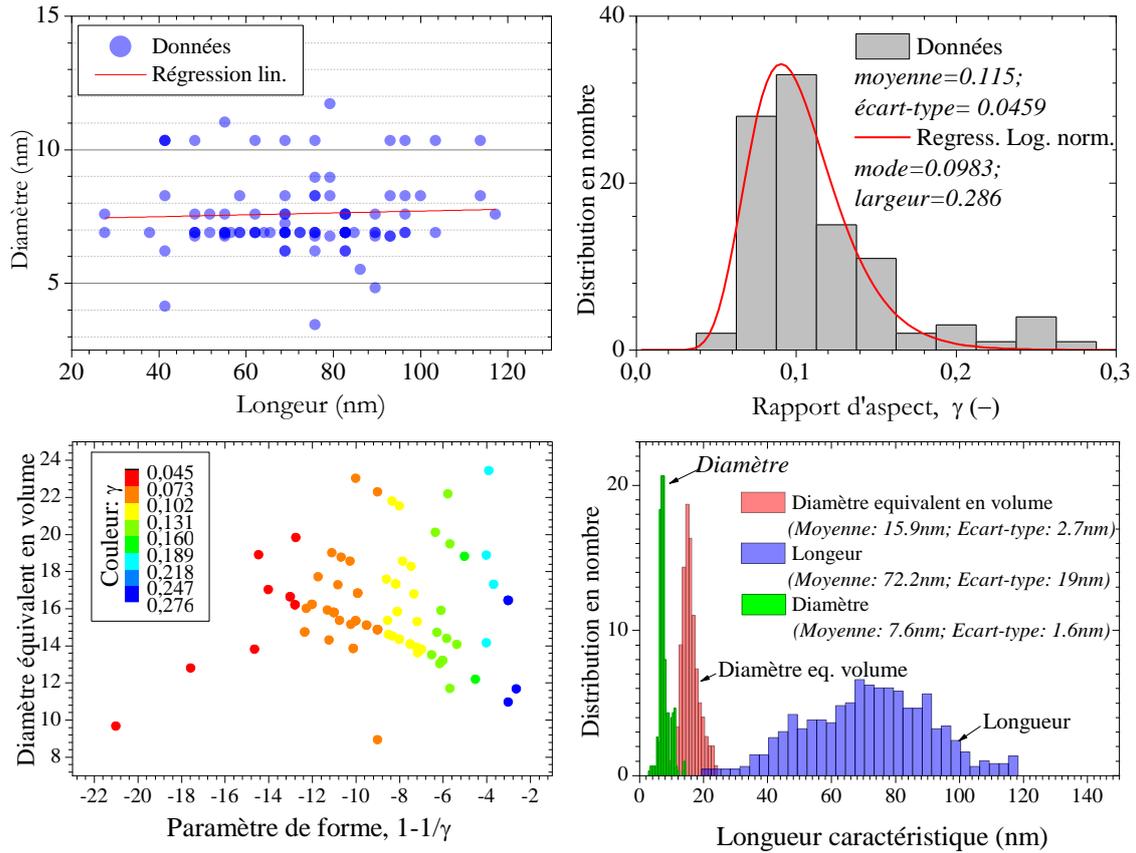


Figure 3.7 Statistiques sur les particules de TiO₂ individuelles : diamètre, longueur, rapport d'aspect et facteur de forme

3.1.2.2 Modélisation statistique de la morphologie des particules

Pour générer des particules "synthétiques", notre algorithme procède en plusieurs étapes. La morphologie de chaque particule est décrite au moyen d'une matrice \mathbf{M} dont la taille maximale n'excède pas 200x200x50 éléments (qui, à terme, représenteront les dipôles électriques, voir §3.2.3). Les coordonnées (x_0, y_0, z_0) du centre d'une particule sont générées aléatoirement (z_0 reste constant pour tous les fagots) dans la limite des dimensions de la matrice \mathbf{M} . La particule ellipsoïdale n de diamètre d et de longueur l est décrite avec la forme canonique de l'équation d'un ellipsoïde :

$$\frac{(x-x_0)^2}{(d/2)^2} + \frac{(y-y_0)^2}{(l/2)^2} + \frac{(z-z_0)^2}{(d/2)^2} \leq 1 \quad (3.5)$$

Une première particule est ainsi formée et discrétisée. Différents nombres aléatoires sont alors générés pour chaque quantité modélisée : longueur et diamètre des particules, décalage et nombre de particules par agrégat. Une fois les différentes probabilités réalisées, la particule est agrégée au fagot en formation puis une nouvelle particule est formée, et ainsi de suite. Du fait de la discrétisation, les particules formées successivement ne se touchent pas toujours. Pour pallier ce problème, un test de proximité est effectué et toute nouvelle particule est translatée dans le plan xy pour qu'elle soit bord à bord avec celle qui la précède. Cette étape permet également de prendre en compte le décalage des particules au sein d'un même agrégat, en

opérant une translation suivant la longueur (direction x) en accord avec la loi de probabilité déduite de l'analyse des images TEM. Cette étape permet, par exemple, de passer du cas (a) au cas (b) de la Figure 3.8. On peut ainsi former un grand nombre d'agrégats synthétiques (voir la Figure 3.9) dont les caractéristiques sont statistiquement représentatives des données expérimentales.

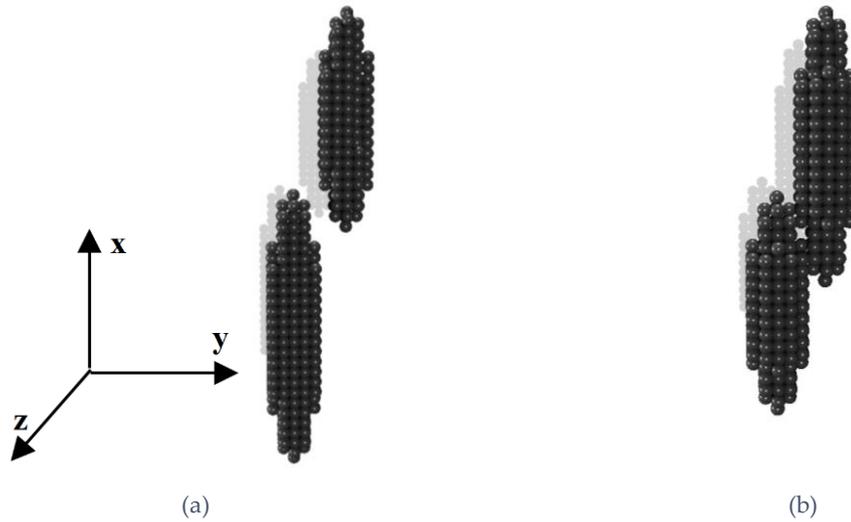


Figure 3.8 Exemple de (a) deux particules aciculaires isolées (sans contact) et (b) agrégat de deux particules aciculaires en contact. Les particules sont discrétisées par ce qui deviendra des dipôles électriques

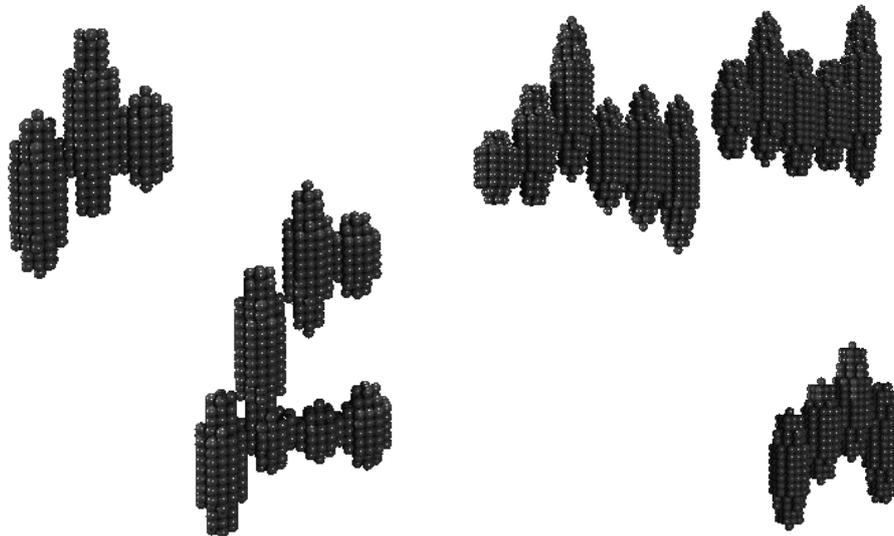


Figure 3.9 Exemple de cinq agrégats de particules ellipsoïdales discrétisées en dipôles

3.2 Modélisation de la diffusion de la lumière par des particules et agrégats

3.2.1 Théorie de Lorenz-Mie

La théorie de Lorenz-Mie (TLM) [72] est la théorie la plus largement utilisée pour la description des propriétés de diffusion et d'absorption de la lumière par des petites particules de forme simple [23, 137]. Dans sa version originelle, la TLM décrit de manière exacte l'interaction entre une onde électromagnétique plane monochromatique et une particule sphérique, homogène, isotrope à matériau linéaire et non magnétique, placée dans un milieu non absorbant. Cette théorie résout l'équation d'onde avec une méthode de séparation des variables, en coordonnées sphériques, avec des conditions aux limites ad hoc. La Figure 3.10 présente un schéma de la géométrie et du système de coordonnées correspondants. L'onde incidente se déplace selon l'axe z (l'axe optique). Le centre de la particule est considéré comme étant l'origine du repère cartésien (O, x, y, z) de vecteurs directeurs $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ ainsi que du système de coordonnées sphériques $((O, r, \theta, \phi))$ de vecteurs directeurs $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi)$ attachés à la particule de centre O . Le plan de diffusion (hachuré dans la Figure 3.10) est déterminé par les vecteurs $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_z)$.

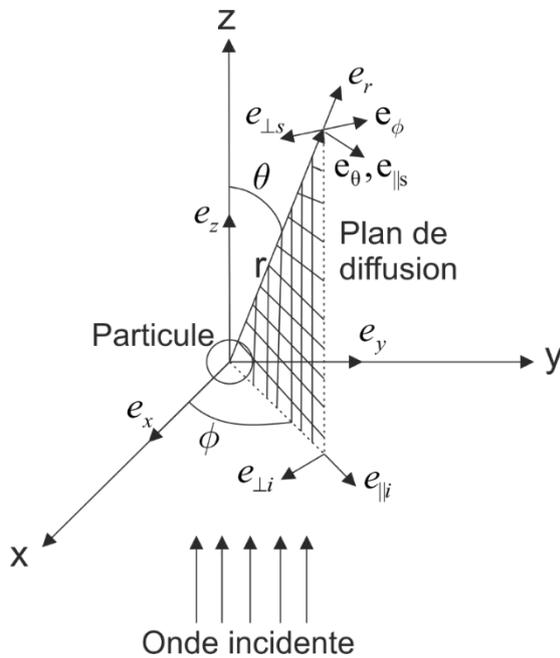


Figure 3.10 Système de Coordonnées pour la Théorie de Lorenz-Mie (Bohren et Huffman [23])

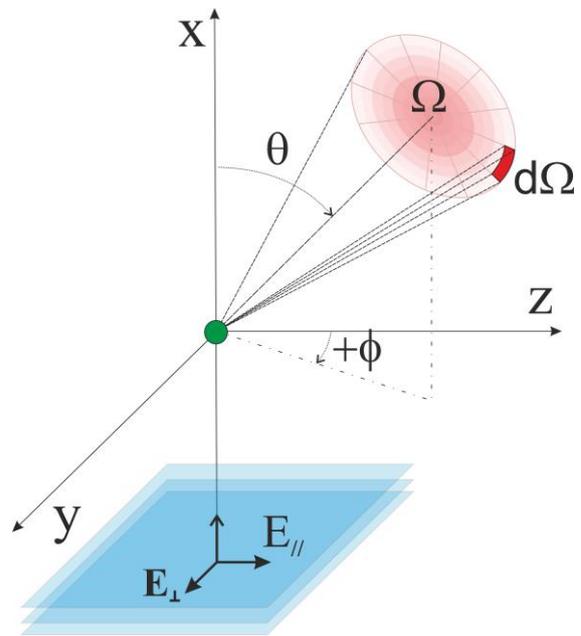


Figure 3.11 Système de coordonnées de notre expérience et intégration de la TLM sur l'ouverture (Ω) du système de détection de centre (θ, ϕ)

Dans ce qui suit, en suivant Bohren et Huffman [23], nous décrivons les principales étapes et résultats de cette théorie.

Solutions de l'équation d'onde

Pour être solution des équations de Maxwell, l'onde électromagnétique doit satisfaire simultanément les équations d'onde pour les champs Électrique (E) et Magnétique (H) :

$$\begin{cases} \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \\ \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

où $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$ est le vecteur d'onde, $\omega = 2\pi\nu$ la pulsation de l'onde de fréquence ν , ε la permittivité électrique et μ la perméabilité magnétique du milieu dans lequel elle se propage. La résolution du système d'équations (3.6) revient, dans un premier temps, à résoudre une unique équation d'onde scalaire :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (3.7)$$

où ψ est une fonction liée aux harmoniques sphériques $\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi)$ et $\mathbf{N} = \frac{(\nabla \times \mathbf{M})}{k}$. Dans le système de coordonnées sphériques, l'équation (3.7) prend la forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3.8)$$

Pour trouver des solutions particulières de l'équation (3.8), la TLM utilise une méthode de séparation des variable (SVM) :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.9)$$

où les trois fonctions R , Θ et Φ sont indépendantes. En injectant l'équation (3.9) dans l'équation (3.8), on se ramène alors à un système à trois équations (avec m et n sont des constantes de séparation) :

$$\begin{cases} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m\phi^2 = 0 & (a) \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = 0 & (b) \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + (k^2 r^2 - n(n+1))R = 0 & (c) \end{cases} \quad (3.10)$$

Les solutions linéairement indépendantes de l'équation (3.10) (a) sont de la forme :

$$\begin{cases} \Phi_e = \cos(m\phi) \\ \Phi_o = \sin(m\phi) \end{cases} \quad (3.11)$$

où les indices e et o désignent les ordres pair et impair respectivement.

Les solutions de l'équation (3.10) (b) (qui sont finies en $\theta = 0$ et $\theta = \pi$) sont les polynômes de Legendre $P_n^m(\cos \theta)$ et les fonctions de Legendre associées [23].

La résolution de l'équation (3.10) (c) nécessite l'introduction de la variable adimensionnelle $\rho = kr$ (changement de variable) et de la fonction $Z = R\sqrt{\rho}$, ce qui donne :

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left(\rho^2 - \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 \right) Z = 0 \quad (3.12)$$

Les solutions linéairement indépendantes de l'équation (3.12) sont des combinaisons de fonctions de Bessel sphériques de première et deuxième espèce $j_n, y_n, k_n^{(1)}, k_n^{(2)}$. Finalement, en coordonnées sphériques, les solutions qui satisfont cette équation sont de la forme [23] :

$$\begin{aligned}\Psi_{emn} &= \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \\ \Psi_{onm} &= \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr)\end{aligned}\quad (3.13)$$

Les champs internes et diffusés

Dans le cadre de l'optique linéaire, les champs diffusés ($\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$) et les champs internes à la particule ($\mathbf{E}_p, \mathbf{H}_p$) sont simplement proportionnels au champ incident et peuvent être exprimés sous la forme de séries infinies d'harmoniques sphériques :

$$\begin{cases} \mathbf{E}_p = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\mathbf{c}_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \\ \mathbf{H}_p = -\frac{k_p}{\omega \mu_p} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} - i c_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)}) \end{cases} \quad \begin{cases} \mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)}) \\ \mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)} - a_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)}) \end{cases}\quad (3.14)$$

où $E_n = i^n E_o \frac{(2n+1)}{n(n+1)}$, (a_n, b_n) sont appelés les "coefficients de diffusion externe" ou "coefficients de Mie", et (c_n, d_n) sont les "coefficients de diffusion interne".

L'écriture des conditions limites au centre de la particule et à l'infini, permet de rejeter (ou retenir) certaines des fonctions de Bessel utilisées pour les combinaisons linéaires introduites par l'équation (3.14). Pour les ondes électromagnétiques, les composantes tangentielles des champs électromagnétiques doivent être continues sur la surface de la particule, soit :

$$\begin{cases} E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{p\theta} \\ H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{p\theta} \end{cases} \quad \begin{cases} E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{p\phi} \\ H_{i\phi} + H_{s\phi} = H_{p\phi} \end{cases}\quad (3.15)$$

En introduisant les fonctions de Riccati-Bessel, définies par :

$$\Psi_n(\rho) = \rho j_n(x_p), \quad \xi_n(x) = \rho h_n^{(1)}(x_p)\quad (3.16)$$

avec $x_p = (2\pi r_p) / \lambda_s$ pour le paramètre de taille défini à partir du rayon r_p de la particule et la longueur d'onde λ_s incidente dans le milieu environnant la particule, et en notant m_p l'indice relatif de la particule (différent de la variable de séparation) et μ sa perméabilité relative (par la suite nous poserons $\mu = 1$) on peut ainsi obtenir les coefficients de diffusion externe [23]. Pour des raisons numériques, ces coefficients sont généralement exprimés (et calculés) en faisant intervenir les dérivées logarithmiques $D_n^{(1)}$, $D_n^{(2)}$ et $D_n^{(3)}$ des fonctions de Riccati-Bessel :

$$a_n = D_n^{(3)} \frac{m_p D_n^{(1)}(x_p) - D_n^{(1)}(m_p x_p)}{m_p D_n^{(2)}(x_p) - D_n^{(1)}(m_p x_p)}; \quad b_n = D_n^{(3)} \frac{D_n^{(1)}(x_p) - m_p D_n^{(1)}(m_p x_p)}{D_n^{(2)}(x_p) - m_p D_n^{(1)}(m_p x_p)}\quad (3.17)$$

avec $D_n^{(1)}(z) = \frac{\Psi_n'(z)}{\Psi_n(z)}$, $D_n^{(2)}(z) = \frac{\xi_n'(z)}{\xi_n(z)}$ et $D_n^{(3)}(z) = \frac{\Psi_n(z)}{\xi_n(z)}$.

Expression des sections efficaces

Dans le champ lointain ($kR \gg \lambda$), où R est la distance d'observation, la relation entre les champs électriques incident et diffusé, peut être exprimée pour les composantes parallèles

\parallel et perpendiculaires \perp au plan de diffusion de la manière suivante (avec l'indice i pour le champ incident et l'indice s pour le champ diffusé) :

$$\begin{pmatrix} E_{s\parallel} \\ E_{s\perp} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikR} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i\parallel} \\ E_{i\perp} \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Où la matrice 2×2 est la matrice des amplitudes complexes. Pour une particule de symétrie sphérique, on a $S_3 = S_4 = 0$ avec S_1, S_2 :

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n); \quad S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \quad (3.19)$$

et pour les fonctions angulaires :

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta}, \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{\sin \theta} \quad (3.20)$$

En utilisant le vecteur de Poynting, il est possible de calculer les relations pour les intensités de diffusion $i_{\parallel} \sim |S_2|^2$ et $i_{\perp} \sim |S_1|^2$ [23].

Les sections efficaces de diffusion, d'extinction et d'absorption de la particule sont également obtenues sous la forme de séries infinies :

$$\begin{aligned} C_{p,\text{sca}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ C_{p,\text{ext}} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \text{ avec } C_{p,\text{abs}} = C_{p,\text{ext}} - C_{p,\text{sca}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

A noter que dans l'équation (3.21), comme dans les quelques équations précédentes, l'indice p a été rajouté pour préciser que la grandeur est associée à une particule et ainsi, distinguer le cas des agrégats que nous traiterons plus loin. Numériquement, les séries sont tronquées pour $n < n_{\text{stop}}$ car les coefficients de diffusion externe tendent rapidement vers zéro pour les termes d'expansion d'ordre supérieur : $n_{\text{stop}} = x_p + 4x_p^{1/3} + 2$. En fait, selon le principe de l'approximation localisée [48], les termes d'expansion n peuvent être associés à des rayons (au sens de l'optique géométrique) qui impactent sur la surface de la particule à la distance R_n de son axe de symétrie par rapport à l'onde incidente (i.e. l'axe z) : $R_n = (n+1/2)(\lambda/2\pi)$.

Depuis qu'elle a été introduite, la TLM a été étendue [61] aux cas d'une sphère homogène éclairée par un faisceau de forme arbitraire continu ou pulsé [15, 39, 69], d'une sphère multicouche ou hétérogène [88], d'un cylindre [99], etc. De nombreux codes de calcul et de nombreuses applications utilisant la TLM ont été développés [134].

Calcul de l'amplitude des signaux MASLS

La TLM ne prend bien évidemment pas en compte la forme et la dimension des détecteurs. Pour ce faire, et ainsi prédire la réponse de notre système, il faut intégrer le champ total diffusé par les particules sur la surface du système de détection. Considérons une population de particules de distribution granulométrique et concentration en nombre, $f_{n,p}$ et $C_{n,p}$, éclairée par une onde de polarisation perpendiculaire. Le détecteur est circulaire d'angle solide de détection Ω et son centre est dans la direction (θ, ϕ) et à la distance R (supposée très grande

devant les dimensions de l'échantillon), voir la Figure 3.11. En régime de diffusion simple, si on suppose linéaire la réponse de l'électronique de détection, et si on néglige les effets de la cuve d'analyse et du volume de mesure (voir 4.4), le signal de tension mesuré pour cette population est :

$$I_s \propto \frac{C_{n,p}}{k^2 R^2} \int_{\Omega} \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} |S_1(D, \theta, \phi, \lambda_s, m_p)|^2 f_{n,p}(D) dD d\Omega \quad (3.22)$$

où D_{\min} et D_{\max} sont les bornes de la distribution. Pour estimer numériquement l'éq. (3.22), on maille le détecteur en petits éléments de surface (Figure 3.11) et l'on réalise une double intégration : spatiale (surface de la détection) et sur les tailles des particules.

3.2.2 Approximations de Rayleigh, Rayleigh-Gans-Debye

Ce n'est que depuis peu que nous disposons de moyens de calcul suffisants pour traiter de manière rigoureuse le problème de la diffusion d'une particule de forme complexe, même si des progrès restent encore à accomplir sur les temps de calcul et en terme de paramètre de taille maximum. De ce fait, de nombreuses approximations ont été développées dans le passé. Celles-ci restent d'actualité dans la mesure où elles apportent du sens physique aux mécanismes de diffusion, tout en étant numériquement extrêmement performantes. Celles-ci sont aussi qualifiées de méthodes asymptotiques car elles ne s'appliquent qu'à certains types de particules (petites ou grandes devant la longueur d'onde) et/ou des conditions spécifiques (plage angulaire, indice de réfraction). Pour les petites particules en suspension dans un liquide, une des plus utilisée est la théorie de Rayleigh-Gans-Debye.

3.2.2.1 Théorie de Rayleigh

Si l'on considère une particule dont la taille est très petite devant la longueur d'onde, on peut poser comme hypothèse que chacune de ses parties subit quasiment le même champ électrique homogène. Il s'agit d'une approximation du type « champ moyen » ou « quasi-statique ». Cette particule peut alors être assimilée à un dipôle électrique qui oscille dans un champ électrique quasi-stationnaire. Ce dipôle rayonne, c'est ce que l'on appelle la diffusion de Rayleigh.

Une particule dite de « Rayleigh » doit satisfaire les conditions suivantes [23, 137].

$$\begin{aligned} x_p &\ll 1, \\ |m_p| x_p &\ll 1. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Pour une particule sphérique, les fonctions d'amplitude associées sont :

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = ik_s^3 x_p \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Si, de plus, l'onde incidente est de polarisation linéaire (indice 1 et 2 pour perpendiculaire et parallèle), les intensités diffusées s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix} = I_0 \frac{16\pi^4 r_p^6}{r^2 \lambda^4} \left| \frac{m_p^2 - 1}{m_p^2 + 2} \right|^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Si l'onde incidente est non-polarisée on a :

$$I = \frac{1}{2}(I_1 + I_2) = I_0 \frac{8\pi^4 r_p^6}{r^2 \lambda^4} F(m_p^2) \quad (3.26)$$

où $F(m_p)$ est un facteur optique lié à la polarisabilité du matériau de la particule avec

$$F(m_p) = \left| \frac{m_p^2 - 1}{m_p^2 + 2} \right|^2.$$

Pour le cas de l'onde polarisée, les intensités diffusées s'écrivent :

$$I_{p,1}(\theta) = k^4 r_p^6 F(m_p); \quad I_{p,2}(\theta) = I_{p,1}(\theta) \cos^2(\theta) \quad (3.27)$$

avec pour les sections efficaces :

$$\begin{aligned} C_{p,abs} &= 4\pi k r_p^3 E(m_p) \\ C_{p,sca} &= \frac{8}{3} \pi k^4 r_p^6 F(m_p), \text{ avec } C_{p,ext} = C_{p,abs} + C_{p,sca} \end{aligned} \quad (3.28)$$

où $E(m_p)$ est un second facteur optique : $E(m_p^2) = \text{Im} \left[\frac{m_p^2 - 1}{m_p^2 + 2} \right]$. D'après l'équation (3.28) la section efficace d'absorption est proportionnelle à r_p^3 tandis que la section efficace de diffusion est proportionnelle à r_p^6 . Par conséquent, pour les particules absorbantes dont la taille est très petite par rapport à la longueur d'onde, on négligera souvent la section efficace de diffusion lors du calcul de l'extinction ($C_{p,ext} \approx C_{p,abs}$). Ceci signifie aussi que, par exemple, la spectrométrie d'extinction UV-VIS est très sensible à la partie imaginaire de l'indice de réfraction des particules dans l'UV.

A titre d'exemple, la Figure 3.12 montre les différentes sections efficaces pour une particule de suie ($m_p = 1.57 - 0.56i$ [26]), calculées avec la théorie de Rayleigh et une approximation par dipôles discrets (méthode exacte, voir § 4.1). On peut notamment constater que le ratio $C_{p,abs}/C_{p,sca}$ est supérieur à 10 pour une particule de rayon inférieur à 50 nm, et supérieur à 100 pour une particule de rayon inférieur à 20 nm. Par ailleurs, l'accord entre l'approximation de Rayleigh et une méthode électromagnétique (dipôles discrets, code DDSCAT) est quasi-parfait quand le rayon de la particule est inférieur à 55 nm (soit ici $\lambda/D \leq 5$ ou $x_p < 0.65$).

3.2.2.2 Théorie de Rayleigh-Gans-Debye

La théorie de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) s'applique généralement à des particules dont les propriétés optiques sont similaires à celles du milieu environnant (d'indices de réfraction voisins, sans absorption)[23] et relativement petites, bien que pouvant être plus grandes que les particules de Rayleigh :

$$\begin{aligned} |m_p - 1| &\ll 1 \\ 2kr_p |m_p - 1| &\ll 1 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Une particule trop grande pour être traitée comme un unique dipôle électrique est décomposée en plusieurs éléments qui satisfont à la théorie de Rayleigh. On considère également qu'elle n'influe pas sur l'amplitude du champ diffusé (indice relatif proche de 1) mais seulement sur sa phase. Ces particules sont dites simplement déphasantes (« soft-particles » en anglais). Les déphasages induits par tous les éléments sont sommés en tenant compte de leur position relative. Les fonctions d'amplitude sont alors données par :

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = \frac{ik^3(m_p - 1)V}{2\pi} f(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

où $f(\theta, \varphi)$ est un facteur de forme qui dépend de la forme de la particule de volume V et qui rend compte du déphasage résultant :

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_V e^{i\delta} dV \quad (3.31)$$

Pour une particule sphérique, ce facteur de forme se simplifie en :

$$f(\theta) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \quad (3.32)$$

avec $u = 2x_p \sin(\theta/2)$. Dans la littérature, on trouve également des expressions analytiques pour le facteur de forme de sphéroïdes ou cylindres.

En injectant (3.32) dans (3.30), on obtient les intensités diffusées pour les polarisations parallèle et perpendiculaire :

$$\begin{aligned} I_1 &\propto \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2 \\ I_2 &\propto \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2 \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (3.33)$$

Dans le cadre de la RGD, il est également possible d'estimer les propriétés de diffusion d'un agrégat de n_p particules sphériques en négligeant les interactions (diffusion multiple) entre les particules. L'intensité diffusée par un tel agrégat $I_{a,\gamma}(\theta)$ est alors donnée par [23] :

$$I_{a,\gamma}(\theta) = n_p^2 I_{p,\gamma}(\theta) \quad (3.34)$$

où $\gamma = 1, 2$ définit la polarisation et $I_{p,\gamma}(\theta)$ l'intensité diffusée par une particule (calculée avec la théorie de Rayleigh). Les sections efficaces de l'agrégat $C_{a,abs}$ et $C_{a,sca}$ sont alors définies par :

$$\begin{aligned} C_{a,abs} &= n_p C_{p,abs} \\ C_{a,sca} &= n_p^2 C_{p,sca} \end{aligned} \quad (3.35)$$

A noter que, comme avec la théorie de Rayleigh, la section efficace de diffusion peut être négligée lorsque la taille de l'agrégat est suffisamment petite. La Figure 3.13 montre une comparaison entre la RGD et le code DDSCAT pour un agrégat de suie ($m_p = 1.57 - 0.56i$) composé de 100 particules et de dimension fractale 1.75. Dans ce calcul, la morphologie globale de l'agrégat reste constante mais c'est la taille des particules qui le constitue qui augmente. Comme on peut le constater, si la taille des particules qui composent l'agrégat est suffisamment petite, les prédictions de la RGD sont correctes.

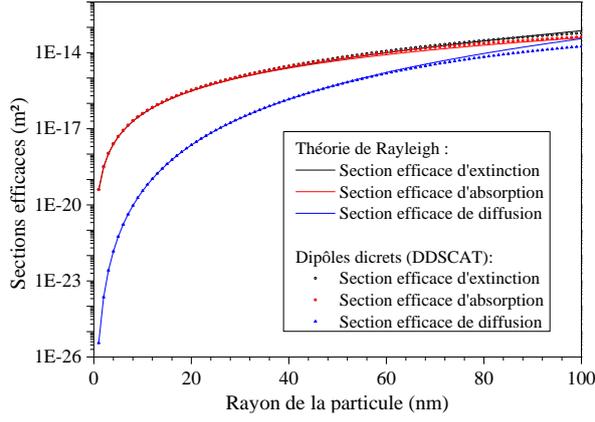


Figure 3.12 Comparaison des sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction pour des particules de suie ($m_p = 1.57 - 0.56i$ et $\lambda = 532 \text{ nm}$)

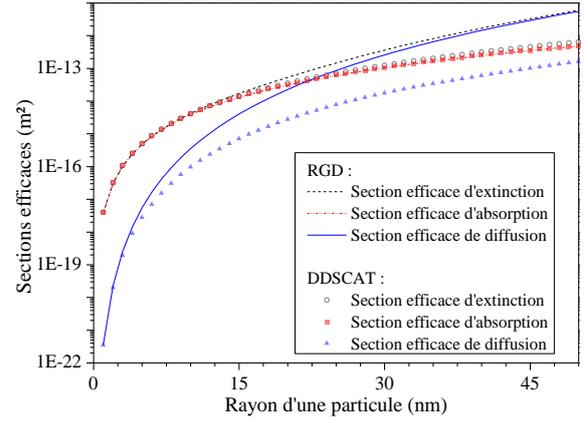


Figure 3.13 Comparaison des sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction calculées avec la RGD et DDSCAT dans le cas d'un agrégat fractal de 100 monomères de suie

3.2.2.3 Théorie de Rayleigh-Gans-Debye pour les agrégats fractals

Une des principales limites de la RGD est qu'elle ne prend pas en compte la morphologie des agrégats, d'où le développement de la théorie de Rayleigh-Gans-Debye pour les agrégats fractals (RGD-AF).

Selon la RGD-AF, les intensités diffusées sont définies par [27] :

$$\begin{aligned} I_{a,1}(\theta) &= n_p^2 I_{p,1}(\theta) f(q, R_g, D_f) \\ I_{a,2}(\theta) &= I_{a,1}(\theta) \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (3.36)$$

où $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ est le vecteur diffusion, et $f(q, R_g, D_f)$ un facteur de forme qui dépend du « régime » de diffusion dans lequel on se place. Selon Dobbins et Megaridis [27], ce facteur de forme prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} f(q, R_g, D_f) &= \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \quad q^2 R_g^2 \leq 1.5 D_f \text{ (régime de Guinier)} \\ f(q, R_g, D_f) &= \left(q^2 R_g^2\right)^{-\frac{D_f}{2}}, \quad q^2 R_g^2 > 1.5 D_f \text{ (régime en loi de puissance)} \end{aligned} \quad (3.37)$$

A noter que ce terme de « régime », utilisé à l'origine dans le domaine de la diffusion aux petits angles (des rayons X ou neutrons), correspond plutôt à ce que, dans notre domaine, nous qualifierons bien souvent de « domaine angulaire ». Le régime de Guinier est alors associé à la diffusion avant et le régime en loi de puissance à la diffusion vers l'avant et sur le côté. Pour une mise en application de la RGD-AF, voir le §6.3.2.

Les différentes sections efficaces sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} C_{a,abs} &= n_p C_{p,abs} \\ C_{a,sca} &= n_p^2 C_{p,sca} G(k, R_g, D_f), \text{ avec } C_{a,ext} = C_{a,abs} + C_{a,sca} \end{aligned} \quad (3.38)$$

où $G(k, R_g, D_f)$ est un facteur de structure. Dans le cas d'un agrégat fractal, sa définition est la suivante (toujours selon Dobbins et Megaridis [27]):

$$G(k, R_g, D_f) = \left(1 + \frac{4}{3D_f} k^2 R_g^2 \right)^{-\frac{D_f}{2}} \quad (3.39)$$

A noter qu'il existe bien d'autres d'approximations pour f et G (et donc versions de la RGD-AF) [113], mais elles donnent des résultats assez similaires (voir Figure 3.15). La Figure 3.14 compare les sections efficaces calculées à l'aide de la RGD-AF et du code DDSCAT, pour le même agrégat que celui défini en section 2.2. On constate, de façon assez générale, que la section efficace de diffusion croît moins vite avec le rayon de la particule si l'on prend en compte la morphologie réelle de l'agrégats (et que l'on utilise la RGD-AF à la place de la RGD).

De nombreuses autres comparaisons numériques et discussions peuvent être trouvées sur ces différents aspects dans la thèse soutenue, au laboratoire, par M. Wozniak [132].

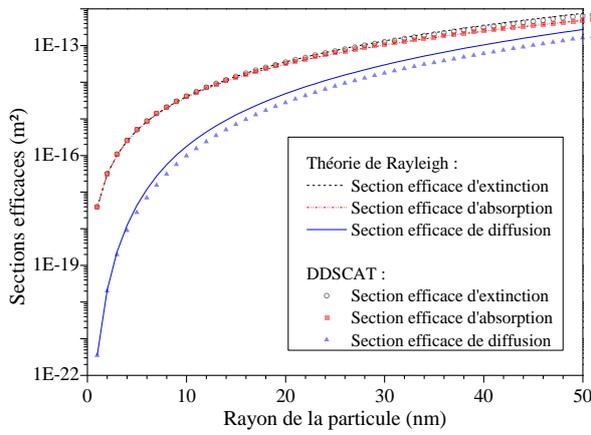


Figure 3.14 Comparaison des sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction prédites par le RGD-AF et DDSCAT dans le cas d'un agrégat de 100 particules de suie

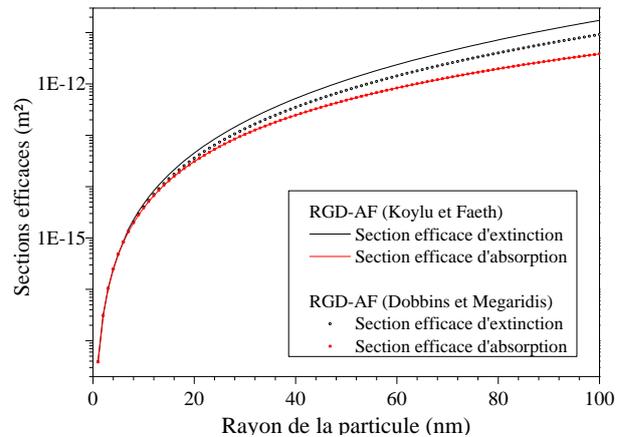


Figure 3.15 Comparaison des sections efficaces d'absorption et d'extinction prédites par deux RGD-AF dans le cas d'agrégats de 100 particules de suie

3.2.3 Approximation en dipôles discrets

L'approximation en dipôles discrets (DDA) permet de simuler la diffusion de particules de forme quelconque. Pour ce faire et de manière succincte, l'agrégat est divisé en une multitude de dipôles électriques (au sens de Rayleigh) définis par leur taille et leur indice complexe tensoriel (biréfringence, etc.). L'intensité diffusée par ces dipôles, lorsqu'ils sont éclairés par l'onde incidente, ainsi que les diffusions inter-dipôles, sont sommées pour calculer les champs diffusés et les sections efficaces de l'agrégat. Dans ce travail, pour les calculs avec la méthode DDA nous avons exclusivement utilisé le code fortran développé par Draine et Flatau, DDSCAT (<http://www.ddscat.org/>) [29, 30].

Pour une distance inter-dipôles notée d , les limites numériques de ce code de calcul sont telles que :

$$\begin{aligned} |m_p kd| &< 0.5 \\ |m_p - 1| &< 3 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Pour un diffuseur (particule ou agrégats) de volume V le nombre de dipôles nécessaire à sa discrétisation est de l'ordre de $N \approx V/d^3$. Si l'on utilise la notion de rayon effectif (ratio du

rayon équivalent sphérique et surfacique du diffuseur), on a $r_{\text{eff}} \approx (3V / 4\pi)^{1/3}$ et pour le paramètre de taille $x_{\text{eff}} \approx 2\pi r_{\text{eff}} / \lambda_s$. D'après Draine et Flatau, un nombre de dipôles supérieur à 10^6 pose trop de problèmes en termes de ressources informatiques (CPU mais surtout mémoire). Sur cette base on peut donc estimer le rayon effectif maximal du diffuseur qui pourra être pris en compte :

$$r_{\text{eff}} < \frac{4.95\lambda_s}{|m_p|} \left(\frac{N}{10^6} \right)^{1/3} \quad (3.41)$$

Pour notre longueur d'onde laser et une suspension de silice colloïdale (cf. § 6.2), on a un rayon effectif maximum de 46, 99, 215, 463 et 998nm pour $N=10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ et 10^6 .

Le code DDSCAT permet de contrôler l'état de polarisation de l'onde incidence (au moyen des paramètres de Stokes), l'orientation de la particule par rapport au laboratoire et/ou l'onde d'incidence (angles d'Euler), l'indice de réfraction ou permittivité électrique de chaque dipôle (p. ex. pour les cristaux), ... Les résultats les plus importants de ce code sont, pour ce qui nous concerne, les sections efficaces de diffusion et les paramètres de Stokes du champ diffusé.

3.2.4 Méthode de la T-Matrice (du champ nul)

La méthode de la T-Matrice (nom d'usage mais qui semble impropre à certains auteurs) est l'une des méthodes la plus couramment utilisée pour calculer la diffusion de la lumière par une particule non-sphérique. Elle a été mise au point dans sa version originelle par Waterman [129]. De manière synthétique, il existe plusieurs façons d'obtenir la T-Matrice et notamment avec la méthode des conditions limites étendues (« *extended boundary conditions* ») et celle du champ nul (« *null-field method* »). Cette dernière est basée sur le principe suivant : le champ électromagnétique à l'extérieur d'un volume V est équivalent à celui produit par un courant électrique distribué sur la surface S du volume. A l'intérieur du volume V , la diffusion ne produit pas de champ électrique ou magnétique. Par conséquent, on peut exprimer le champ total à l'extérieur du volume V au moyen d'intégrales de surface. Les courants de surface s'expriment donc comme une somme de n -harmoniques sphériques avec des coefficients inconnus. A l'intérieur du volume V , l'équation $E = 0$ est transformée en un système linéaire d'équations qui relie les coefficients inconnus du champ diffusé aux coefficients connus du champ incident. Cette relation est donnée sous forme de matrice, connue comme étant la matrice \mathbf{T} . Comme nous l'avons déjà indiqué, la T-Matrice peut également être étendue à plusieurs particules. Pour cela, la matrice \mathbf{T} est associée à chaque particule du système [7]. Par conséquent, la matrice contient les propriétés des particules diffusantes et prend en compte l'influence des autres particules. Le problème se ramène alors à N équations linéaires couplées où N est le nombre de particules à analyser.

La méthode dite de la T-Matrice permet d'obtenir des résultats plus précis que la méthode DDA pour un temps de calcul généralement plus faible [29]. Elle est cependant limitée à des objets de formes relativement simples : sphères, sphéroïdes, cylindres [7, 12, 74, 79] et agrégats de sphères [28, 66]. Dans nos travaux, pour les agrégats de sphères, nous avons utilisé

le code développé par Mackowski et Mishchenko [63, 74]. Celui-ci restitue peu ou prou les mêmes quantités que le code DDSCAT.

3.2.5 Approche du type Monte-Carlo

Pour modéliser la diffusion de la lumière de systèmes optiques complexes, il est également possible d'utiliser une approche de type Monte-Carlo. Celle-ci consiste à décomposer en termes de probabilités les différentes lois, modèles et théories (TLM, optique physique, ...) décrivant les interactions d'un photon (virtuel) avec le milieu dans lequel il se propage : diffusion ou absorption par une particule, réflexion ou réfraction par une interface, absorption par le solvant, ... Pour ce faire, l'onde lumineuse incidente est décomposée en un ensemble de rayons, ou « photons virtuels » (pas au sens quantique mais de « grains »), dont on suit la trajectoire jusqu'à la fin du traitement (absorption, sortie du domaine de calcul...) [111].

Un code de calcul a été développé au laboratoire IUSTI [109]. La Figure 3.16 présente l'algorithme de ce dernier. En pratique, après la définition du système optique complet (forme, nature et position de la cuve d'analyse contenant l'échantillon, des détecteurs, du faisceau incident, ...), il convient de transformer différentes lois déterministes sous la forme de lois probabilistes. Parmi ces dernières, on a par exemple la densité de probabilité d'émission d'un photon (basée sur le profil du faisceau incident), la densité de probabilité de réflexion spéculaire ou réfraction basée sur les parois de la cuve (basée sur les coefficients de Fresnel et loi de Descartes), la distribution granulométrie de l'échantillon, la densité de probabilité d'interaction et le libre parcours moyen des photons (calculés à partir de la section efficace d'extinction), la densité de probabilité de diffusion ou d'absorption par une particule (basée sur les sections efficaces d'absorption et diffusion), la densité de probabilité des angles de diffusion (basée sur les diagrammes de diffusion moyen des particules), la densité d'absorption des photons par le solvant (basée sur l'absorptivité de ce dernier avec une loi de Beer-Lambert), etc. Ensuite, il suffit de suivre un photon en fonction des différentes probabilités, qui se réalisent ou non. Il faut pour cela générer une grande quantité de nombres aléatoires et suivre un grand nombre de photons.

L'approche Monte-Carlo permet de prendre en compte les effets de la diffusion multiple et des réflexions parasites liées aux composants optiques de l'expérience (voir §5.1.2) [111] au prix de calcul parfois très longs. Le code du laboratoire peut prendre en compte des particules de symétrie sphérique (homogènes, à cœur, ...) mais pas des agrégats par exemple. De même, il ne permet pas de prendre en compte le mouvement Brownien des particules. Ces limites pourraient être levées avec un peu plus de travail. Ce code est néanmoins largement suffisant pour étudier les effets, par exemple, de distorsion et les aberrations induits par la cuve (§5.2).

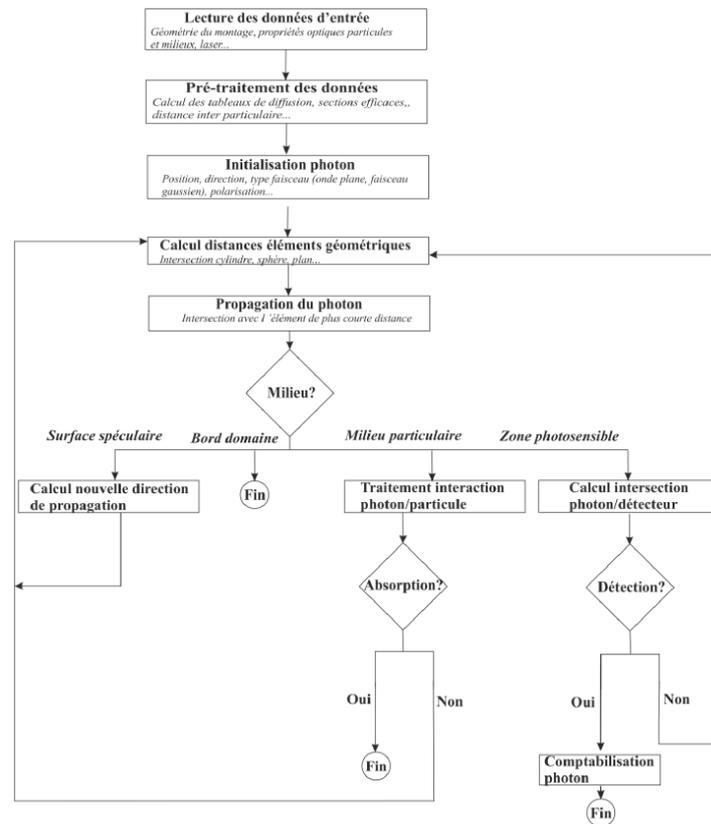


Figure 3.16 Algorithme d'un code Monte-Carlo type [109]

3.3 Implémentation et exemples de résultats numériques

3.3.1 Paramètres de discrétisation du code DDSCAT

Avant d'étudier numériquement la diffusion des agrégats avec la DDA, nous allons tester le code de calcul DDSCAT sur une particule sphérique afin d'évaluer le nombre de dipôles nécessaires à sa discrétisation et le calcul de son diagramme de diffusion. Pour cela, une particule de latex est considérée puis son diagramme de diffusion est simulé en augmentant progressivement le nombre de dipôles utilisés. La Figure 3.17 présente les résultats obtenus, pour $m_p = 1.61$, $m_c = 1.338$, $D = 90$ nm, $\lambda_0 = 405$ nm, la polarisation parallèle et un nombre croissant de dipôles $N = 7, 60, 500, 1500, 4000$ et 10000 . A noter que, pour ces différents cas, on a pour le diamètre des dipôles $d \approx 37.9, 18.5, 9.1, 6.3, 4.6$ et 3.4 nm soit un rapport $d_{dip} / \lambda_s \approx 0.125, 0.061, 0.03, 0.021, 0.015$ et 0.011 . Dans la Figure 3.17, les diagrammes sont donnés en intensité et comparés aux diagrammes calculés avec la TLM. Dans la Figure 3.19, on visualise l'écart normalisé entre le diagramme obtenu pour $N=7\sim 4000$ dipôles et celui obtenu pour le cas le plus résolu $N=10\ 000$. On constate que l'erreur est globalement très faible lorsque le nombre de dipôles utilisés excède 60. Même si l'erreur augmente significativement autour de 90° , elle correspond à des intensités diffusées extrêmement faibles. Dans le cas d'un agrégat de forme complexe, qui ne présente pas d'extinction à 90° , on peut penser que cet effet est globalement négligeable. Pour nos calculs intensifs, comme compromis entre résolution et

temps de calcul, nous avons fixé le nombre de dipôles à 200 par sphère, soit $d \approx 12.4\text{nm}$ et $d/\lambda_s \approx 0.04$.

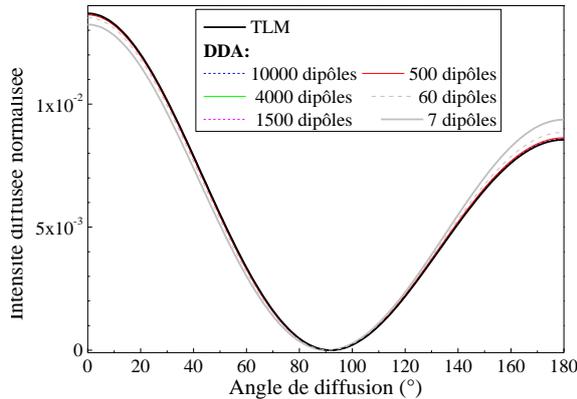


Figure 3.17 Diagrammes de diffusion d'une particule sphérique de latex en fonction du nombre de dipôles, $m_p = 1.61$, $D = 90\text{ nm}$, $\lambda = 405\text{ nm}$

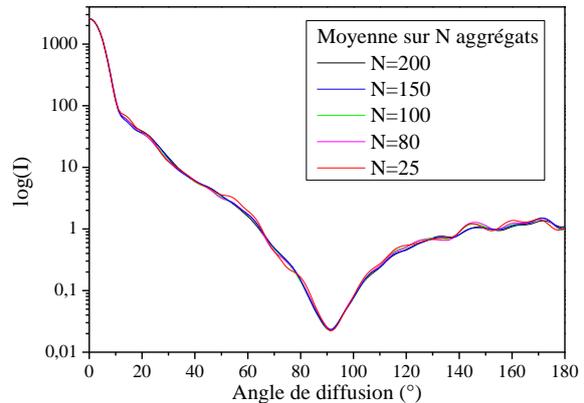


Figure 3.18 Diagramme de diffusion d'un même type d'agrégat ($n_p = 100$, $D_f = 2$, $R_g = 17.7$), moyenné sur N agrégats, avec $m_p = 1.61$, $D = 90\text{ nm}$, $\lambda = 405\text{ nm}$

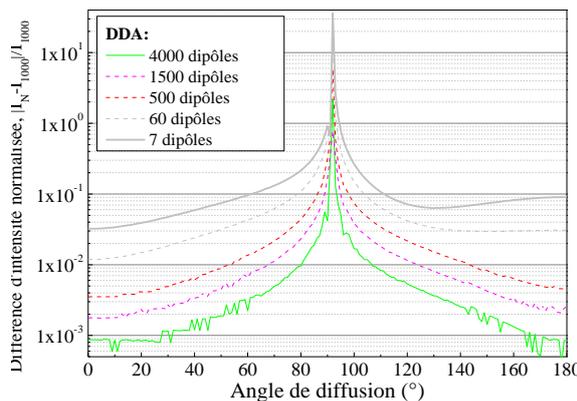


Figure 3.19 Différence normalisée : calculs DDA pour un nombre croissant de dipôles par rapport à TLM. $m_p = 1.61$, $D = 90\text{ nm}$, $\lambda = 405\text{ nm}$

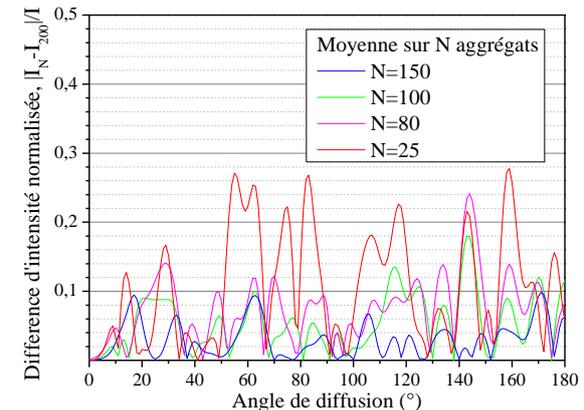


Figure 3.20 Différence normalisée : calculs DDA pour un nombre croissant de dipôles au cas de référence, avec $N=200$, $m_p = 1.61$, $D = 90\text{ nm}$, $\lambda = 405\text{ nm}$

3.3.2 Moyenne des diagrammes d'agrégats de sphères

Pour prendre en compte l'orientation (supposée) aléatoire des agrégats dans les suspensions, il y a deux stratégies possibles. La première est de moyenniser les propriétés de diffusion d'un même agrégat pour différents angles d'Euler. Cette solution, de loin la plus simple, a pour désavantage principal d'être très dépendante des caractéristiques de cet agrégat et donc du processus d'agrégation simulé avec le code DLA. La seconde solution, plus coûteuse en temps de calcul, consiste à moyenniser les diagrammes de diffusion obtenus pour des agrégats ayant les mêmes caractéristiques du point de vue de l'équation fractale (voir § 3.1.1.2) [132]. Nous avons utilisé cette seconde solution. Il convient néanmoins d'estimer le nombre minimum d'agrégats nécessaires pour obtenir des diagrammes de diffusion représentatifs d'un échantillon qui, en général, peut contenir des centaines de millions (et bien plus) d'agrégats.

Pour cela, 200 agrégats de mêmes caractéristiques ont été simulés ($n_p = 100$, $D_f = 2$, $R_g = 17.7$) ainsi que leurs diagrammes de diffusion. La Figure 3.18 compare les diagrammes obtenus pour un nombre croissant d'agrégats : $N=25, 80, 100, 150, 200$ alors que la Figure 3.20 compare l'écart normalisé par rapport au cas limite ($N=200$). On observe des variations assez importantes à certains angles, surtout vers l'arrière. Cependant, globalement, par rapport au cas limite, les écarts ne sont respectivement que de 10.4, 7.3, 5.4 et 3.0%. Pour minimiser nos temps de calcul et sachant que pour de grosses particules (et donc des agrégats) les diagrammes sont pollués au-dessus de 120° par la diffusion avant (rétro-réfléchié par la paroi interne de la cuve, voir le chapitre 6), dans ce qui suit, les moyennes sont calculées pour 100 agrégats.

3.3.3 Moyenne des diagrammes d'agrégats de particules aciculaires

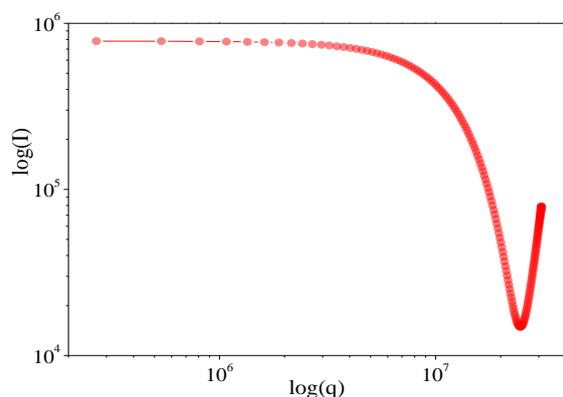


Figure 3.21 Diagramme de diffusion d'un agrégat « moyen » de TiO_2

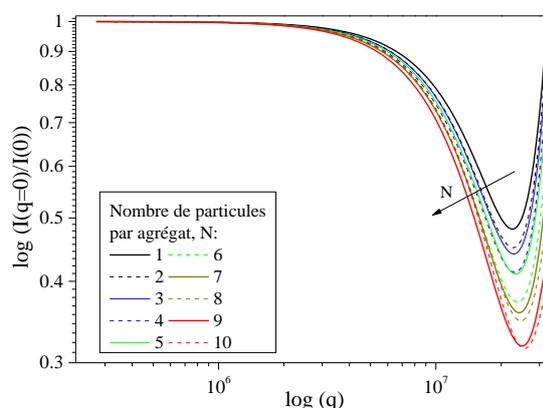


Figure 3.22 Evolution des diagrammes de diffusion normalisés de fagots composés d'un nombre croissant de particules aciculaires de TiO_2

Comme pour les agrégats de sphères, les agrégats de particules aciculaires de TiO_2 (ou « fagots ») ont été modélisés avec un code d'agrégation (§ 3.1.2), puis discrétisés en dipôles et leurs diagrammes de diffusion calculés avec le code DDSCAT. La Figure 3.21 montre le diagramme de diffusion de 50 fagots de TiO_2 dont les caractéristiques (nombre moyen et décalage moyen entre particules aciculaires, etc.) ont été déduites des analyses de clichés MEB. Les calculs électromagnétiques ont été réalisés pour $m_e=1.339$, $m_p=2.88$, une polarisation parallèle et 125 orientations (5 valeurs différentes pour chaque angle d'Euler). La Figure 3.22 montre l'évolution, pour les mêmes paramètres, des diagrammes de diffusion normalisés d'agrégats de TiO_2 composés d'un nombre croissant de particules avec un rapport d'aspect de 2. Dans tous les cas, les diagrammes sont réguliers. La moyenne angulaire est donc suffisante. A noter que, sans surprise, plus les agrégats contiennent de particules plus la dynamique des diagrammes est importante et moins la zone de Guinier est large.

3.3.4 Spectres d'extinction des agrégats de particules aciculaires

La Figure 3.23 présente les spectres d'extinction qui correspondent aux diagrammes de la Figure 3.22 et donc des agrégats composés d'un nombre croissant de particules aciculaires. On observe une forte extinction dans l'UV. Celle-ci est essentiellement liée aux propriétés in-

trinsèques du TiO_2 (bande d'absorption) [138]. De même, plus le nombre de particules augmente, plus l'extinction augmente sans que le spectre d'extinction change clairement de forme. Les évolutions des spectres d'extinction sont relativement simples. On peut donc raisonnablement interpoler ces derniers à partir d'un nombre limité de calculs DDA (moins d'une vingtaine de longueurs d'onde et dix types d'agrégats dans le cas de la Figure 3.23). Cette procédure permet de considérablement diminuer les temps de calculs [86].

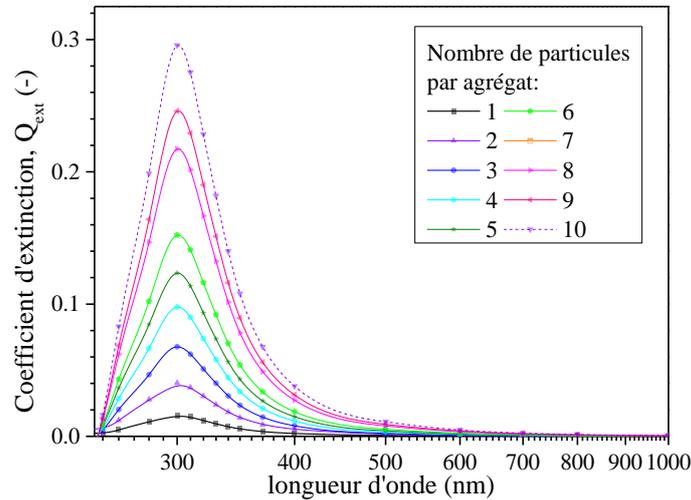


Figure 3.23 Evolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde pour des fagots synthétiques de particules aciculaires.

3.3.5 Comparaison DDSCAT/T-Matrice : agrégats de sphères

Avant de réaliser des calculs intensifs, nous avons comparé les résultats obtenus, pour des agrégats fractals, avec l'approche DDA et celle basée sur les conditions limites étendues (c.-à-d. les prédictions du code DDSCAT et T-Matrice). Dans un premier temps, le nombre de monomères par agrégat est fixé à $n_p = 100$ et la dimension fractale varie de $D_f = 1.6$ à 2.4 (Figure 3.24). Dans un second temps, la dimension fractale est fixée à $D_f = 2$ et le nombre de monomères varie de $n_p = 20$ à 80 (Figure 3.25). Comme indiqué précédemment, chaque diagramme correspond à une moyenne obtenue pour 100 agrégats. Dans ces différentes figures sont présentées à gauche une visualisation 3D et les ombres projetées (2D) d'un agrégat type. Le rayon du disque rouge correspond à celui de la sphère équivalente en volume et, celui du disque bleu, au rayon de giration de l'agrégat.

On peut observer sur les Figure 3.24 et Figure 3.25 quelques différences entre les prédictions de la T-Matrice et celles du code DDSCAT. Elles semblent un peu plus marquées vers l'arrière. Nous avons tendance à penser que l'erreur provient essentiellement du code DDSCAT, du fait principalement de la discrétisation utilisée pour les monomères et l'indice relativement élevé du TiO_2 pour notre longueur d'onde laser. Ces écarts ne sont cependant pas si importants que cela pour nos mesures et notre méthode d'inversion après compression logarithmique de l'intensité de nos signaux (voir plus loin).

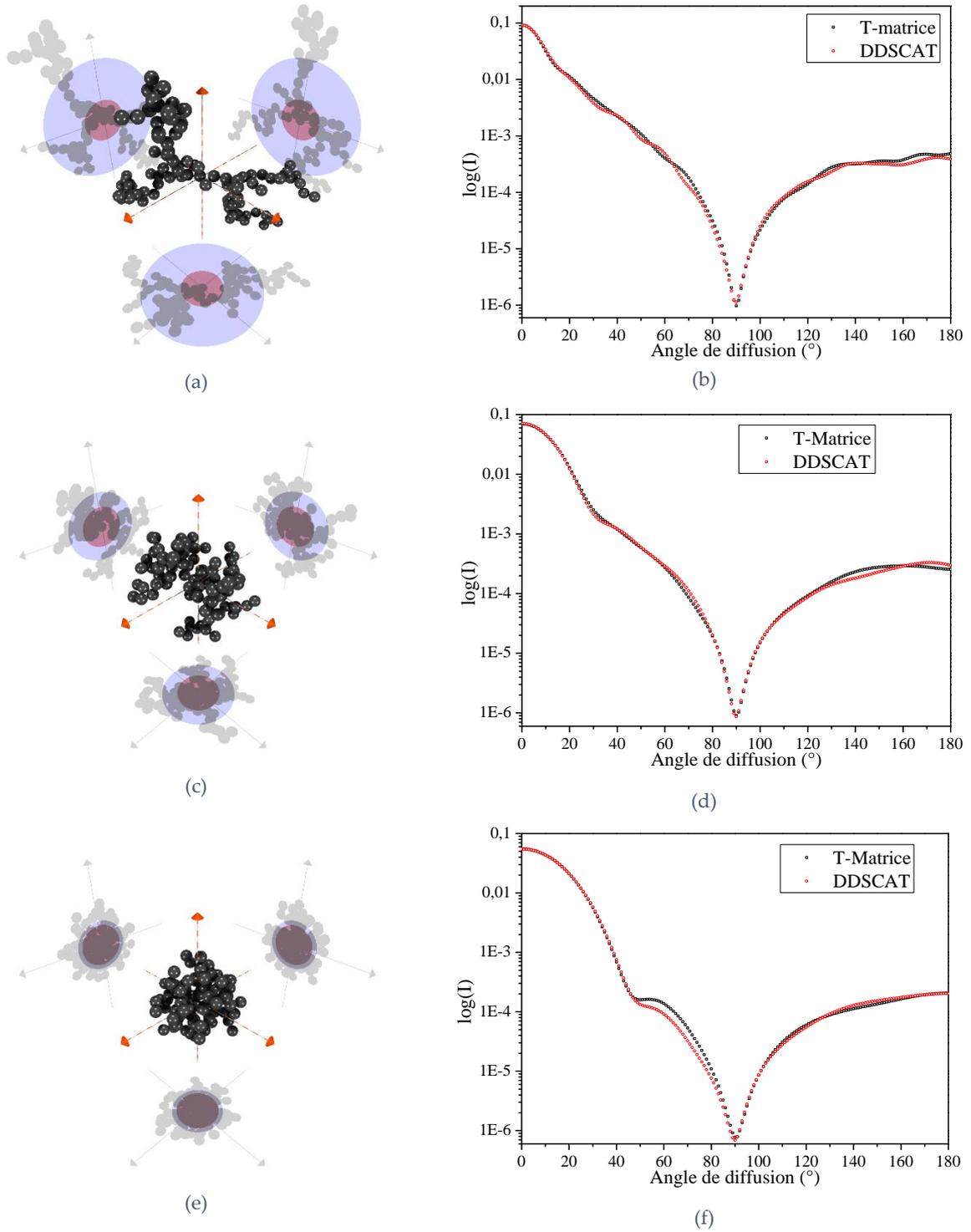


Figure 3.24 (a, c, e) Agrégats fractals simulés et (b,d,f) diagrammes de diffusion correspondants. (a) et (b) $D_f=1.6$, $n_p=100$, $R_g=13.3$, (c) et (d) $D_f=2.0$, $n_p=100$, $R_g=7.9$, (e) et (f) $D_f=2.4$, $n_p=100$, $R_g=5.6$. Le rayon du disque rouge correspond à celui de la sphère équivalente en volume et, celui du disque bleu, au rayon de giration de l'agrégat (le rayon des monomères est normalisé, $r_p=1$)

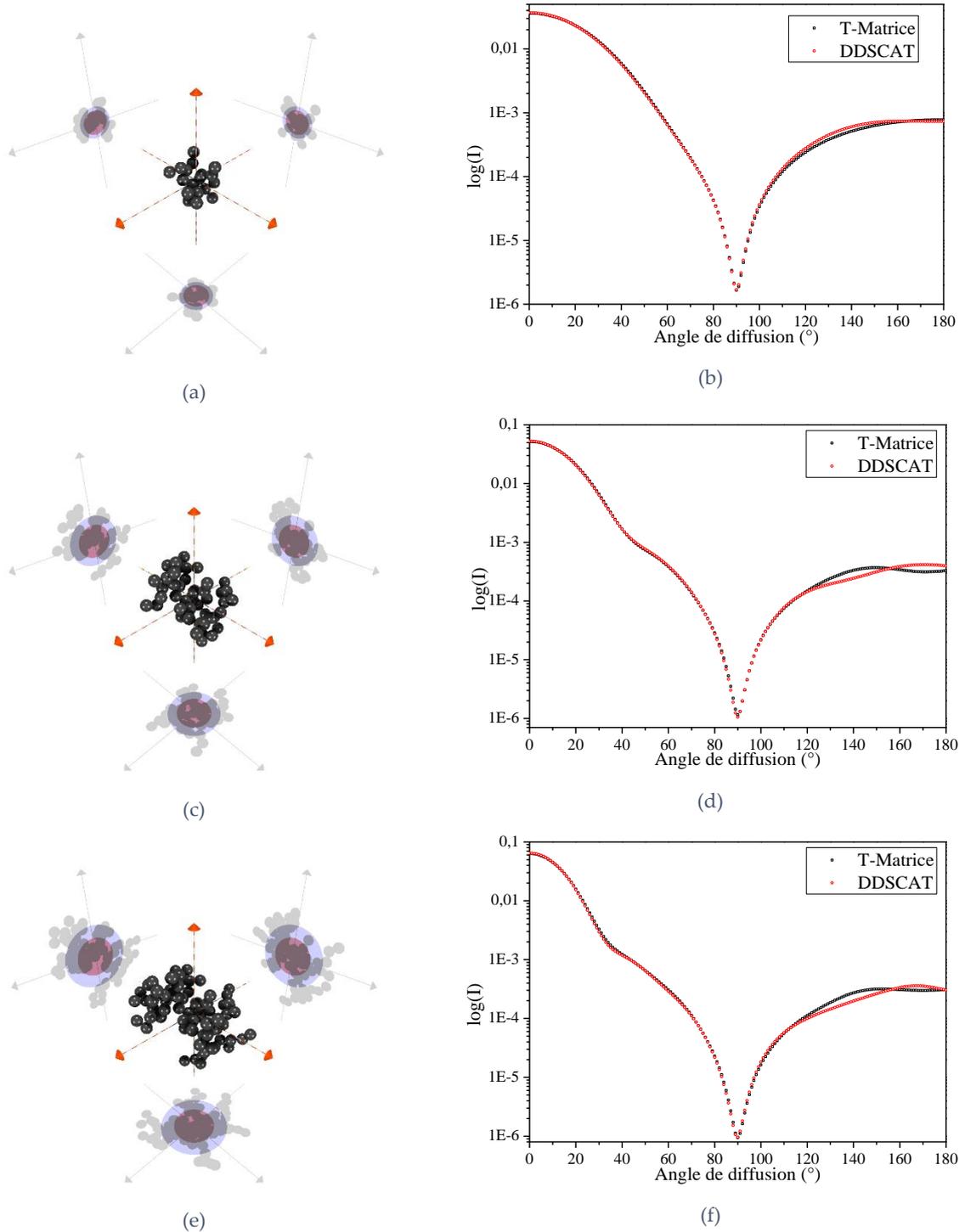


Figure 3.25 (a, c, e) Agrégats fractals simulés et (b, d, f) diagrammes de diffusion correspondants. (a) et (b) $D_i=2.0$, $n_p=20$, $R_g=35$; (c) et (d) $D_i=2.0$, $n_p=50$, $R_g=5.6$ (e) et (f) $D_i=2.0$, $n_p=80$, $R_g=7.1$ (le rayon des monomères est normalisé, $r_p=1$)

La Figure 3.26 montre l'écart normalisé $E(\theta)$ entre les logarithmes des diagrammes DDSCAT et T-Matrice pour (a) $n_p=100$ et différentes dimensions fractales, $D_i=1.6, 2$ et 2.5 ; (b) $D_i=2$ et des agrégats composés de $n_p=20, 50$ et 80 monomères :

$$E(\theta) = \frac{\log[I_{T\text{-Matrice}}(\theta)] - \log[I_{DDSCAT}(\theta)]}{\log[I_{DDSCAT}(\theta)]} \quad (3.42)$$

L'écart moyen est respectivement de (a) 1.6, 1.2, 1.1% et (b) 0.8, 1.1, 1.1%, avec des écarts ponctuels qui ne dépassent pas 3% (sauf dans un cas localisé vers l'arrière, une région où les signaux ne sont pas exploités car pollués par la diffusion avant rétrofléchie par la cuve). Ces écarts sont jugés modestes et acceptables au regard des autres sources d'incertitudes (indice de réfraction, morphologie multi-fractale, ...). A terme, pour les agrégats de sphères dures, comme cela a été montré précédemment par le laboratoire [86, 132], l'approche T-Matrice est à privilégier. Néanmoins, l'approche DDA est bien plus versatile et est la seule à pouvoir traiter des particules de forme réellement arbitraire. C'est pourquoi elle a été privilégiée dans ce travail.

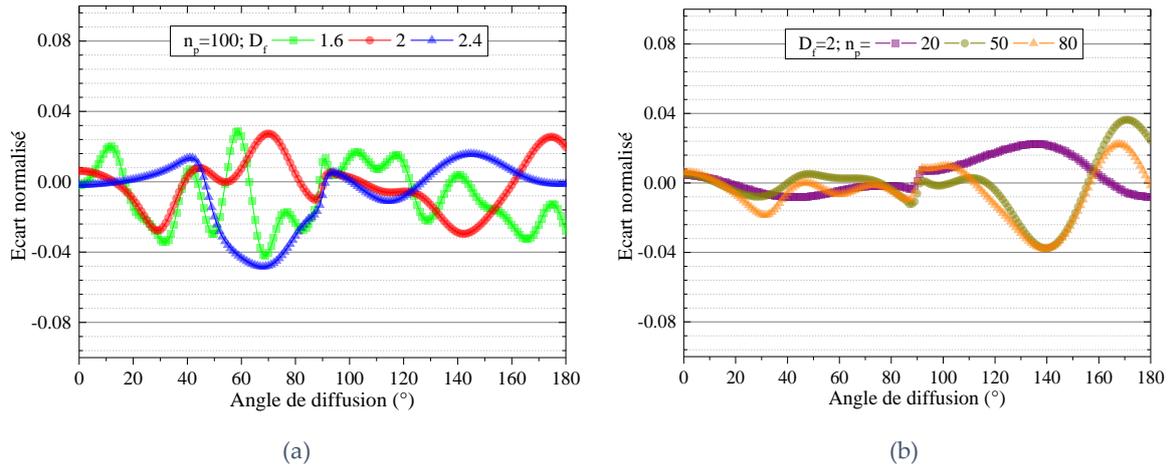


Figure 3.26 Différence entre les intensités calculées avec l'approche DDA et T-Matrice pour des agrégats de dimension fractale croissante et (b) un nombre de monomères croissant

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les modèles électromagnétiques et approximations utilisées et/ou implémentées pour prédire les propriétés de diffusion de particules de forme simple ou complexe : particules sphériques, agrégats de sphères ou particules aciculaires, ... Certains sont rigoureux (TLM, T-Matrice, DDA) et potentiellement exacts aux imprécisions du calcul près (approche DDA surtout). D'autres sont des approximations asymptotiques et donc d'une précision limitée (Théorie de Rayleigh, RDG). Mais ces dernières nécessitent peu de ressources informatiques, ce qui est important pour un instrument autonome. Une étude numérique nous a permis d'identifier les paramètres optimaux pour paramétrer les calculs DDA et simuler des diagrammes moyens, avec une précision globale de l'ordre de 1%. L'approche fractale est privilégiée, pour la description des agrégats de sphères et la production d'agrégats synthétiques, de par sa simplicité. Pour les agrégats de particules aciculaires, l'approche adoptée est basée sur une méthode probabiliste pondérée par les moments déduits de l'analyse de clichés MEB expérimentaux. Tous les outils introduits dans ce chapitre sont utilisés pour résoudre le problème direct. Couplés aux méthodes inverses et aux mesures, ils sont une brique indispensable à la métrologie des nano et microparticules.

Chapitre 4 Dispositif expérimental et méthodologie

Ce chapitre présente le dispositif expérimental multi-angulaire de la diffusion statique et dynamique (MASDLS) développé durant cette thèse. Dans un souci de compréhension, certaines justifications numériques ainsi que les principes des différentes méthodes de correction des signaux sont détaillées dans le chapitre suivant.

4.1 Configuration générale et paramètres clés

La Figure 4.1 présente un schéma et une photographie du dispositif expérimental développé au cours de cette thèse. Il s'agit d'un système MASDLS pour l'analyse d'un échantillon placé dans une cuve ou conduite de forme cylindrique. La partie émission (2-11), chargée de former le faisceau d'éclairage du milieu étudié, est d'abord constituée d'une diode laser (405 nm, 25 mW) (2). Une lame séparatrice (3) ainsi qu'une photodiode avalanche (4) sont utilisées pour analyser les variations d'intensité de la source laser et *in fine* corriger leurs effets. Un polariseur linéaire (5), un agrandisseur de faisceau ($\times 10$) (6), une roue à filtres de densité (7), un diaphragme (8), un miroir (9), une lentille cylindrique (10) ainsi qu'un diaphragme en forme de fente (11) sont utilisés pour former et contrôler les caractéristiques du faisceau elliptique utilisé pour éclairer le milieu particulaire. Le diamètre au col du faisceau est de $2\omega_y = 10$ mm dans le plan horizontal et $\omega_z = 50$ μm dans le plan vertical (axe de symétrie de la cuve d'analyse).

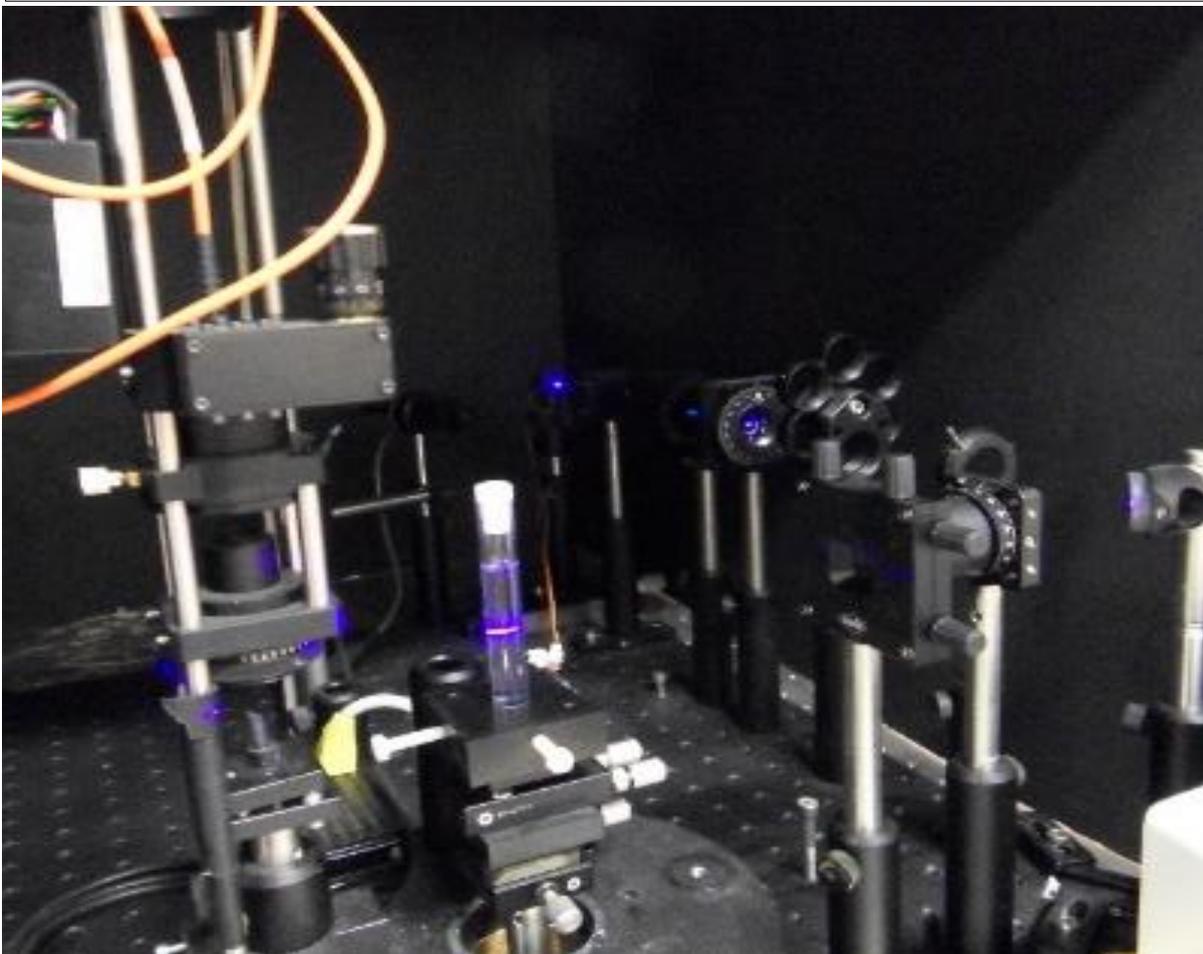
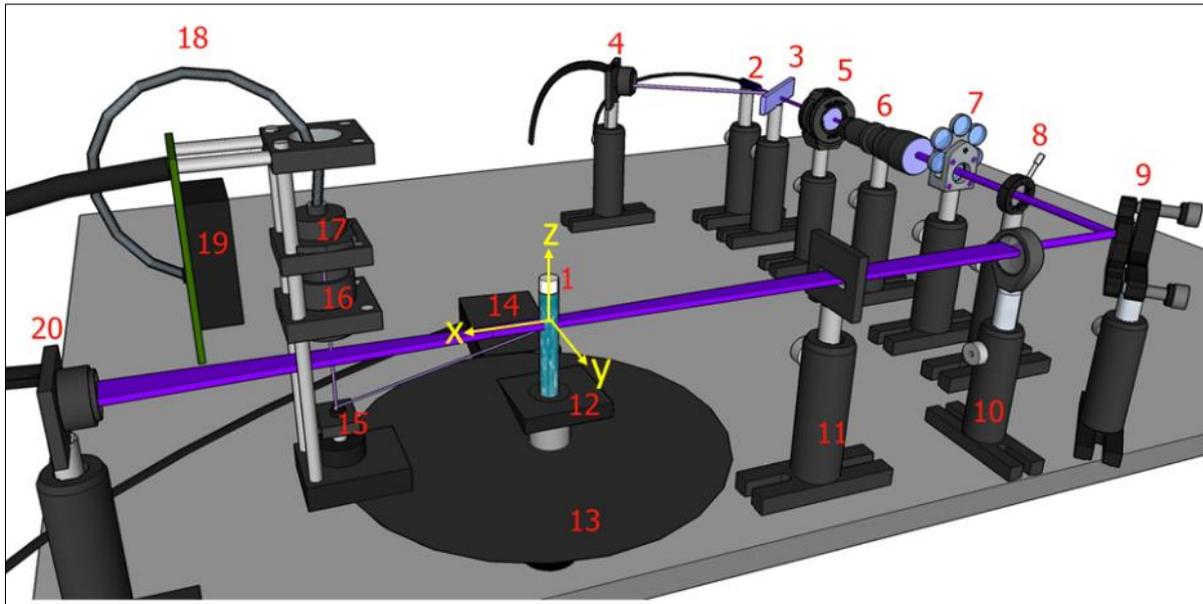


Figure 4.1 Schéma et photographie du montage expérimental MASDLS : (1) cuve d'analyse, (2) diode laser, (3) lame séparatrice, (4) photodiode à avalanche, (5) polariseur, (6) agrandisseur de faisceau, (7) filtres de densité, (8) diaphragme, (9) miroir, (10) lentille cylindrique, (11) fente rectangulaire, (12) système de déplacement micrométrique, (13) goniomètre, (14) moteur pas-à-pas, (15) mini prisme, (16) diaphragme précédé d'un filtre interférentiel et polariseur linéaire, (17) lentille de collection, (18) fibre optique en silice de $10\mu\text{m}$ de cœur ($\text{NA}=0.22$), (19) photomultiplicateur, (20) photodiode à avalanche

La position et l'angle d'inclinaison de la cuve, par rapport au système optique, sont ajustables via un dispositif cinq axes (trois translations et deux inclinaisons, voir la Figure 4.25) dont quatre à vis micrométriques (12). L'ensemble est fixé sur la table optique, au centre (mais indépendant) d'un berceau goniométrique de précision (13) contrôlé par un moteur pas à pas (14). La partie détection est solidaire du banc goniométrique via deux potences (rails optiques de 5 mm de diamètre). Elle est constituée d'un petit prisme (15) placé sous le plan de diffusion conventionnel (c.-à-d. le plan de la nappe laser). Ce dernier dispose de deux réglages d'inclinaison et d'un réglage de hauteur par rapport au plan de diffusion. Ce prisme redirige une partie de la lumière diffusée par l'échantillon vers l'optique de collection située au-dessus. L'optique de détection (16) proprement dite se compose : d'un polariseur linéaire (analyseur bloquant une partie de la diffusion diffuse et multiple), d'un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde laser (pour augmenter le rapport signal sur bruit optique), d'un diaphragme (de manière à contrôler l'angle solide de collection) et d'une lentille convergente (17) focalisant la lumière collectée sur une fibre optique avec un petit diamètre de cœur (18). Cette dernière est reliée à un photomultiplicateur doté d'un amplificateur à contrôle numérique (19). Le signal de tension du photomultiplicateur est numérisé sur 16 bits à l'aide d'une carte d'acquisition de taux d'échantillonnage maximum : 100 kHz ou 1 MHz (voir §4.5).

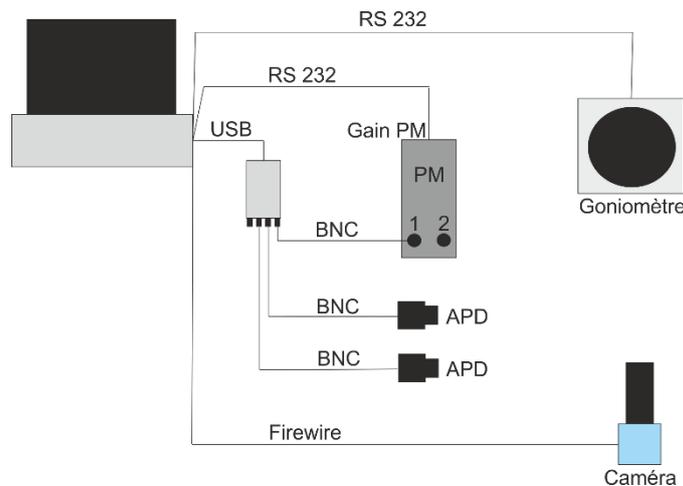


Figure 4.2 Schéma des différentes connectivités du dispositif

Ce dispositif MASDLS permet de mesurer les diagrammes de diffusion sur l'intervalle $\theta = [0^\circ; 180^\circ]$ avec une zone aveugle autour de $\theta = 167 - 172^\circ$ en raison de la présence des potences. Dans la plupart des cas, l'angle sous le plan de diffusion est fixé à $\phi_t = -8^\circ$. A noter que, pour mesurer le signal d'extinction, une seconde photodiode à avalanche munie d'une lentille de collection et d'un trou optique (20) est placée vers l'avant (sur la table optique). Le signal de cette dernière, comme celui de la diode utilisée pour faire la référence, sont numérisés simultanément avec le signal MASDLS, avec la même carte d'acquisition. A noter également que le système de détection intègre deux photomultiplicateurs pour permettre, à terme, de corriger certains effets de la diffusion multiple [103]. La Figure 4.2 présente un schéma de principe du dispositif de contrôle et de mesure du dispositif MASDLS via un ordinateur de

type PC. Le goniomètre ainsi que le gain des deux photomultiplicateurs sont pilotés par port RS 232. En fait, le goniomètre possède son propre contrôleur et peut être interfacé avec d'autres dispositifs de déplacement. Le contrôle du gain des photomultiplicateurs est assuré par un boîtier développé par l'atelier d'électronique (S. Martinez) du laboratoire. Il intègre essentiellement une interface de communication et un potentiomètre numérique 16 bits ayant une sortie câblée (RJ45) qui peut être facilement torsadée lors de la rotation du berceau goniométrique. La carte d'acquisition est contrôlée par port USB. Elle numérise de manière synchrone les signaux des deux photomultiplicateurs ainsi que ceux des photodiodes avalanches (via des câbles BNC). Enfin, la caméra CCD d'alignement est connectée via un port firewire.

Dans ce qui suit, nous détaillons les caractéristiques des différents éléments du banc expérimental.

4.2 Cuve d'analyse et boucle de circulation

4.2.1 Cuves spectrophotométriques

Pour caractériser nos suspensions, nous avons principalement utilisé des cuves d'analyse spectrophotométriques cylindriques, en quartz Suprasil (meilleure qualité optique), de la société HELMA. Nous avons effectué nos tests avec deux cuves (Figure 4.3), ayant (a) un diamètre interne de $D_{Ci}=9$ mm, un diamètre externe $D_{Ce}=10$ mm, une hauteur $H_c=8$ cm et un volume interne de $V_c=2800$ μL ; et pour la seconde : (b) $D_{Ci}=22.6$ mm, $D_{Ce}=25$ mm, $H_c=8$ cm et $V_c=22\ 000$ μL .

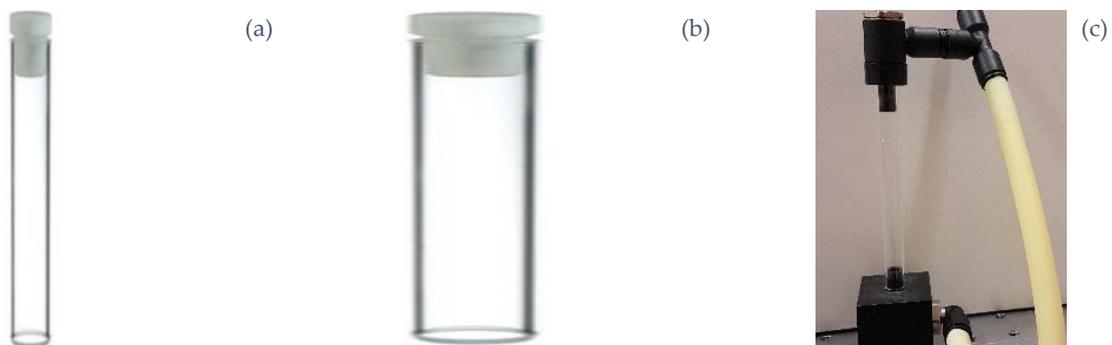


Figure 4.3 Photographies des cuves ou tubes d'analyse utilisés pour contenir les suspensions, avec de gauche à droite : (a) $D_{Ci}=9$ mm, $H_c=8$ cm ; (b) $D_{Ci}=22.6$ mm, $H_c=8$ cm ; (c) $D_{Ci}=9$ mm, $H_c=10$ cm

Bien qu'ayant choisi la meilleure qualité optique disponible (polissage « au feu »), des rugosités de taille nanométrique subsistent, ce qui a pour conséquence de polluer le diagramme de diffusion des échantillons analysés. Il nous a donc fallu mettre en place des méthodes pour s'affranchir de ces effets (cf. chapitre 5). A noter que les cuves HELMA de qualité optique inférieure ne sont pas polies. Ces dernières produisent de ce fait encore plus de diffusion-diffuse. Pour les caractérisations en ligne (c), une cellule d'analyse a été fabriquée au moyen d'un tube fourni par « Verre Labo Mula SAS », de diamètre interne $D_{Ci}=9$ mm, externe $D_{Ce}=10$ mm et hauteur $H_c=10$ cm enchâssé entre deux systèmes de connexion permettant une circulation en continu (ou pas) des suspensions analysées. Le fournisseur ne fournit pas de spécification sur l'état de surface de ces tubes. Nos analyses par microscopie confocale

n'étaient pas très probantes à l'exception de quelques rayures micrométriques çà et là. Leur état de surface est vraisemblablement comparable à celui des cuves Hellma non polies et d'éprouvettes classiques (à bas coût, et donc jetables).

L'intérêt du point de vue optique des cuves cylindriques par rapport aux cuves classiques de section carrée ou rectangulaire est illustré par la Figure 4.4. Cette dernière compare les diagrammes de diffusion obtenus avec deux cuves HELLMA comparables en volume, une cuve cylindrique et une cuve de section carrée. La suspension testée est une suspension de latex de diamètre 95.5 nm. Comme on peut le constater, le diagramme obtenu avec la cuve carrée est très clairement pollué par différentes d'aberrations optiques. Les deux pics observés vers 45° et 135° ne sont pas liés aux particules que l'on cherche à analyser. On note également entre 50° et 130° un aplatissement anormal du signal de diffusion, ainsi qu'un surplus observé en rétrodiffusion (vers 170°). Le fait est que les diagrammes de diffusion mesurés avec des cuves de section carrée sont très difficilement exploitables (voir §5.1.2) pour des inversions nécessitant de couvrir une très large plage angulaire.

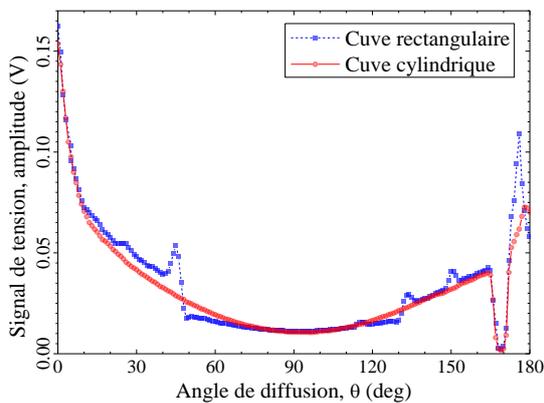


Figure 4.4 Comparaison pour un même échantillon de latex (diamètre 95.5 nm) des diagrammes de diffusion obtenus avec une cuve cylindrique (en rouge) et une cuve de section carrée (en noir)

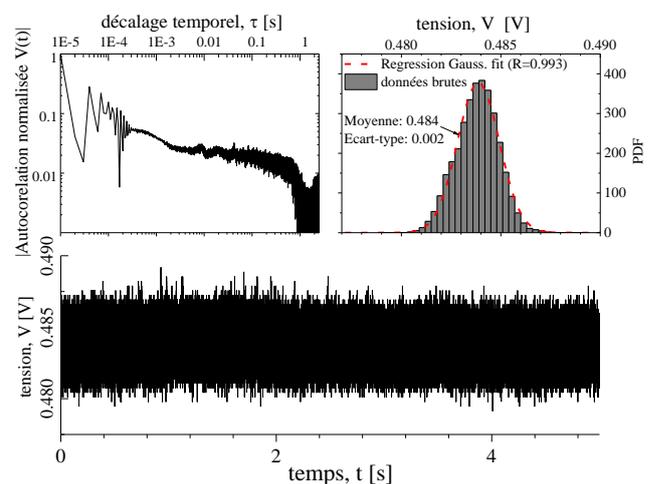


Figure 4.5 Fluctuations aux temps courts de la puissance laser

4.2.2 Boucle de circulation

Un des atouts majeurs de la MASLS par rapport à la MADLS est de permettre des analyses en ligne de suspensions en écoulement. Pour démontrer cela, il est nécessaire de mettre en place une circulation et de remplacer les cuves d'analyse par des conduites cylindriques. La Figure 4.6 présente une photographie du dispositif mis en place : une pièce a été usinée de façon à permettre la fixation d'un tube en quartz (Verre Labo Mula SAS, $D_C=10$ mm, $D_{Ce}=9$ mm et $H_c=10$ cm) à notre porte-échantillon 3-axes et de relier le tout à une pompe péristaltique (FASTLoad, débit allant de 0.8 ml/min à 1312 ml/min).

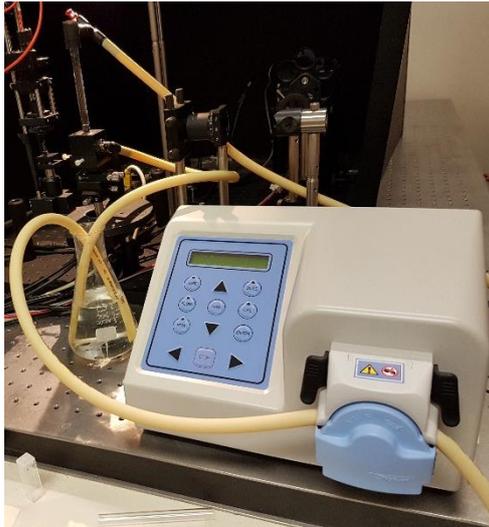


Figure 4.6 Photographie de la boucle de circulation : cellule d'analyse à flux continu, vase tampon (fiolle Erlenmeyer) et pompe péristaltique

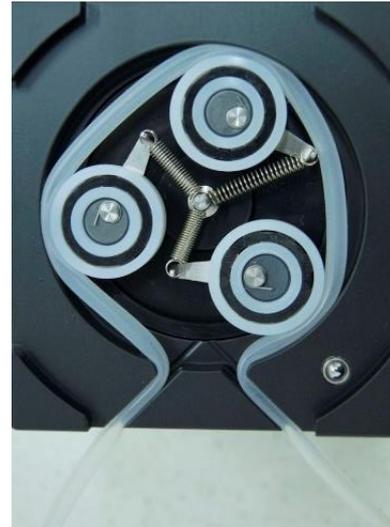


Figure 4.7 Photographie de la tête d'une pompe péristaltique

Dans son principe, la pompe péristaltique utilise des rouleaux ou galets pour déformer et obturer le tuyau flexible qui contient la suspension, voir la Figure 4.7. Ceci induit un déplacement du fluide dont on peut contrôler le débit (faible et saccadé) à l'aide, dans notre cas, d'un contrôleur intégré. Ce mode de fonctionnement minimise les risques de contamination des échantillons par les fluides de la pompe ou résidus de frottements internes. En cas d'utilisation intensive, une usure rapide du tuyau au niveau des rouleaux peut être observée. Dans notre étude, un tuyau PharMed® BPT a été choisi du fait de sa durée de vie et tenue supérieure en température (-51°C à +135°C) par rapport aux tuyaux classiques en silicone. A noter que la mise en circulation de l'échantillon permet également de limiter les effets de sédimentation et de réaliser des analyses conditionnelles (de titrage, par exemple, en vue d'ajuster le potentiel zêta ou bien pour réaliser des études d'agrégation, § 6.2).

4.3 Systèmes optiques pour la formation du faisceau et la détection

4.3.1 Diode laser et faisceau d'éclairage

La diode laser utilisée est une diode laser de qualité intermédiaire (et donc de coût modéré) de chez Edmund Optics, voir la Figure 4.8. Le faisceau, de polarisation linéaire, a une longueur d'onde de 405 nm (juste au-dessus de la bande UVA-A) et une puissance de 25 mW. Cette diode laser n'est pas stabilisée en température (faute de support technique) mais, dans nos conditions, sa longueur d'onde a été mesurée à 405 nm avec un spectromètre MayaPro (Ocean Optics). Son faisceau est collimaté par une optique intégrée mais présente toujours une divergence inférieure à 0.6×0.3 mrad. La Figure 4.9 montre le profil en intensité du faisceau dans le champ lointain tel qu'il a été mesuré, à l'aide d'un analyseur à matrice CCD (BC106N-VIS de chez Thorlabs), à 30cm de la diode.



Figure 4.8 Diode laser (Edmund Optics, longueur d'onde 405 nm, puissance 25 mW)

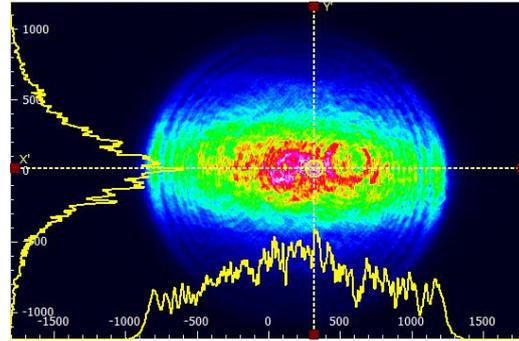


Figure 4.9 Profil en intensité du faisceau en sortie de diode



Figure 4.10 Photo de la lentille cylindrique utilisée (Thorlabs, achromatique, longueur focale 150 mm) pour augmenter le rapport d'aspect du faisceau

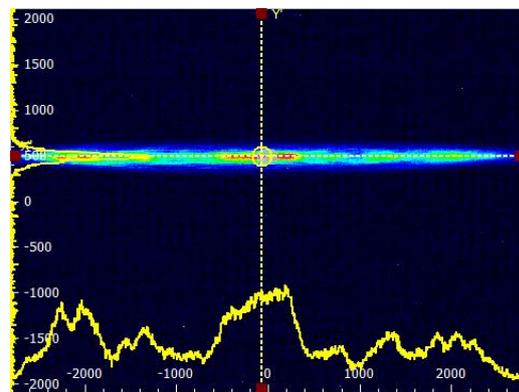


Figure 4.11 Profil en intensité du faisceau au niveau du volume de mesure (sans cellule et suspension)

On constate que le profil spatial du faisceau est assez bruité avec des paramètres d'ellipticité ($3055 \mu\text{m} \times 2236,69 \mu\text{m}$) relativement proches des spécifications ($3.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$). Pour former le faisceau d'éclairage fortement elliptique, le dispositif utilise une lentille cylindrique de section circulaire de chez Thorlabs (Figure 4.10). Cette lentille, achromatique, de focale 150mm, est conçue pour limiter les aberrations chromatiques et sphériques. Dernier composant de la partie émission, la position de cette lentille est ajustée de façon à ce que le col vertical du faisceau elliptique formé soit au centre de la cuve. La Figure 4.11 montre la distribution d'intensité du faisceau au col (sans cellule et suspension) . On obtient bien une nappe laser horizontale (rayons à $1/e^2$: $127.33 \mu\text{m} \times 5617.23 \mu\text{m}$). La qualité du faisceau est manifestement altérée par toute la chaîne optique. Ceci n'est pas trop critique pour nos mesures car la forme de ce profil est stable dans le temps (à l'instar des réflexions parasites, aberrations, ...).

La Figure 4.5 montre que les fluctuations aux temps courts de cette diode laser restent acceptables. Sur 5 s, c'est-à-dire le temps moyen d'une acquisition pour un angle de diffusion donné, la fluctuation du signal à $1-\sigma$ est de l'ordre de 0.4%. Cet écart-type intègre le bruit de la photodiode à avalanche utilisée pour réaliser cette mesure.

4.3.2 Prisme de redirection du flux, angle hors axe et fibre de collection

Pour renvoyer vers la détection une fraction de la lumière diffusée par les particules, un mini-prisme est utilisé. Ce prisme à angle droit de 3 mm de côté est métallisé avec un traitement aluminium, voir la Figure 4.12. Il est orienté par rapport à la table optique pour rediriger la lumière diffusée par l'échantillon, sous le plan de diffusion conventionnel, suivant l'angle hors axe (ou azimutal) théorique ϕ_t . Du fait des réfractions aux interfaces suspension-cuve et cuve-air, l'angle expérimental ϕ_e ne correspond pas tout à fait à l'angle ϕ_t utilisé pour la TLM, voir la Figure 4.13.



Figure 4.12 Photographie du prisme de collection

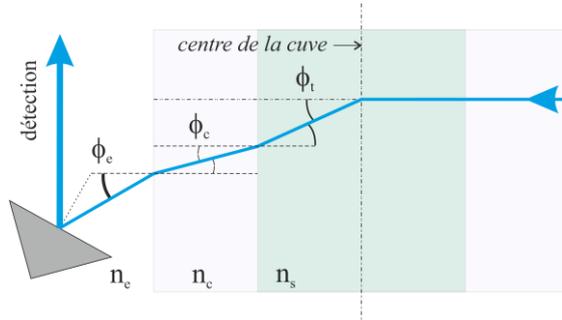


Figure 4.13 Schéma de principe des effets de réfraction sur l'angle hors-axe. n_e , n_c , n_s sont les indices du milieu extérieur (l'air), de la cuve et du solvant



Figure 4.14 Fibre optique (Thorlabs, cœur $10 \mu\text{m}$, $\text{NA}=0.22$, 400-550 nm et 700-1000 nm)



Figure 4.15 Photographie de la connectique optique, et de la carte électronique supportant les photomultiplicateurs (Hamamatsu) et une partie de l'électronique de contrôle

Pour déterminer ϕ_t on utilise les lois de Snell-Descartes aux différentes interfaces : $n_s \sin \phi_t = n_c \sin \phi_c = n_e \sin \phi_e$. On obtient au final :

$$\phi_t = \sin^{-1} \left(\frac{n_e}{n_s} \sin \phi_e \right) \quad (4.1)$$

La fibre optique pour la détection est une fibre multimode de chez Thorlabs avec un très petit diamètre de cœur ($d=10\mu\text{m}$), voir la Figure 4.14. Ce petit diamètre permet de minimiser les dimensions du volume de mesure. L'ouverture numérique de cette fibre est standard ($\text{NA}=0.22$) dans les gammes spectrales 400-550 nm et 700-1000 nm. La Figure 4.16 présente un schéma de l'agencement de l'optique de détection du dispositif MASDLS (le polariseur et le

filtre interférentiel ne sont pas représentés). Le flux diffusé qui est collecté est représenté en rouge pour plus de clarté. La focale de la lentille est de 23.8 mm. Le grandissement de cette optique est de $\gamma = (7 + 5.5)/2 = 6.25$ pour une demi-ouverture angulaire de $\Omega/2 = 0.78^\circ$ (diaphragme ouvert à 1.5 mm). La largeur de la zone de détection au centre de la cuve d'analyse est donc de l'ordre de $\ell \approx \gamma d_f \approx 63\mu\text{m}$.

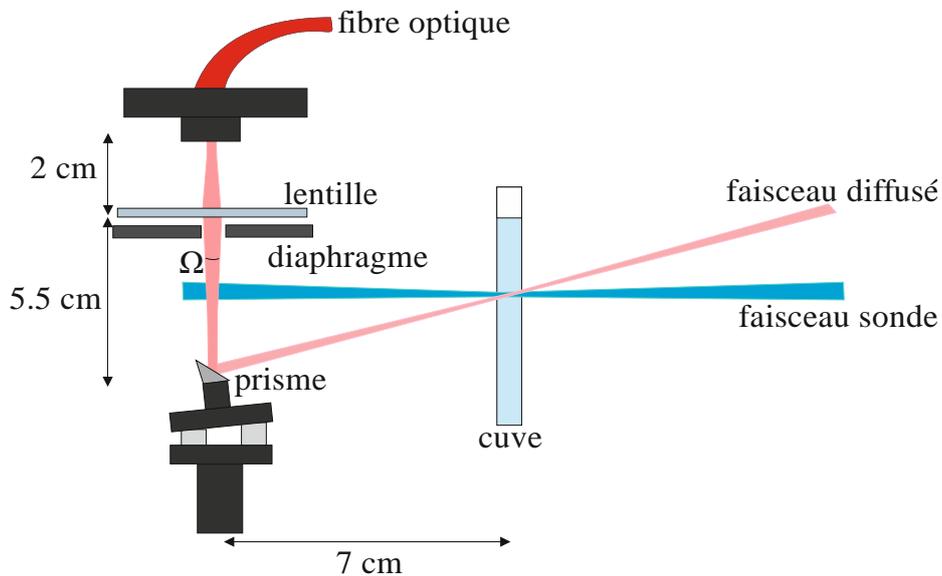


Figure 4.16 Schéma de la partie détection du dispositif MASDLS

4.4 Systèmes électroniques de positionnement, détection et contrôle

4.4.1 Berceau goniométrique

Le goniomètre est un modèle classique avec une ouverture centrale de 40mm, de chez MICOS GmbH (Modèle DT-80-2Phase-042, voir la Figure 4.17). Il est piloté via une interface RS232 et quelques lignes de commande au format ascii. Sa vitesse maximale de rotation, sa résolution type, sa répétabilité bidirectionnelle et unidirectionnelle sont respectivement de $26^\circ/\text{s}$, 0.004° , 0.5° et 0.01° . De temps à autre ce système saute des micro-pas sans que nous ayons pu identifier l'origine de ce problème, au demeurant plus agaçant que gênant car les sauts sont faciles à détecter (et donc corriger).



Figure 4.17 Photographies du berceau goniométrique et moteur pas-à-pas avec son contrôleur (MICOS GmbH)

4.4.2 Photomultiplicateurs

L'intensité de la lumière diffusée est convertie en tension par un photomultiplicateur couvrant la gamme spectrale 185-650 nm, voir la Figure 4.15. Ce photomultiplicateur (modèle H9656-06 de chez Hamamatsu-Photonics) est équipé d'un amplificateur intégré dont le gain est contrôlable par un signal de tension analogique. Pour contrôler numériquement ce gain, via une interface RS232, nous avons dû développer une électronique spécifique de contrôle de la tension de consigne sur 16 bits. La relation obtenue entre la tension numérique T_{num} (entre 12500 à 65000) et la tension en volt T_v appliquée à l'entrée de l'amplificateur est linéaire (voir la Figure 4.18) :

$$T_{num} = -0.00678 + 1.26947 \cdot 10^{-5} T_v \quad (4.2)$$

Après cela, on peut étalonner le gain du photomultiplicateur. Pour cela, le faisceau laser est dirigé directement vers le photomultiplicateur puis son amplitude mesurée en augmentant progressivement la tension T_v . A l'aide de la mesure d'une référence avec un gain nul, il est possible de déterminer le gain qui peut être ensuite ajuster numériquement avec le logiciel MASDLS. La Figure 4.19 présente le résultat obtenu pour une fréquence d'échantillonnage de 100 kHz. Comme on peut le constater, en échelle logarithmique, il y a une relation linéaire entre le gain G et la tension T_v :

$$\log G = 5.2191 + 6.7582 \log T_v \quad (4.3)$$

Ces calibrations (4.2) et (4.3) sont implémentées dans notre logiciel de pilotage MASDLS .

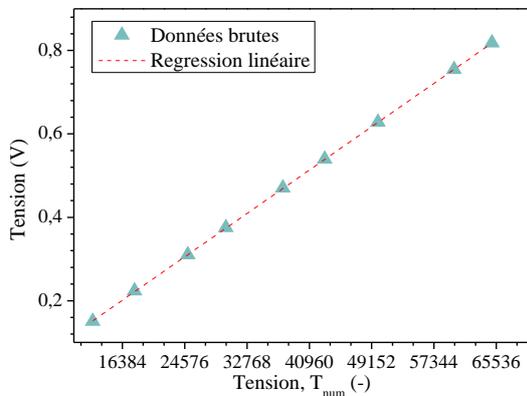


Figure 4.18 Relation entre la tension numérique et la tension de consigne en volt

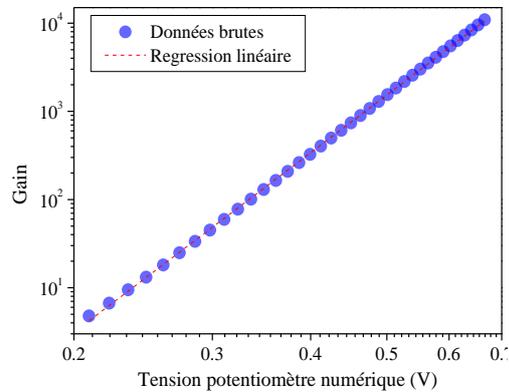


Figure 4.19 Courbe d'étalonnage du photomultiplicateur

4.5 Systèmes de numérisation des signaux

Pour numériser nos signaux MASDLS, nous avons choisi d'utiliser une carte d'acquisition NI 9215 avec connectique BNC (Figure 4.20) de chez National Instruments (NI). Ce choix a été fait dès le début de thèse du fait de ses spécifications suffisantes pour les mesures MASLS mais aussi de sa relative facilité d'interfaçage et de programmation (le laboratoire ne dispose d'aucun support sur ces aspects). Les principales caractéristiques de cette carte sont :

- Echantillonnage simultané de quatre entrées analogiques. Cette carte permet donc d'enregistrer le signal des deux photomultiplicateurs (MALSDLS) et des deux photodiodes à avalanche (signal d'extinction et signal de référence de la source laser).
- Une double isolation voie-terre (qui s'est révélée très performante).
- Une plage de tension de $\pm 10V$ avec numérisation sur 16 bits (précision annoncée : 3.456 mV).
- Une fréquence d'échantillonnage maximale de 100 kech/s/voie.

Cette carte a été interfacée au PC par port USB via un châssis NI cDAQ-9171. Sa fréquence d'échantillonnage est cependant un peu faible pour les mesures MADLS (temps de décohérence minimal mesurable : 50 μ s). A noter que, deux années après le démarrage de cette thèse, NI a commercialisé une nouvelle carte (NI 9223), en tout point identique à la NI 9215 si ce n'est que sa fréquence d'échantillonnage est dix fois supérieure (1 Mech/s/voie). Dans le même temps, le laboratoire s'est équipé d'un oscilloscope numérique (Lecroy HD06034) dont voici les caractéristiques principales pour notre étude :

- Quatre entrées à échantillonnage simultané (256 MEch/voie).
- Une numérisation sur 12 bits (prévision 1mV pour $\pm 1V$) à une fréquence d'échantillonnage (non aléatoire) maximale de 350 GHz/s/voie.
- Une isolation simple (qui nous a posé problème).
- Des outils mathématiques embarqués permettant notamment une analyse spectrale ou encore l'autocorrélation des signaux.



Figure 4.20 Photographie de la carte d'acquisition NI 9215 dans son châssis NI cDAQ-9171



Figure 4.21 Photographie de l'oscilloscope Lecroy HD06034

4.6 Logiciel de contrôle et post-traitement

Le logiciel de contrôle et post-traitement du dispositif MASDLS a été intégralement développé en langage Visual C#, dans l'environnement « Microsoft Visual Studio » avec quelques composants « National Instruments-Measurement Studio ». Il permet de contrôler de manière déportée et automatisée toutes les fonctionnalités du système MASDLS (à l'exception des réglages optiques qui auraient pu être automatisés avec des moteurs pas-à-pas) ainsi que les premiers post-traitements des signaux. La Figure 4.22 présente une copie de l'écran principal de ce logiciel (qui, comme on peut le voir, est doté de différents écrans secondaires ou « onglets »).

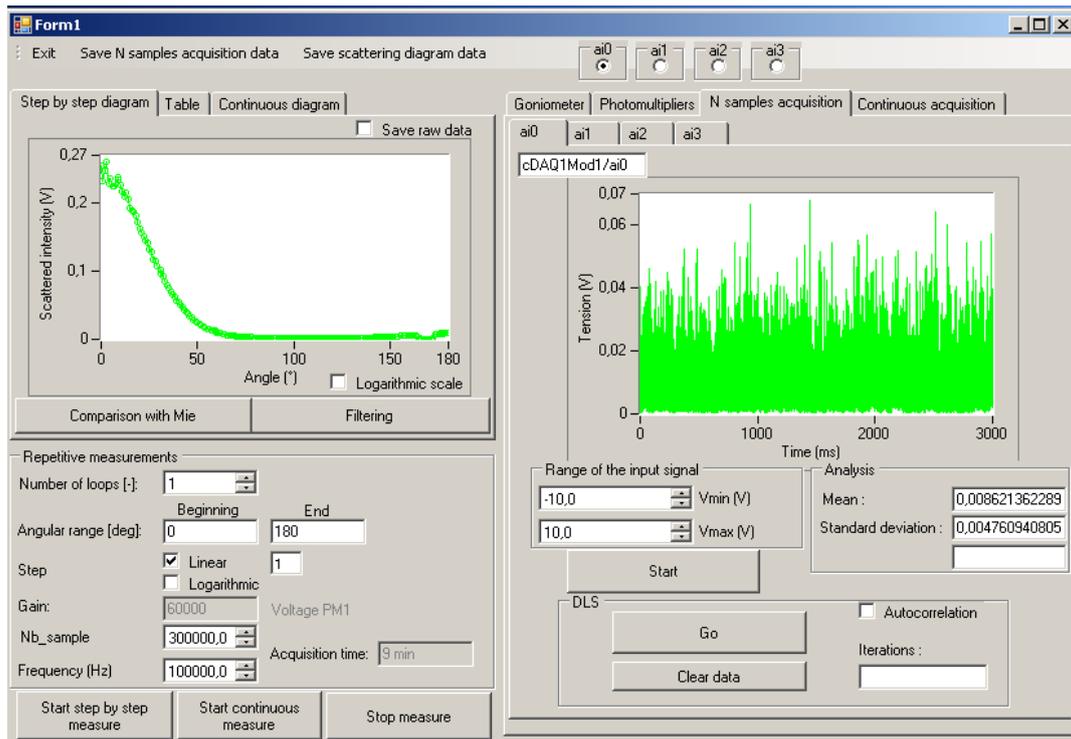


Figure 4.22 Logiciel MASDLS de contrôle du dispositif de mesure

Ce logiciel est conçu de la manière suivante. Tout d’abord, on peut voir sur la partie gauche de la Figure 4.22 les options permettant de sélectionner les paramètres principaux d’une mesure : plage angulaire balayée par le goniomètre en précisant le pas angulaire (linéaire ou logarithmique), le gain du photomultiplicateur, le nombre d’échantillons ainsi que la fréquence d’échantillonnage, etc. Le diagramme de diffusion s’affiche sur le graphique appelé « Step by step diagram » au fur et à mesure de l’analyse. Les positions exactes du goniomètre (c’est-à-dire les angles de diffusion) ainsi que les intensités diffusées sont disponibles dans l’onglet « table ». Les onglets visibles dans la partie droite de la Figure 4.22 permettent de régler d’autres paramètres importants mais peu fréquemment modifiés : Goniomètre (paramètre du port RS232, vitesse de déplacement et accélération, ... Une position particulière du goniomètre peut être aussi fixée par l’utilisateur via cet onglet) ; les photomultiplicateurs (paramètres du port RS232, contrôle plus précis du potentiomètre numérique, du gain du second photomultiplicateur) ; signaux temporels (ils peuvent être visualisés et contrôlés via les onglets « N samples acquisition » pour un angle particulier ou en continu « Continuous acquisition »). Il est également possible de sélectionner les différents voies ainsi que d’enregistrer les diagrammes et données temporelles à l’aide de la barre de menu pour, notamment, les mesures MADLS (voir le chapitre 6).

4.7 Bruit du signal de mesure

Pour évaluer le bruit du laser, la cuve de mesure est retirée puis un miroir est fixé en lieu et place de celle-ci, de manière à rediriger une partie du faisceau laser vers le prisme de détection. De plus, la carte d’acquisition National Instrument de fréquence d’échantillonnage maximum 1 MHz est maintenant utilisée (voir ci-dessous). La Figure 4.23 présente la fonction

d'autocorrélation obtenue sur 100 ms. On constate que notre signal de mesure est parasité en dessous de $5 \cdot 10^{-6}$ s (des fréquences supérieures à 200kHz). En effet le signal d'autocorrélation remonte significativement aux temps plus courts. Ceci est très gênant pour l'analyse du signal MADLS des très petites particules.

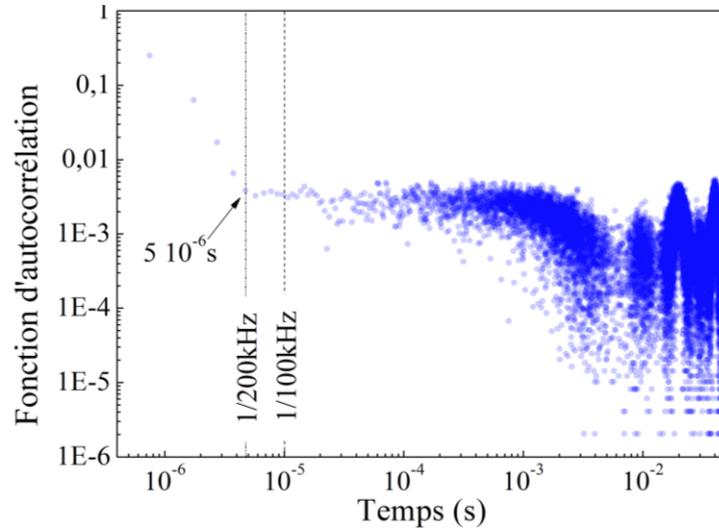


Figure 4.23 Signal d'autocorrélation du signal du faisceau laser incident (1 MHz)

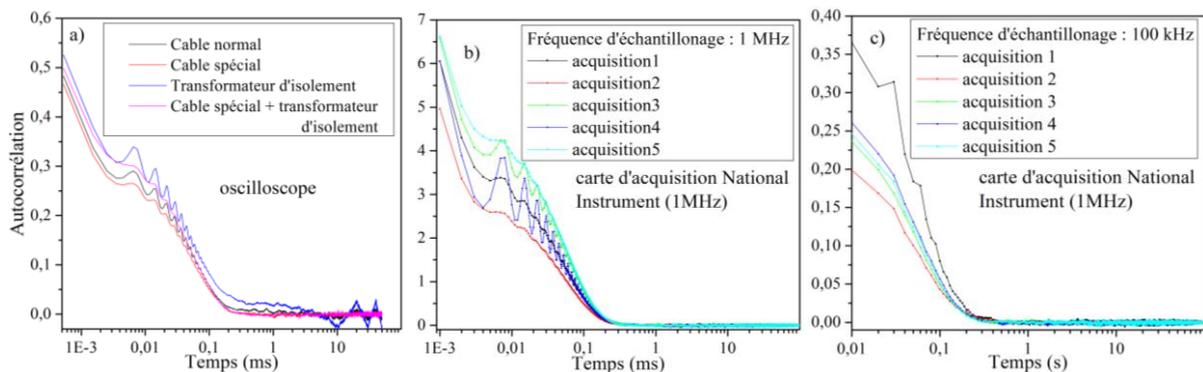


Figure 4.24 Etude, avec des suspensions de latex de 81 nm, du bruit contaminant notre signal DLS. (a) autocorrélation obtenue avec l'oscilloscope en utilisant plusieurs moyens d'isolement, (b) autocorrélation à 1 MHz sur 5 acquisitions, (c) autocorrélation à 100 kHz sur 5 acquisitions

Nous avons donc réalisé différents tests complémentaires pour identifier et réduire cette source de bruit périodique. Cependant, le signal d'autocorrélation obtenu avec l'oscilloscope était lui-même pollué, voir la Figure 4.24a. Nous avons essayé de mieux isoler l'oscilloscope : masse flottante, transformateur d'isolement ou les deux combinés mais, comme on peut le constater sur la Figure 4.24a, nous sommes seulement arrivés à diminuer l'amplitude de ces oscillations. Avec la carte à 1 MHz, on constate que le bruit dépend de la fréquence d'échantillonnage et varie énormément d'une mesure à l'autre. En fin de compte, faute de support technique, quand c'était nécessaire, nous avons utilisé la carte avec une fréquence d'échantillonnage de 1 MHz tout en vérifiant pour chaque mesure que le niveau de bruit restait faible.

4.8 Alignement du système optique, protocole de mesure et paramètres types

4.8.1 Degré de réglage des différentes optiques

L'alignement des nombreuses optiques et composants du dispositif est bien évidemment important. Paradoxalement, il est rendu délicat par les nombreux réglages disponibles (et donc degrés de liberté) du montage. Par exemple, la diode laser est positionnée sur une plateforme permettant de régler sa position en x et y ainsi que son inclinaison, la cuve contenant l'échantillon est fixée sur un berceau 5 axes (voir la Figure 4.25), la position de la fibre optique de détection est ajustable suivant les trois directions, etc.

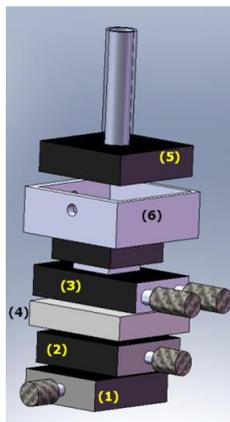


Figure 4.25 Schéma du porte-échantillon

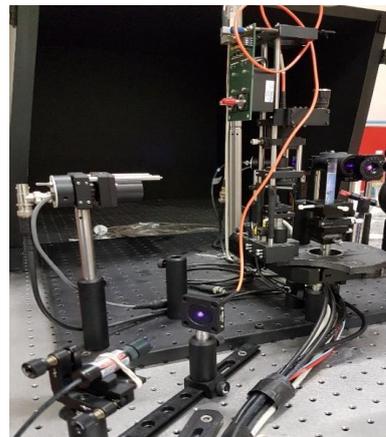


Figure 4.26 Photographie du montage avec la seconde diode laser (on voit également le dispositif de mesure de l'extinction)

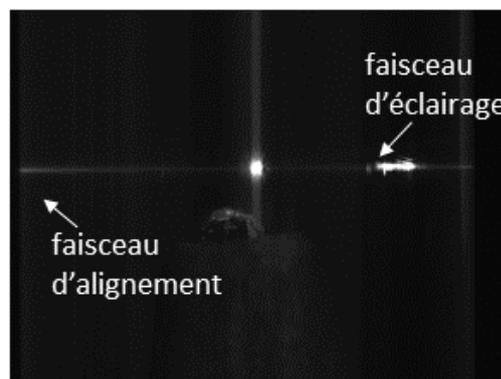


Figure 4.27 De gauche à droite, photographie du bouchon d'alignement de la cuve et exemple d'une image obtenue avec la caméra CCD d'alignement

La cuve contenant l'échantillon à analyser est le seul composant vraiment spécifique et délicat à aligner. Cette dernière doit en effet être placée au centre du montage optique et du berceau goniométrique, sans inclinaison. Pour ce faire, et comme nous l'avons déjà évoqué, nous avons développé un porte-échantillon spécifique (Figure 4.25). Il est composé de deux micro-déplacements dans le plan horizontal (1,2), un déplacement vertical grossier (non

représenté, car n'influence pas la mesure), de deux micro-inclinaisons par rapport à la verticale (3). Une plaque (4) permet de solidariser ces différents systèmes. A noter que nous plaçons la cuve d'analyse dans une cale (5) rectangulaire qui s'encastre elle-même dans un réceptacle (6) fixé au système de positionnement. Cette astuce simplifie grandement la manipulation et les différents repositionnements de la cuve d'analyse (un point très important pour l'utilisateur).

Le fait de disposer de tous ces réglages est utile en phase recherche, mais pas pour des analyses régulières (comme avec un appareil commercial) où la plupart des réglages sont superflus et même nuisibles (encombrement, cout, désalignement possible...). Comme souvent en optique, le premier réglage est le plus délicat puis le système ne se dérègle que très peu au cours du temps. Disposer d'un protocole de réglage permet néanmoins de simplifier cette étape ingrate.

4.8.2 Alignement de la cuve

Pour aligner la cuve le plus précisément possible, nous commençons par déconnecter la fibre de détection du photomultiplicateur pour la connecter à une seconde source de lumière. La propagation inverse fait que nous pouvons ainsi visualiser la zone de détection et son chevauchement avec la zone éclairée par la nappe laser. Pour cette seconde source, pour des raisons techniques et visuelles, nous avons commencé par utiliser une diode laser rouge (à 633 nm). En fait, cette longueur d'onde est trop différente de celle du faisceau d'éclairage (405 nm) pour que la focale effective de la lentille de détection puisse être considérée comme constante. C'est pourquoi nous avons finalement choisi d'utiliser comme seconde source une diode laser de même longueur d'onde que le faisceau d'éclairage. Nous introduisons ensuite un fil lesté de très petit diamètre au centre de la cuve, voir la Figure 4.26. Techniquement, ceci est réalisé au moyen d'un bouchon, usiné aux dimensions de la cuve, percé en son centre d'un petit trou où l'on glisse le fil (fil de pêche de diamètre # 50-80 μm , de préférence fluorescent). Le lest et le bouchon assurent le centrage et la verticalité du fil. Une fois ce système mis en place, nous pouvons visualiser, au moyen d'une caméra CCD (ou deux, à bas cout) et d'un objectif à fort grossissement, le croisement des deux faisceaux dans la cuve (impérativement remplie de solvant ou d'une suspension, Figure 4.27). On agit alors sur les différents réglages du montage pour : optimiser la position du col du faisceau d'éclairage au centre de la cuve (spot lumineux de dimension minimale), aligner et ajuster la distance focale de la détection (spot lumineux de dimension minimale, qui se superpose au spot d'éclairage) et vérifier le centrage de l'ensemble (le spot lumineux de détection ne bouge pas quand le goniomètre tourne autour de la cuve).

4.8.3 Mesure du bruit de fond et diagramme enregistré avec de l'eau pure

Avant de réaliser des mesures sur des suspensions, il est important d'estimer le bruit électronique des différents appareils de mesure ainsi que le bruit optique généré par la cuve. Pour cela, deux mesures complètes sont effectuées, l'une avec le laser éteint (bruit de fond

électronique ou « dark ») et l'autre avec de l'eau ultra-pure UHPLC. La Figure 4.28 présente des exemples de diagrammes ainsi obtenus.

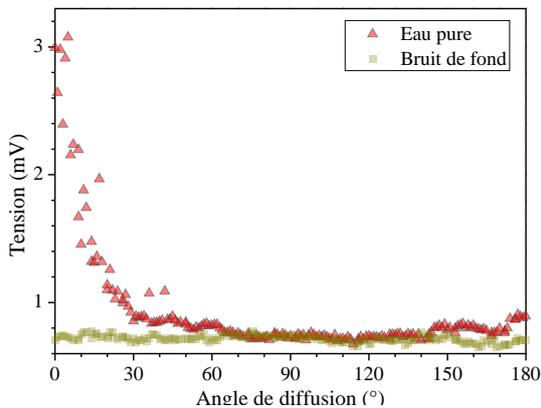


Figure 4.28 Diagrammes obtenus pour le bruit de fond électronique et optique (courbe verte) et de l'eau pure (courbe rouge)

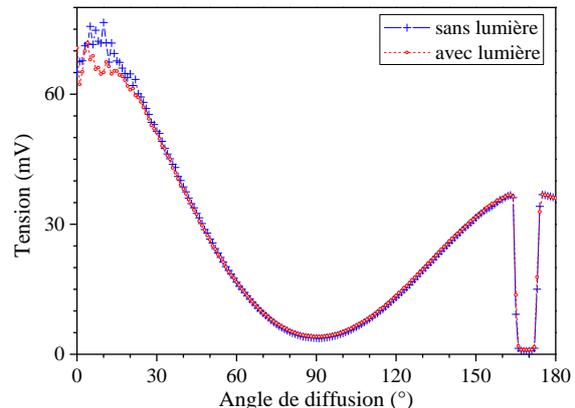


Figure 4.29 Diagrammes de diffusion pour des suspensions de latex de diamètre 98 nm. En noir, éclairage du laboratoire éteint, en rouge, éclairage allumé

Comme on peut le constater sur la Figure 4.28, le bruit de fond optique et électronique ne dépend pas de l'angle d'observation. En fait, l'angle de collection de la détection est si faible que le système MASLS non capoté peut être utilisé sans éteindre l'éclairage du laboratoire. Dans le cas présent, l'amplitude globale de ce bruit est de de l'ordre de $0.72 \pm 2.6 \cdot 10^{-2}$ mV. En revanche, laser en fonctionnement, on constate entre 0° et 20° un signal très significatif. Cette contribution, vue comme un bruit, n'est pas liée à la diffusion Rayleigh de l'eau puisqu'elle n'est pas symétrique par rapport à 90° . Elle est produite par la diffusion diffuse de la cuve, c.-à-d. la diffusion du faisceau d'éclairage par les rugosités des parois de cette dernière (voir §5.3). Cette pollution est bien évidemment plus importante (en valeur absolue) aux petits angles, Figure 4.29. Contrairement à ce que pourrait laisser penser la Figure 4.28, la diffusion diffuse reste cependant faible dans le cas de cuves polies au feu. En ordre de grandeur, son intensité est de 50 à 100 fois inférieure à celle des suspensions analysées dans ce qui suit. Ce ratio tend bien évidemment à diminuer dans le cas de suspensions très diluées. De ce fait, il est rarement nécessaire de prendre en compte ces différents bruits et donc de réaliser les expériences correspondantes.

4.8.4 Conditions expérimentales

Sauf circonstances particulières, pour les résultats présentés dans ce manuscrit, les paramètres de référence utilisés sont les suivants :

- MASLS :
 - o Plage angulaire : 0° à 180° par pas de 1°
 - o Polarisation du faisceau incident: parallèle pour les sphères, perpendiculaire pour les agrégats (idem pour le polariseur de la détection)
 - o Gain du photomultiplicateur : maximum
 - o Fréquence d'échantillonnage : 100 kHz
 - o Durée d'acquisition : 3 s par position (soit au total près de ≈ 10 mn).

- MADLS:
 - Angles de diffusion : 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150° et 180°
 - Polarisation du faisceau incident: perpendiculaire

Gain du photomultiplicateur : maximum

- Fréquence d'échantillonnage : 1 MHz
- Durée d'acquisition par position: 100 ms
- Moyenne sur 200 spectres pour chaque position (soit au total : $\approx 3mn$)

4.9 Conclusion

En conclusion, notre dispositif expérimental MASDLS a été présenté dans sa globalité, de même que les caractéristiques de ses principaux composants optiques et électroniques. Dans un second temps, le protocole d'alignement du système a été décrit, de même que différentes astuces et recommandations pour faciliter ces réglages qui ne présentent pas de difficultés particulières même si notre système, orienté recherche, dispose de beaucoup (trop) de réglages. Au final, nous avons analysé différentes sources potentielles de bruits (bruit de fond électronique du capteur et du laser, bruit de fond optique, bruit de la cuve). Pour les mesures MASLS, le bruit de fond du système est jugé très faible, mais nous verrons qu'il n'en n'ait pas de même pour le bruit de cuve. Pour les mesures MADLS, notre signal est pollué par un bruit qui semble apparaître pour des fréquences d'échantillonnage supérieures à 200kHz. Nous sommes parvenus à l'atténuer un peu mais pas à le supprimer. Ceci est uniquement gênant pour la caractérisation de la dynamique des très petites particules.

Chapitre 5 Méthodes de correction optique et d'inversion des signaux

Dans le chapitre précédent nous avons présenté le dispositif expérimental avec ses différents composants et spécificités techniques. Cependant, nous n'avons pas expliqué le pourquoi de ces spécificités : c'est le propos de ce chapitre. Nous allons, dans un premier temps, présenter les particularités de notre dispositif puis, dans un second temps expliquer nos méthodes d'inversion pour les différents types de mesures (MASLS, DLS et extinction).

5.1 Les cuves de forme rectangulaire

5.1.1 Problématique

Les cuves spectrophotométriques de section carrée ou rectangulaire sont très utilisées en granulométrie optique et notamment par les diffractomètres. Elles sont en effet de haute qualité optique (états de surface, homogénéité) et elles introduisent peu d'astigmatisme lorsque le faisceau d'éclairage et la détection sont à 90° des surfaces de la cuve. Elles sont en revanche peu indiquées pour des mesures réalisées sur de larges plages angulaires. Dans ce paragraphe nous résumons très succinctement différents effets critiques liés aux cuves rectangulaires, expliquant ainsi pourquoi nous avons opté *in fine* pour des cuves de section circulaire.

La Figure 5.1 et la Figure 5.2 montrent les résultats de simulations directes réalisées avec une méthode de type Monte-Carlo (voir Figure 5.1) dans le cas de suspensions de latex placées dans des cuves spectrophotométriques de section carrée [83]. Elles illustrent en particulier les effets sur les diagrammes de diffusion des coins des cuves de section carrée ou rectangulaire, Figure 5.2 (b), de même que la concentration de la suspension, Figure 5.2 (a).

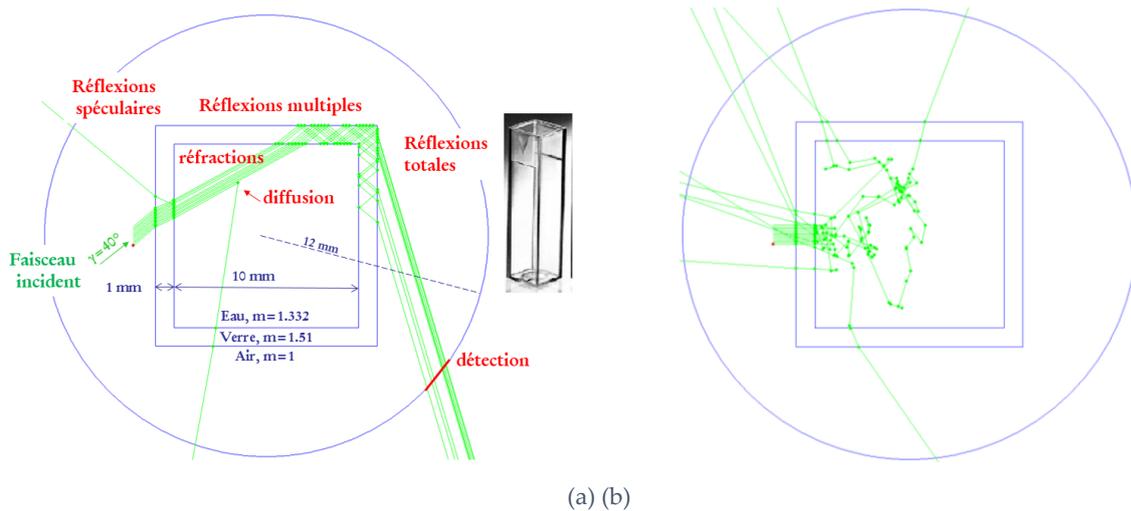


Figure 5.1 Simulations par méthode Monte-Carlo [109]. (a) Illustration de différents effets optiques essentiellement liés à la cuve d'analyse (ici de section carrée et parfaitement polie) : réflexions spéculaires, multiples et totales, réfractions. (b) Diffusions multiples par les particules de la suspension lorsque la concentration de cette dernière devient importante. Le milieu simulé est une suspension aqueuse de billes de latex ($D=10\text{nm}$, $m=1.6$) de concentration : (a) $C_n=3 \cdot 10^{22}$ (faisceau incliné de 40°) et (b) $C_n=3 \cdot 10^{24}$ part/m^3 (faisceau perpendiculaire à la cuve). Dans ces schémas, le nombre de rayons (ou photons virtuels) a été minimisé pour des raisons de clarté

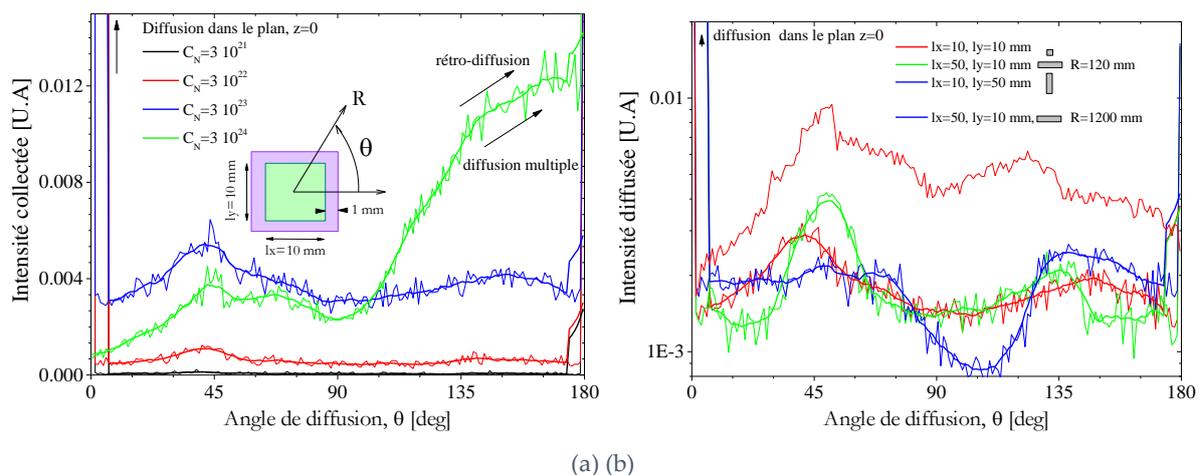


Figure 5.2 Simulations par méthode Monte-Carlo. Illustration des effets sur les diagrammes de diffusion des coins d'une cuve rectangulaire et de la concentration de la suspension. (a) Effets de la concentration en particules dans le cas d'une cuve spectrophotométrique standard (10mm, section carrée). (b) Effet du rapport d'aspect d'une cuve rectangulaire et du centrage du faisceau dans le cas d'une suspension diluée (les paramètres du calcul sont identiques à ceux de la figure précédente). Le bruit est lié aux fluctuations statistiques de la méthode Monte-Carlo [83]

La Figure 5.1 (a) montre clairement que les parois de la cuve engendrent de multiples réflexions spéculaires, parfois totales, et autres effets de réfraction. Ces effets induisent une dissymétrie des diagrammes de diffusion obtenus pour cette suspension de nanoparticules de latex ($D=10\text{nm}$) éclairée ici sous une polarisation perpendiculaire, voir la Figure 5.2 (b). On observe notamment des « bosses » (dans les directions angulaires qui correspondent aux coins d'un cuve carrée : 45° et 135°) qui n'existent pas dans le diagramme théoriquement isotrope de ces particules. C'est ce que nous avons observé expérimentalement dans le chapitre précédent (voir Figure 4.4). Ces effets sont encore plus prononcés pour certaines cuves de

section rectangulaire. Dans le cas de suspensions relativement denses, s'ajoutent les effets de la diffusion multiple et notamment l'augmentation significative de la retrodiffusion, voir la Figure 5.1 (b) et la Figure 5.2 (b).

5.1.2 Correction des effets de réfraction et variations du volume de mesure

Les effets dont nous venons de parler, à l'exclusion de la diffusion multiple, ont été évalués à partir d'expériences réalisées par la CILAS pour trois suspensions monodisperses de latex ($D=600, 1000$ et 3000nm). Ces expériences ont été réalisées avec une cuve spectrophotométrique de section carrée (chemin optique $L \equiv D_{ci}$), voir la Figure 5.3. La cuve est remplie d'une suspension dont le solvant a pour indice réel m_s . La cuve est elle-même placée dans l'air, d'indice m_e . Comme dans notre montage, l'axe de rotation du goniomètre coïncide avec celui de la cuve, où θ_e est l'angle de diffusion mesuré par le goniomètre et θ_t l'angle de diffusion utilisé lors de la résolution du problème direct avec la théorie de Lorenz-Mie (θ_t est donc l'angle de diffusion théorique, pour $\phi=0^\circ$). Pour ces suspensions et un laser de longueur d'onde $\lambda_e \approx 638\text{nm}$, l'indice de la suspension est $m_s = 1.3315$, celui du latex $m_p = 1.5868$ et celui de l'air $m_e = 1.0000$.

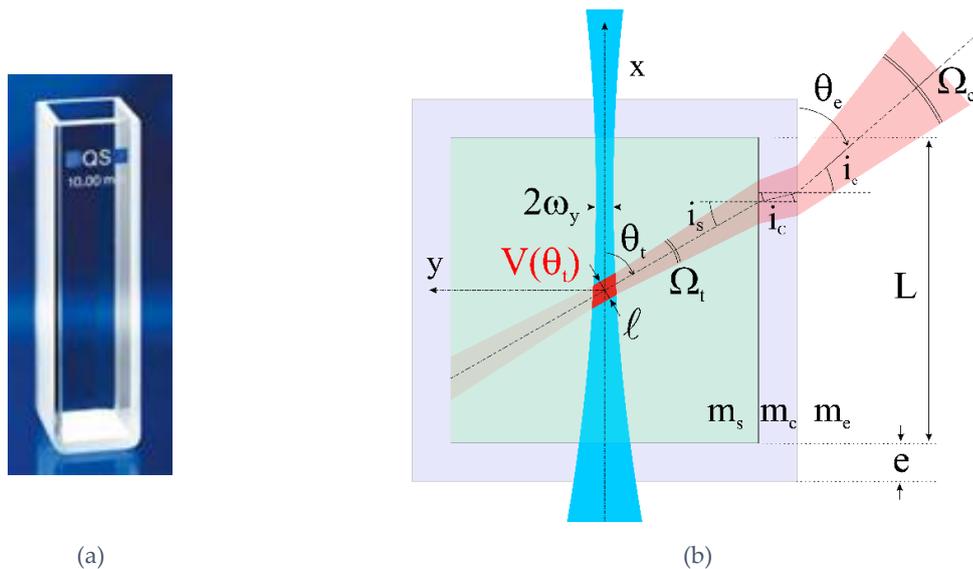


Figure 5.3 (a) Photographie d'une cuve spectrophotométrique standard (Cuve Hellma : section carrée, chemin optique $L=10\text{mm}$,); (b) Géométrie du modèle de correction des effets de réfraction et volume de mesure : section de la cuve, faisceau laser dans le plan (représenté en bleu pour plus de clarté), volume de mesure et cône de diffusion (représenté en rouge pour plus de clarté)

Dans ces expériences, le faisceau incident, de polarisation perpendiculaire et de diamètre au col $2\omega_0 \approx 250\mu\text{m}$, est focalisé juste après le centre de la cuve. L'optique de détection (fibre et lentille à gradient d'indice) montée sur le goniomètre a un volume de détection au centre de la cuve (symbolisé en rouge dans la Figure 5.3) de largeur estimée $\ell \approx 300\mu\text{m}$. Du fait des phénomènes de réfraction aux interfaces, la lumière diffusée par un petit volume de particules situé au centre de la cuve est mesurée dans l'air sous un angle θ_e alors que pour ces particules la direction de diffusion correspondante est θ_t . De la même manière, à un cône de

diffusion de largeur Ω_c correspond un cône réel Ω_t . A cela s'ajoute la variation des coefficients de Fresnel aux différentes interfaces. Les effets de réfraction modifient donc la direction et l'intensité de la diffusion, ce qui est bien évidemment très problématique pour une technique MASLS. On peut tenter de corriger ces effets à postériori [81].

L'optique géométrique nous donne : $m_s \sin i_s = m_c \sin i_c = m_e \sin i_e$, les grandeurs expérimentales et théoriques peuvent donc être reliées comme suit :

$$\theta_t = \cos^{-1} \left(\frac{m_e}{m_s} \cos \theta_c \right); \theta_c = \cos^{-1} \left(\frac{m_s}{m_e} \cos \theta_t \right); \quad (5.1)$$

$$\frac{d\theta_t}{d\theta_c} = \frac{-1}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_e}{m_s} \cos \theta_c \right)^2}} \quad (5.2)$$

Les équations (5.1)-(5.2) ne sont valables que pour $45^\circ < \theta_c < 135^\circ$. Les effets de la réfraction sont maximaux pour ces deux bornes avec un décalage angulaire induit de plus de $|\theta_c - \theta_t| = 25^\circ$! Il atteignent une valeur minimale pour $\theta_c \approx 90^\circ$. Il existe en fait une seconde limite angulaire liée aux angles de réfraction limite dont les expressions respectives sont $i_{s,lim} = \sin^{-1}(m_s / m_c)$ à l'interface suspension-cuve et $i_{c,lim} = \sin^{-1}(m_c / m_e)$ à l'interface cuve-air. Dans le cadre de notre étude, ces angles de réfraction limites valent donc $i_{s,lim} \approx 62.8^\circ$ et $i_{c,lim} \approx 41.8^\circ$.

La dépendance du volume de mesure avec l'angle de diffusion peut s'exprimer comme suit :

$$V(\theta_t) \propto \frac{\pi \omega_y^2 \ell}{\sin \theta_t} \quad (5.3)$$

L'équation (5.3) est une approximation très utilisée dans la littérature. Elle est cependant très grossière et tout particulièrement aux petits et grands angles. Par exemple, elle ne prend pas en compte que le volume de mesure maximal est $L\pi\ell^2$ si $\omega > \ell$ et $L\pi\omega_y^2$ dans le cas contraire : c'est pourquoi elle diverge pour $\theta_t = 0^\circ$ et 180° . Il s'agit néanmoins d'une bonne approximation pour l'intervalle 45-135° et a fortiori au voisinage de $\theta_t = 90^\circ$, là où le volume de mesure est minimal. Pour nos paramètres expérimentaux, le volume de mesure varie dans un rapport $L/\ell \approx 33$. Cela signifie que l'intensité du signal mesuré varie d'un facteur 1 : 33 sans que cela ne soit lié aux propriétés des particules !

Avec les équations (5.1), (5.2), (5.3) et la variation des coefficients de Fresnel associés, il est possible de corriger, dans une certaine mesure, ces différents effets [81], voir la Figure 5.4. Dans cette dernière, la colonne de gauche compare les diagrammes de diffusion enregistrés à ceux reconstruits pour les trois suspensions. Pour les reconstructions, la TLM est utilisée comme modèle de diffusion en intégrant ou non les corrections des effets de la réfraction et de la variation du volume de mesure. Le diamètre est obtenu en minimisant l'écart (« résidu », voir plus loin pour plus de détails) entre diagrammes expérimental et théoriques.

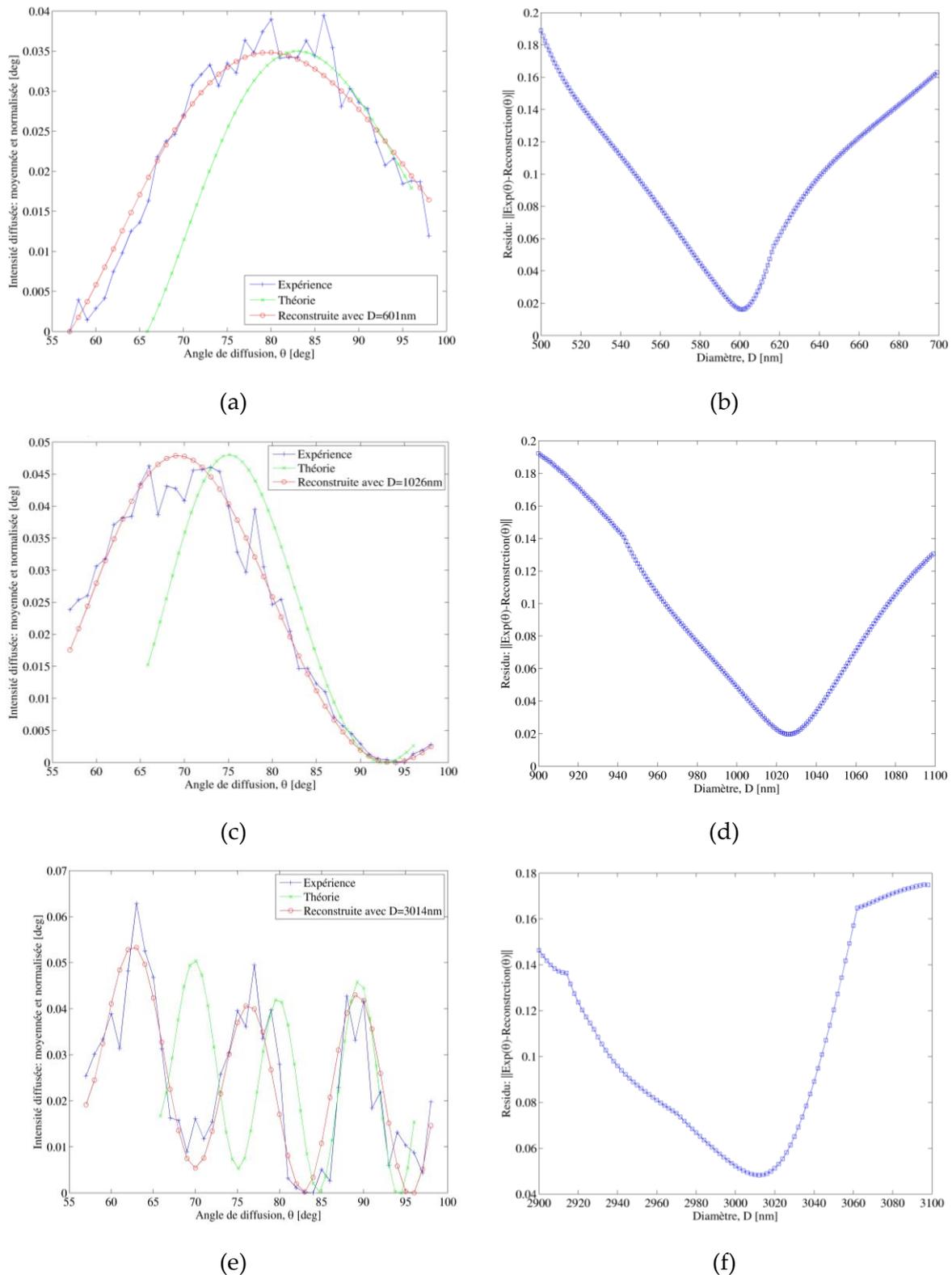


Figure 5.4 Comparaison des diagrammes de diffusion enregistrés et reconstruits pour trois suspensions mono disperses de latex, diamètres fournis par le fabricant : (a) $D=600\text{nm}$, (c) $D=1000\text{nm}$, (e) $D=3000\text{nm}$. Pour les reconstructions, la TLM est utilisée comme modèle de diffusion en intégrant ou non les corrections des effets de la réfraction et la variation du volume de mesure. Le diamètre de reconstruction est obtenu en minimisant l'écart (résidu) entre diagrammes expérimentaux et théoriques. La figure (b) montre le résidu pour le cas (a), la figure (d) pour le cas (c), etc. Les diamètres restitués (minium du résidu) sont de (a) 601nm , (c) 1026nm et (e) 3014nm

La Figure 5.4 (b) montre le résidu pour le cas de la Figure 5.4 (a), la Figure 5.4 (d) pour le cas Figure 5.4 (c), etc. On remarque que les diagrammes expérimentaux sont assez bruités et qu'ils ne sont disponibles que sur la plage angulaire 57-97°. Les signaux théoriques (calculs LMT sans corrections et en utilisant les données du fabricant des suspensions) sont assez éloignés des résultats expérimentaux. En revanche, notre modèle de correction donne de très bons résultats : au bruit expérimental près, les diagrammes reconstruits se superposent parfaitement aux diagrammes expérimentaux. Les diamètres restitués (a) 601nm, (b) 1026nm et (c) 3014nm sont en très bon accord avec les valeurs fournies par le fabricant.

Nous n'avons pas testé ce modèle de correction sur des suspensions polydisperses car les mesures n'ont pas pu être réalisées. De plus la plage angulaire couverte par ce dispositif expérimental est vraisemblablement trop faible pour pouvoir analyser des échantillons polydisperses. De plus, comme nous l'avons déjà évoqué, augmenter la plage angulaire entraîne d'autres problèmes, comme les nombreuses réflexions parasites générées par les coins de la cuve, les réflexions totales, ...

5.2 Les cuves de forme cylindrique

5.2.1 Problématique et solutions proposées

A notre connaissance, dans tous les systèmes MASLS actuels, le faisceau d'éclairage est un faisceau laser focalisé (type TM00) avec un diamètre au col estimé de l'ordre de 20-100 μm . Ceci permet de limiter la puissance du laser tout en gardant un haut rapport signal sur bruit élevé.

De même, pour éclairer l'échantillon tout en minimisant les réflexions parasites et autres effets de réfraction à l'interface verre-air, les principaux systèmes MASLS actuels utilisent des cuves de mesure cylindriques immergées dans une cuve de régulation cylindrique, de plus grand diamètre, remplie d'un liquide d'indice équivalent à celui des parois de la cuve (typiquement une huile transparente). Cette méthode ne corrige pas de l'astigmatisme induit aux niveaux des interfaces suspension-verre et cuve de régulation-air. Pour corriger l'astigmatisme du faisceau, on peut usiner la cuve pour créer une section plane (§2.2.8). Cette solution est bien évidemment lourde de conséquences pour l'utilisateur qui ne peut, par exemple, pas conserver ses échantillons dans ses propres cuves d'analyses (pour des raisons évidentes de coûts.) Par ailleurs, réguler en température un grand volume de fluide pose également de nombreux problèmes techniques.

La forme cylindrique permet également de limiter la variation des coefficients de Fresnel des rayons diffusés, à condition que le volume de mesure soit très petit et parfaitement centré sur l'axe de la cuve cylindrique. Le problème est qu'un petit volume de mesure rend l'alignement du système (cuve, goniomètre, faisceau et détection) très complexe. En effet, un défaut d'alignement, même très faible, induit de très fortes variations de ses dimensions ; d'où la nécessité de réaliser des calibrations à répétition.

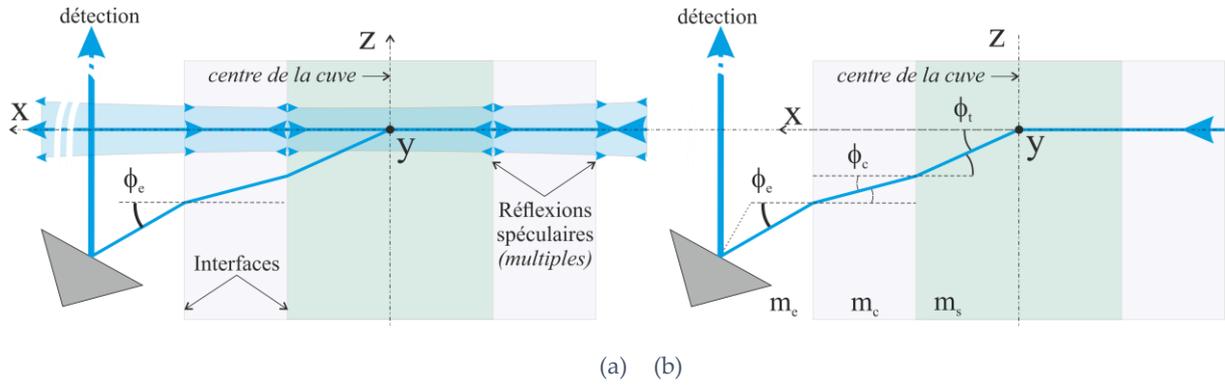


Figure 5.5 (a) Schéma illustrant l'intérêt de la détection sous le plan conventionnel de diffusion pour éviter la détection de la réflexion spéculaire (qui reste dans le plan de la nappe d'éclairage) de la cuve. (b) Relation entre l'angle hors axe dans la suspension ϕ_t et l'angle hors axe expérimental ϕ_e .

Dans cette thèse, pour pallier ces problèmes, nous utilisons un éclairage par nappe laser et une détection sous le plan de diffusion, voir la Figure 5.5 et la Figure 5.6. Ces solutions, bien que très simples a priori, n'en demeurent pas moins originales et très efficaces. Elles permettent en effet d'éliminer totalement la détection de la réflexion spéculaire de la cuve (puisque la détection est réalisée sous le plan dans lequel se propage les rayons parasites), elles limitent également les variations des coefficients de Fresnel (de par la forme de la cuve), éliminent quasiment totalement le problème de la variation du volume de mesure avec l'angle de diffusion et la sensibilité extrême du montage conventionnel aux désalignements (l'intersection d'un cylindre de détection et d'un éclairage plan sous un angle ϕ_e étant constant quel que soit l'angle d'observation θ_e).

5.2.2 Calcul de l'angle hors axe théorique

On peut calculer l'angle hors axe théorique à partir de la mesure de l'angle hors axe expérimental et de la connaissance des indices de réfraction des différents milieux continus traversés par le faisceau « virtuel » de détection, avec :

$$\phi_t = \sin^{-1} \left(\frac{m_e}{m_s} \sin \phi_e \right) \quad (5.4)$$

5.2.3 Estimation des dimensions du volume de mesure

On suppose ici que les variations de l'épaisseur de la nappe laser sont négligeables à l'échelle du volume de mesure. La longueur caractéristique maximale de ce dernier, notée $L_{V_{\max}}$, est supposée très petite devant la distance de Rayleigh qui quantifie la divergence du faisceau suivant la direction z , $L_{V_{\max}} \ll 2\pi m_s \omega_Z^2 / \lambda_0$. De même, on suppose qu'au niveau du volume de mesure, la zone observée par la détection est localement assimilable à un cylindre de section circulaire, de largeur totale ℓ , incliné suivant la direction (θ_t, ϕ_t) . Le volume de mesure est donc assimilé à l'intersection d'un plan lumineux d'épaisseur $2\omega_z$ constante (épaisseur de la nappe laser) et d'un cylindre oblique de section circulaire, voir la Figure 5.6.

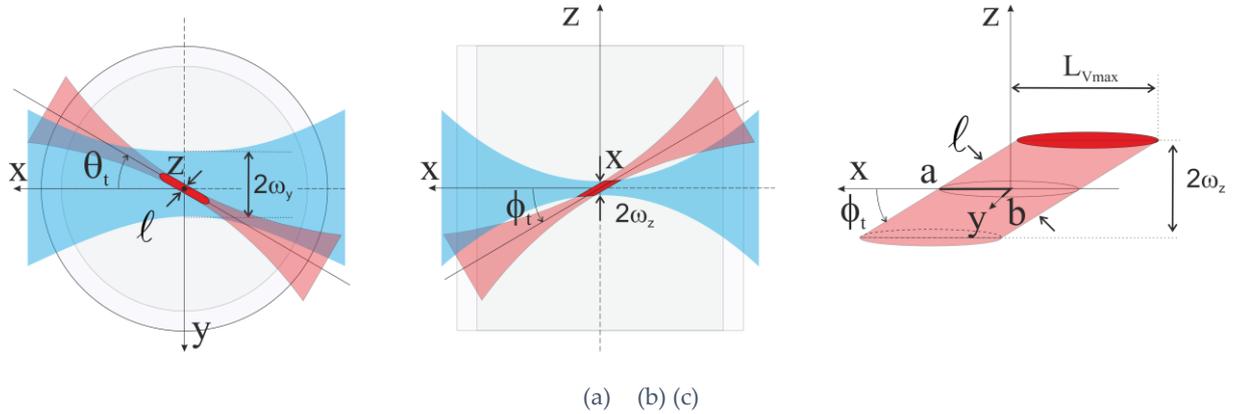


Figure 5.6 Illustration de la forme et des caractéristiques du volume de mesure (en rouge vif) défini comme l'intersection de la nappe laser (en bleu) se propageant suivant x (grand col suivant y , et petit col suivant z) et de la zone de détection assimilée localement à un cylindre incliné (en rouge pâle). Les échelles et couleurs sont ajustées dans un but de clarté. La détection est réalisée sous le plan $z=0$, suivant un angle hors axe de ϕ_t . Les dimensions du volume de mesure sont indépendantes de l'angle de diffusion θ_t .

L'intersection d'un plan infini et d'un cylindre de section circulaire est une ellipse qui, dans notre système de coordonnées, a pour équation canonique :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (5.5)$$

La première excentricité de cette ellipse est donnée par :

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (5.6)$$

où a et b sont le grand semi-axe et petit semi-axe de l'ellipse. Dans notre problème de cylindre incliné, on trouve les correspondances suivantes :

$$e = |\sin(\phi_t)| \quad (5.7)$$

$$a = |\ell / \sin(\phi_t)| \quad (5.8)$$

Des équations (5.6)-(5.8), on peut déduire le second semi-axe de l'ellipse :

$$b = \ell \sqrt{\frac{1}{|\sin(\phi_t)|^2} - 1} \quad (5.9)$$

Le volume d'un cylindre oblique est égal au produit de sa section ellipsoïdale et de sa hauteur :

$$V(\theta_t, \phi_t) = 2\pi ab\omega_z = \frac{2\pi\omega_z\ell^2}{|\sin(\phi_t)|} \sqrt{\frac{1}{|\sin(\phi_t)|^2} - 1} \quad (5.10)$$

D'après l'équation (5.10), le volume de mesure ne dépend bien plus de l'angle de diffusion θ_t . Ses coordonnées n'intervenant pas dans l'équation (5.10), il est également insensible à un éventuel défaut d'alignement de l'intersection de la nappe laser et du champ d'observation. De fait, il ne dépend que de grandeurs constantes durant la rotation.

On peut également évaluer la dimension caractéristique maximale (qui est plus un extremum qu'une longueur caractéristique) de ce volume de mesure :

$$L_{V_{\max}} = \left(\frac{\ell}{|\sin(\phi_t)|} + \frac{2\omega_z}{|\tan(\phi_t)|} \right) \quad (5.11)$$

Pour nos conditions expérimentales : $\phi_t = -8^\circ$, $\ell = 62.5\mu\text{m}$ et $2\omega_z = 127\mu\text{m}$ on trouve que $e \approx 0.139$, $a \approx 450\mu\text{m}$, $b \approx 445\mu\text{m}$, $L_{V_{\max}} \approx 1350\mu\text{m}$ et $V \approx 0.08\text{mm}^3$.

5.2.4 Estimation et prise en compte de l'astigmatisme induit par la cuve

L'un des problèmes avec les cuves cylindriques est l'astigmatisme du faisceau d'éclairage et du faisceau diffusé. Dans le cas du faisceau d'éclairage, celui-ci peut être modélisé comme un effet de focalisation et pour le faisceau diffusé par un élargissement de celui-ci suivant les direction angulaires θ et ϕ .

Pour le faisceau diffusé, la variation de l'angle ϕ est :

$$\Delta\phi_t \approx \frac{\frac{m_c}{m_s} \cos\phi_e}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_c}{m_s}\right)^2 \sin^2\phi_e}} \Delta\phi_e \quad (5.12)$$

Avec l'équation (5.12) et la connaissance des indices de réfraction, de l'angle ϕ_e et de l'ouverture de l'optique de détection exprimée en fonction de $\Delta\phi_e$, on peut donc estimer le facteur d'élargissement $\Delta\phi_t / \Delta\phi_e$.

Pour l'angle θ_t , le problème est beaucoup plus complexe. Dans ce qui suit nous nous limitons à la prise en compte des effets de focalisation du faisceau par les différentes interfaces courbes qu'il rencontre, voir la Figure 5.7. Cette figure montre les résultats d'un tracé de rayons obtenus pour les paramètres de la cuve la plus utilisée dans ce travail et une suspension aqueuse. La détection est réduite à un cercle de détection de rayon 15mm. Pour des raisons de clarté, seulement une quarantaine de trajets optiques (rayons) ont été tracés ici. La Figure 5.7 (b) montre un agrandissement du cœur de la Figure 7 (a). Comme on peut le constater, l'interface air-cuve tend à faire converger le faisceau incident, alors que l'interface cuve-suspension tend à le faire diverger. Avec des suspensions aqueuses c'est systématiquement le cas puisque l'on a $m_s < m_c$. On remarque également que le faisceau présente un point de focalisation (focus) vers les $x > 0$ [112]. On pourrait craindre que ce dernier effet soit dommageable pour les mesures d'extinction, mais ce n'est pas le cas (voir §5.7). Dans la partie centrale de la cuve, on constate que les rayons, à l'exception du cas $y=0$, sont inclinés par rapport à l'axe x , c'est-à-dire la direction de l'axe optique. Ceci signifie que les particules de la suspension ne sont pas éclairées sous le même angle. Pour $x=0$ et $y=1\text{mm}$, l'inclinaison est par exemple de l'ordre de 1.6° .

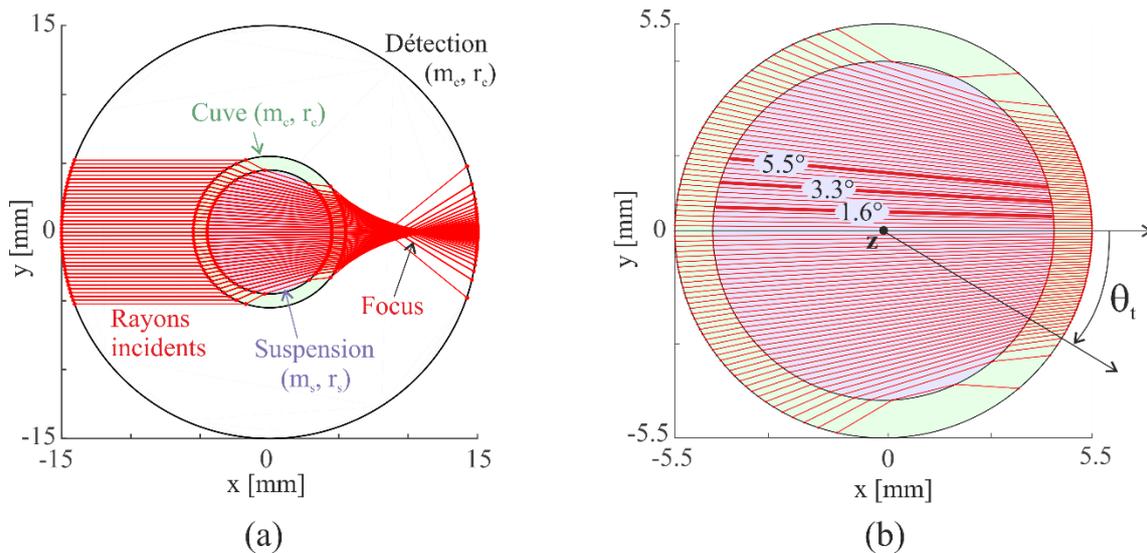


Figure 5.7 Tracés de rayons illustrant les effets de focalisation/défocalisation des interfaces air-cuve et cuve-liquide sur le faisceau incident. Ces effets engendrent une variation de l'angle sous lequel sont éclairées les particules de la suspension. Les paramètres utilisés sont ceux de la cuve A et d'une suspension aqueuse

Pour affiner l'estimation des variations des directions sous lesquelles sont éclairées les particules situées dans le volume de mesure, il faut prendre en compte leur pondération en intensité par le profil du faisceau laser incident et les variations des coefficients de Fresnel à la traversée des différentes interfaces. Pour ce faire, nous avons étendu le code de tracé de rayons précédant pour un volume de mesure de section circulaire, voir la Figure 5.8.

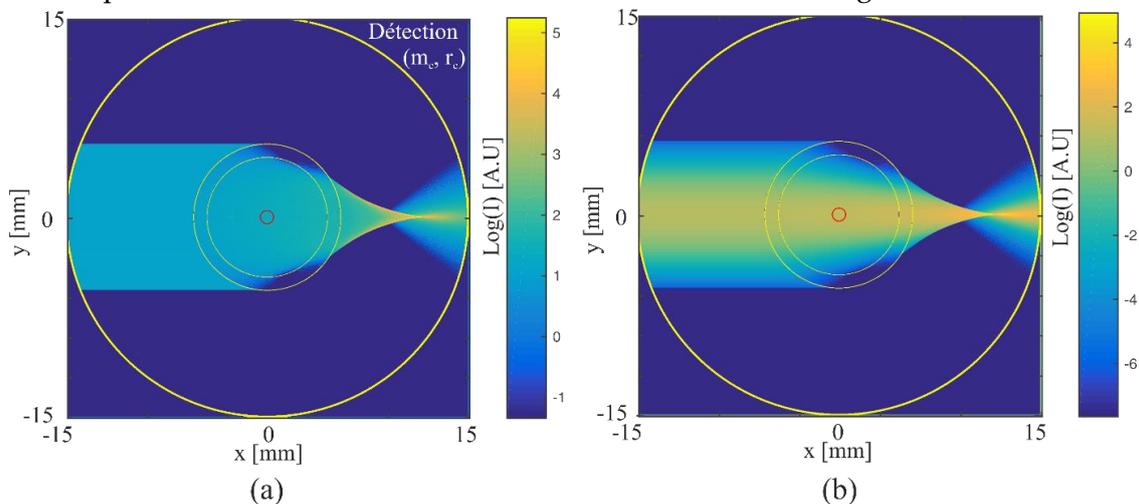


Figure 5.8 Tracés de rayons en intensité, avec prise en compte du profil de faisceau et des coefficients de Fresnel, illustrant la répartition de l'énergie lumineuse au sein et autour de la cuve. (a) éclairage par une onde plane et (b) un faisceau gaussien (non divergent) de diamètre au col $2\omega_y=2$ mm. De l'extérieur vers l'intérieur : cercle de détection, parois externe et interne de la cuve, le cercle rouge indique la zone de la suspension retenue pour estimer les variations de l'angle d'inclinaison des rayons au niveau du volume de mesure

Ce tracé de rayons montre la répartition logarithmique de l'énergie lumineuse au sein et autour de la cuve pour (a) un éclairage par une onde plane et (b) un faisceau gaussien (non divergent) de diamètre au col $2\omega_y=2$ mm. De l'extérieur vers l'intérieur sont tracés en jaune : le cercle de détection, les parois externe et interne de la cuve. Le cercle rouge permet de visualiser

la zone de mesure circulaire retenue pour estimer les variations de l'angle d'inclinaison des rayons au niveau du volume de mesure. Dans la Figure 5.8, les effets de focalisation, réfraction limite, etc. apparaissent très clairement. La Figure 5.9 (a) montre l'évolution de la moyenne κ de l'inclinaison des rayons (par rapport à l'axe x) dans la zone de détection en fonction du rayon de cette dernière. La moyenne est effectuée sur le demi-plan $y>0$ (pour l'autre demi plan on obtient $-\kappa$). Trois cas sont considérés : éclairage par une onde plane, un faisceau de rayon au col $w_y=1\text{mm}$ ou 5 mm . La Figure 5.9 (b) montre que l'évolution du profil d'intensité suivant la direction x reste très faible au centre du volume de mesure ($x\approx y\approx z\approx 0$). On trouve que κ croît linéairement avec le diamètre de la zone de détection, avec $\kappa\approx 1.61^\circ$ pour 1 mm . La valeur de κ tend bien évidemment à saturer quand la zone de détection englobe toute la suspension. L'effet du diamètre du faisceau d'éclairage est aussi très clair : plus celui-ci est petit plus les rayons de faible inclinaison sont intenses et contribuent au calcul de la valeur moyenne κ . D'après l'équation (5.11) et d'un point de vue pratique, la façon la plus efficace pour réduire la valeur de κ est d'augmenter l'angle hors axe ϕ . La valeur retenue dans cette thèse, $\phi_0=-8^\circ$, est le résultat d'un compromis entre performances et contraintes matérielles.

Pour nos conditions expérimentales et dans le cas le plus défavorable où l'on assimile le rayon de détection à la grandeur $L_{v_{\max}}$, on trouve que l'angle d'inclinaison moyen est de l'ordre de $\kappa\approx 1^\circ$ (soit une variation de $\pm 1^\circ$). Cette valeur de $\kappa\approx 1^\circ$ reste acceptable et peut même être négligée pour les nanoparticules dont les diagrammes de diffusion évoluent très peu. Pour les particules de plus grand paramètre de taille, cette valeur tend à opérer un filtrage angulaire passe-bas (plus exactement une convolution) et donc atténuer les oscillations des diagrammes. Cet effet peut être pris en compte dans les modèles de diffusion par intégration du champ diffusé sur la plage correspondante.

A noter qu'une solution optique à ce problème de focalisation du faisceau incident consisterait à éclairer la cuve avec un faisceau divergent.

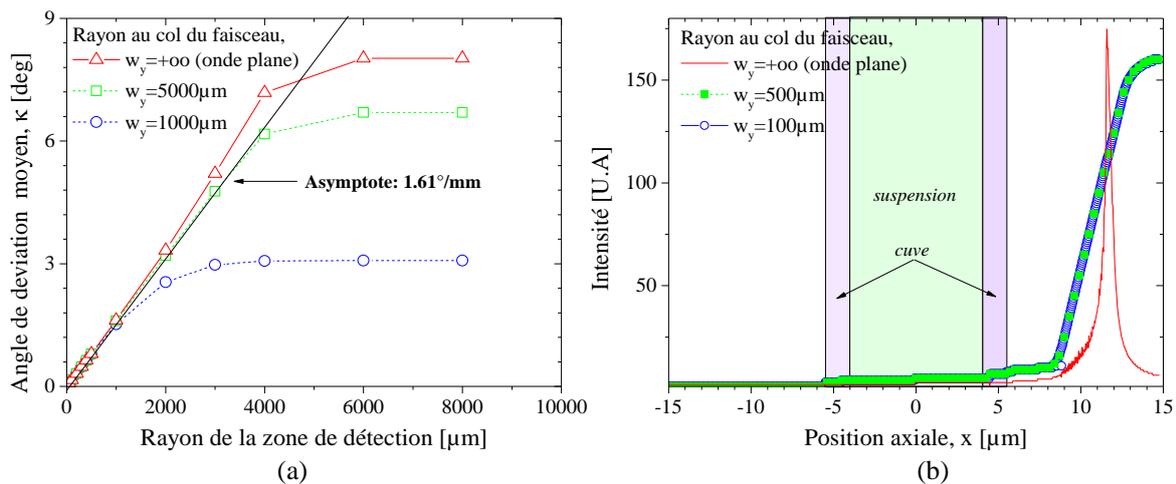


Figure 5.9 Effet de la focalisation du faisceau incident par les interfaces : (a) évolution de l'angle moyen d'inclinaison des rayons dans le volume de détection ; (b) évolution du profil d'intensité de l'énergie lumineuse le long de l'axe optique

L'influence de la dispersion angulaire induite par la cuve sur le champ diffusé peut être pris en compte par une calibration à l'aide d'une suspension certifiée (ou, sous certaines

conditions, un liquide à grand poids moléculaire tel que le toluène), ou à partir d'un calcul numérique par méthode de type Monte Carlo. Soit, $H(\theta)$ la fonction de dispersion inconnue, $I_{e-ref}(\theta)$ le signal expérimental mesuré et $I_t(\theta)$ le signal théorique calculé (TLM) de la suspension de référence, on a :

$$I_{e-ref}(\theta) = (I_{t-ref} \circ H)(\theta) \quad (5.13)$$

Ce produit de convolution (symbole \circ) peut être calculé au moyen de transformées de Fourier directes \mathcal{F} et inverse \mathcal{F}^{-1} :

$$H = \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{\mathcal{F}(I_{e-ref})}{\mathcal{F}(I_{t-ref})} \right] \quad (5.14)$$

Une fois la calibration effectuée, on peut corriger le signal brut I_{e-brut} d'une suspension inconnue et obtenir le signal expérimental corrigé I_c :

$$I_c = \mathcal{F}^{-1} \left[\mathcal{F}(I_{e-brut}) \frac{\mathcal{F}(I_{e-ref})}{\mathcal{F}(I_{t-ref})} \right] \quad (5.15)$$

Comme nous l'avons déjà évoqué, la dispersion induite par la cuve sur le champ diffusé est faible du fait des faibles dimensions du volume de mesure et au regard des variations des diagrammes de diffusion des nanoparticules. C'est pourquoi, nous avons remplacé dans l'équation (5.13) le produit de convolution par un produit simple:

$$\begin{aligned} H &\approx I_{e-ref} / I_{t-ref} \\ I_{e-corr} &\approx I_c H \end{aligned} \quad (5.16)$$

La calibration a été réalisée une fois pour toute avec une suspension de latex de taille 50 nm.

5.3 Réduction de la diffusion-diffuse : « Filtre quasi-statique »

La détection sous le plan de diffusion conventionnel permet de supprimer efficacement les réflexions spéculaires de la cuve, mais pas sa diffusion diffuse. Cette dernière, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, est liée aux nano rugosités et autres imperfections (rayures) des surfaces interne et externe de la cuve.

Dans cette thèse, nous proposons une méthode originale de filtrage (c.-à-d. de correction ou, *a minima*, de réduction) des effets de la diffusion diffuse sur les signaux MASLS. Cette méthode est basée sur un « filtre quasi-statique ». Son principe repose sur l'idée suivante : les nano-rugosités (et macro-rugosités éventuelles) de la cuve sont fixes dans le temps tandis que les particules de la suspension sont en mouvement dans le fluide (mouvement Brownien). Par conséquent, les composantes de basse-fréquence du signal mesuré sont plus polluées par la diffusion diffuse que les composantes de haute-fréquence. Pour s'affranchir de la diffusion diffuse, il faut analyser uniquement la composante quasi-statique et dynamique du signal MASLS, et donc rejeter la composante purement statique. Notre filtre est donc un filtre passe-haut appliqué au signal avant d'estimer son intensité. Pour ce faire, une transformée de Fourier est appliquée aux séries temporelles enregistrées pour chaque angle de diffusion. Ensuite, une transformée inverse est réalisée en introduisant, via la fonction d'Heaviside Λ_f , une fréquence de coupure $f_c(\theta, D_c)$ qui dépend de l'angle de diffusion et d'un diamètre de coupure D_c :

$$I_c(\theta, \phi_0) = \mathcal{F}^{-1} \left[\Lambda(f_c) \mathcal{F} \left[I_{c\text{-brut}}(\theta, \phi_0) \right] \right] \quad (5.17)$$

La fréquence de coupure dépend de l'angle de diffusion via le vecteur de diffusion $|\mathbf{q}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$. La dépendance de la fréquence de coupure avec la taille des particules provient du fait que le mouvement Brownien est lui-même dépendant de la taille des particules. En conséquence, une première estimation du diamètre maximum des particules est nécessaire. Ce diamètre de coupure n'a pas besoin d'être estimé avec précision puisqu'il s'agit ici simplement de s'assurer que l'on est hors du domaine statique. Dans cette thèse, sauf indication contraire et dans le cas de nanoparticules, nous avons pris systématiquement : $D_c = 1\mu\text{m}$. De cette valeur et des propriétés de la suspension, on peut déduire via l'équation de Stokes Einstein [94] la fréquence de coupure (cf. équation 2.22).

Un programme et une interface graphique ont été implémentés sous MATLAB pour appliquer le filtre quasi-statique aux signaux expérimentaux. La Figure 5.10 présente une copie de la fenêtre de contrôle de ce GUI Matlab. Il fonctionne de la manière suivante : l'utilisateur indique le diamètre trouvé en inversant les signaux non-filtrés (ou l'utilisateur pose un *a priori* sur la diamètre maximal D_c), ainsi que les caractéristiques de l'échantillon (indice de réfraction, température, viscosité dynamique), puis le programme filtre les signaux temporels bruts correspondant aux différents angles de diffusion. Le signal ainsi filtré peut-être maintenant inversé.

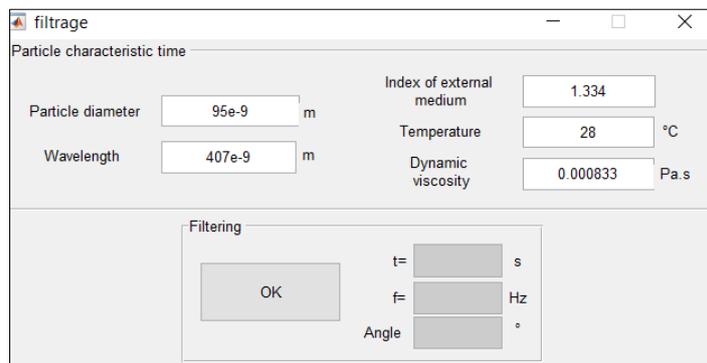


Figure 5.10 Fenêtre de contrôle du programme de « filtrage quasi-statique » des signaux MASLS

5.4 Réduction des effets de contamination des échantillons par des microparticules

Lorsque l'on ne dispose pas de salle blanche, il est possible que des microparticules (poussières, bactéries, ...) tombent ou se développent dans l'échantillon durant les phases de préparation. L'échantillon nanoparticulaire est dit « contaminé ». Cette contamination peut également résulter de la déstabilisation dans le temps de la suspension, des résidus de séchage, Le problème est que, même en très faible quantité, l'efficacité optique en terme de diffusion des microparticules étant très supérieure à celle des nanoparticules, la contamination de l'échantillon peut donc devenir rapidement problématique.

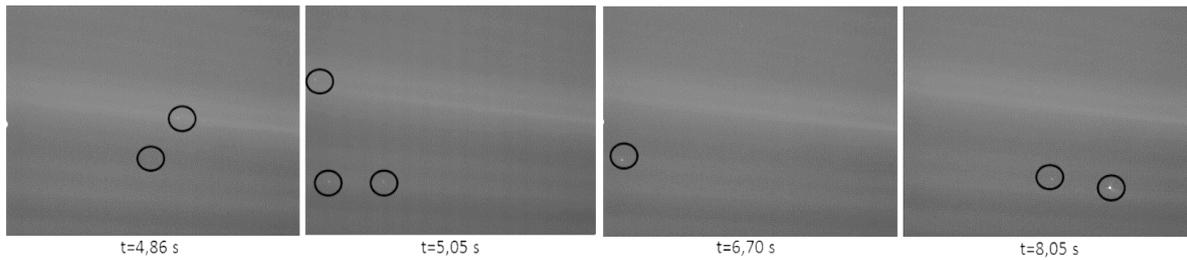


Figure 5.11 Images de la nappe laser vue du dessus (champ observé: $\Delta x \Delta y \approx 4 \times 3 \text{ mm}^2$)

Pour mettre en évidence ce problème, nous avons placé une caméra CCD munie d'un objectif à fort grandissement au-dessus de la cuve d'analyse ($\phi=90^\circ$). Ceci, afin de visualiser la diffusion de la suspension éclairée par la nappe laser ($z=0$) au voisinage du volume de mesure. La Figure 5.11 montre quatre images successives pour un champ observé de $\Delta x \Delta y \approx 4 \times 3 \text{ mm}^2$. Soyons clair, la diffusion des nanoparticules est quasiment noyée dans le bruit du capteur. En revanche, on distingue quelques points lumineux qui se déplacent assez lentement (cadence de prise de vue # 5Hz). Ces points lumineux, ou artefacts, sont bien évidemment produits par des microparticules. A noter que la zone imagée dans cette expérience est bien plus grande que notre volume de mesure. Par conséquent, nos signaux MASLS sont donc uniquement pollués de manière intermittente et par un très petit nombre de microparticules.

Nous avons réalisé une étude numérique dans le but de réduire ces effets au moyen d'une méthode de filtrage passe-haut reposant sur la transformée en ondelettes. L'intérêt de cette dernière est qu'elle permet de prendre en compte la localisation dans le temps d'évènements singuliers (passage de microparticules). La Figure 5.12 montre un résultat de ce programme de filtrage sur une série temporelle de 3 secondes obtenue pour une suspension de latex de 81 nm de diamètre, observée sous un angle de diffusion de $\theta=1^\circ$. Cet angle a été choisi car c'est aux petits angles (zone de diffraction) que les effets des microparticules sont les plus importants et donc dommageables. Les fluctuations du signal temporel brut (en rouge) sont dues au mouvement Brownien (des petites et grosses particules) et au déplacement continu des plus grosses particules (sédimentation, éventuellement convection). Si on applique le filtrage par ondelettes (courbe orange), les fluctuations de basse fréquence disparaissent. Même si l'intérêt du filtrage par ondelettes semble manifeste, il n'améliore pas véritablement l'estimation de l'intensité moyenne des signaux (et donc les mesures MASLS) par rapport à notre filtre quasi-statique même si ce dernier est basé sur une simple transformée de Fourier (insensible à la localisation temporelle des artefacts). De ce fait, dans la suite de ce travail, seul le filtre quasi-statique a été utilisé pour filtrer les contaminants et la diffusion diffuse.

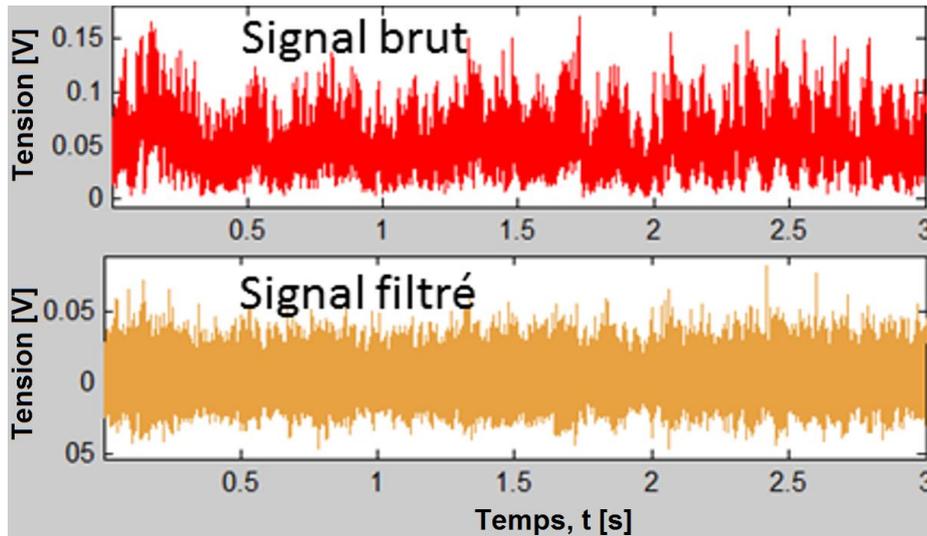


Figure 5.12 Signal temporel obtenu pour $\theta=1^\circ$ dans le cas d'une suspension de latex de taille 81 nm. En haut et en rouge : le signal brut, en bas et en orange : le signal filtré par ondelettes

5.5 Normalisation des signaux MASLS et d'extinction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'analyse des signaux expérimentaux (MASLS, extinction) repose sur leur comparaison à des signaux théoriques (de diffusion ou d'extinction). Cependant, pour pouvoir les comparer il faut s'affranchir des variations des intensités mesurées en fonction des conditions expérimentales (réglage du gain du photomultiplicateur, température de la salle, concentration de la suspension, ...) et des variations des intensités théoriques en fonction du code de calcul utilisé... En résumé, il faut normaliser les signaux.

Pour cela, on se limite aux milieux optiquement dilués et on suppose que la réponse de la chaîne de mesure est linéaire, notamment la conversion du flux lumineux collecté – tension électrique mesurée, voir à ce propos le Chapitre 4. Classiquement, on introduit des fonctions β_1 , β_2 et β_3 associées respectivement au gain (électronique mais aussi optique via le volume de mesure et la concentration en particules notamment), au bruit électronique et au bruit de fond optique du système. Le signal expérimental I_e peut être relié de manière formelle au signal théorique I_t et à la concentration C_n en nombre de particules du milieu étudié par :

$$I_e(t, \theta; \phi_0) \approx C_n \beta_1(t, \theta) I_t(t, \theta; \phi_0; D, m, \dots) + \beta_2(t, \theta) + \beta_3(t, \theta) \quad (5.18)$$

Le signal SLS théorique ne dépend que des propriétés de la suspension et de quelques paramètres optiques (longueur d'onde, angle de collection de la détection, angles de diffusion...). Les quantités expérimentales varient en fonction de grandeurs dépendantes du temps t (fluctuations temporelles du bruit électronique, de la puissance de la source laser, ...) et de grandeurs qui n'en dépendent pas ou pas significativement (dispersion angulaire induite par la cuve, propriétés de la suspension, volume de mesure, ...). En mode SLS, on considère que les variations temporelles des quantités expérimentales sont négligeables en moyenne (hypothèse de bruit blanc). Avec notre montage expérimental, en raison du très faible angle de collection de la détection qui par ailleurs intègre un filtre interférentiel, le bruit de fond optique peut être négligé : $\beta_3 \approx 0$. De même, on considère que le niveau de bruit électronique du capteur ne varie pas au cours d'une même expérience et donc qu'il ne dépend pas de l'angle de diffusion, $\beta_2 \approx 0$

. L'équation (5.18) peut donc être réécrite sous la forme d'une équation algébrique de termes moyennés $\langle \rangle$ dans le temps :

$$\langle \mathbf{I}_e \rangle \approx \langle \beta_1 \rangle \langle \mathbf{I}_t \rangle \mathbf{F}_n + \langle \beta_2 \rangle \mathbf{I}_0 \quad (5.19)$$

Où $\langle \mathbf{I}_e \rangle$ est un vecteur correspondant aux $i=1, \dots, N$ mesures angulaires réalisées pour θ_i ; $\langle \beta_1 \rangle$ et $\langle \beta_2 \rangle$ des constantes en moyenne; $\langle \mathbf{I}_t \rangle$ une matrice $N \times M$ de valeurs théoriques $I_{t,i,j}$ (calculées avec un modèle de diffusion *ad hoc*) pour l'angle θ_i et la classe de taille D_j avec $j=1, \dots, M$; \mathbf{I}_0 la matrice identité $N \times M$ et \mathbf{F}_n un vecteur correspondant, par exemple, à la distribution de taille en nombre des particules. En considérant deux angles de diffusion distincts θ_1 et θ_2 , on peut déterminer les constantes $\langle \beta_1 \rangle$ et $\langle \beta_2 \rangle$. Cependant, cette solution peut être assez sensible au niveau de bruit des signaux. Pour limiter cet effet, il vaut mieux normaliser les signaux sur des plages angulaires entourant θ_1 et θ_2 . Pour simplifier les notations, nous utilisons $\langle\langle \rangle\rangle_\theta$ pour les moyennes temporelles et angulaires, d'où pour les constantes recherchées :

$$\begin{aligned} \langle\langle \beta_1 \rangle\rangle &= \frac{\langle\langle \mathbf{I}_e \rangle\rangle_{\theta_1} - \langle\langle \mathbf{I}_e \rangle\rangle_{\theta_2}}{\langle\langle \mathbf{I}_t \rangle\rangle_{\theta_1} - \langle\langle \mathbf{I}_t \rangle\rangle_{\theta_2}} \\ \langle\langle \beta_2 \rangle\rangle &= \langle\langle \mathbf{I}_e \rangle\rangle_{\theta_1} - \langle\langle \beta_1 \rangle\rangle \langle\langle \mathbf{I}_t \rangle\rangle_{\theta_1} \end{aligned} \quad (5.20)$$

A partir des équations (5.19) et (5.20), on peut comparer directement les signaux expérimentaux à ceux simulés par le calcul. Dans nos expériences, les signaux sont généralement moyennés sur 3 secondes et la normalisation réalisée sur la plage angulaire $45 \pm 10^\circ$ pour la bande θ_1 et $110 \pm 10^\circ$ pour la bande θ_2 .

La matrice $\langle \mathbf{I}_t \rangle$ doit reproduire aussi fidèlement que possible les propriétés de diffusion de la suspension. Son calcul est un problème direct car c'est à partir des paramètres expérimentaux connus (longueur d'onde, indices, ouverture angulaire de la détection...) ou attendus (gamme de tailles, morphologie des particules...) qu'elle est calculée. Chaque terme $I_{t,i,j}$ peut être le résultat d'un simple calcul (pour la particule de diamètre D_j et l'angle θ_i) ou bien le résultat d'une intégration (sur la largeur d'une classe de taille par exemple ou une plage angulaire, voir la Figure 5.14). Dans ce dernier cas, la matrice $\langle \mathbf{I}_t \rangle$ est dite réduite car elle est de plus petite dimension que la matrice originelle. Travailler avec des matrices réduites permet d'en diminuer le nombre de conditionnement et d'accélérer les temps de calcul nécessaires pour l'étape d'inversion.

D'un point de vue formel, avec δ_D la largeur des classes de taille et δ_θ des classes angulaires éventuelles, les éléments $I_{t,i,j}$ sont du type :

$$I_{t,i,j} = \frac{1}{\delta_D \delta_\theta} \int_{D_j - \delta_D/2}^{D_j + \delta_D/2} \int_{\theta_i - \delta_\theta/2}^{\theta_i + \delta_\theta/2} I_t(\theta_i, D_j) d\theta dD \quad (5.21)$$

Dans cette thèse, pour ce problème de quadrature, nous réalisons une intégration en utilisant la méthode des rectangles car nos pas de discrétisation sur les diamètres sont très fins. Nous n'utilisons pas de classes angulaires.

Dans ce qui suit, nous abandonnons les notations $\langle \rangle$ et $\langle\langle \rangle\rangle_0$ pour alléger les notations, mais les grandeurs expérimentales sont systématiquement moyennées dans le temps, et les constantes de normalisation obtenues par une moyenne dans le temps et angulaire.

5.6 Méthodes d'inversion du signal MASLS et tests numériques

5.6.1 Modèles dépendants (estimation de paramètres)

5.6.1.1 Principe

La méthode d'inversion la plus utilisée dans ces travaux est la méthode des moindres carrés pondérés [14, 75, 76, 93]. Classiquement, elle consiste à minimiser l'écart entre les données expérimentales et un modèle théorique, ce qui peut s'écrire :

$$\mathbf{F}_n = \left\{ \mathbf{F}_n \left| \text{Min}_{F_n > 0} \left\{ \left| \frac{\mathbf{I}_t \mathbf{F}_n - \mathbf{I}_c}{\mathbf{W}} \right|^{1,2} \right\} \right. \right\} \quad (5.22)$$

où $|\cdot|^{1,2}$ symbolise au choix la norme L1 (valeur absolue) ou L2 (distance euclidienne). Bien que la plupart des études utilisent la norme L2, la norme L1 peut s'avérer un meilleur choix si le signal est pollué par des valeurs extrêmes (artefacts). Dans l'équation (5.22), \mathbf{F}_n est le vecteur solution (distribution granulométrique en nombre et à valeurs positives) que nous recherchons, \mathbf{I}_t la matrice calculée avec le modèle de diffusion et \mathbf{W} un vecteur d'élément W_i qui permet de pondérer la minimisation en fonction de l'angle θ_i .

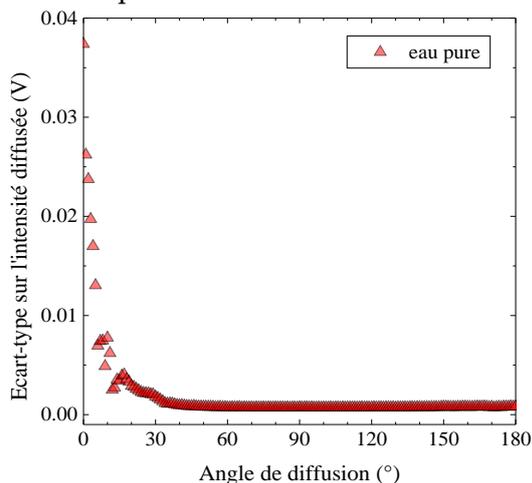


Figure 5.13 Mesure de l'écart-type sur l'intensité diffusée dans de l'eau pure

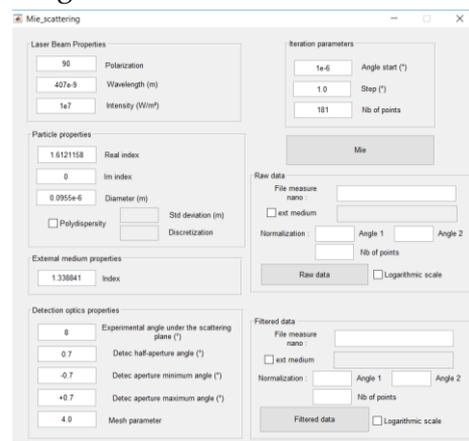


Figure 5.14 GUI Matlab pour réaliser les calculs TLM

Dans nos travaux, ce vecteur de pondération est calculé à partir de l'estimation de l'écart-type de l'intensité diffusée mesurée pour de l'eau HPLC, voir Figure 5.13. Comme on peut le constater dans cette figure, l'écart-type est plus important dans l'intervalle $\theta=0^\circ-40^\circ$ du fait de la diffusion diffuse de la cuve et d'éventuelles particules contaminantes. Compte tenu

des évolutions de la Figure 5.13, nous donnons donc une importance moindre aux intensités mesurées aux petits angles pour le calcul de minimisation.

Le problème de minimisation peut être résolu de différentes manières, la plus aisée à mettre en œuvre étant de supposer la forme de la distribution recherchée. Les performances de cette méthode dépendent du modèle de distribution choisi, mais d'un autre côté, elle impose une régularisation très forte sur la solution recherchée. Elle est donc souvent plus stable et fiable que des méthodes mathématiquement plus abouties (mais très sensibles au bruit de mesure et numérique). Pour les suspensions monomodales de particules individuelles, on utilise de préférence des distributions en nombre à deux paramètres, un diamètre moyen et l'écart-type associé : (\bar{D}, σ) . Pour les échantillons très peu polydisperses, on utilise de préférence la distribution normale :

$$f_n(D; \bar{D}, \sigma) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} e^{-(D-\bar{D})^2/(2\sigma^2)} \quad (5.23)$$

Pour des distributions plus polydisperses, la distribution de type log-normale est souvent un meilleur choix :

$$f_n(D; \bar{D}, \sigma) = (D\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} e^{-(\ln D - \mu)^2/(2\sigma^2)} \quad (5.24)$$

avec $\mu = \ln \bar{D} - \sigma_D^2 / 2$ et $\sigma^2 = \ln(1 + \sigma_D^2 / \bar{D}^2)$.

Autre choix possible, la distribution gamma :

$$f_n(D; \bar{D}, \sigma) = (\Theta^{\vartheta} \Gamma(\vartheta))^{-1} D^{\vartheta-1} e^{-D/\Theta} \quad (5.25)$$

avec pour les fonction (ϑ, Θ) : $\vartheta = \bar{D}^2 / \sigma_D^2$ and $\Theta = \sigma_D^2 / \bar{D}^2$.

Les bornes D_{\min} et D_{\max} de la distribution peuvent également être recherchées (c.-à-d. considérées comme des paramètres à estimer). Dans notre cas, nous tronquons simplement les distributions à 1% du mode de la distribution ce qui, si l'on prend l'exemple de la distribution log-normale, nous donne :

$$\{D_{\min}; D_{\max} \mid f_n(D; \bar{D}, \sigma) / e^{\mu - \sigma^2} = 0.01\} \quad (5.26)$$

Avec cette approche on peut également traiter le cas de distributions bimodales (d'indice 1 et 2):

$$f_{n-12}(D; \bar{D}_1, \sigma_1, \bar{D}_2, \sigma_2, \alpha) = \alpha f_{n-1}(\bar{D}_1, \sigma_1) + (1-\alpha) f_{n-2}(\bar{D}_2, \sigma_2) \quad (5.27)$$

Dans l'équation (5.27), le terme α permet de quantifier les poids respectifs des deux distributions f_{n-1} et f_{n-2} définies par deux paramètres (\bar{D}_1, σ_1) et (\bar{D}_2, σ_2) . On a donc ici 5 paramètres à déterminer. Vouloir déterminer les bornes des deux distributions reviendrait à ajouter 4 nouvelles inconnues. Selon nous, les signaux MASLS contiennent trop peu d'information pour espérer déterminer 9 paramètres, d'où notre choix implicite des bornes d'intégration.

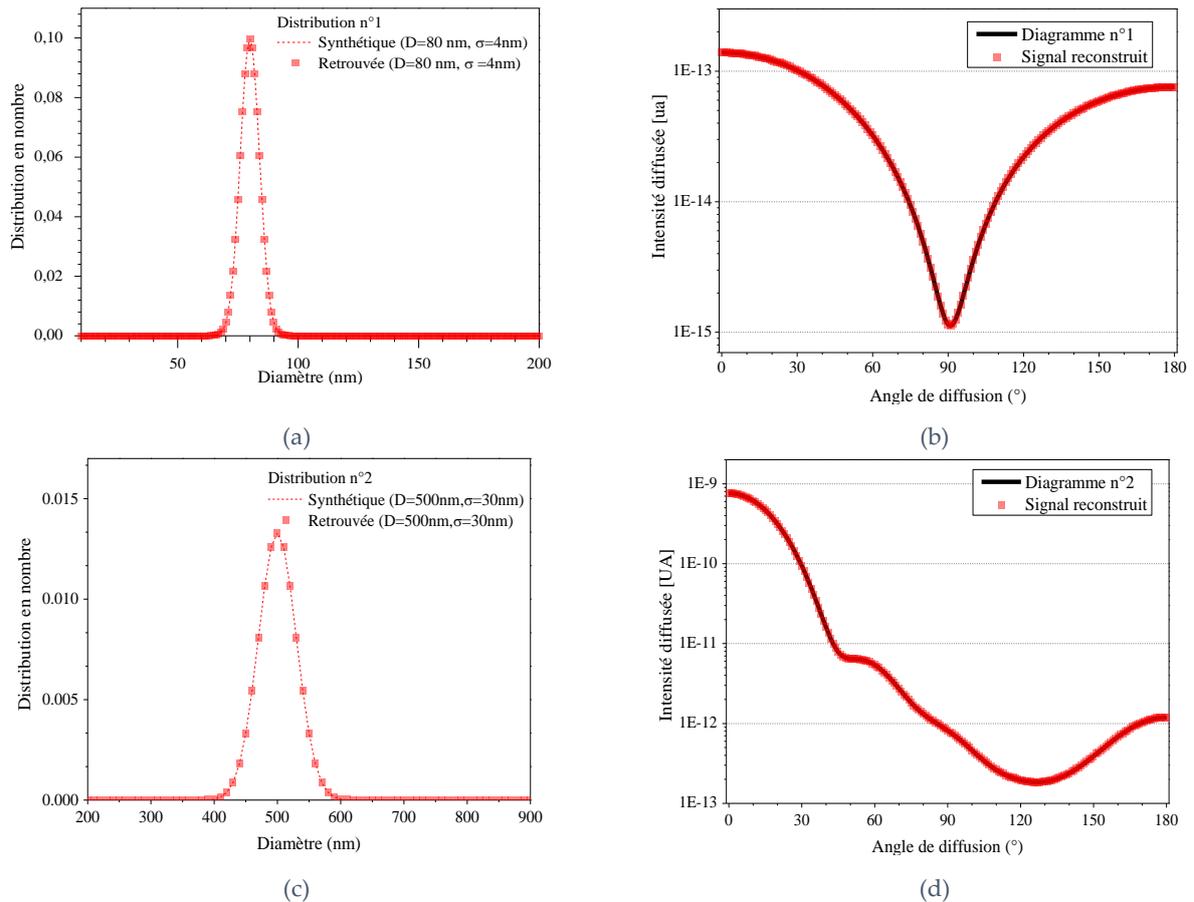


Figure 5.15 Exemples de reconstructions : (a) distributions nominale et reconstruite (pour la distribution n°1 : $D=80$ nm et $\sigma=4$ nm) avec (b) signaux synthétique et reconstruit correspondants; idem pour (c) et (d) avec la distribution n°2 ($D=500$ nm et $\sigma=30$ nm)

5.6.1.2 Tests sur des signaux synthétiques : distributions monomodales

Afin d'évaluer les performances de cette méthode d'inversion, des tests ont été effectués à l'aide de signaux synthétiques produits avec la TLM. A noter que pour simplifier les notations, dans ce qui suit le diamètre moyen est simplement noté D (au lieu de \bar{D}). A titre indicatif, et sauf mention contraire, les paramètres de calcul utilisés pour le calcul de la matrice I_t et les bornes des calculs sont, en fonction de la gamme des tailles attendues :

- $D < 100$ nm : l'échelle angulaire est de 0° et 180° par pas de 1° , plage des diamètres diamètres entre 1 nm et 1000 nm avec un pas de 1 nm et échelle des écarts-type entre 0.1 nm et 10 nm par pas de de 0.1 nm.
- $100 \text{ nm} \leq D < 1 \mu\text{m}$: l'échelle angulaire est de 0° et 120° par pas de 1° , plage des diamètres entre 1 nm et 1200 nm par pas de 10 nm et échelle des écarts-type entre 5 nm et 70 nm par pas de 5 nm.
- $D \geq 1 \mu\text{m}$: l'échelle angulaire est située entre 0° et 120° avec un pas de 1° , l'échelle de diamètre entre 100 nm et 3000 nm par pas de 10 nm et échelle des écarts-type entre 5 nm et 100 nm par pas de 5 nm.

La Figure 5.15 montre les résultats d'inversions obtenues pour deux distributions normales F_n : distribution n°1 ($D=80$ nm et $\sigma=4$ nm) et distribution n°2 ($D=500$ nm et $\sigma=30$ nm). Pour générer les signaux synthétiques I_s , il suffit d'effectuer le produit matriciel : $I_s = I_t F_n$. Comme on peut le constater, les distributions initiales et retrouvées sont identiques, de même que les diagrammes correspondants. L'inversion est donc parfaite pour ces deux cas.

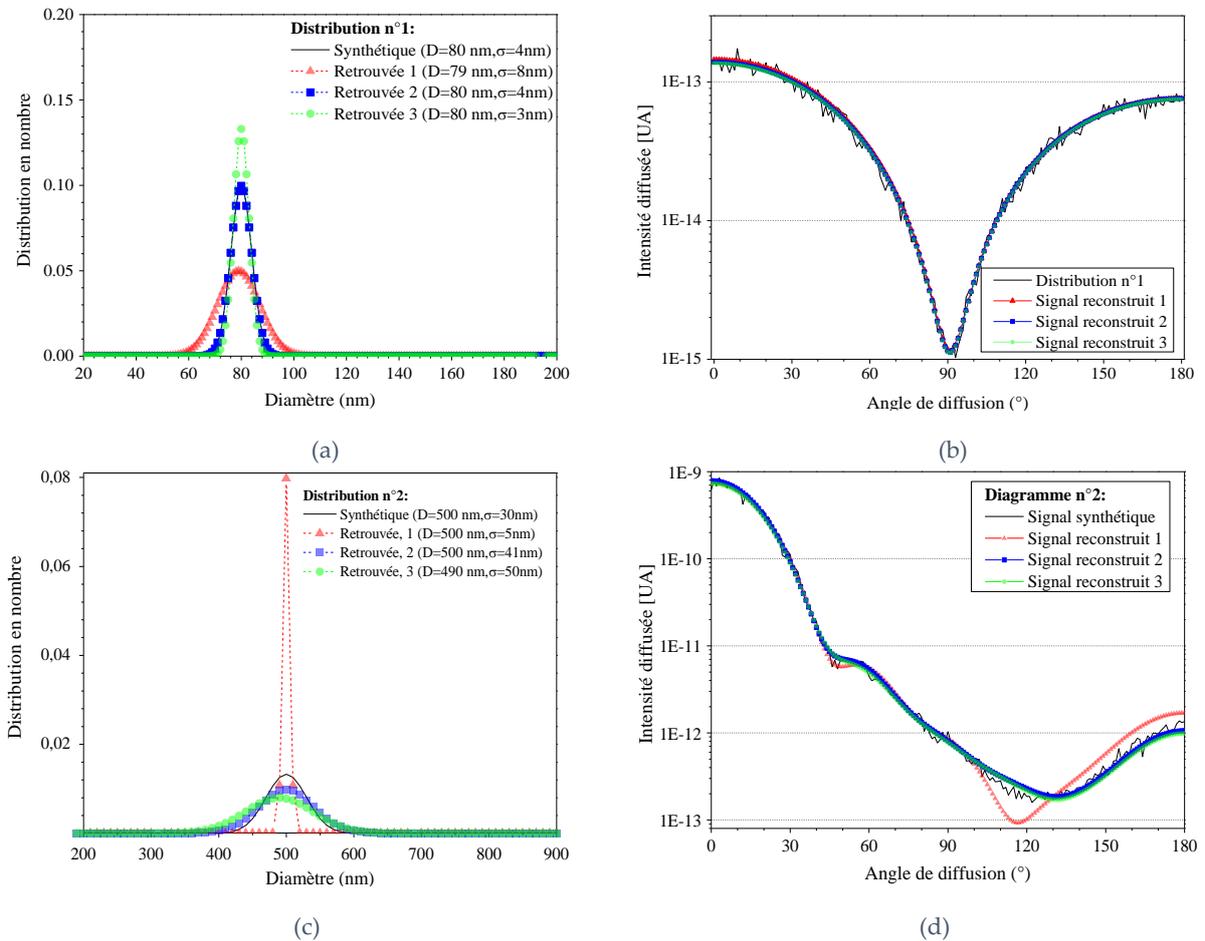


Figure 5.16 Exemples de reconstructions avec rajout d'un bruit gaussien, (a) distributions nominale et reconstruite, (b) signal synthétique (issu de la première graine) et reconstruit pour $D=80$ nm et $\sigma=4$ nm; idem pour (c) et (d) avec $D=500$ nm et $\sigma=30$ nm

Pour tester les effets du bruit sur l'inversion, un bruit blanc B à distribution d'amplitude gaussienne a été ajouté aux signaux synthétiques initiaux :

$$I_s = (I_0 + \text{diag}(B_{ii})) I_t F_n \quad (5.28)$$

où l'écart-type global des B_{ii} a été fixé à 1%. Pour chaque calcul, la graine du générateur de bruit est régénérée. La Figure 5.16 compare, pour deux distributions, les reconstructions obtenues pour trois graines différentes. A noter que seul le signal synthétique issu de la première graine a été représenté sur la Figure 5.16. Si l'on observe peu de différences dans le cas de la distribution la plus large (n° 1) et ce malgré un niveau de bruit assez important par rapport à nos résultats expérimentaux, la distribution de largeur intermédiaire (n°2) comporte une variation assez importante notamment en terme d'écart-type retrouvé. Ce dernier peut être largement sous-estimé (cas de la distribution retrouvée n°1) ou largement surestimé (cas de la

distribution retrouvée n°3). Ceci est dû à la très grande différence entre les intensités diffusées à l'avant et à l'arrière du diagramme (variation d'un facteur 1 :10² à 1 :10³). De ce fait, la méthode des moindres carrés à tendance à minimiser l'écart entre les deux signaux essentiellement vers l'avant (aux petits angles) et à très peu prendre en compte les variations du diagramme vers l'arrière. En d'autre terme, elle n'utilise qu'une petite partie de l'information disponible.

Pour contourner ce problème, il nous a semblé plus judicieux de comparer le logarithme des deux signaux plutôt que les signaux bruts eux-mêmes :

$$\mathbf{F}_n = \left\{ \mathbf{F}_n \left| \text{Min}_{F_n > 0} \left\{ \left| \frac{\log(\mathbf{I}_t \mathbf{F}_n) - \log(\mathbf{I}_s)}{\log(\mathbf{W})} \right|^{1,2} \right\} \right. \right\} \quad (5.29)$$

La Figure 5.17 présente le résultat d'une inversion avec l'équation (5.29) pour la distribution n°2 et le même taux de bruit. On constate que l'inversion logarithmique est beaucoup plus stable que l'inversion directe (Figure 5.16). Les trois distributions retrouvées sont en effet identiques à la distribution initiale (en diamètre moyen et en écart-type). Cette amélioration est en fait assez générale. Aussi, dans ce qui suit, nous inverserons systématiquement le logarithme des signaux (méthode dite de « compression logarithmique »).

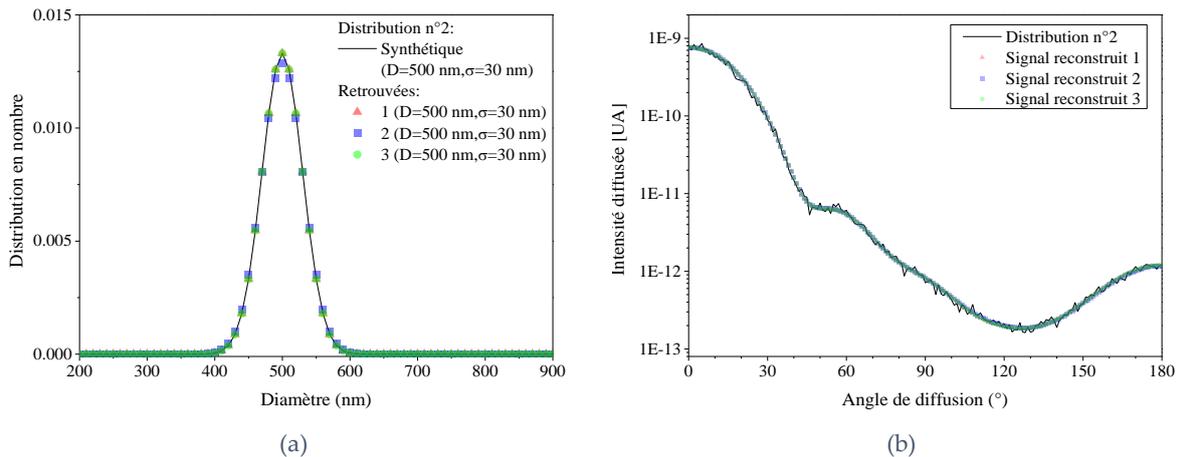


Figure 5.17 Reconstructions par minimisation du logarithme des signaux : (a) distributions nominale et reconstruite, (b) signal synthétique avec bruit gaussien (D=500 nm et σ=30 nm) et signal reconstruit

La Figure 5.18 présente la cartographie du résidus selon le diamètre et l'écart-type pour les deux signaux synthétiques avec l'ajout du bruit. Comme on peut le constater sur cette figure, l'inversion des signaux synthétiques converge vers une solution unique.

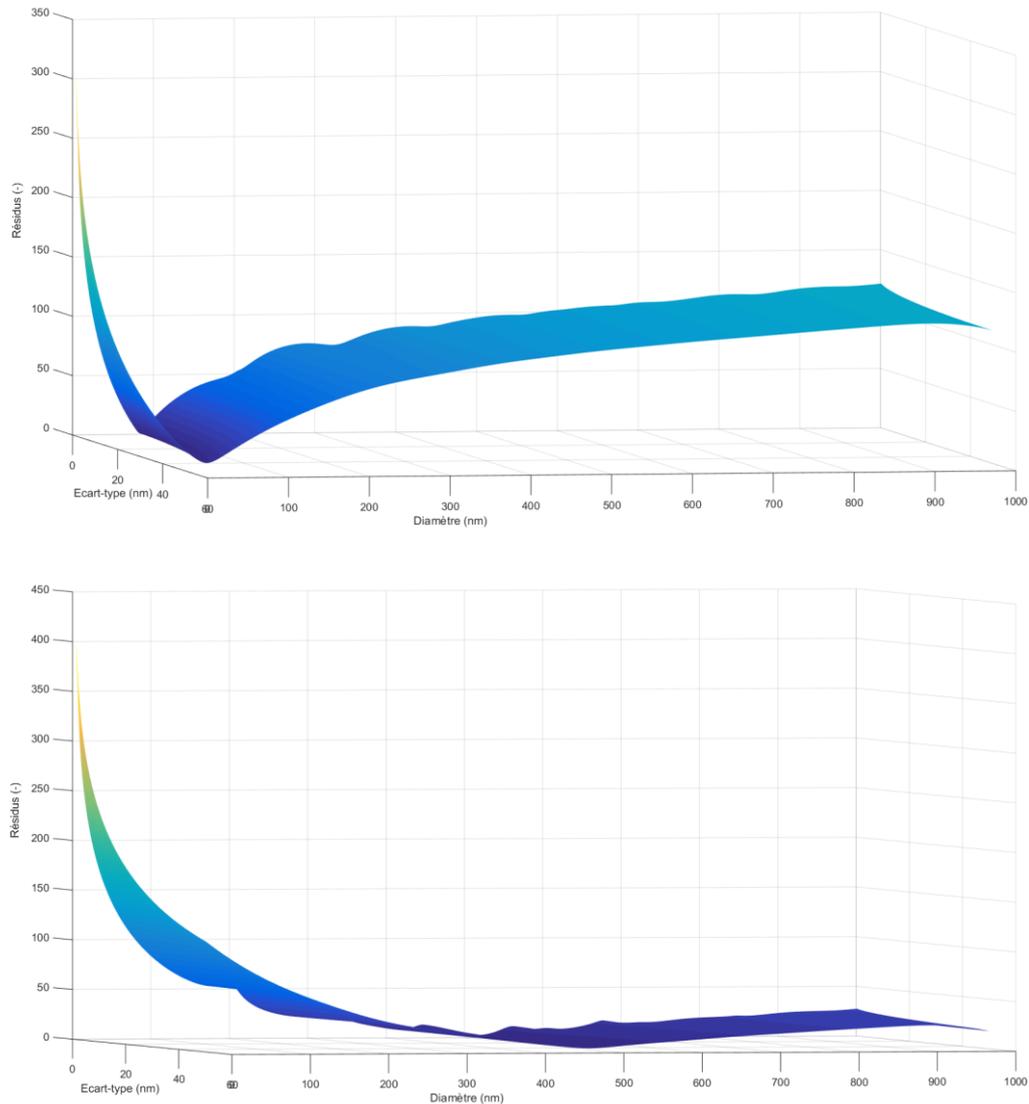


Figure 5.18 Cartographie du résidus pour les deux signaux synthétiques. En haut, $D=80$ nm, $\sigma=4$ nm. En bas, $D=500$ nm, $\sigma=30$ nm

Afin de généraliser ce qui vient d'être présenté, nous inversons des signaux synthétiques correspondant à des suspensions de particules de différents diamètres moyens mais un écart-type identique ($\sigma = 0.05D$). Pour chaque signal, un bruit de même amplitude est ajouté : on calcule alors la moyenne des résultats obtenus pour 50 inversions successives (la graine du bruit est bien évidemment changée pour chaque inversion). Ensuite, cette même procédure est répétée pour des distributions de diamètre moyen $D=200$ nm et des écarts-types variant de $\sigma=1$ à 50 nm. La Figure 5.19 et la Figure 5.20 et la présentent les résultats obtenus. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type des diamètres et les écarts-types retrouvés. On constate que jusqu'à un diamètre de $D=80$ nm, les diamètres retrouvés sont identiques aux diamètres nominaux alors que, pour $D \leq 80$ nm, les diamètres et écarts-types retrouvés s'éloignent très légèrement des valeurs attendues. Dans le cas d'un écart-

type variable à diamètre constant, sur la gamme $\sigma = 1$ à 20nm, la reconstruction des distributions synthétiques initiale est parfaite. Pour des écarts-types plus importants, l'erreur relative sur σ augmente.

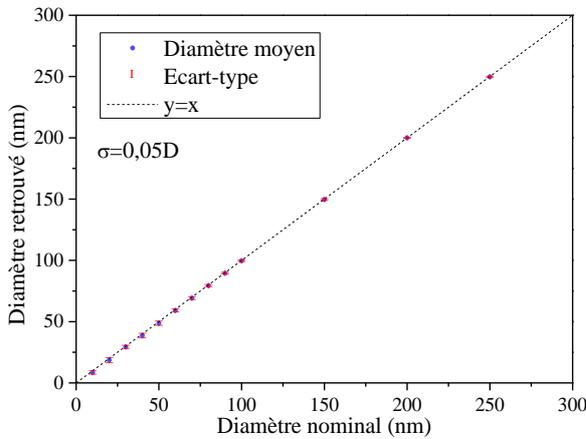


Figure 5.19 Comparaison des statistiques sur les diamètres nominaux et retrouvés.

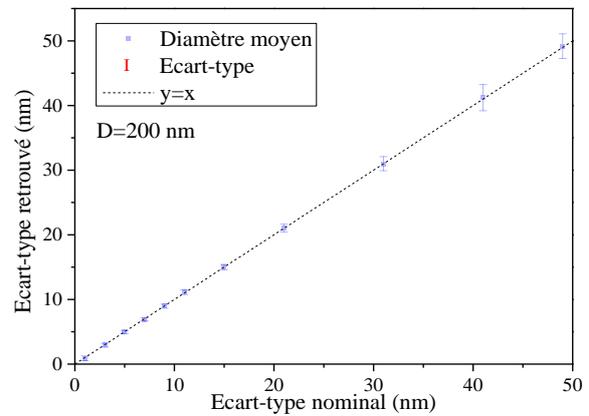


Figure 5.20 Comparaison des statistiques sur les écarts-types nominaux et retrouvés.

5.6.1.3 Tests sur des signaux synthétiques : distributions bimodales

Nous avons commencé par tester la méthode d'inversion sans ajouter de bruit et sans passer par la compression logarithmique. Ces résultats ne sont pas présentés ici car ils sont parfaits, comme pour les distributions monomodales (voir Figure 5.15). Avec l'ajout d'un bruit gaussien, de même niveau que celui de la section 2.1.1, les choses se compliquent. Les paramètres des bi-dispersions simulées sont listés dans le Tableau 5.1.

Distribution	Valeurs nominales				Valeurs retrouvées			
	D _{1,2} (nm)	σ _{1,2} (nm)	Poids des modes		D _{1,2} (nm)	σ _{1,2} (nm)	Poids des modes	
			α	1- α			α	1- α
n°3	50;80	2;4	0.6	0.4	38;77	6;2	0.4	0.6
					34;77	6;1	0.3	0.7
					67;98	1;6	0.7	0.3
n°4	300;500	15;30	0.2	0.8	300;500	15;30	0.2	0.8
					300;500	15;30	0.2	0.8
					300;490	20;35	0.2	0.8

Tableau 5.1 Valeurs nominales et retrouvées pour les suspensions bimodales simulées

La Figure 5.21 montre les résultats obtenus pour une distribution bimodale de particules essentiellement nanométriques : distribution n°3, et la Figure 5.22, pour une distribution bimodale de particules sup nanométriques. Les signaux synthétiques bruités sont donc inversés avec l'équation (5.29) dans le cas où la distribution granulométrique est composée de deux distributions log-normales de poids α pour le mode 1 et de poids $1-\alpha$ pour le mode 2, soit avec $0 \leq \alpha \leq 1$: $f_n(D; \bar{D}, \sigma) = \alpha f_{n,1}(D; \bar{D}_1, \sigma_1) + (1-\alpha) f_{n,2}(D; \bar{D}_2, \sigma_2)$. Numériquement, les valeurs de α sont recherchées par pas de 0,01. Ces deux figures montrent que même avec la compression logarithmique, l'inversion d'une distribution bimodale est bien moins précise que l'inversion d'une distribution monomodale, notamment lorsque la taille des particules est

inférieure à 100 nm. Dans ce cas, il existe un écart important entre les distributions initiales et retrouvées, que ce soit en termes de diamètre moyen, d'écart-type ou de poids relatif.

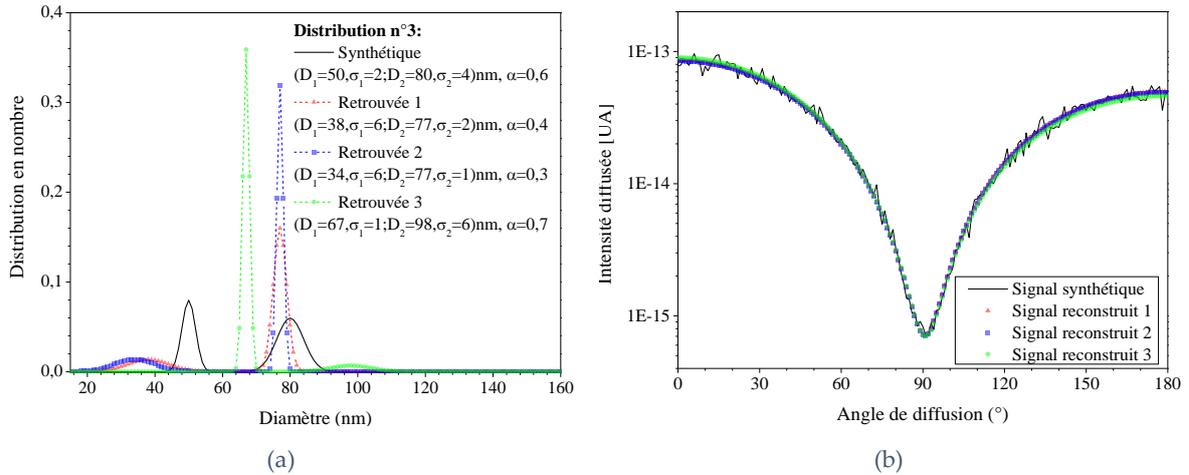


Figure 5.21 Exemples de reconstructions d'une distribution bimodale avec ajout d'un bruit gaussien : (a) distributions nominale et reconstruite, (b) signal synthétique et reconstruit pour $D_1=80$ nm, $\sigma_1=4$ nm et $D_2=50$ nm, $\sigma_2=2$ nm

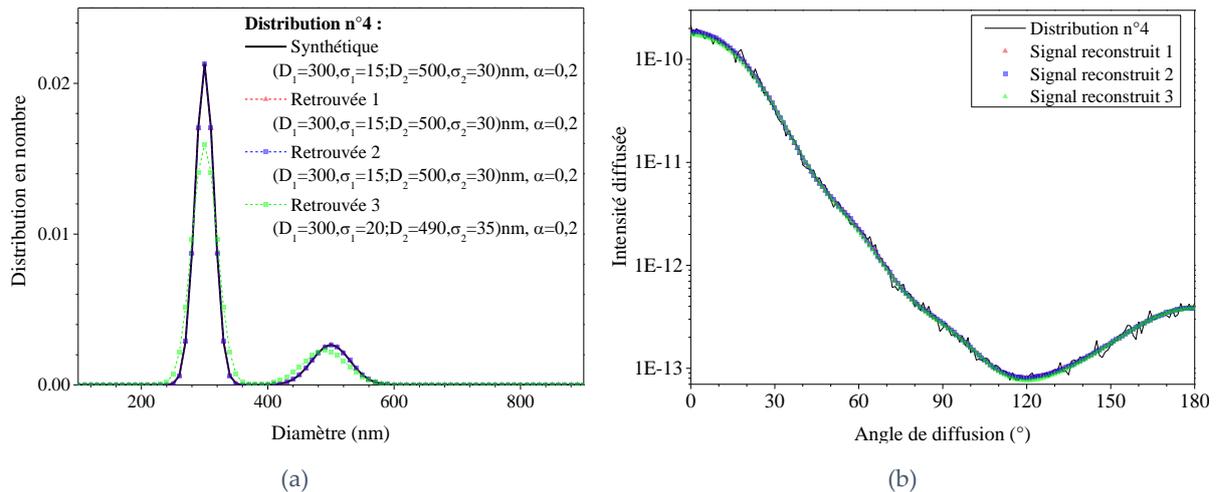


Figure 5.22 Exemples de reconstructions d'une distribution bimodale avec ajout d'un bruit gaussien : (a) distributions nominale et reconstruite, (b) signal synthétique et reconstruit pour $D_1=300$ nm, $\sigma_1=15$ nm et $D_2=500$ nm, $\sigma_2=30$ nm ; (c) et (d) idem mais en inversant le logarithme

Ceci peut s'expliquer en regardant les diagrammes de diffusion reconstruits. Si les trois distributions retrouvées sont assez différentes, les diagrammes reconstruits sont eux très semblables au diagramme initial. Dès lors, on comprend que la détermination du résidu minimum devient très difficile lorsque les diagrammes de diffusion varient peu. En revanche, la méthode d'inversion fonctionne bien dans le cas de particules de plus grand diamètre et donc de diagrammes de diffusion complexes, c.-à-d. riches en informations. Ainsi, pour la distribution 4 (Figure 5.22), il y a une très bonne correspondance entre les distributions initiales et retrouvées.

A partir des données de la distribution n°4, nous testons maintenant l'inversion de deux manières différentes : tout d'abord en faisant varier le poids du premier mode de $\alpha=0.02$ à 0.9 , Figure 5.23; puis en fixant le premier mode mais en faisant varier le diamètre

moyen du second mode de 310 nm à 860 nm pour $\alpha=0.5$, Figure 5.24. Les résultats sont globalement très bons. Cependant, on constate sans surprise que plus le poids du premier mode est faible, plus l'inversion peine à restituer avec précision les moments associés. Pour $\alpha < 0.05$, le premier mode n'est même plus détecté. Lorsqu'on fait varier le diamètre moyen du second mode (Figure 5.24), l'inversion est très bonne même si les deux modes sont très proches.

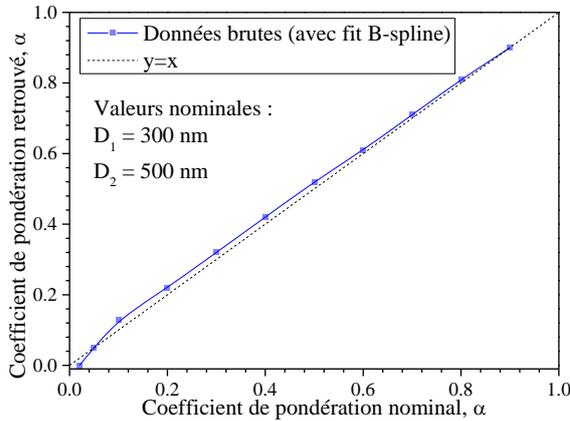


Figure 5.23 Comparaison des poids des modes retrouvés et nominaux (pour la distribution n°4)

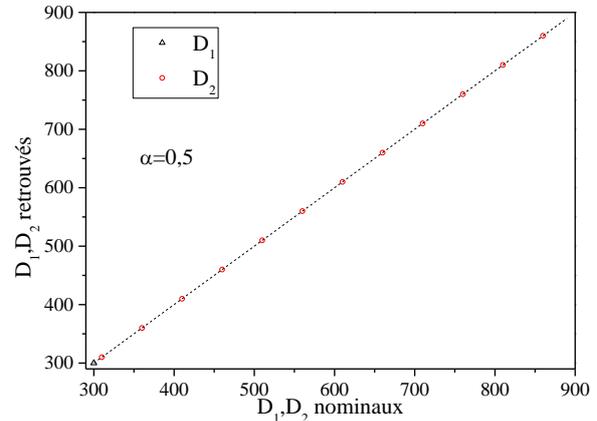


Figure 5.24 Comparaison des diamètres et nominaux (pour la distribution n°4, D_2 variable)

5.6.1.4 Tests sur des signaux synthétiques : agrégats fractals

Des diagrammes produits par des agrégats synthétiques sont maintenant générés avec ajout d'un bruit gaussien. Pour cela, on procède de la même manière que pour les suspensions monomodales de sphères, mais en prenant la matrice de diffusion calculée pour différents rayons de giration (voir § 5.9.2). Trois types d'agrégats sont générés avec les mêmes paramètres $R_g = 205$ nm, $\sigma = 15$ nm, à l'exception de leur dimension fractale $D_f = 1.6, 2.0, 2.4$. La Figure 5.26 présente les diagrammes reconstruits et distributions des diamètres obtenus. Les résultats sont très bons. Les petites variations dans les distributions sont liées à l'effet du bruit, aux erreurs de quadrature, le calcul du diagramme moyen, ...

Nous allons maintenant généraliser ces résultats au cas d'agrégats synthétiques ayant des rayons de giration différents avec $\sigma = 0,05 R_g$, voir la Figure 5.25 et la Figure 5.26. On observe ici encore un excellent accord quel que soit la dimension fractale.

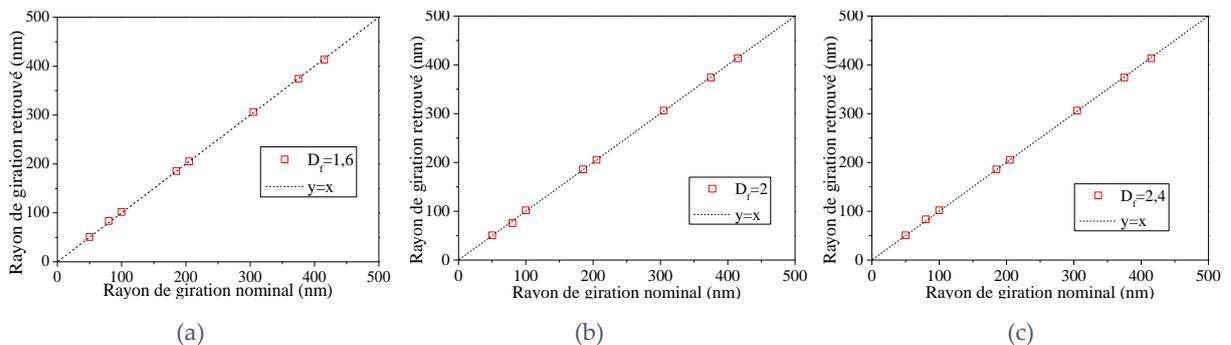


Figure 5.25 Rayons de giration nominaux et retrouvés pour différentes dimensions fractales : (a) $D_f = 1.6$, (b) $D_f = 2$ et (c) $D_f = 2.4$

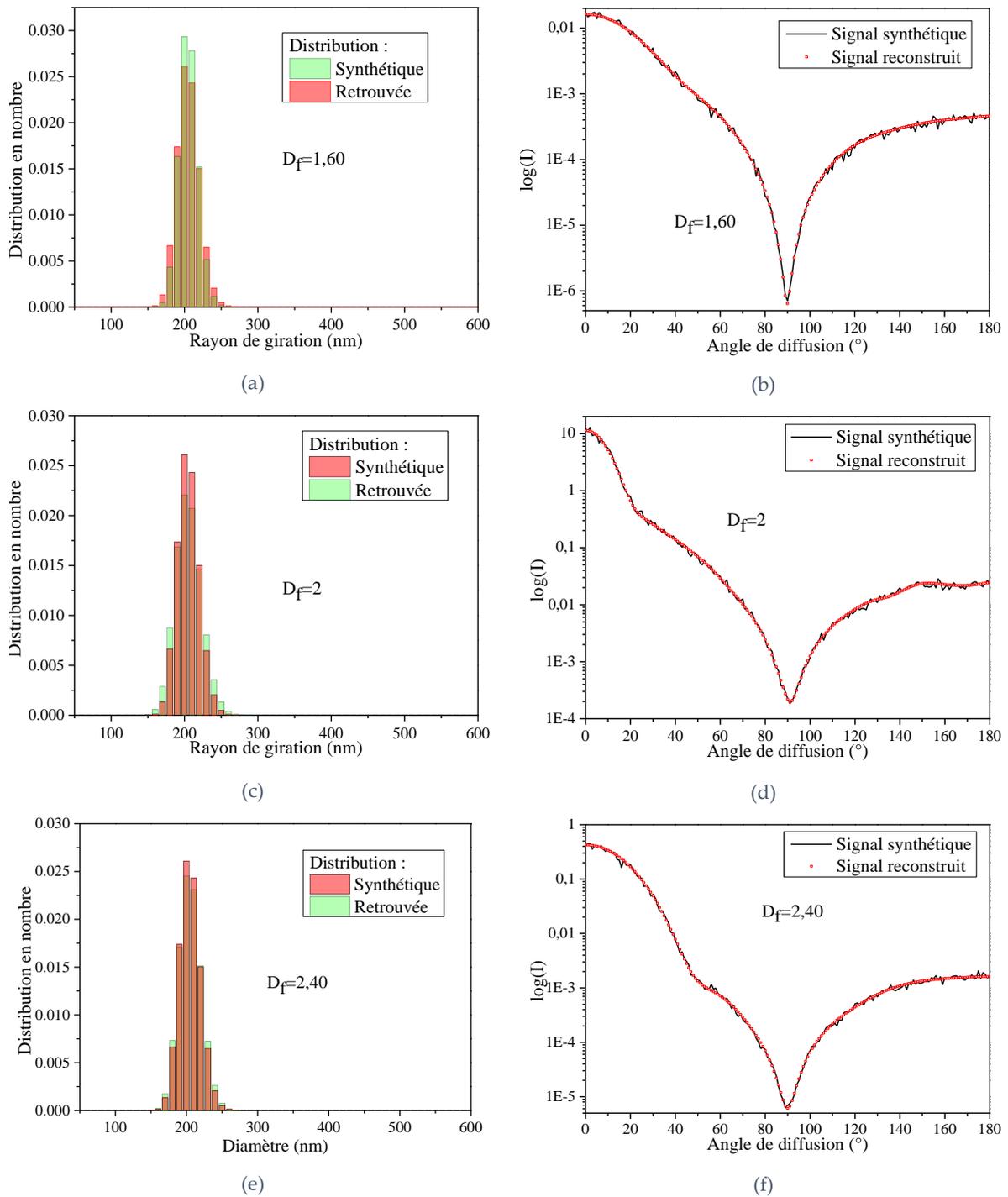


Figure 5.26 Exemples de reconstructions de diagrammes produits par des agrégats fractals synthétiques (avec rajout d'un bruit gaussien) (a) et (b) $D_f = 1.6$, (c) et (d) $D_f = 2$, (e) et (f) $D_f = 2.4$

5.6.2 Inversions algébriques avec régularisation

Il existe bien d'autres approches pour résoudre le problème que nous venons de traiter avec une méthode d'estimation de paramètres. De fait, l'équation fondamentale de la MASLS est une équation intégrale de Fredholm du premier type. Cette dernière, très courante en physique, est généralement reformulée sous une forme algébrique, généralement très mal posée,

qui nécessite d'être régularisée. Dans ce qui précède, nous avons utilisé une méthode d'inversion qui s'apparente plus à une méthode d'estimation de paramètres dépendant d'un modèle (de distribution). En granulométrie optique, les méthodes de régularisation les plus employées reposent sur la méthode de Phillips-Twomey [123] et celle de Tikhonov [120]. Ces deux méthodes sont mathématiquement équivalentes, elles sont aussi équivalentes aux méthodes de Troncature de la Décomposition en Valeurs Singulières (acronyme anglais : TSVD) [40, 41, 43, 93].

La solution recherchée avec la méthode de régularisation de Tikhonov, peut être écrite ainsi :

$$\mathbf{F}_n = \left\{ \mathbf{F}_n \left| \text{Min}_{\mathbf{F}_n > 0} \left\{ \left| \mathbf{I}_t \mathbf{F}_n - \mathbf{I}_e \right|^2 + \lambda^2 \left| \mathbf{L} (\mathbf{F}_n - \mathbf{F}_n^{(0)}) \right|^2 \right\} \right. \right\} \quad (5.30)$$

où λ est un paramètre de régularisation (parfois appelé paramètre de Lagrange), \mathbf{L} une matrice de régularisation (généralement la matrice identité), $\mathbf{F}_n^{(0)}$ un vecteur correspondant à une première estimation de la solution recherchée (avec $\mathbf{F}_n^{(0)} = 0$ si l'on ne dispose d'aucune information *a priori*).

Avec la méthode de Phillips-Twomey, la solution recherchée est du type:

$$\mathbf{F}_n = \left\{ \mathbf{F}_n \left| \text{Min}_{\mathbf{F}_n > 0} \left\{ \left| (\mathbf{I}_t^T \mathbf{I}_t + \gamma \mathbf{H}) \mathbf{F}_n - \mathbf{I}_t^T \mathbf{I}_e \right|^2 \right\} \right. \right\} \quad (5.31)$$

où γ est le paramètre de régularisation, \mathbf{H} la matrice de régularisation (la matrice identité ou, plus généralement, une de ses dérivées), l'exposant T désigne ici la matrice transposée. Si l'on dispose d'une estimation du bruit, sous la forme d'une matrice diagonale $N \times N$: $\mathbf{diag}(W_{ii})$, nous avons [14, 123] :

$$\mathbf{F}_n = \left\{ \mathbf{F}_n \left| \text{Min}_{\mathbf{F}_n > 0} \left\{ \left| (\mathbf{I}_t^T \mathbf{w} \mathbf{I}_t + \gamma \mathbf{H}) \mathbf{F}_n - \mathbf{I}_t^T \mathbf{w} \mathbf{I}_e \right|^2 \right\} \right. \right\} \quad (5.32)$$

Dans ce dernier cas, le vecteur $(\mathbf{I}_t^T \mathbf{w} \mathbf{I}_t + \gamma \mathbf{H})^{-1}$ est une estimation de l'erreur attendue de la procédure d'inversion.

Avec ces deux méthodes, la difficulté principale est de déterminer la valeur optimale du paramètre de régularisation (avec la TSVD, le problème est de déterminer à partir de quelle valeur propre le problème est tronqué, c.-à-d. filtré passe-bas). Une valeur excessive du paramètre de régularisation induit une sur-régularisation du problème, ce qui entraîne généralement un filtrage passe-bas excessif de la solution recherchée. Un paramètre de régularisation trop faible ne permet pas de régulariser suffisamment le problème qui devient instable et la solution obtenue fluctue énormément. Le choix des matrices de régularisation est également important, car celles-ci imposent des contraintes de continuité et dérivabilité (et notamment sur les points d'inflexions) à la solution recherchée. Ces méthodes qui imposent des contraintes fortes de dérivabilité de la solution sont très sensibles au bruit de mesure et aux distributions très étroites (suspensions monodisperses).

Pour trouver γ et λ , il existe différentes méthodes basées sur le gradient conjugué, la courbe en L (L-Curve), ... [40, 41, 43, 45]. Le principe de cette dernière est relativement simple à comprendre en raison de sa correspondance géométrique. La méthode de la L-Curve revient

à calculer et tracer l'évolution de la norme L2 de la solution trouvée pour différentes valeurs du paramètre de régularisation $\|\mathbf{F}_n(\lambda)\|^2$ en fonction de la norme du résidu $\|(\mathbf{S}'\mathbf{S} + \gamma\mathbf{H})\mathbf{V} - \mathbf{S}'\hat{\mathbf{T}}\|^2$. Le résultat attendu prend la forme d'une courbe en L dont le coin (défini comme la zone de courbure maximale) correspond à la valeur de γ pour laquelle la norme de la solution obtenue et du résidu sont toutes les deux minimales. La norme de la solution est minimale pour une régularisation minimale du problème.

En pratique, avec des données expérimentales et non pas comme bien souvent dans la littérature des données synthétiques, nos tests ont montré que ces méthodes ne donnent pas des résultats réellement supérieurs aux méthodes d'estimation de paramètres [14, 84]. Ces dernières imposent en effet une régularisation très forte et physique sur les solutions recherchées qui les rends très robustes vis-à-vis du bruit. C'est pourquoi, dans cette thèse à caractère expérimental, nous avons uniquement utilisé ces dernières.

5.7 Méthode d'inversion du signal d'extinction

Notre dispositif MASLS permet également de faire des mesures d'extinction. En régime de diffusion simple, la distribution granulométrique normalisée en nombre f_n des diamètres est déduite de l'analyse des diagrammes MASLS. Dans ce régime optique, de la connaissance préalable de f_n et de la mesure du taux de transmission du faisceau direct, $\mathcal{F} = I_c(0^\circ)/I_0(0^\circ)$, on peut également déduire la concentration en nombre C_n de particules de la suspension :

$$C_n = -\frac{\ln \mathcal{F}}{\bar{C}_{\text{ext}} L} \quad (5.33)$$

où $I_c(0^\circ)$ est l'intensité du signal mesuré sans suspension (mais avec la cuve remplie de solvant), L représente le chemin optique du faisceau sonde dans le milieu particulaire sondé (c.-à-d. le diamètre interne de la cuve) et \bar{C}_{ext} la section d'extinction moyenne de la suspension. Cette dernière s'obtient par sommation des sections efficaces $C_{\text{ext},j}$ associées à chaque classe de taille j :

$$\bar{C}_{\text{ext}} = \sum_{j=j_{\text{min}}}^{j=j_{\text{max}}} C_{\text{ext},j} f_{n,j} \quad (5.34)$$

où sont les indices des diamètres minimum D_{min} et maximum D_{max} de f_n .

Pour des sphères, la distribution en volume f_v et la concentration en volume normalisée C_v de la suspension s'obtiennent simplement :

$$f_v(D_j) = (\pi/6) f_{n,j} D_j^3 \quad (5.35)$$

$$C_v = (\pi C_n / 6) \sum_{j=j_{\text{min}}}^{j=j_{\text{max}}} f_{n,j} D_j^3 \quad (5.36)$$

Comme le montre la Figure 5.7 et la Figure 5.8, le faisceau diverge fortement après traversée de la cuve d'analyse. On est donc loin de la condition de faisceau collimaté généralement utilisée pour les mesures d'extinction [14, 86, 93]. En fait, cette condition n'est pas une condition

stricte pour les très petites particules et si l'angle de collection du système d'extinction reste très faible. L'ouverture angulaire de notre système de mesure d'extinction est de moins de 0.1° .

5.8 Méthode d'inversion du signal DLS

Pour inverser nos signaux DLS, nous avons utilisé deux méthodes. Tout d'abord, pour avoir une première estimation du diamètre, un calcul basique à partir d'une régression de la courbe d'autocorrélation $g(\tau) \propto e^{-\Gamma\tau}$ est réalisé. De la constante de décroissance Γ , on obtient une estimation du diamètre hydrodynamique D_h (voir chapitre 2) en utilisant la relation de Stokes-Einstein. Ensuite, un calcul plus précis est effectué à l'aide d'un algorithme reposant sur le principe des cumulants. Nos données sont traitées avec deux versions différentes de cet algorithme : par une méthode classique décrite dans la norme DLS [37] et une méthode non-linéaire (implémentée dans le logiciel du Nano DS de la CILAS et adaptée à notre dispositif) [19, 20, 78]. Ces deux méthodes implémentées par CILAS sont résumées brièvement dans ce qui suit.

Dans la méthode classique décrite dans la norme DLS, la fonction d'autocorrélation de l'intensité mesurée $g_2(\tau) = A(1 + Bg_1^2(\tau))$ est d'abord linéarisée :

$$\frac{1}{2} \ln[g_2(\tau) - A] \cong \frac{1}{2} \ln AB - \langle \Gamma \rangle \tau + \frac{\mu_2 \tau^2}{2} \quad (5.37)$$

Ensuite, les coefficients $\langle \Gamma \rangle$ et μ_2 (moments d'ordre 1 et 2 de la distribution de taux de décroissance) sont ajustés afin de faire correspondre au mieux, avec une régression, l'approximation de l'équation (5.37) aux données expérimentales en faisant l'hypothèse d'une distribution log-normale. Le nombre de points de la fonction d'autocorrélation considérés pour le fit est ajusté visuellement afin d'éliminer les zones bruitées. La méthode non-linéaire implémentée dans le logiciel du Nano DS de la CILAS a été adaptée à notre dispositif sans que nous ayons de détails. Mais celle-ci semble utiliser tous les points de la fonction d'autocorrélation de l'intensité mesurée, $g_2(\tau)$, sans linéarisation préalable. Cette méthode fait également l'hypothèse d'une distribution log-normale. Elle est cependant plus stable que la méthode linéaire décrite dans la norme et l'estimation de la distribution granulométrique est moins sensible au nombre de points utilisé lors de la régression (voir le §6.5 pour une application).

5.9 Calcul des matrices de diffusion et d'extinction

5.9.1 Particules sphériques (TLM)

Pour générer la matrice théorique \mathbf{I}_t , un exécutable fortran a été développé. Il permet de prendre en compte avec la TLM les différents paramètres du problème : intensité, polarisation linéaire et longueur d'onde du faisceau incident (modélisé comme une onde plane à l'échelle d'une particule), indices du solvant et des particules, direction de diffusion (θ, ϕ) , polariseur linéaire devant la détection, forme et ouverture de la détection (le détecteur est maillé pour le calcul du champ électromagnétique total). Cet exécutable est émulé avec une interface MATLAB (Figure 5.14). Cette dernière comprend plusieurs onglets permettant de

définir les différents paramètres du faisceau d'éclairage, du système particulaire et de la détection, mais aussi les paramètres d'itération pour le calcul de I_t : angles limites, tailles limites, pas de calcul, Le calcul d'une matrice I_t classique prend plusieurs minutes. Ce programme peut aussi être utilisé pour effectuer un seul calcul pour, par exemple, obtenir une comparaison directe avec les données expérimentales brutes ou filtrées.

5.9.2 Agrégats de sphères (DDSCAT) et T-Matrice

Pour déterminer la matrice théorique I_t d'agrégats de sphères (générés à l'aide du code DLA [132]), nous utilisons le code DDSCAT (et dans de rares cas, la T-Matrice). Nous ne décrivons ici que la procédure adaptée au code DDSCAT (avec la T-matrice les choses sont encore plus simples puisque la discrétisation des sphères n'est pas nécessaire [63]). La Figure 5.27 présente le fonctionnement de ce code pour une mesure MASLS.

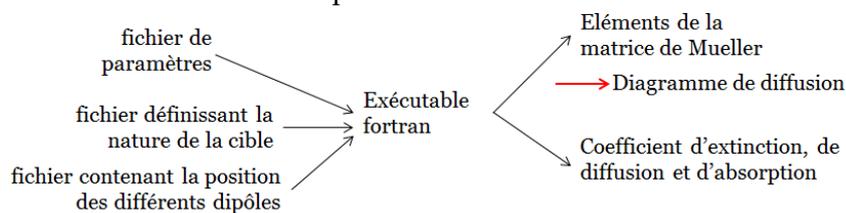


Figure 5.27 : schéma du fonctionnement du code DDSCAT

Le code DDSCAT est utilisé sous la forme d'un exécutable fortran que nous avons parallélisé avec la méthode MPI (fonctionnant sous UNIX) ou Windows (non parallélisée). Il fait appel à trois fichiers d'entrée : un fichier de paramètres (longueur d'onde du laser, plage angulaire, angles de rotation de l'agrégat, ...), un fichier définissant la nature de chaque dipôle (indice de réfraction réel et imaginaire) et un fichier contenant la position des différents dipôles. A noter qu'avec ce code il est également possible de lancer des simulations sur plusieurs longueurs d'onde via un quatrième fichier d'entrée (ce qui est important pour les mesures d'extinction [14]). Une fois les calculs terminés, les résultats se présentent sous la forme d'un fichier contenant les éléments de la matrice de Mueller permettant de calculer les diagrammes de diffusion, et un fichier contenant les coefficients d'extinction, de diffusion, d'absorption, ... Bien que le code DDSCAT peut travailler sur des agrégats de sphères qu'il discrétise lui-même, nous avons opté pour notre propre discrétisation des agrégats avec un code MATLAB (en raison de nos travaux sur les particules aciculaires). A titre d'exemple, la Figure 5.28 présente un agrégat composé de 10 particules et de dimension fractale $D_f = 2.4$. Chaque particule sphérique est discrétisée en 155 dipôles, soit un total de 1550 dipôles.

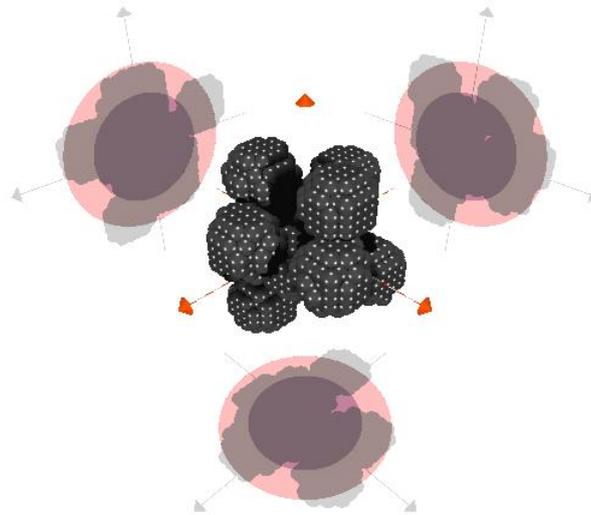


Figure 5.28 Exemple de la discrétisation d'un agrégat fractal ($n_p = 10$ et $D_f = 2.4$)

Les simulations sont effectuées pour des agrégats ayant des rayons de giration et des dimensions fractales différentes. Les mêmes calculs sont répétés 500 fois de façon à obtenir des grandeurs moyennes indépendantes de l'orientation des agrégats. En effet, le code DLA produit naturellement des agrégats d'orientation aléatoire. Or, tout laisse à penser que ces derniers sont orientés aléatoirement dans la suspension. Dans le cas des mesures MASLS, tous ces diagrammes de diffusion moyens sont utilisés pour créer la matrice \mathbf{I}_t où les colonnes sont ordonnées par rayon de giration croissant et normalisé. La répartition en R_g utilisée suit une loi exponentielle du type $R_{g,j} = \exp(j/10)$ adaptée à nos conditions expérimentales. Une matrice \mathbf{I}_t correspond à une dimension fractale D_f spécifique. Nous procédons de même pour la matrice d'extinction. Les temps de calculs peuvent être assez long : jusqu'à plusieurs jours de calcul avec le code DLA (notamment pour des valeurs extrêmes de D_f) et jusqu'à 1 jour pour les calculs DDSCAT. Pour des dimensions fractales de l'ordre de 2, le code DLA est beaucoup plus rapide, de même que les calculs réalisés avec la T-Matrice.

5.10 Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre nous avons présenté les différentes spécificités de notre dispositif expérimental : une cuve de forme cylindrique, une détection sous le plan de diffusion et un faisceau de forme elliptique. Nous avons également détaillé le principe d'un filtre quasi-statique capable de corriger l'essentiel des effets de la diffusion diffuse de la cuve et ceux de la pollution par des microparticules.

Dans un second temps, ce chapitre a présenté les moyens mis en place pour inverser les signaux expérimentaux. Nous avons principalement utilisé une méthode de moindres carrés pondérés avec hypothèse de forme pour la distribution. Celle-ci est robuste et numériquement très efficace. Quelques éléments de comparaison ont été donnés avec des méthodes algébriques plus sophistiquées. Cependant, les techniques inverses n'étant pas au cœur de ce travail, nous nous sommes limités aux plus classiques qui, comme nous l'avons montré, ne

donnent pas des résultats meilleurs que la méthode de moindres carrés pondérés avec hypothèse de forme pour la distribution. Pour le calcul de la matrice de diffusion, nous avons principalement utilisé la théorie de Lorenz-Mie pour les sphères et un code basé sur l'approximation en dipôles discrets pour les agrégats. La méthode de calcul des diagrammes moyens et d'ordonnement des matrices ont été détaillées.

Après avoir présenté notre dispositif, nos méthodes de corrections, de résolution du problème directe et inverse, nous présentons maintenant les résultats expérimentaux obtenus avec ce dispositif.

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

Ce chapitre a pour but de détailler les différents résultats obtenus avec notre dispositif MASDLS : en diffusion statique puis en diffusion dynamique. Dans une troisième partie, nous étudierons la reproductibilité et la répétabilité des mesures obtenues.

6.1 Mesures MASLS : suspensions mono et bimodales

Les tests expérimentaux sont effectués sur des suspensions de latex calibrées, avec des gammes de taille allant de 22 nm à 2 μ m. Les suspensions sont d'abord de type monomodales puis de type bimodales. Finalement, on s'intéresse au cas d'agrégats de billes de silice colloïdales.

6.1.1 Suspensions monomodales

Nous commençons par évaluer les effets sur la granulométrie de la diffusion diffuse.

6.1.1.1 Mesure avec une cuve de diamètre externe 10 mm

Plusieurs mesures ont été réalisées avec une cuve de diamètre 10 mm (Figure 4.3) et des suspensions de latex de diamètre 50 nm et 98 nm. L'angle sous le plan de diffusion a été fixé ici à $\phi_i = -12^\circ$, au lieu du $\phi_i = -8^\circ$ habituel, pour pouvoir passer plus facilement sur des grandes cuves. Les résultats présentés sont d'abord bruts : ni filtre quasi-statique, ni soustraction des diagrammes obtenus pour l'eau. Rappelons que l'eau est le solvant principal des suspensions de latex qui contiennent aussi des surfactants en faible quantité, voir la Figure 6.1. On obtient une assez bonne correspondance entre les diagrammes expérimentaux et numériques (reconstruits), excepté un surplus de diffusion vers l'avant (de 0° à $\#40^\circ$).

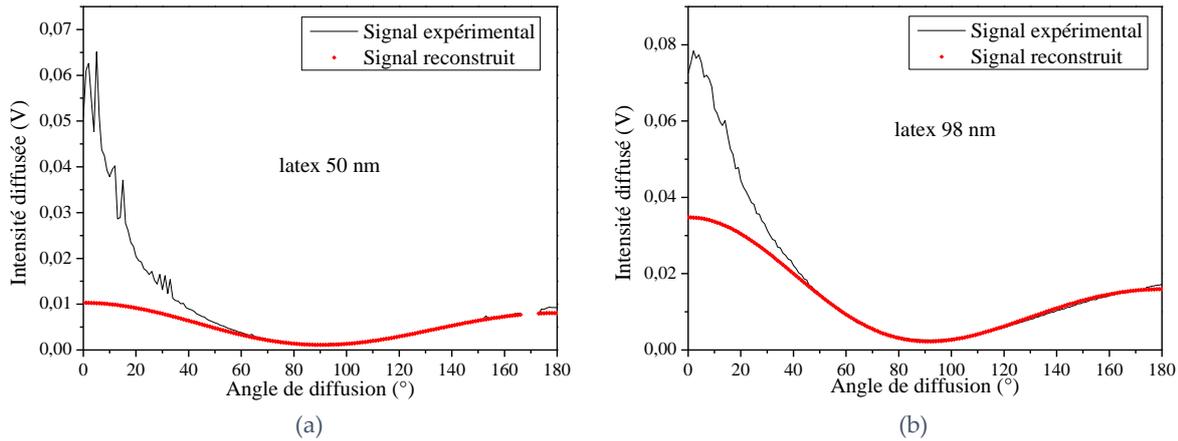


Figure 6.1 Diagrammes de diffusion obtenus avec une cuve de diamètre externe 10 mm et des suspensions de (a) latex 50 nm, (b) latex 98 nm

Comme expliqué dans le chapitre 5, ceci est dû à la diffusion diffuse de la cuve ainsi qu’aux microparticules contaminant l’échantillon. On remarque que le diagramme expérimental correspondant à la suspension de taille 50 nm est, en proportion, plus bruité vers l’avant. Ceci peut s’expliquer par la diffusion plus faible (limite de détectabilité de la chaîne optique et électronique) des particules de 50 nm vers l’avant et peut-être une contamination légèrement plus importante de cet échantillon.

6.1.1.2 Mesure avec une cuve de diamètre externe 25 mm

Ici, hormis le fait que le diamètre de la cuve est de 25 mm, tous les autres paramètres demeurent inchangés (angle hors axe, matériau constituant la cuve, ...). La Figure 6.2 présente les diagrammes, expérimentaux et bruts, obtenus.

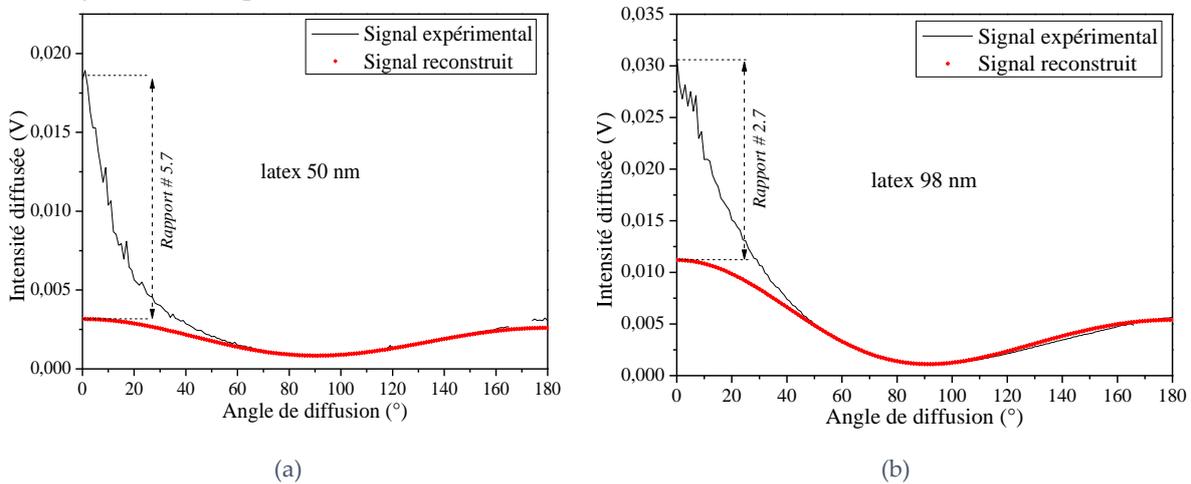


Figure 6.2 Diagrammes de diffusion, obtenus avec des suspensions de (a) latex 98 nm, (b) latex 50 nm

En observant les différents diagrammes de la Figure 6.2 on constate toujours un surplus de diffusion entre 0° et 40°. Ces surplus semblent être de même proportion que ceux observés avec la cuve de diamètre 10 mm ce qui, dans le cas présent, renforce l’idée que ces artefacts sont essentiellement dus à l’état de surface des parois des cuves et non aux contaminants. C’est pourquoi, pour réaliser nos mesures, nous avons choisi d’utiliser la cuve de plus faible diamètre, c’est-à-dire la cuve de diamètre 10 mm. En effet, les suspensions que nous analysons

sont disponibles en faible quantité et sont par ailleurs relativement couteuses sur le long terme. La cuve de 10mm permet de limiter les volumes préparés dans un rapport $(10/25)^2 \approx 0.16$.

6.1.1.3 Effets de nos différentes corrections

Afin d'illustrer les améliorations apportées par nos différentes corrections, la Figure 6.3 présente les diagrammes de diffusion, bruts et filtrés, obtenus pour une suspension diluée de latex de diamètre 81 nm.

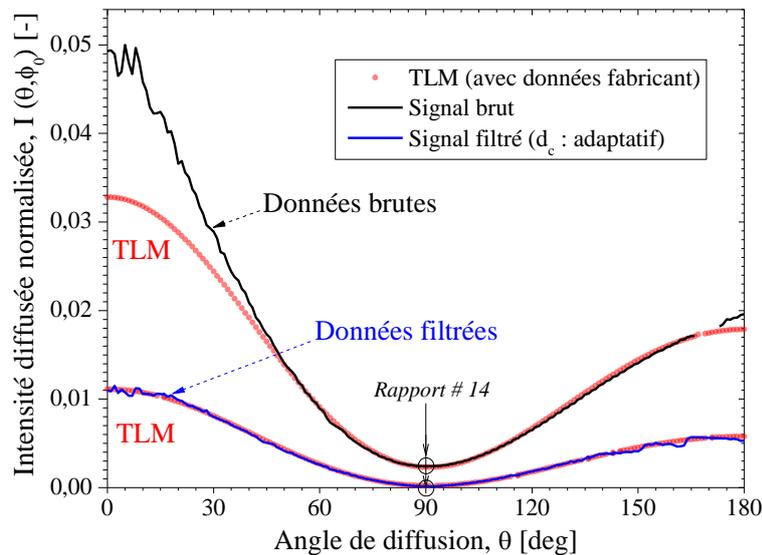


Figure 6.3 Diagrammes de diffusion obtenus pour une suspension de latex de diamètre 81 nm : théoriques (calcul TLM avec les paramètres du fabricant des suspensions et du montage optique), données MASLS brutes et post-traitées avec le filtre quasi-statique

Comme on peut l'observer sur la Figure 6.3, il y a un excellent accord entre les données expérimentales brutes et les prédictions de la TLM sur l'intervalle $\theta = [40^\circ; 180^\circ]$. En fait, cet accord serait bien moins probant si la détection n'était pas effectuée sous le plan de diffusion conventionnel et notamment vers l'avant ($\theta < 40^\circ$). En regardant le diagramme filtré, on peut se rendre compte que l'amélioration apportée par notre filtre quasi-statique est substantielle, même s'il diminue le rapport signal sur bruit (dans un rapport # 14). Ce dernier effet peut être compensé en augmentant la durée de chaque mesure. A noter que la différence d'amplitude entre les deux courbes rouges (TLM) est simplement liée à notre procédure de normalisation des signaux (voir à ce propos le § 5.5).

6.1.1.4 Mesures avec des suspensions traitées avec un filtre à particules de 200 nm

Pour mieux se rendre compte de l'effet de notre filtre, des mesures sont effectuées en filtrant au préalable les suspensions à l'aide d'un filtre Millipore® de diamètre de coupure 200 nm (les particules de taille supérieure sont normalement retenues par le filtre), voir la Figure 6.4. Les suspensions mesurées sont les mêmes que celles utilisées pour produire les résultats exposés dans la Figure 6.2. La Figure 6.4 montre qu'après ce filtrage passe-bas « physique », le surplus vers l'avant est considérablement atténué par rapport à la Figure 6.2. Le surplus qui demeure vers l'avant est dû à la diffusion diffuse (mais pas uniquement : les petits « artefacts » pourraient aussi être liés au passage de microparticules).

De fait, les mesures effectuées avec le filtre à particules montrent que notre filtre quasi-statique est bien plus efficace puisqu'il permet de supprimer à la fois la diffusion diffuse et les effets liés aux contaminants (qui semblent exister même après filtration des suspensions) sans avoir à manipuler les suspensions. Le gain obtenu avec notre filtre quasi-statique est donc, à tout point de vue, majeur.

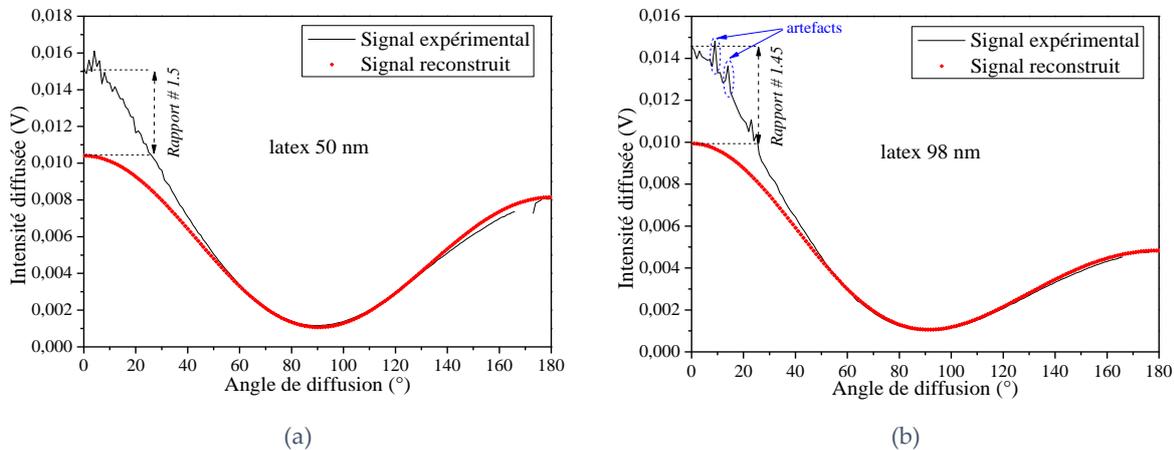


Figure 6.4 Diagrammes de diffusion bruts obtenus avec des particules de (a) latex 98 nm, (b) latex 50 nm filtrées au préalable avec un filtre Millipore® de diamètre de coupure : 200 nm

6.1.1.5 Suspensions de latex de tailles supérieures à 100

Les diagrammes de diffusion de quatre suspensions de latex de taille supérieure à 100 nm ont été mesurés puis inversés avec la méthode de compression logarithmique (voir le Tableau 6.1 et la Figure 6.7). Les paramètres attendus pour ces trois suspensions, fournis par le fabricant Magsphere inc® avec un certificat NIST (bureau des standards Américain), sont également listés dans le Tableau 6.1.

Suspension	Valeurs nominales			Valeurs retrouvées				
	D [nm]	σ [nm]	$C_{n,p}$ (mm ⁻³)	D [nm]		σ [nm]		$C_{n,p}$ (mm ⁻³)
				MASLS	DLS	MASLS	DLS	MASLS
n°1	195	10	4,9 10 ⁷	180	200	15	14	1,7 10 ⁷
n°2	300	15	6,8 10 ⁶	280	298	20	22	2,6 10 ⁶
n°3	500	33	1,5 10 ⁶	450	460	50	48	6,5 10 ⁵
n°4	770	59	8,0 10 ⁵	760	770	60	60	4,9 10 ⁵
n°5	1000	46	3,7 10 ⁵	1010	1020	49	65	2,1 10 ⁵
n°6	2050	85	4,6 10 ⁴	2040	2056	86	148	6,1 10 ⁴

Tableau 6.1 Récapitulatif des grandeurs statistiques obtenues pour différentes suspensions monomodales (diamètres supérieurs à 100 nm) de latex. La concentration des suspensions nominales est estimée à partir des données fabricant et des dilutions que nous avons réalisées. A noter que le système DLS-SZ100 ne fournit pas d'estimation de la concentration des échantillons

On observe une assez bonne correspondance entre distributions nominales et retrouvées, sauf dans le cas de la suspension n°3 (Figure 6.6e). Dans ce dernier cas, le diamètre est sous-estimé et l'écart-type surestimé. Pour tenter de comprendre cet écart, les mesures MASLS ont été répétées, sans changement notable des résultats. La granulométrie de cette suspension a également été analysée par DLS (système SZ-100 d'Horiba), Figure 6.6c. On constate qu'il y

a une très bonne correspondance avec la distribution retrouvée par MASLS. Par conséquent, tout semble indiquer que les valeurs fournies par le fabricant sont fausses. Pour les autres suspensions, l'ordre de grandeur des concentrations en nombre est correctement estimé avec la technique MASLS. On note cependant, d'un cas à l'autre, des variations qui s'expliquent par les incertitudes sur les dilutions que nous avons réalisées à partir des solutions mères. En fait, ces dernières sont disponibles en faible volume (5 à 10ml) et sont très concentrées (2 à 10% en volume) par rapport aux solutions que nous analysons. Cependant, les concentrations estimées après dilution restent tout à fait correctes (vis-à-vis de celles retrouvées par MASLS).

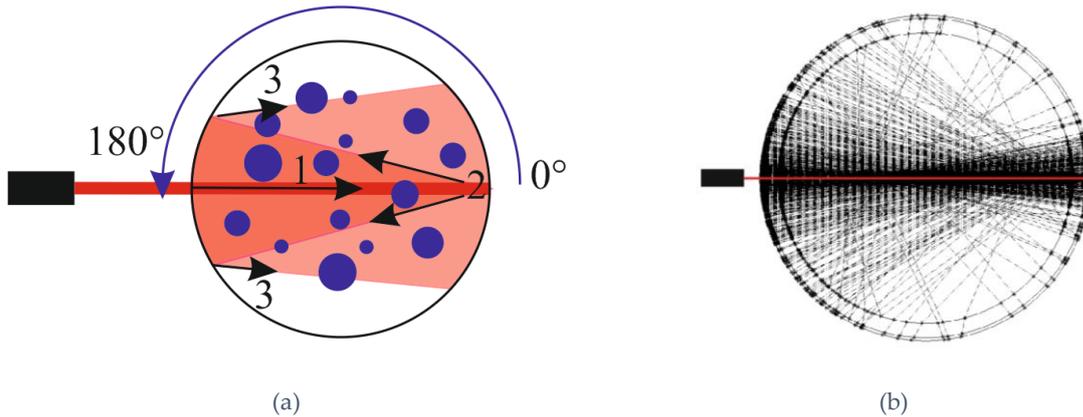


Figure 6.5 Le signal arrière est pollué par la diffusion avant des particules qui est rétrofléchié par les parois de la cuve : (a) Illustration et (b) Tracé de rayons [109]

Par ailleurs, on peut remarquer dans la Figure 6.6 que, pour des angles de diffusion supérieurs à 120° , les intensités des diagrammes expérimentaux excèdent de manière significative (en proportion) celles des diagrammes reconstruits. Ce phénomène augmente avec la taille des particules analysées. Des simulations de type Monte-Carlo [83, 109, 111] ont permis de montrer que cet effet est lié à la rétro-réflexion par la cuve d'une partie de la diffusion avant des particules. L'anisotropie des diagrammes de diffusion des grosses particules augmentant, ce phénomène croît nécessairement avec leur taille. La Figure 6.5 illustre cet effet (qui a été quantifié précisément [109, 111]). En bonne approximation, la largeur angulaire du cône de rétrodiffusion croît comme l'inverse du rayon externe de la cuve et est proportionnelle au diamètre du col du faisceau $2\omega_y$. Dans notre cas, la largeur angulaire de ce cône est importante en raison du faible rayon de la cuve et de l'utilisation d'une nappe laser relativement large. De façon pragmatique, dans ce qui suit, nous limitons nos analyses à la plage angulaire $\theta = [0^\circ, 120^\circ]$ lorsque $D > 100\text{nm}$. Pour les cas où l'on a $D \leq 100\text{nm}$, nous pouvons négliger cet effet et utiliser tout le diagramme de diffusion, $\theta = [0^\circ, 180^\circ]$.

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

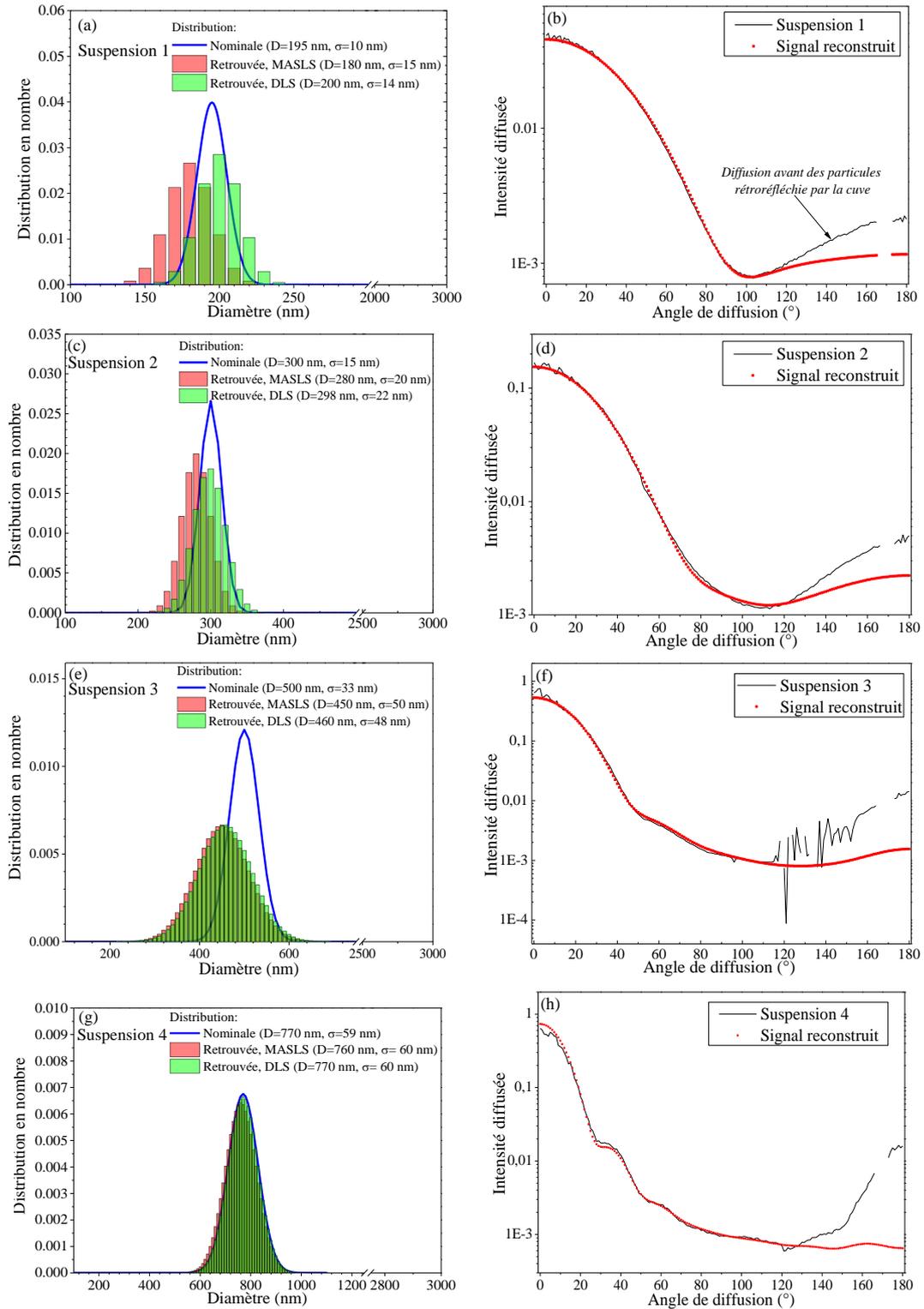


Figure 6.6 Comparaison des résultats obtenus pour des suspensions monomodales de latex sur l'intervalle $\theta=(0^{\circ};120^{\circ})$ et en minimisant le logarithme des signaux expérimentaux et théoriques. (a) Distributions nominale et reconstruite avec (b) signaux expérimental et reconstruit pour $D=195$ nm, $\sigma=10$ nm ; (c) et (d) idem pour $D=300$ nm, $\sigma=15$ nm ; (e) et (f) idem pour $D=500$ nm, $\sigma=30$ nm ; (g) et (h) idem pour $D=770$ nm, $\sigma=59$ nm

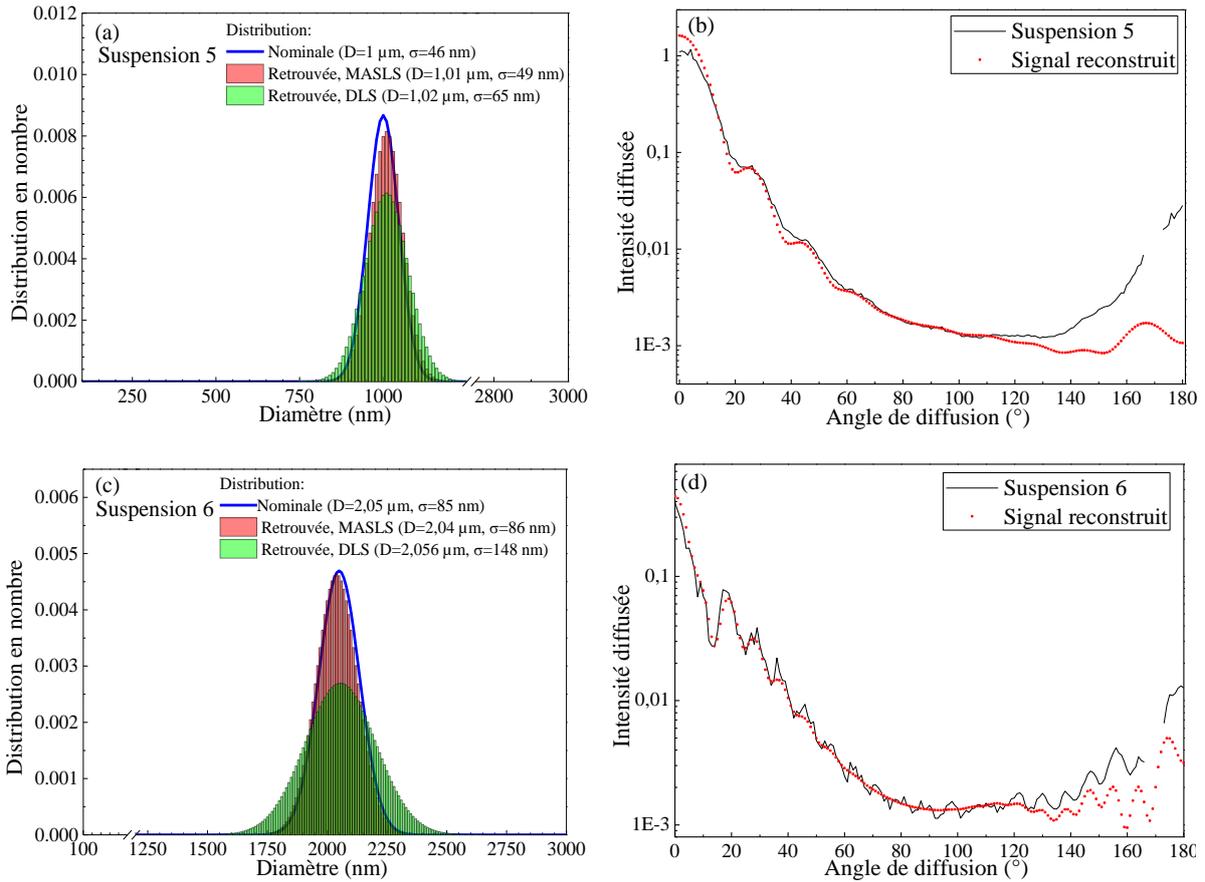


Figure 6.7 Comparaison des résultats obtenus pour des suspensions monomodales de latex sur l'intervalle $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$ et une méthode d'inversion par compression logarithmique. (a) Distributions nominale et reconstruite, (b) Signaux expérimental et reconstruit pour $D=1 \mu\text{m}$, $\sigma=46 \text{ nm}$, idem pour (c) et (d) avec $D=2.05 \mu\text{m}$, $\sigma=85 \text{ nm}$

6.1.1.6 Suspensions de latex de tailles inférieures à 100 nm

Une autre étude a été réalisée avec des suspensions de latex de taille inférieure à 100 nm. Nous n'avons pas de certificat NIST pour celles-ci. Le fabricant n'indique pour ces suspensions (a priori quasi-monodisperses) que les diamètres moyens (Tableau 6.2).

Suspension	Valeurs nominales			Valeurs retrouvées				
	D [nm]	σ [nm]	$C_{n,p}$ (mm^{-3})	D [nm]		σ [nm]		$C_{n,p}$ (mm^{-3})
				MASLS	DLS	MASLS	DLS	
n°7	22	-	$1,7 \cdot 10^{11}$	28	24.2	1.9	1.9	$1,0 \cdot 10^{11}$
n°8	50	-	$1,5 \cdot 10^9$	53	52	4.4	3.5	$1,4 \cdot 10^9$
n°9	81	-	$3,6 \cdot 10^8$	80	83	4.8	5.5	$1,7 \cdot 10^8$
n°10	98	-	$1,9 \cdot 10^8$	96	97	5.9	5.7	$5,8 \cdot 10^7$

Tableau 6.2 Récapitulatif des paramètres statistiques nominaux ou mesurés pour des suspensions monomodales de diamètres inférieurs à 100 nm

Toutes les inversions sont réalisées sur des signaux expérimentaux filtrés à l'aide du filtre quasi-statique. Les données DLS ont été obtenues avec le système SZ-100.

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

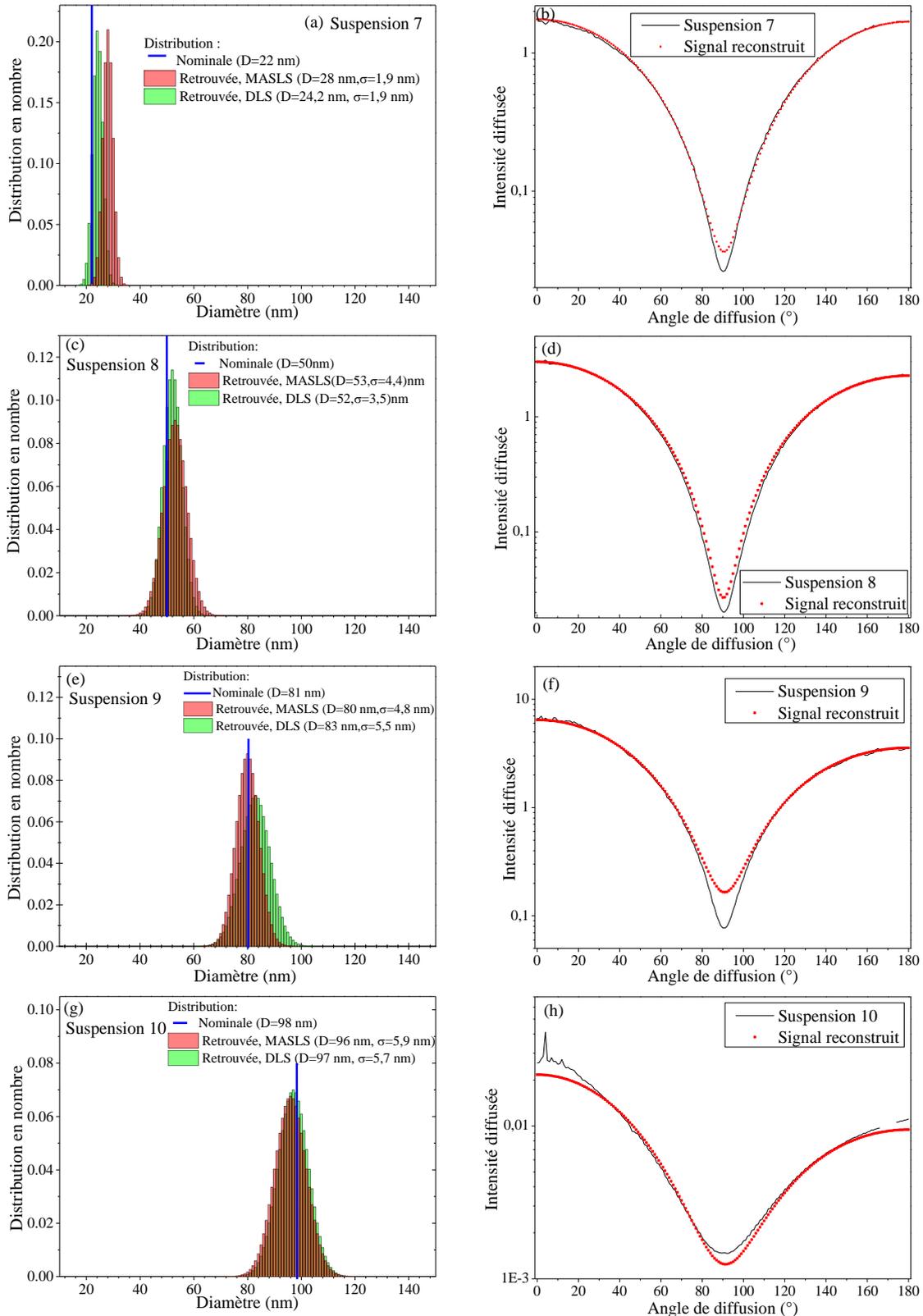


Figure 6.8 Comparaison des résultats obtenus pour des suspensions monomodales de latex sur l'intervalle $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$. (a) Distributions nominale et reconstruite avec (b) signal expérimental et reconstruit pour $D=22$ nm ; (c) et (d) idem pour $D=50$ nm ; (e) et (f) idem pour $D=81$ nm ; (g) et (h) idem pour $D=98$ nm

Comme on peut l'observer sur la Figure 6.8, il y a un bon accord entre les valeurs (diamètre) fournies par le fabricant et celles obtenues par MASLS. On constate néanmoins que

pour la suspension n°7 le diamètre est légèrement surestimé. Rien d'étonnant à cela car plus la taille des particules mesurées est petite devant la longueur d'onde, plus la modulation angulaire de leurs diagrammes de diffusion est faible. Asymptotiquement, la précision de la MASLS tend à décroître rapidement.

6.1.2 Suspensions bimodales

Nous avons testé notre dispositif et nos méthodes de traitement sur des distributions bimodales, Tableau 6.3 et Tableau 6.4. La méthode d'inversion est identique à celle utilisée avec les distributions monomodales (inversion sur l'intervalle $\theta=[0^\circ,120^\circ]$) pour les suspensions de taille supérieure à 100 nm, filtre quasi-statique et fonction de transfert pour les suspensions de taille inférieure à 100 nm, etc.). Les résultats sont présentés en Figure 6.9 (suspensions 11 et 13) et en Figure 6.10 (suspensions 14 à 16).

Suspension	Valeurs nominales				Valeurs retrouvées par MASLS				DLS	
	D [nm]	σ [nm]	Poids des modes		D [nm]	σ [nm]	Poids des modes		D [nm]	σ [nm]
			α	$1-\alpha$			α	$1-\alpha$		
n°11	195;300	10;15	0.8	0.2	210;310	5;5	0.75	0.25	204	42.3
n°12	195;500	10;33	0.8	0.2	220;460	10;45	0.95	0.05	197.8	31.4
n°13	300;770	15;59	0.5	0.5	300;760	5;65	0.59	0.41	297.8	79.5
n°14	22;81	-	0.8	0.2	55;89	1;8	0.9	0.1	65.2	14.2
n°15	22;58	-	0.5	0.5	35;60	6;6	0.9	0.1	46.2	12.1
n°16	58;81	-	0.5	0.5	18;28	3;1	0.5	0.5	62	17.5

Tableau 6.3 Grandeurs statistiques attendues et mesurées pour différentes suspensions bimodales. Les valeurs des deux modes sont séparées par un symbole « ; »

Suspension n°	Concentration en nombre (particules.mm-3)					
	11	12	13	14	15	16
Valeurs nominales (fabricant + dilution)	4,2 10 ⁶	4,0 10 ⁶	2,5 10 ⁶	5.4 10 ¹⁰	1.7 10 ¹⁰	1.2 10 ⁹
MASLS en extinction	2,9 10 ⁶	1,2 10 ⁶	7,9 10 ⁵	3.7 10 ¹⁰	9.9 10 ⁹	1.0 10 ⁹

Tableau 6.4 Concentrations attendues et mesurées pour les suspensions bimodales de latex

Comme on peut le constater sur la Figure 6.9, il y a une assez bonne correspondance entre les distributions initiales et retrouvées dans le cas des suspensions 11 et 13. On observe néanmoins quelques différences, notamment dans le cas de la suspension 12 (Figure 6.9c). En effet, le maximum du premier mode à 195 nm est légèrement surestimé alors qu'avec une suspension monomodale, ce pic est plutôt sous-estimé. Ensuite, le second pic à 500 nm est très sous-estimé : comme il a été montré en section 2.2.1.1, il semble que cela soit dû à une mauvaise information (sur le diamètre et l'écart-type) donnée par le fabricant ou une contamination de la suspension mère.

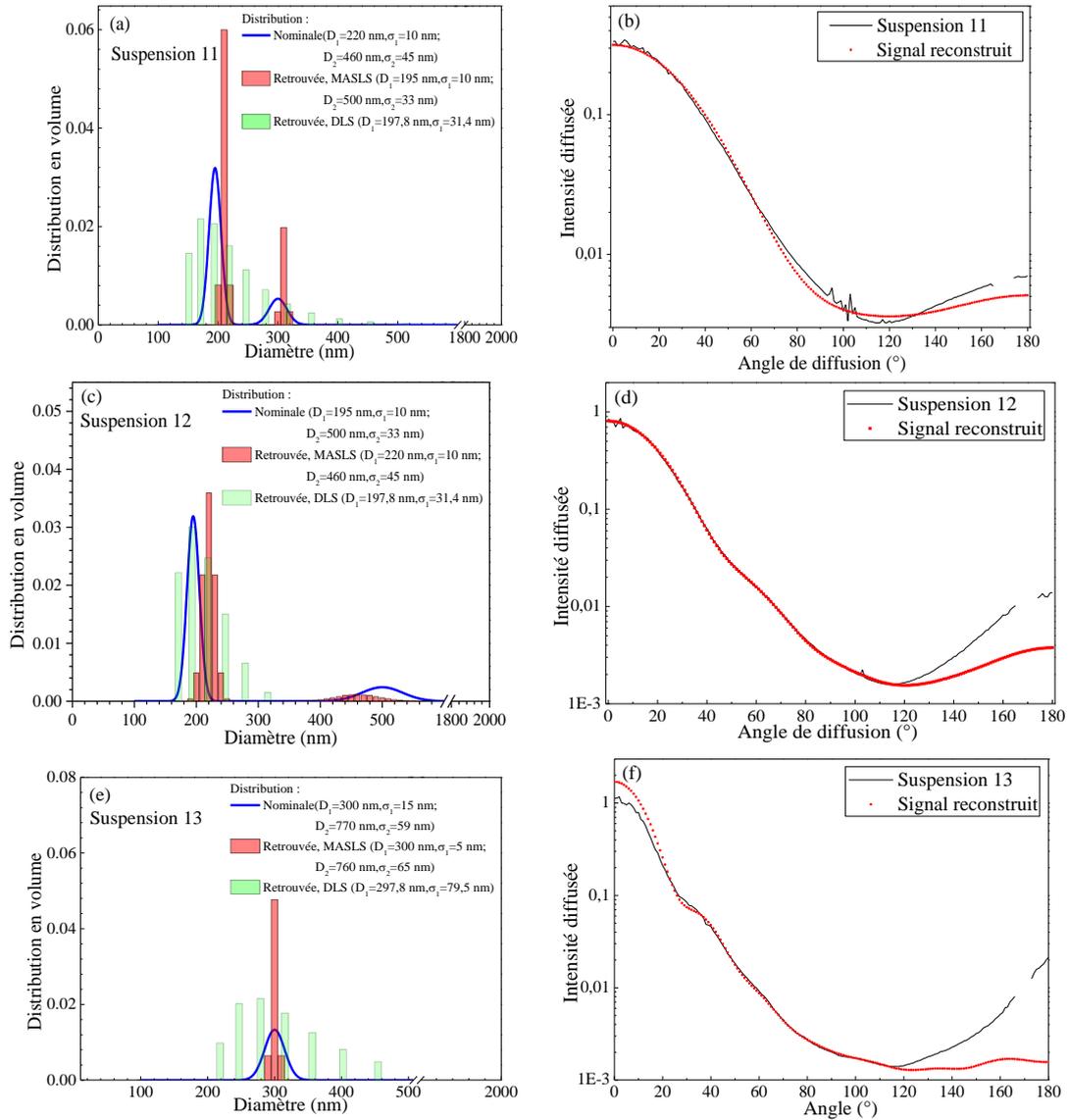


Figure 6.9 Inversion logarithmique de suspensions bimodales de latex sur l'intervalle $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$. (a) distributions nominale et reconstruite, (b) signal expérimental et reconstruit pour $D_1=195$ nm, $\sigma_1=10$ nm et $D_2=300$ nm, $\sigma_2=15$ nm, idem pour (c) et (d) avec $D_1=195$ nm, $\sigma_1=10$ nm et $D_2=500$ nm, $\sigma_2=33$ nm, idem pour (e) et (f) avec $D_1=300$ nm, $\sigma_1=33$ nm et $D_2=770$ nm, $\sigma_2=59$ nm

L'inversion de suspensions bimodales pour des gammes de taille de particules inférieures à 100 nm semble plus problématique (Figure 6.10). En effet, les valeurs retrouvées ne correspondent pas à celles données par le fabricant (il y a bien deux pics dans le cas des suspensions 14, 15 et 16 mais dont la valeur des diamètres moyens est très proche). Pour expliquer ce résultat, il faut observer les inversions obtenues avec le signal synthétique issu de la distribution 3 (Figure 5.21). Comme on peut s'en rendre compte sur la Figure 5.21, l'inversion d'un signal synthétique, avec un bruit gaussien, dont la taille des suspensions est inférieure à 100 nm fonctionne très mal. Pour obtenir de meilleurs résultats dans cette gamme de taille, les solutions classiques consisteraient à améliorer le rapport signal sur bruit de nos signaux (en augmentant notamment la puissance de la source laser) et améliorer notre procédure d'inversion. Cependant, au regard de l'accord obtenu dans la Figure 6.10 (e), on peut douter que cela soit suffisant. On atteint ici les limites de la MASLS. Il faudrait certainement mieux diminuer

la longueur d'onde laser, mais avec les suspensions liquides cela est difficile. Quoiqu'il en soit, les valeurs obtenues avec notre système MASLS sont bien meilleures que celles restituées par le système DLS SZ-100. Ce dernier surestime totalement la polydispersité de l'échantillon et, bien sûr, il ne détecte pas la présence des deux modes.

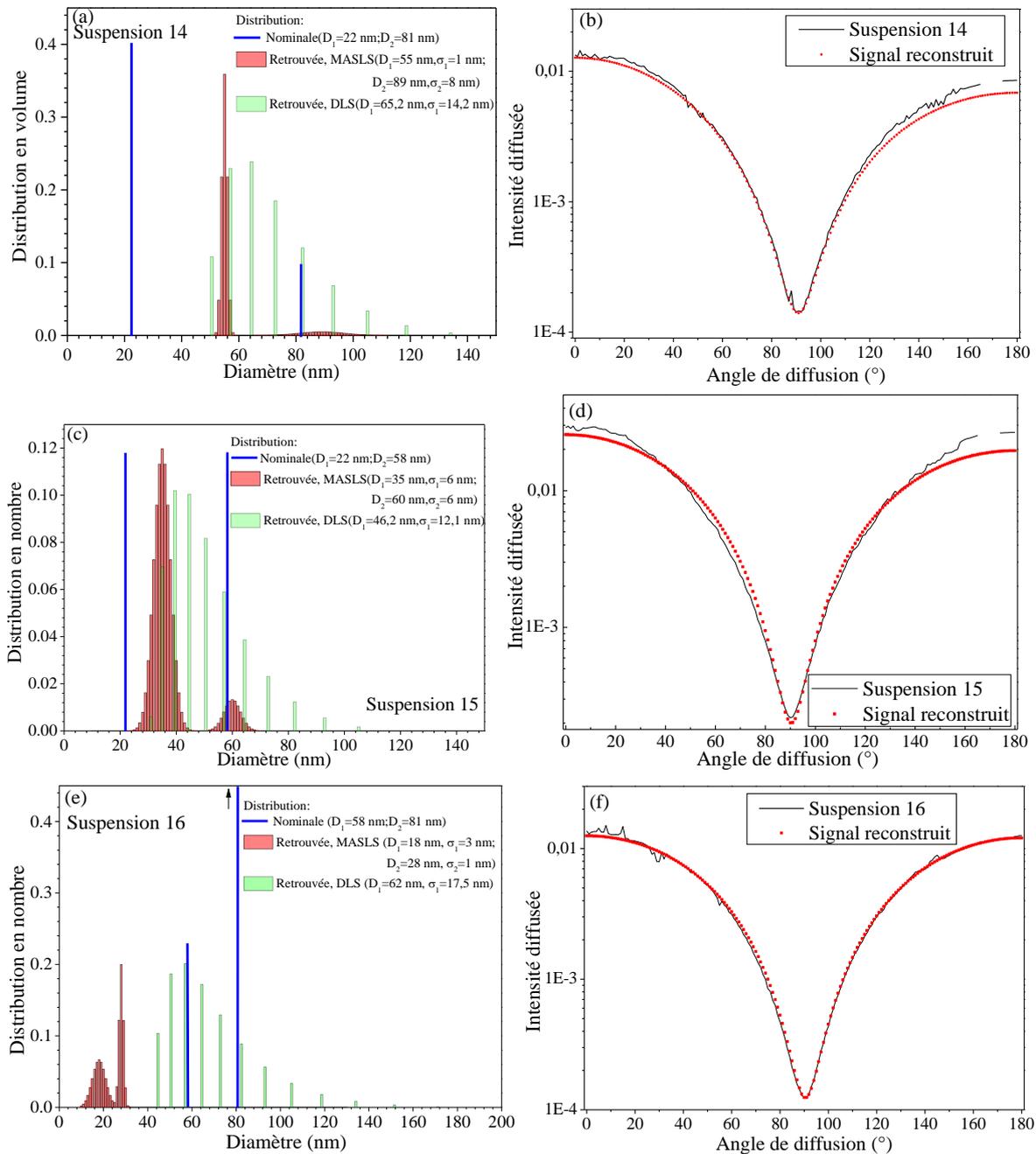


Figure 6.10 Inversion sans compression logarithmique pour des suspensions bimodales de latex sur l'intervalle $\theta=(0^\circ ; 180^\circ)$. (a) distributions nominale et reconstruite, (b) signal expérimental et reconstruit pour $D_1=22$ nm et $D_2=81$ nm; idem pour (c) et (d) avec $D_1=22$ nm et $D_2=58$ nm, idem pour (e) et (f) avec $D_1=58$ nm et $D_2=81$ nm

6.2 Agrégats de sphères : protocole, déstabilisations 1 & 2

6.2.1 Protocole expérimental

Dans cette section, nous réalisons des mesures sur des agrégats de sphères. Pour fabriquer de tels agrégats, nous utilisons une solution de silice colloïdale Klebosol®, diamètre des nanoparticules mesurées au MEB : 75 ± 5 nm, Figure 6.13 (a), à laquelle nous ajoutons une petite quantité de chlorure de sodium. D'après la littérature [56, 71, 102, 121], ceci a pour effet de déstabiliser la solution en réduisant le potentiel Zêta des particules (et donc les forces électrostatiques répulsives qui empêchent les particules de s'agréger). Le tout est mélangé dans un bécher classique de 100 ml, à l'aide d'un agitateur magnétique de marque Fisherbrand (modèle F20520162FI) tournant à 60% de sa vitesse maximale. Un prélèvement de cette suspension est réalisé toutes les heures de manière à pouvoir préparer différents échantillons pour les analyses : mesures MEB/TEM, MASDLS et d'extinction. Trois protocoles de préparation ont été testés (Tableau 6.5) :

- Déstabilisation n°1 : plusieurs travaux rapportent des études [102, 121] d'agrégation menées avec des suspensions de Klebosol® pour une concentration en sel de $[\text{NaCl}] = 0.8 \text{ mol.L}^{-1}$. C'est donc la concentration en sel choisie dans un premier temps (ce qui équivaut à 2.8 g de sel dans 60 ml d'eau pure). La concentration volumique en silice est fixée à 0.5%.
- Déstabilisation n°2 : on se place dans les mêmes conditions que pour la déstabilisation n°1 mais en augmentant la concentration en sel (8.5 g dans 60 ml d'eau pure, $[\text{NaCl}] = 2.4 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Déstabilisation n°3 : des conditions identiques à la déstabilisation n°1 sont utilisées mais on augmente la concentration en silice (6% lors de l'agitation magnétique) puis le prélèvement est dilué juste avant de procéder aux analyses. L'augmentation de la concentration initiale tend à rapprocher les nanoparticules et donc à accélérer l'agrégation. La dilution a pour but de figer le phénomène d'agrégation dans l'état et de diminuer l'épaisseur optique des échantillons.

Dans un premier temps, les suspensions déstabilisées n°1 et n°2 sont inversées avec un modèle de particules sphériques (TLM). Pour la suspensions n°3, l'inversion est réalisée en terme de rayon de giration pour un modèle de particule fractale (agrégats de sphères modélisés avec le code DLA, voir le §3.1.1, et calculs électromagnétiques réalisés avec le code DDSCAT, voir le § 5.9.2).

	Déstabilisation n°1	Déstabilisation n°2	Déstabilisation n°3
Concentration en sel (mol.L^{-1})	0.8	2.4	0.8
Concentration en silice (%)	0.3	0.3	6 (agitation) 0.01 (prélèvements)
Vitesse d'agitation, Fisherbrand (F20520162FI)	60% de sa vitesse maximale	60% de sa vitesse maximale	60% de sa vitesse maximale

Tableau 6.5 Paramètres pour la déstabilisation des suspensions de silice colloïdale (Klebosol)

6.2.2 Déstabilisation n°1

La Figure 6.11 présente les distributions retrouvées par inversion du signal MASDLS pour différents temps d'agitation de la solution mère déstabilisée par ajout de chlorure de sodium. On remarque une augmentation du diamètre moyen (voir également le Tableau 6.6) ainsi que de l'écart-type jusqu'à 6 h d'agitation. L'interprétation la plus plausible est bien évidemment que des agrégats, de quelques monomères, se sont formés. Les évolutions sont claires mais faibles. Nous n'avons pas utilisé le modèle fractal pour inverser ces données car le rayon de giration est mal défini pour des agrégats contenant seulement 2 ou 3 monomères. Un autre modèle morphologique, basé sur la surface projetée de ces petits agrégats [86] aurait pu être utilisé, mais nous avons préféré concentrer nos efforts sur la formation d'agrégats plus « développés », de plus grande taille.

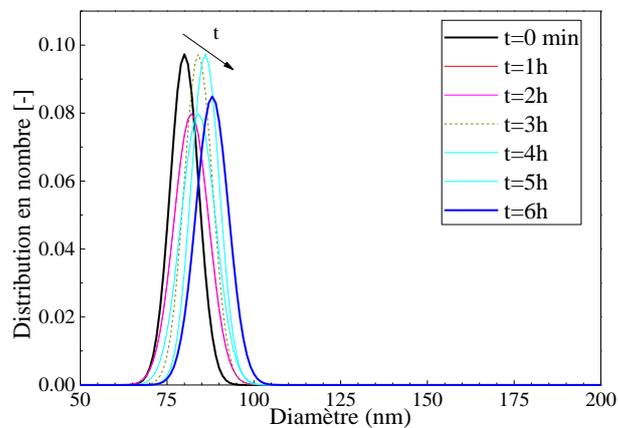


Figure 6.11 Déstabilisation n°1. Agrégats de nanoparticules sphériques de silice (diamètre des nanoparticules mesuré au MEB : 75 ± 5 nm). Distributions mesurées par MASLS pour des durées d'agitation (c.-à-d. déstabilisation) croissantes. Modèle de diffusion : sphère

Durée d'agitation t (h)	Diamètre D (nm)	Ecart-type σ (nm)
0	81	5.4
1	82	5.6
2	82	5.2
3	84	5.9
4	84	6.2
5	86	5.6
6	88	5.8

Tableau 6.6 Déstabilisation n°1 : données granulométriques obtenues au cours du temps (modèle de sphère)

6.2.3 Déstabilisation n°2

La Figure 6.12 présente les distributions retrouvées par inversion du signal MASDLS dans le cas de la déstabilisation n°2. Comme on peut aisément le constater, les diamètres obtenus sont légèrement supérieurs à ceux observés pour la déstabilisation n°1, mais l'écart-type reste faible et il évolue peu. Dans cette figure, nous avons tracé des lignes en pointillés qui indiquent

les diamètres de sphères ayant la même surface que des agrégats de $n_p=2, 3$ et 4 monomères. Après 4 heures d'agitation, le mode de la distribution obtenue est centré sur $n_p=2$ avec un écart-type qui correspondrait à une variation de ± 1 monomère. Après 6 heures, le décalage du mode semble indiquer qu'il reste très peu de monomères isolés dans la suspension. Ce protocole de déstabilisation est lent, mais il semble générer des agrégats assez semblables (l'écart-type reste faible). La taille des agrégats obtenus reste cependant insuffisante pour une inversion avec un modèle d'agrégation fractale et surtout pour valider notre dispositif MASLS sur des objets complexes.

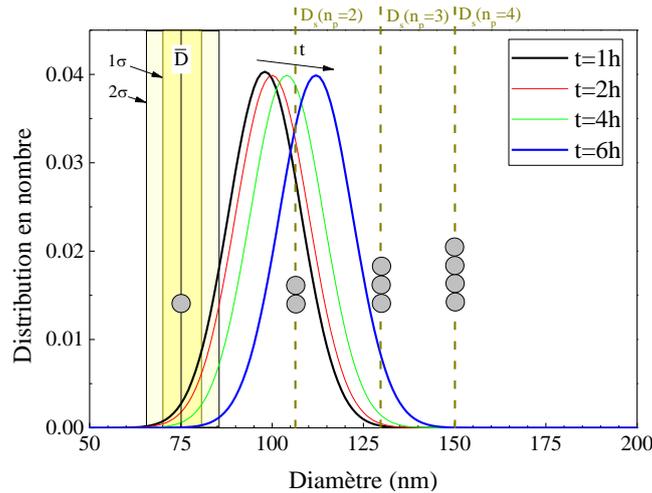


Figure 6.12 Agrégats de nanoparticules sphériques de silice. Déstabilisation n°2 : distributions mesurées par MASLS pour des durées de déstabilisation croissantes (modèle de diffusion : sphère). La distribution granulométrique des monomères est schématisée par les rectangles jaunes centrés sur leur diamètre moyen : 75nm et de largeur $1-\sigma=5\text{nm}$, $2-\sigma=10\text{nm}$. Les lignes en pointillés indiquent le diamètre équivalent D_s sphérique en surface d'agrégats de $n_p=1, 2, 3, 4$ monomères

Durée d'agitation t (h)	Diamètre moyen D (nm)	Ecart-type σ (nm)	Diamètre MEB et sphères équivalente en surface (nm)	Diamètre MEB et sphères équivalente en surface (nm)
0	81	4.3	75	75
1	82	4.5	106	95
2	100	11	130	108
3	102	12	150	119
4	104	12	168	128
5	105	13	184	136
6	112	11	194	143

Tableau 6.7 Déstabilisation n°2 : données granulométriques obtenues au cours du temps (modèle de sphère)

6.3 Agrégats de sphères : protocole, déstabilisation n°3

6.3.1 Analyses d'images TEM

Nous avons réalisé, au centre de microscopie électronique de l'AMU (site de Saint-Jérôme), des clichés MET d'échantillons, de cette déstabilisation n°3, évaporés sous éclairage UV, voir la Figure 6.13. On constate, qu'avant ajout de sel et agitation magnétique ($t=0$), les

monomères semblent non-agrégés. Et ceci, même si la préparation des échantillons secs peut engendrer elle-même une agrégation (voir §2.1.1). Dans ce cliché MEB, il semble y avoir des particules dont le diamètre est plus petit que le diamètre attendu pour les particules de Klebo-sol, mais il s'agit d'un effet de superposition et de « défaut de mise au point » lié à un échantillon insuffisamment dilué [14].

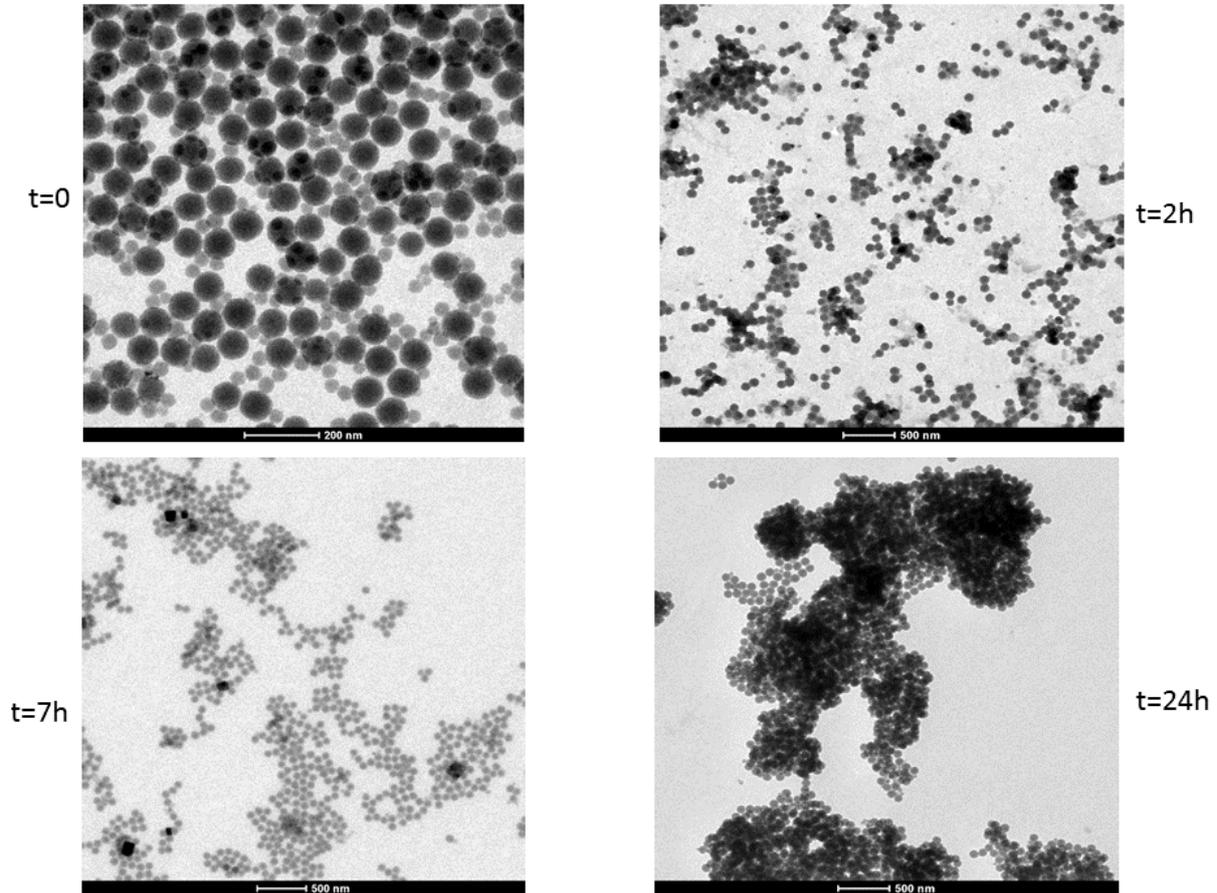


Figure 6.13 Images MET d'agrégats obtenus pour des temps d'agitation croissants

Après l'ajout de sel et le démarrage de l'agitation magnétique, les clichés correspondants montrent la formation de structures dont la taille augmente au cours du temps ($t=2h$ à $24h$), voir la Figure 6.13. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué, il est très difficile de certifier que ces structures existent bel et bien dans la suspension. Elles pourraient en effet se former ou se briser durant la préparation de l'échantillon MET (et même pendant l'analyse, du fait du faisceau d'électrons et de la métallisation). L'évolution que l'on observe au travers de ces différents clichés est cependant conforme à ce qui est rapporté dans la littérature et ce que l'on peut intuitivement sur les mécanismes d'agrégation. Si après 2h, les agrégats semblent composés de quelques monomères à dizaines de monomères, au bout de 7h ils sont composés de plusieurs dizaines à quelques centaines de monomères mais il semble encore subsister un certain nombre de monomères non agrégés. Aux temps courts, la forme des agrégats semble plus ou moins fractale et de basse dimension (voir à ce propos les agrégats synthétiques de la Figure 3.3, la Figure 3.4, la Figure 3.22 et la Figure 3.23). Au bout de 24h, les agrégats semblent com-

posés de plusieurs centaines à milliers de monomères. Ces derniers sont assez compacts (probablement des clusters d'agrégats). Il ne subsiste plus de monomères isolés ou d'agrégats de petite taille. Devant la piètre qualité de nos échantillons et clichés TEM, nous n'avons pas pu les analyser avec des outils quantitatifs [133]. Nous les avons donc analysés manuellement pour pouvoir, a minima, dégager quelques tendances sur le nombre de monomères par agrégat. Pour chaque durée d'agitation, une statistique est effectuée sur environ 70 agrégats, excepté pour $t=24h$ où nous n'avons pu analyser qu'une vingtaine d'agrégats. La Figure 6.14 montre la distribution en nombre de particules pour $t=3h$. Connaissant le rayon d'un monomère nous avons ensuite pu déterminer le rayon équivalent sphérique pour chaque durée d'agitation (Figure 6.15).

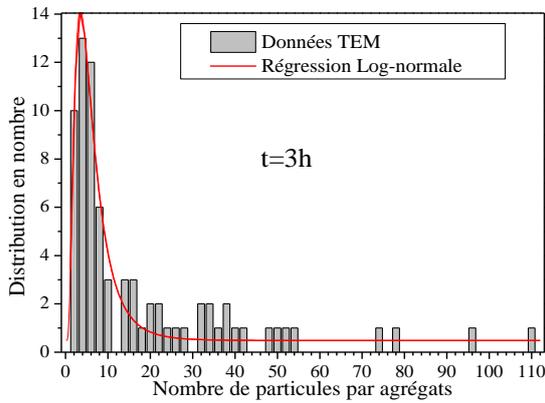


Figure 6.14 Analyses TEM, estimation de la distribution du nombre de particules par agrégat pour $t=3h$

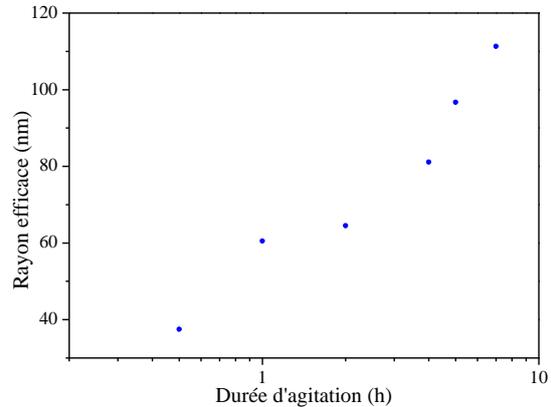


Figure 6.15 Evolution du rayon efficace (rayon de volume équivalent) en fonction de la durée d'agitation

6.3.2 Inversion avec les méthodes asymptotiques

Avant de procéder à l'inversion directe des diagrammes de diffusion, on peut commencer par les analyser à l'aide des méthodes asymptotiques introduites dans le §3.2.2.3.

6.3.2.1 Rayon de giration

Le rayon de giration peut être estimé à partir de l'équation de Guinier :

$$\frac{I(0)}{I(q)} \approx 1 + \left(\frac{R_g^2}{3} \right) q^2, \text{ pour } qR_g < 1 \quad (5.38)$$

Pour cela, on normalise les diagrammes de diffusion et l'on trace leur inverse en fonction du carré de la norme du vecteur de diffusion q , Figure 6.16 (a).

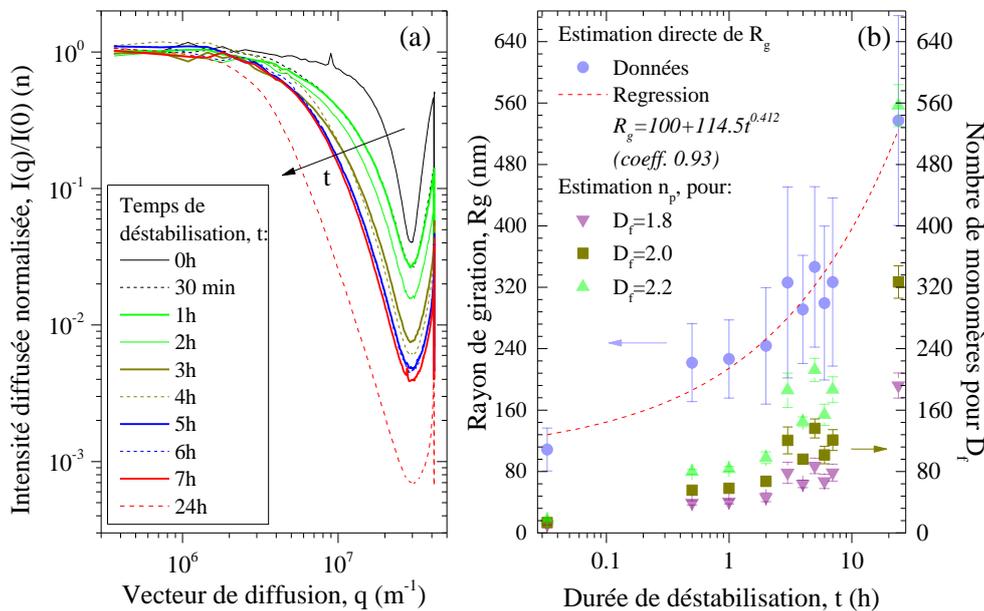


Figure 6.16 Analyse automatisée de la zone de Guinier. (a) évolution des diagrammes de diffusion en fonction du vecteur de diffusion, pour différents temps de déstabilisation de la suspension de silice colloïdale, (b) évolution avec le temps de déstabilisation du rayon de giration. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance centré à 95% (2-sigma pour une distribution normale). La courbe en rouge, dont le but est essentiellement de guider l'œil, a été obtenue à l'aide d'une régression polynomiale

Le rayon de giration R_g est simplement obtenu à partir de la pente a de la régression linéaire ($y = ax + b$) opérée sur ces diagrammes, dans la limite où $qR_g < 1$. L'estimation de la pente dépendant de la valeur maximale prise pour q , notée $q_{\max} = R_g^{-1}$, il faut donc procéder de manière itérative. Dans notre procédure automatisée, la valeur de q_{\max} est déterminée à partir de la définition d'un rayon de giration a priori maximal avec, dans ce qui suit, $R_{g,\max} = 1\mu\text{m}$. On obtient ainsi une première estimation de la pente à partir de laquelle on peut obtenir une première estimation de R_g , $R_g = \sqrt{3a}$. A partir de cette dernière, on peut raffiner l'estimation de q_{\max} et donc R_g , et ainsi de suite.

La Figure 6.17 montre les diagrammes obtenus pour $t=0, 0.5, \dots, 24h$. Les données expérimentales sont tracées sous la forme de cercles rouges. La droite de régression et les intervalles à $\pm(2\text{-sigma})$ sont indiqués par des traits bleus (continus et pointillés). A noter que, pour augmenter le nombre de points utilisés pour le calcul des coefficients de régression, la valeur de q_{\max} a été étendue (sans perte de précision selon nous) à $1,5R_g^{-1}$. On peut remarquer plusieurs choses intéressantes dans cette figure. Comme attendu, la valeur de q_{\max} , qui a été déterminée de manière itérative et automatisée, diminue avec le temps de déstabilisation. D'un point de vue expérimental, pour augmenter la résolution de ces mesures, tout particulièrement aux temps longs, il aurait donc été préférable d'augmenter la résolution angulaire de la mesure au cours du temps. En effet, pour $t=24h$, la régression n'est calculée que sur 9 points. Cependant, globalement, les points expérimentaux sont assez peu dispersés autour de la droite de régression même si, çà et là, on note des artefacts liés très certainement au passage d'une particule contaminante. Ceci est particulièrement évident lorsque $q^2 \rightarrow 0$ (c.-à-d. la zone de diffraction des grosses particules). Plus intéressant, on observe une augmentation continue du rayon de giration avec le temps de déstabilisation. L'écart-type semble également augmenter mais on peut penser que cette tendance est plus liée à sa méthode de calcul (nombre de points décroissant) que porteuse d'un réel sens physique.

La Figure 6.16 (b) synthétise l'évolution de ces différentes valeurs. Le rayon de giration augmente rapidement aux temps courts puis son taux d'augmentation diminue. Pour fixer les ordres de grandeur, on peut utiliser l'équation fractale pour estimer le nombre de monomères à partir de R_g et en posant pour la dimension fractale $D_f=1.8, 2.0$ et 2.2 . Au final, on trouve que les agrégats ont un rayon de giration de l'ordre de $R_p \approx 330\text{nm}$ ($n_p \approx 75-185$) après 3 heures de déstabilisation et $R_p \approx 535\text{ nm}$ ($n_p \approx 195-560$) après 24h. Dans la Figure 6.16, la courbe en rouge, dont le but est essentiellement de guider l'œil, a été obtenue à l'aide d'une régression polynomiale $R_g(t)=A+Bx^C$. Cette dernière a été choisie parce qu'elle décrit relativement bien le comportement observé et parce qu'avec l'équation fractale on s'attend à ce que $R_g(t)=r_p(n_p(t)/k_f)^{-D_f}$, voir la Figure 6.18 (a). Cette dernière montre l'évolution calculée avec le code DLA 1.13 du rayon de giration normalisé en fonction du nombre de monomères et pour différentes dimensions fractales. A taux d'agrégation constant des monomères, le coefficient C devrait être égal à la dimension fractale D_f .

En analysant les courbes de la Figure 6.18 (a), on peut obtenir une relation liant continuellement R_g/r_p et D_f , Figure 6.18 (b). De l'estimation du coefficient C, tiré de l'estimation des rayons de giration expérimentaux, on peut estimer la dimension fractale. Pour $C \approx 0.41$ (toutes les données sont prises en compte) et $C \approx 0.67$ (seul le cas $t=0$ n'est pas pris en compte), on trouve que D_f est de l'ordre de 1.49 et 2.42. Cette méthode d'estimation de D_f est très *grossière*. Ceci s'explique par les fluctuations des rayons de giration mesurés, mais aussi parce que la dimension fractale n'est très probablement pas constante au cours du temps (voir ci-dessous) et uniforme.

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

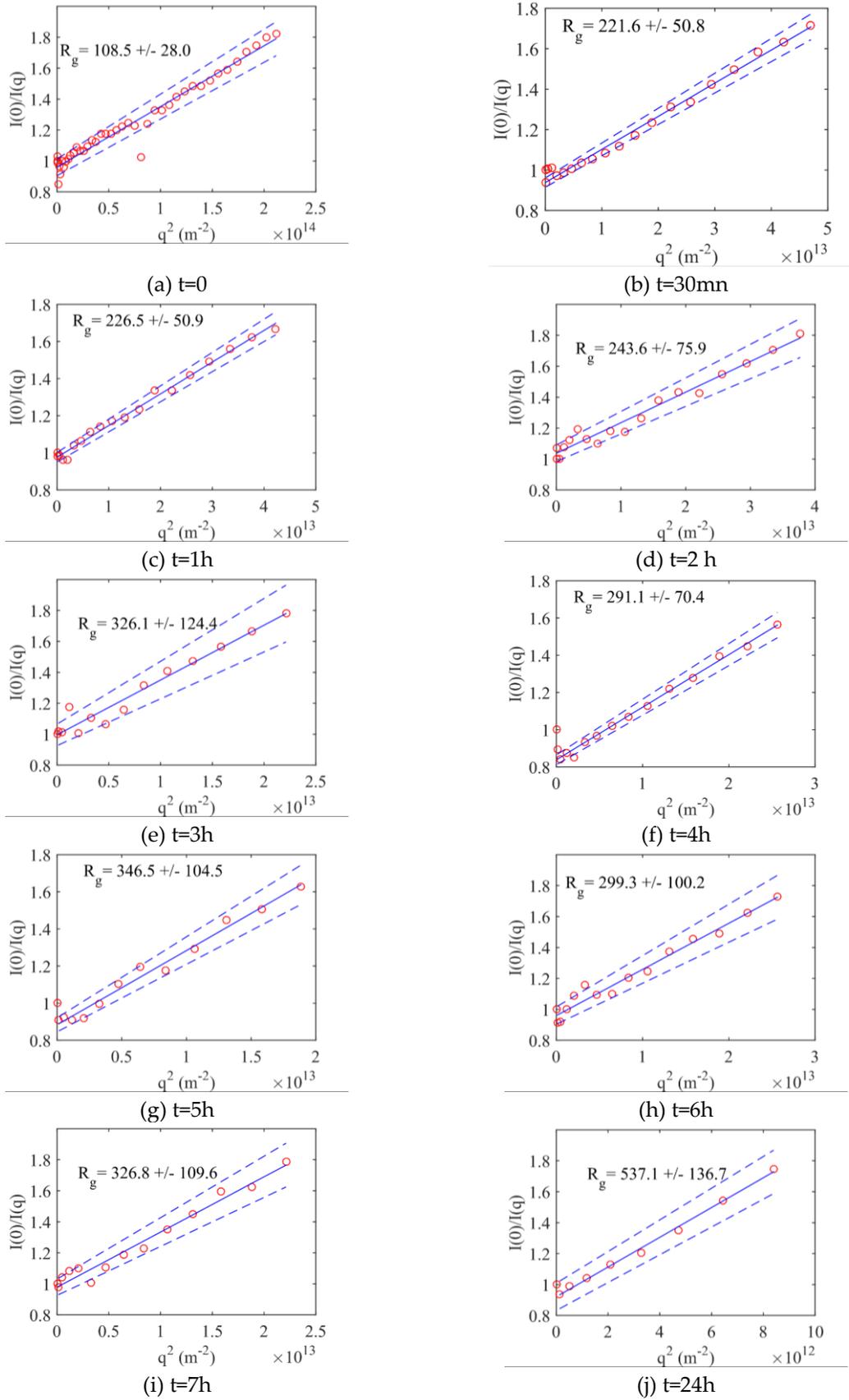


Figure 6.17 Analyse automatisée de la zone de Guinier. Le rayon de giration est donné par la pente de la régression linéaire (en bleu) effectuée sur les points expérimentaux (en rouge)

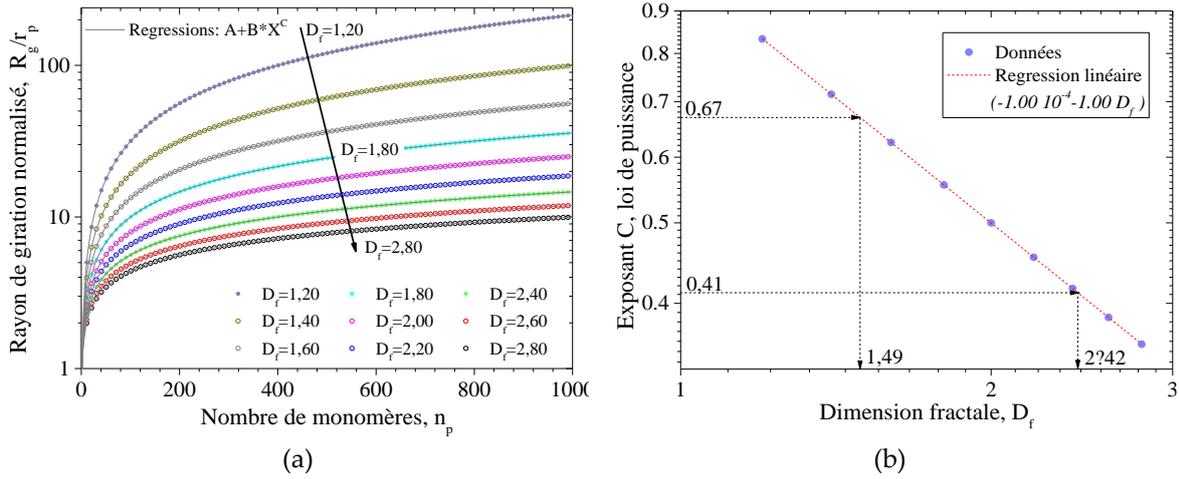


Figure 6.18 (a) Evolution du rayon de giration normalisé avec le nombre de monomères et la dimension fractale, (b) Courbe de calibration numérique permettant d'estimer la dimension fractale à partir du rayon de giration estimé par la méthode de Guinier et en supposant les agrégats conformes au modèle d'agrégation DLA avec hypothèse d'un taux de croissance constant

6.3.2.2 Dimension Fractale

Pour l'estimation de la dimension fractale, il vaut mieux utiliser le comportement en loi de puissance des diagrammes de diffusion dans la zone « fractale ». Pour ce faire, nous utilisons la relation établie par Dobbins et Megaridis (voir §3.2.2.3 et [27]) :

$$\frac{I(q)}{I(0)} \approx (q^2 R_g^2)^{-D_f/2}, \text{ pour } q^2 R_g^2 > 1 \quad (5.39)$$

Suivant l'équation (5.39), la dimension fractale peut-être directement estimée de la pente de la relation linéaire attendue :

$$\underbrace{\log \frac{I(q)}{I(0)}}_Y \approx \underbrace{-D_f \log q - D_f \log R_g^2}_X, \text{ pour } q^2 R_g^2 > 1 \quad (5.40)$$

Avec des quantités discrétisées, on recherche donc le coefficient $-D_f$ de l'asymptote décrite par l'équation algébrique : $Y = -D_f X + B$ (avec $B = B I_0$, où I_0 est la matrice identité). Pour obtenir de manière *automatisée* ce coefficient, notre algorithme recherche la relation linéaire ($y = ax + b$) qui minimise le résidu pondéré :

$$R_{D_f} = \frac{\Delta x}{x_{\max} - x_{\min}} \times \|\mathbf{Y} - \mathbf{y}\|_{x, \Delta x} \quad (5.41)$$

Ce minimum est recherché sur toute la plage centrale des q^2 (valeurs intermédiaires de x) et pour différentes largeurs Δx des intervalles sur lesquels les régressions sont calculées. Ceci permet de trouver le centre de la zone fractale et son extension (sa largeur croit avec la dimensions des agrégats). A noter que dans l'équation (5.41), le résidu est pondéré pour éviter que la solution optimale soit systématiquement celle qui minimise la largeur de la plage d'analyse (cas trivial non pertinent).

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

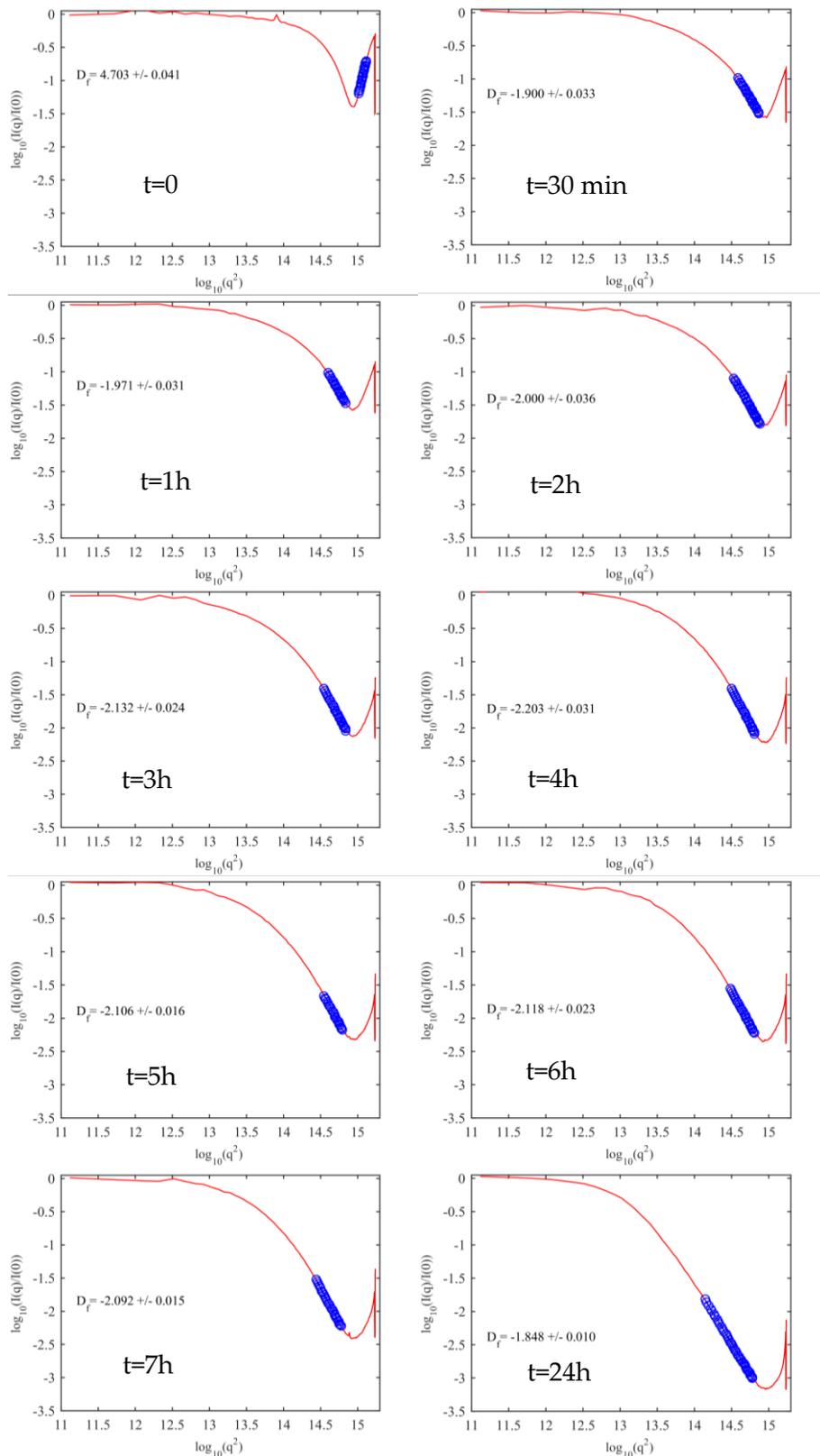


Figure 6.19 Analyse automatisée de la zone fractale. Les cercles (en bleu) marquent la régression linéaire optimale (en termes de position, largeur et écart aux données expérimentales) pour l'estimation de la dimension fractale. Cette dernière est déduite de la pente de la régression linéaire. L'intervalle de confiance à 95% sur la détermination de la pente est utilisé pour évaluer l'intervalle de confiance sur l'estimation de D_f (à noter que dans ces graphes le signe de D_f est inversé)

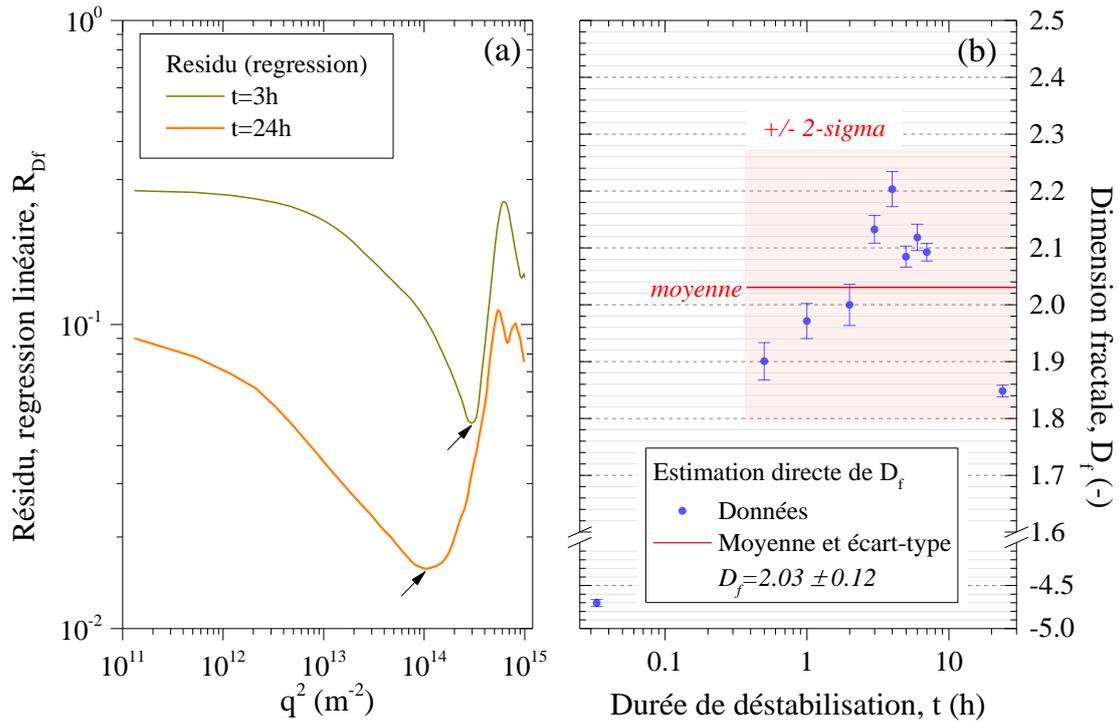


Figure 6.20 Analyse automatisée de la zone de fractale. (a) évolution, pour $t=3h$ et $t=24h$, du résidu pondéré de la méthode d'extraction automatisée de la pente de la régression linéaire, (b) Evolution de la dimension fractale pour les différents temps de déstabilisation

La Figure 6.19 montre les résultats de cette analyse pour les différents temps de déstabilisation. Pour chaque cas, la courbe rouge correspond au diagramme normalisé, alors que les cercles en bleu marquent la régression linéaire optimale en termes de position, largeur et écart aux données expérimentales. C'est de la pente de cette régression linéaire qu'est déduite la dimension fractale et l'intervalle de confiance associé. L'évolution du résidu pour $t=3h$ et $t=24h$ est donné dans la Figure 6.20 (a) à titre indicatif. Dans la Figure 6.19, à l'exception du premier cas ($t=0$) où la suspension n'est pas encore déstabilisée, les résultats obtenus sont assez convaincants. L'algorithme gère bien la largeur optimale d'analyse asymptotique. Cette dernière est bien évidemment maximale pour $t=24h$.

La Figure 6.20 (b) synthétise l'évolution de la dimension fractale avec le temps de déstabilisation. Sa valeur moyenne est de $D_f=2.03\pm 0.12$ (1-sigma). De $t=30mn$ à $t=7h$, la dimension fractale augmente, passant de ≈ 1.9 à ≈ 2.1 (voire ≈ 2.2). Cette augmentation va de pair avec celle du rayon de giration, Figure 6.16 (b). Ce qui signifie que les agrégats croissent et se « densifient » en même temps. On note néanmoins que pour $t=24h$, la dimension fractale diminue. Cet effet pourrait être lié à la sédimentation aux temps longs des plus gros agrégats ou leur caractère multi fractal.

En conclusion, nous dirons que les méthodes d'analyses asymptotiques sont simples à mettre en œuvre et nécessitent très peu de ressources informatiques. Deux critères importants pour un instrument. Les tendances observées sont physiques. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ces méthodes ne restituent aucune information sur l'hétérogénéité des échantillons et qu'elles sont très sensibles au rapport signal sur bruit et au nombre de points utilisés pour les régressions.

6.3.3 Inversions avec le modèle de particule fractale

Nous inversons maintenant les signaux MASLS avec le modèle de particule fractale (DLA + DDSCAT).

6.3.3.1 Dimension fractale fixée, distributions mono et bimodales.

Pour procéder de manière graduelle, et compte tenu des conclusions tirées des clichés MET et des analyses asymptotiques, nous commençons par fixer la dimension fractale à $D=2.0$. De même, la distribution des rayons de giration est supposée monomodale, Figure 6.21 (a-b), puis bimodale, Figure 6.21 (c-d).

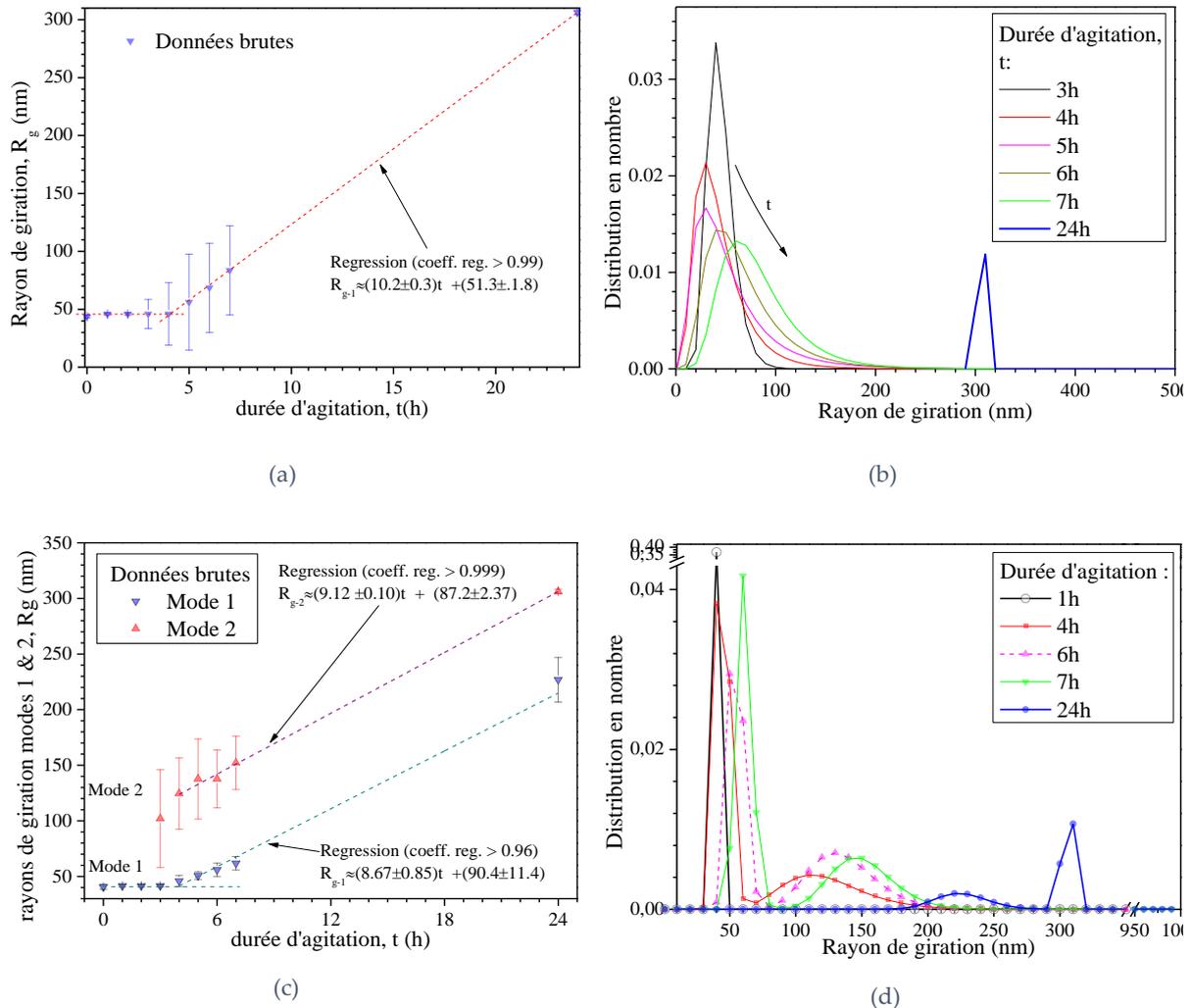


Figure 6.21 Déstabilisation n°3 : (a, c) évolution du rayon de giration moyen (les barres d'erreur représentent l'écart-type) en fonction du temps d'agitation (déstabilisation) et (b, d) distributions correspondantes. Inversions avec modèle fractal pour $D=2$ et une distribution (a,b) mono ou (c,d) bimodale (une ou deux log-normales)

On constate plusieurs tendances. Dans un premier temps, jusqu'à une durée d'agitation de $\approx 4h$, le rayon de giration n'augmente que très peu alors que l'écart-type augmente significativement (de 1 nm à $\approx 30nm$). Ensuite, dans le cas monomodal, le rayon de giration moyen semble augmenter quasi linéairement avec le temps jusqu'à 24h d'agitation (de 45.8 nm à 306.2 nm) mais l'écart-type diminue (de 41 nm à 2 nm). En s'appuyant sur les clichés

TEM, on peut interpréter comme suit ces résultats : durant les premières heures, de petits agrégats commencent à se former mais il reste des monomères isolés. Ensuite, commence vraisemblablement une phase d'agrégation d'agrégats qui fait croître beaucoup plus rapidement le rayon de giration de ceux-ci et diminue l'écart-type. Avec l'inversion bimodale les tendances sont encore plus claires. Au début, le mode 1 correspond aux monomères. Après 4h, il semble indiquer la granulométrie des plus petits agrégats. Le mode 2 semble indiquer la présence d'agrégats dès les premières heures, mais en très faible quantité (le poids du mode est très faible, $1 - \alpha \approx 0$). Aux temps longs, les deux modes se décalent vers les grandes tailles. Après 24h, les deux modes correspondent à de gros agrégats sans que l'on puisse raisonnablement interpréter la présence de deux modes relativement proches.

6.3.3.2 Dimension fractale variable, distribution granulométrique monomodale.

On considère la dimension fractale comme variable avec une distribution des rayons de giration monomodale. A noter que, faute de temps, les matrices de diffusion n'ont pu être calculées que pour D_i allant de 1.1 à 2.4 par pas de 0.1 et donc 14 morphologies. Trois exemples de distributions et diagrammes reconstruits sont donnés par la Figure 6.22, Figure 6.23 et la Figure 6.24. La Figure 6.25 synthétise les statistiques obtenues (voir également la Figure 6.30). Les concentrations mesurées et autres comparaisons (avec la DLS notamment) sont présentées dans le Tableau 6.8, le Tableau 6.9 et le Tableau 6.10. On constate plusieurs tendances dans la Figure 6.25 (a). Elles sont assez similaires à celles observées précédemment mais plus brutales. On constate que la dimension fractale augmente avec la durée d'agitation, comme nous l'avions déduit des analyses asymptotiques (voir la Figure 6.19). Dans la Figure 6.25 (b) on voit bien que le résidu est minimum pour une dimension fractale de ≈ 1.1 (voire inférieure) jusqu'à trois heures d'agitation puis augmente jusqu'à $D_i \approx 1.7$ de 4h à 7h d'agitation puis augmente à nouveau jusqu'à $D_i \approx 2.2$ pour $t = 24$ h. On observe, par ailleurs, que la concentration en nombre de particules (et donc ici particules et agrégats) diminue avec la durée d'agitation. Ceci est conforme à nos premières interprétations. En formant des agrégats, on réduit forcément le nombre total de diffuseurs en suspension même si, un effet de sédimentation entre le prélèvement de la suspension et son analyse pourrait également expliquer en partie cette observation (l'analyse n'est pas effectuée sous agitation magnétique mais sous recirculation, un changement de procédure qui prend quelques minutes). On remarque tout de même qu'il y a une légère augmentation de la concentration en nombre durant les trois premières heures, ceci n'est pas très physique. Nous pensons que cet effet pourrait provenir d'un problème de dilution lors du prélèvement des échantillons (peut-être pas toujours réalisé à volume constant).

Enfin, on peut comparer les valeurs trouvées en MASLS avec celles trouvées en DLS. On voit que le diamètre hydrodynamique augmente également avec la durée d'agitation. A $t = 24$ h, deux pics sont même détectés en mode très polydisperse (voir Figure 6.30).

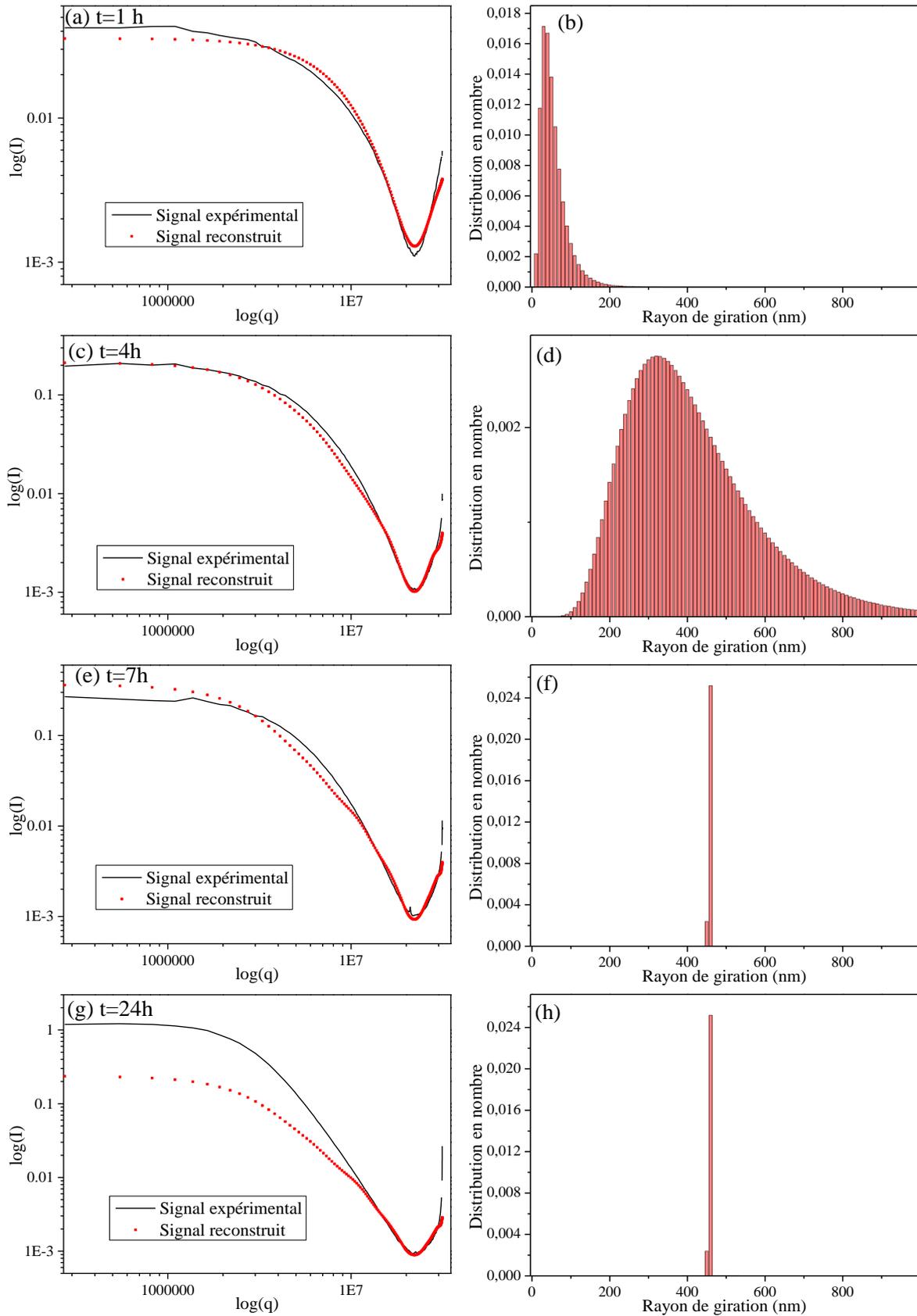


Figure 6.22 Déstabilisation n°3, inversion monomodale d'agrégats de silice pour $D_f=1.6$. Signaux expérimentaux et reconstruits pour $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$, (a) et (b) $t=1$ h, (c) et (d) $t=4$ h, (e) et (f) $t=7$ h, (g) et (h) $t=24$ h

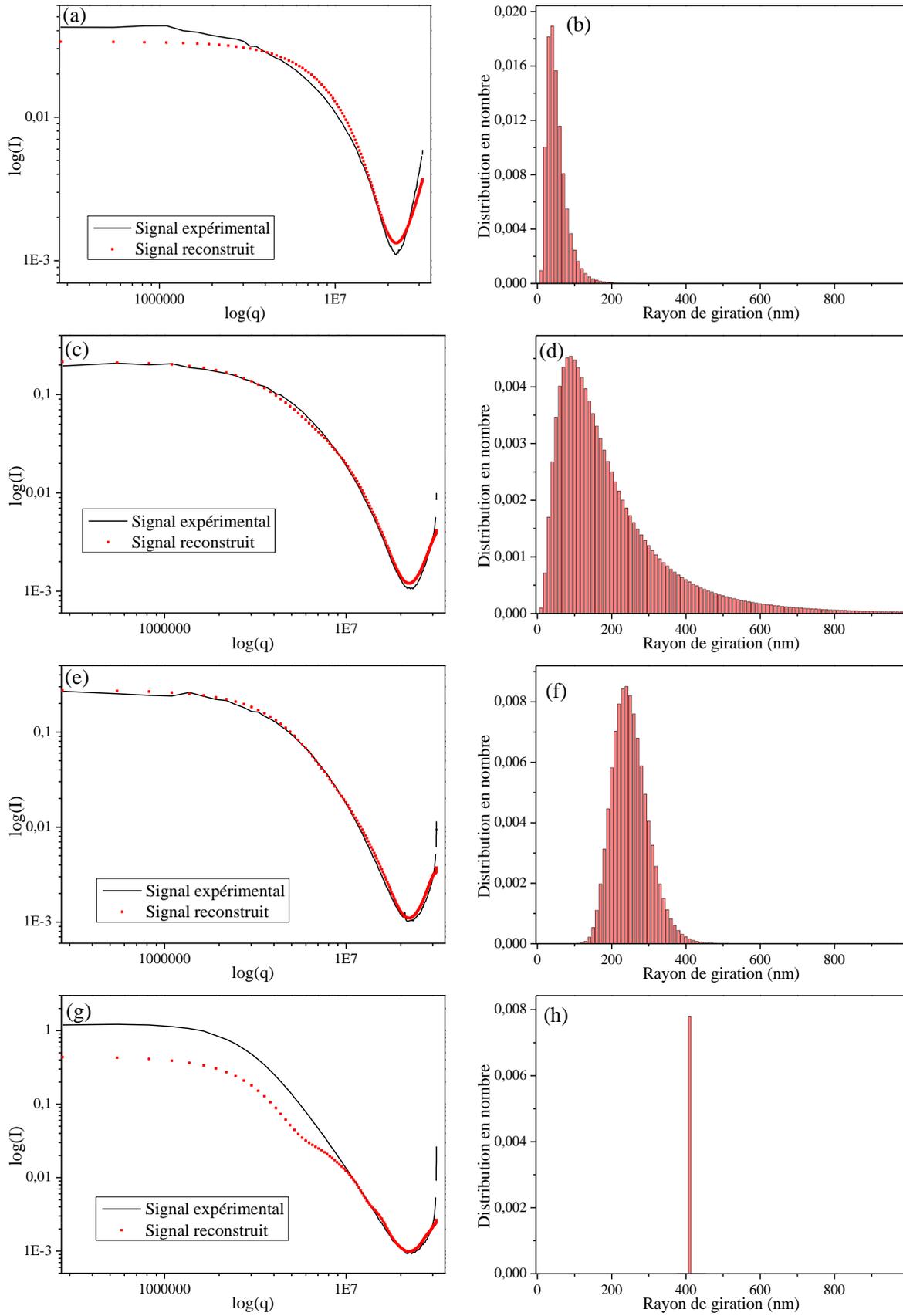


Figure 6.23 Déstabilisation n°3, inversion monomodale d'agrégats de silice pour $D=1.8$. Signaux expérimentaux et reconstruits pour $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$, (a) et (b) $t=1h$, (c) et (d) $t=4h$, (e) et (f) $t=7h$, (g) et (h) $t=24h$

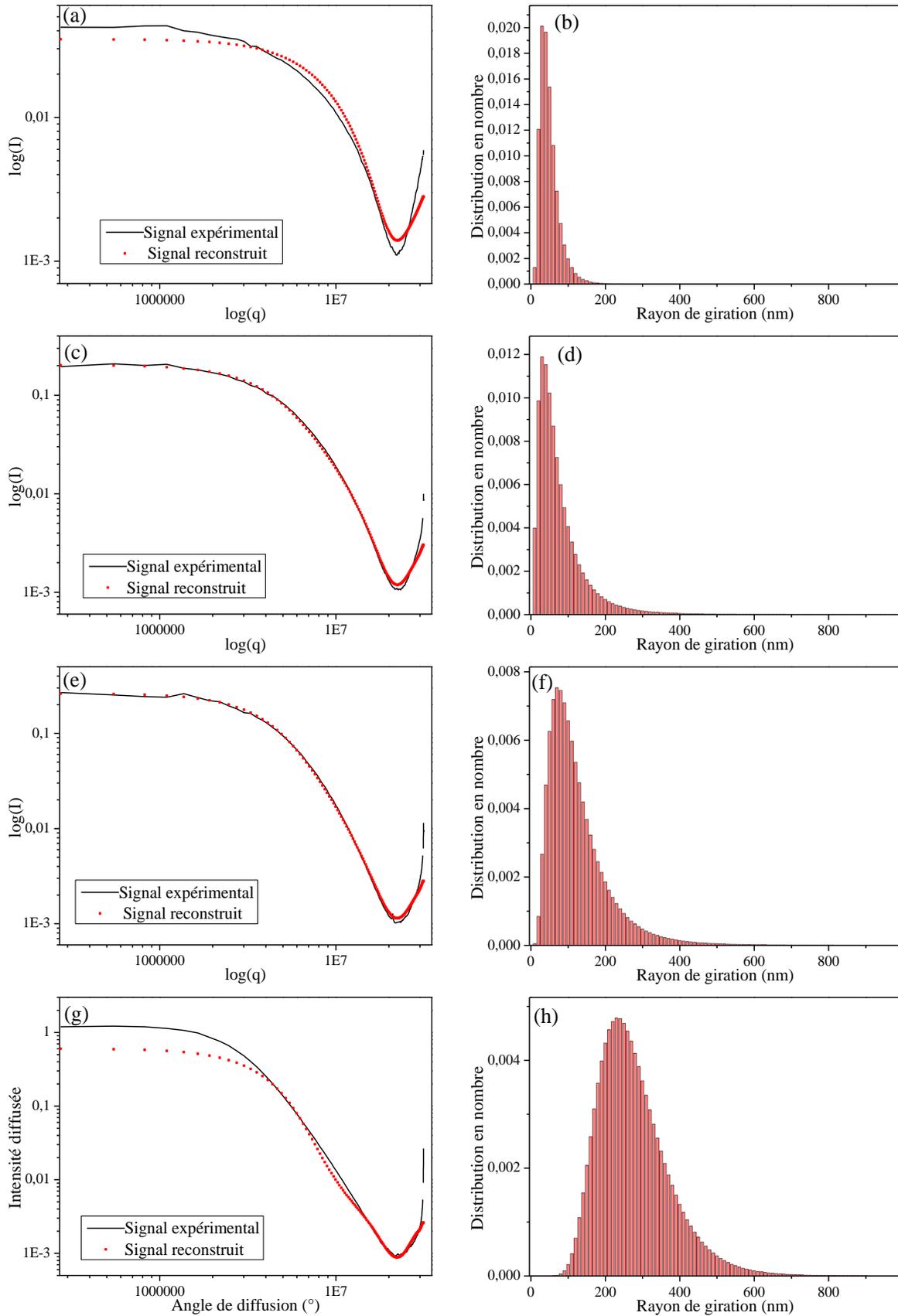


Figure 6.24 Déstabilisation n°3, inversion monomodale d'agrégats de silice pour $D=2.2$. Signaux expérimentaux et reconstruits pour $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$, (a) et (b) $t=1h$, (c) et (d) $t=4h$, (e) et (f) $t=7h$, (g) et (h) $t=24h$

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

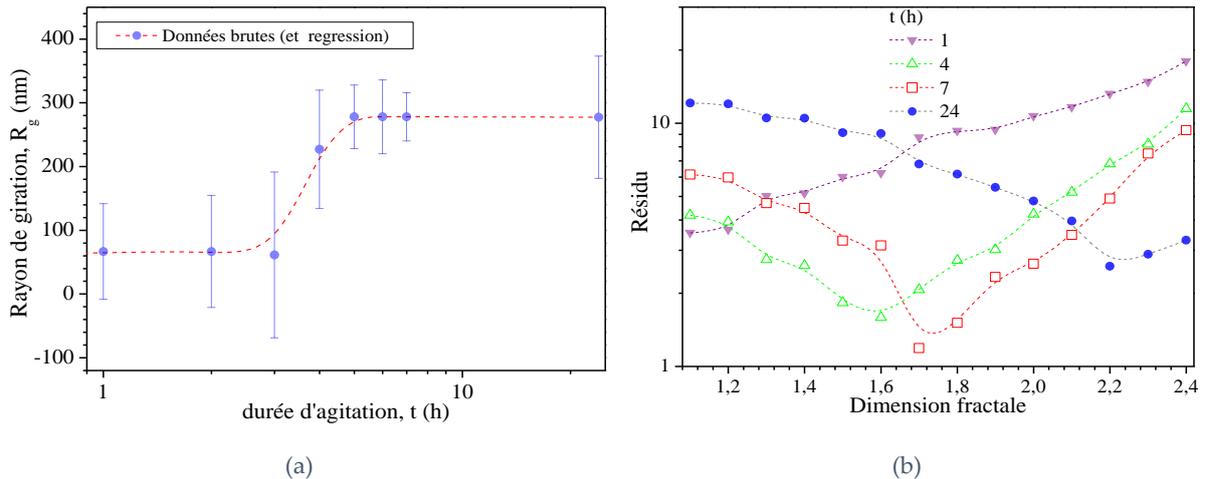


Figure 6.25 Déstabilisation n°3 , (a) évolution du rayon de giration moyen (les barres d'erreur représentent l'écart-type) en fonction du temps d'agitation (la régression en rouge est uniquement donnée pour guider l'œil) et (b) évolution du résidu en fonction de D_f . Inversions avec modèle fractal et approche DDA, D_f variable, distribution monomodale (log normale)

Durée d'agitation (h)		0	1	2	3	4	5	6	7	24
$D_f=1.6$	Moyenne (nm)	40.5	55.7	55.7	55.7	416	456.9	456.9	456.9	456.9
	Ecart-type (nm)	2.2	32	88	120	182	5	2	2	3
$D_f=1.8$	Moyenne (nm)	40.5	53.3	53.3	53.3	205	251.6	251.6	251.6	413.8
	Ecart-type (nm)	2.2	27	47	91	130	61	50	58	1
$D_f=2.0$	Moyenne (nm)	40.5	51.5	51.5	51.5	139	187.9	187.9	187.9	307.3
	Ecart-type (nm)	2.2	26	38	70	85	78	77	68	76
$D_f=2.2$	Moyenne (nm)	40.5	50	50	50	78	126.2	112.9	126.2	277.3
	Ecart-type (nm)	2.2	26	33	47	68	74	85	83	96
$D_f=2.4$	Moyenne (nm)	40.5	55	55	55	55	55	55	55	205
	Ecart-type (nm)	2.2	22	28	37	45	55	59	57	200

Tableau 6.8 Déstabilisation n°3 : évolution du rayon de giration moyen et son écart-type au cours du temps. Modèle d'agrégats fractals avec dimension variable, distribution log-normale des rayons de giration. Pour $t=0$ les données sont inversées en sphère

	0	1	2	3	4	5	6	7	24
D (nm)	76	105	121	150	180	205	220	235	145 ;440
σ (nm)	10	25	32	40	45	52	55	55	2 ;30

Tableau 6.9 Déstabilisation n°3, statistiques obtenues par DLS (SZ-100, Horiba)

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	24
$C_{n,a}$ (mm ⁻³)	6.6 10 ⁸	1.3 10 ⁸	2.1 10 ⁸	7.0 10 ⁸	1.8 10 ⁷	7.0 10 ⁶	6.8 10 ⁶	6.8 10 ⁶	2.9 10 ⁶

Tableau 6.10 Récapitulatif des concentrations retrouvées par extinction (système MASLS)

6.3.3.3 Dimension fractale variable, distribution granulométrique bimodale (mode 1 : fixe).

Les inversions sont maintenant réalisées avec une dimension fractale variable (entre 1.6 et 2.4) et en mode bimodal, mais en fixant le premier mode sur la valeur trouvée en mode monomodal (i.e. monomères). Ceci, afin d'aider l'estimation des autres paramètres et parce qu'il s'agit, aux temps courts, d'une hypothèse justifiée. Comme on peut le constater sur la Figure 6.26 et le Tableau 6.11, le second mode apparaît après clairement après 1h d'agitation. A mesure que le poids du premier mode associé aux monomères diminue, le second mode se décale vers les grandes tailles et son poids augmente avec le temps, tout comme son écart-type. On observe qu'à partir de 5h d'agitation le 1^{er} mode a complètement disparu et on retrouve les mêmes valeurs qu'en mode monomodal. Ceci est bien en accord avec ce que nous avons déduit des évolutions monomodales et de l'analyse des clichés MET : la concentration en monomères isolés diminue tandis que la taille et le nombre de petits agrégats et grands agrégats augmente.

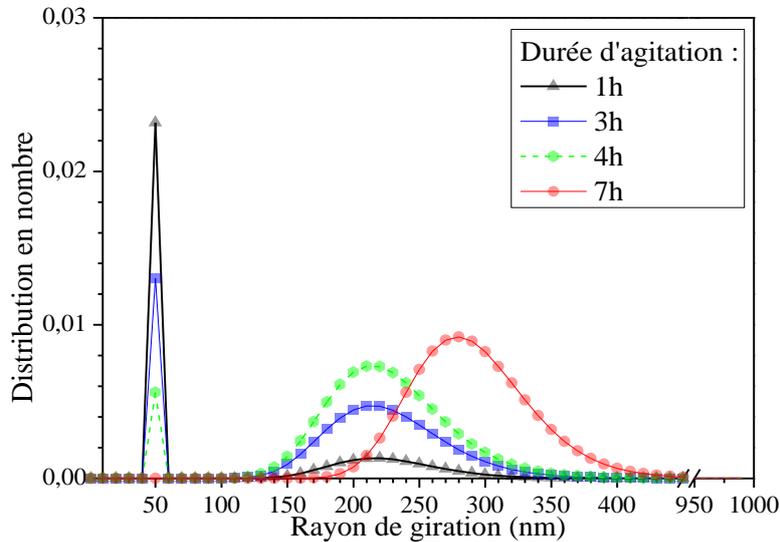


Figure 6.26 Déstabilisation n°3, distributions des rayons de girations. Inversions avec modèle fractal, D_f variable, distribution bimodale (deux log-normales, premier mode centré sur les monomères)

Durée d'agitation (h)	Valeurs retrouvées			
	R _g [nm]	σ [nm]	Poids des modes	
			α	1 - α
0	40.5 ; -	2.2 ; -	1	0
1	53.3 ; 227.9	1 ; 41	0.87	0.13
2	53.3 ; 227.9	1 ; 44	0.73	0.27
3	53.3 ; 227.9	1 ; 52	0.5	0.5
4	53.3 ; 227.9	1 ; 51	0.21	0.79
5	- ; 251.6	- ; 61	0	1
6	- ; 251.6	- ; 50	0	1
7	- ; 251.6	- ; 58	0	1
24	- ; 277.3	- ; 96	0	1

Tableau 6.11 Statistiques obtenues par inversion bimodale (premier mode centré sur les monomères) avec le modèle d'inversion fractal. Les dimensions fractales utilisées sont celles retrouvées en mode bimodal (premier mode centré sur les monomères)

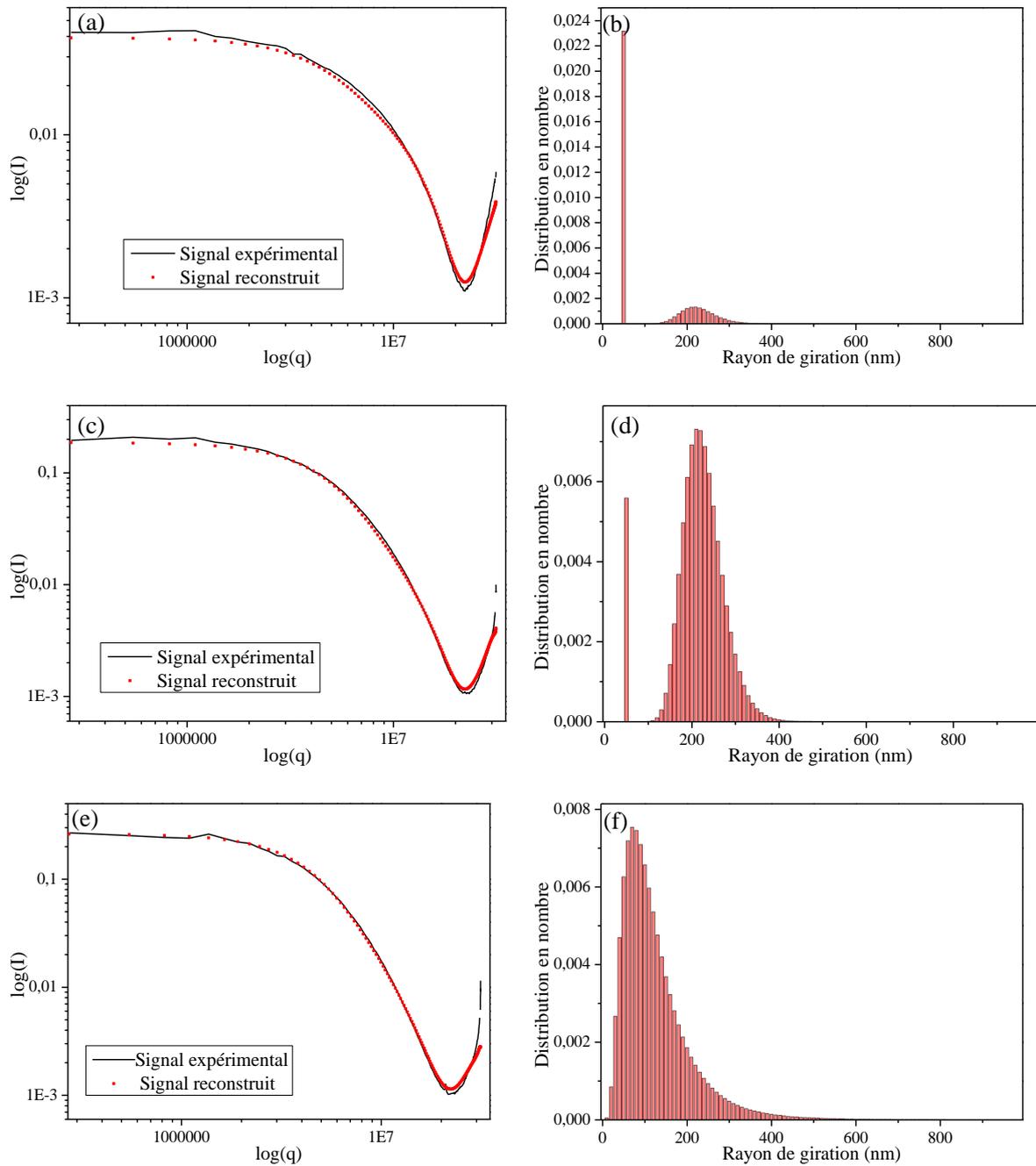


Figure 6.27 Inversion bimodale d'agrégats de silice avec premier mode centré sur les monomères. (a) Signal expérimental et reconstruit pour $t=1h$ (inversion en sphère) et $\theta=(0^\circ ; 120^\circ)$, (b) distributions reconstruite, idem pour (c) et (d) avec $t=4h$, idem pour (e) et (f) avec $t=7h$

6.3.3.4 Dimension fractale variable, distribution granulométrique bimodale (modes variable).

Nous retirons à présent la contrainte sur le premier mode, voir la Figure 6.28 et le Tableau 6.12. On constate que jusqu'à $t=4 h$ les valeurs retrouvées avec un premier mode fixe et un premier mode variable sont assez identiques. Ensuite, à partir de $t=5h$, on trouve deux modes très étroits, dont la valeur du premier mode correspond à la valeur du second mode pour les temps précédents. De plus, le poids du premier mode diminue tandis que le poids du

second augmente. Enfin, on observe que le rayon de giration moyen du premier mode à t=24h diminue : ceci est dû à l'augmentation de la dimension fractale. Ces évolutions sont moins physiques que celles trouvées en fixant le mode 1. Ajoutons que l'obtention de distributions très étroites est généralement le signe d'un problème d'inversion. En résumé, nous pensons que la méthode inverse n'est pas assez régularisée et nos signaux trop pauvres en information pour estimer la dimension fractale (avec un pas très grossier) et les deux modes (qui ont des poids très différents et sont assez distants).

Durée d'agitation (h)	Valeurs retrouvées			
	R_g [nm]	σ [nm]	Poids des modes	
			α	$1 - \alpha$
0	40.5 ; -	2.2 ; -	1	0
1	53.3 ; 227.9	1 ; 41	0.87	0.13
2	53.3 ; 227.9	1 ; 44	0.73	0.27
3	53.3 ; 227.9	1 ; 52	0.5	0.5
4	53.3 ; 227.9	1 ; 51	0.21	0.79
5	227.9 ; 339	1 ; 1	0,73	0.27
6	227.9 ; 339	1 ; 1	0.68	0.32
7	227.9 ; 339	1 ; 1	0.59	0.41
24	206 ; 374	1 ; 1	0,35	0.65

Tableau 6.12 Récapitulatif des différentes valeurs retrouvées par inversion bimodale avec le modèle d'inversion fractal. Les dimensions fractales utilisées sont celles retrouvées en mode bimodal (sans contrainte sur le mode 1)

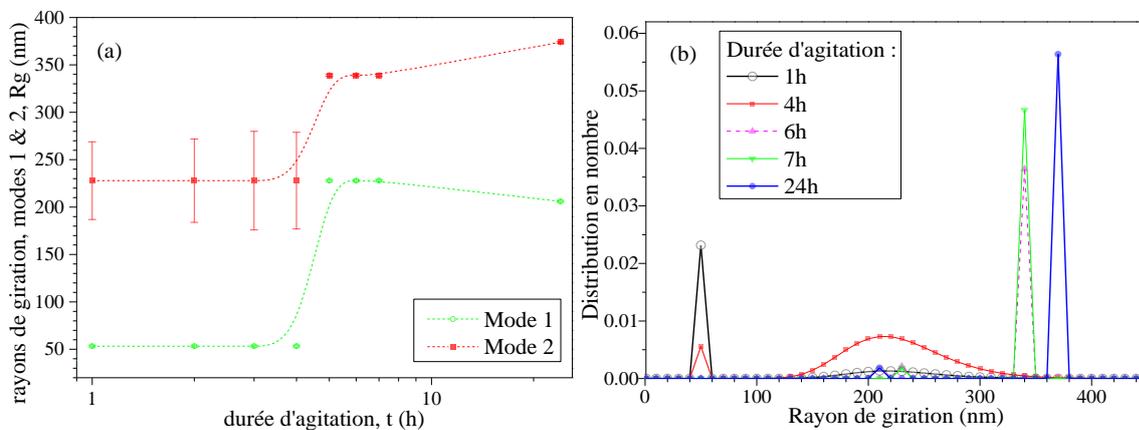


Figure 6.28 Déstabilisation n°3 : (a) évolution du rayon de giration moyen (les barres d'erreur représentent l'écart-type) en fonction du temps d'agitation et (b) Distributions correspondantes. Inversions avec modèle fractal, $D=2$, distribution bimodale (deux log-normales)

6.3.3.5 Synthèse : comparaison des différentes analyses

La Figure 6.29 et la Figure 6.30 présentent une synthèse des différents résultats obtenus pour la déstabilisation n° 3. La Figure 6.29 (a) compare les évolutions de la dimension fractal, avec le temps d'agitation, restituées par le système MASLS à l'aide de la méthode asymptotique et l'inversion avec modèle fractal complet (DDA, DLA et mode 1 fixé). La Figure 6.29 (b) présente l'évolution des concentrations en particules et agrégats, ainsi que le poids du premier

mode, mesurées avec le système MASLS (modèle fractal) et la mesure d'extinction. Globalement, la dimension fractale augmente au cours du temps, alors que le poids du mode 1 ainsi que la concentration en particules diminuent au cours du temps (la petite remontée pour $t=2h$ est probablement due à une dilution mal maîtrisée). Ceci indique que des agrégats de plus en plus gros se forment et que la population initiale diminue du fait de son agrégation. Cette interprétation est confirmée par la Figure 6.30 (a) qui compare les rayons de giration correspondants.

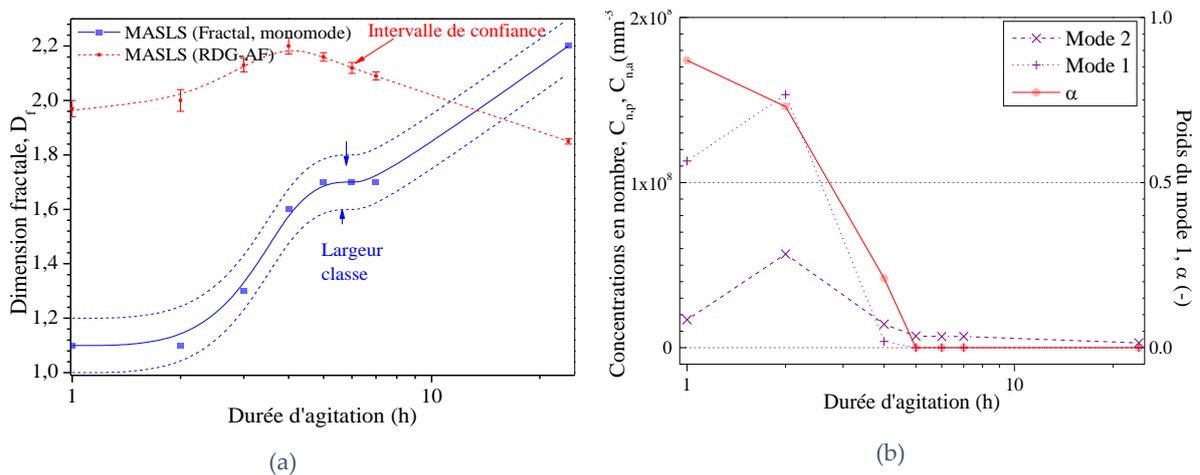


Figure 6.29 Synthèse : (a) Comparaison des dimensions fractales estimées, pour la déstabilisation n°3, avec la méthode MASLS et deux types d'inversion : méthodes asymptotique et modèle fractal (DDA et DLA). (b) Evolution du poids du mode 1 et des concentrations en nombre. L'apparition et disparition des modes a déjà été commentée

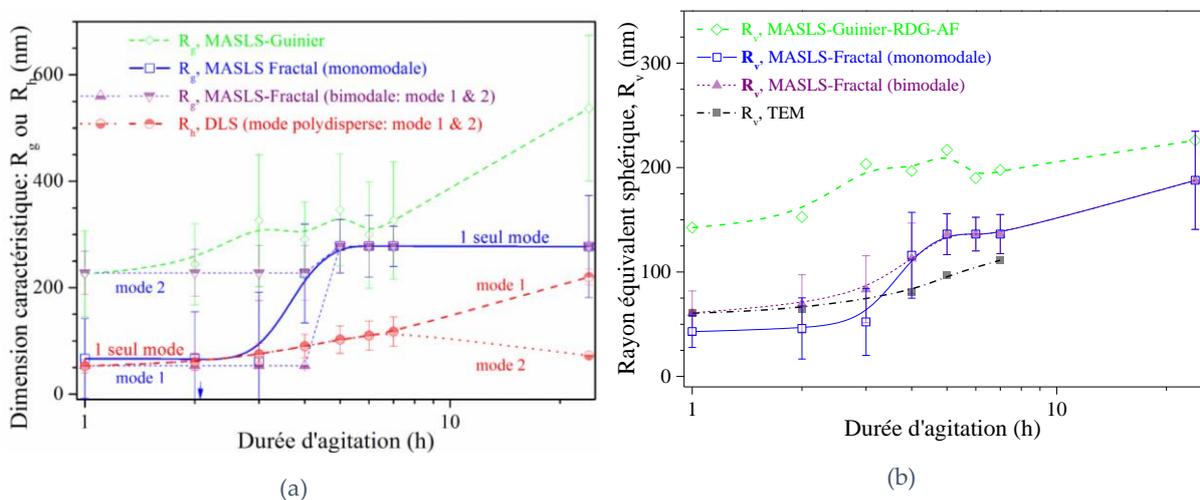


Figure 6.30 Synthèse de tous les résultats obtenus. (a) évolution de la dimension fractale, (b) évolution des différentes grandeurs caractéristiques, (c) évolution du poids du mode 1 et (d) évolution de la concentration

Le rayon de giration passe ainsi de ≈ 50 nm à ≈ 275 nm après 1h à 24h d'agitation MASLS (modèle fractal). Cette croissance des tailles est confirmée par le système DLS (Horiba), même si le diamètre hydrodynamique augmente plus faiblement. On notera que ce système DLS ne détecte par la présence des deux populations aux temps courts ($t < 7h$), contrairement à ce qu'indiquent le système MASLS et les clichés TEM. On constate dans la Figure 6.30 (a) un décalage

important entre les dimensions fractales estimées par le modèle fractal et avec la RDG-AF. Nous n'avons que deux explications à ceci : les agrégats sont trop petits pour générer des diagrammes de diffusion ayant un comportement en loi de puissance avec la dimension fractale (la limite stricte de $R_g/\lambda_s > 1/3$ ou $1/4$ est d'ailleurs fréquemment évoquée dans la littérature [113, 132]) et un biais dans notre méthode d'extraction automatique des pentes (cf. Figure 6.19). La première explication est la plus vraisemblable car nous avons jusqu'à 3h, $R_g/\lambda_s > 0.25$ et jusqu'à 7h, $R_g/\lambda_s > 0.8$. Nous sommes donc en deçà ou proches de la limite de validité de cette approche. Le modèle que nous qualifions de Fractal, n'est lui pas sujet à cette limite puisqu'il inverse les diagrammes bruts. Pour les temps intermédiaires et longs, nous n'avons pas d'explication très claire sur l'écart et l'inversion de tendance observés. On peut cependant remarquer que le modèle RDG-AF suppose que la suspension est monodisperse et donc homogène, ce qui n'est définitivement pas le cas. La Figure 6.30 (b) compare les rayons équivalents en volume. Pour la MASLS, le rayon volumique $R_v(R_g) = r_p k_f^{1/3} (R_g/r_p)^{D_r/3}$ est déduit des distributions des rayons de giration et des dimensions fractales obtenues avec l'analyse fractale et une inversion monomodale ou bimodale, ainsi que les méthodes asymptotiques (Guinier et RDG-AF). Les rayons volumiques estimés à partir des analyses des clichés MET sont donnés à titre purement indicatif (estimation très grossière, cela n'a d'ailleurs pas été possible pour $t=24h$). On notera par exemple que l'écart, encore une fois conséquent, entre les approches MASLS fractal et asymptotique, semble diminuer avec l'augmentation du rayon.

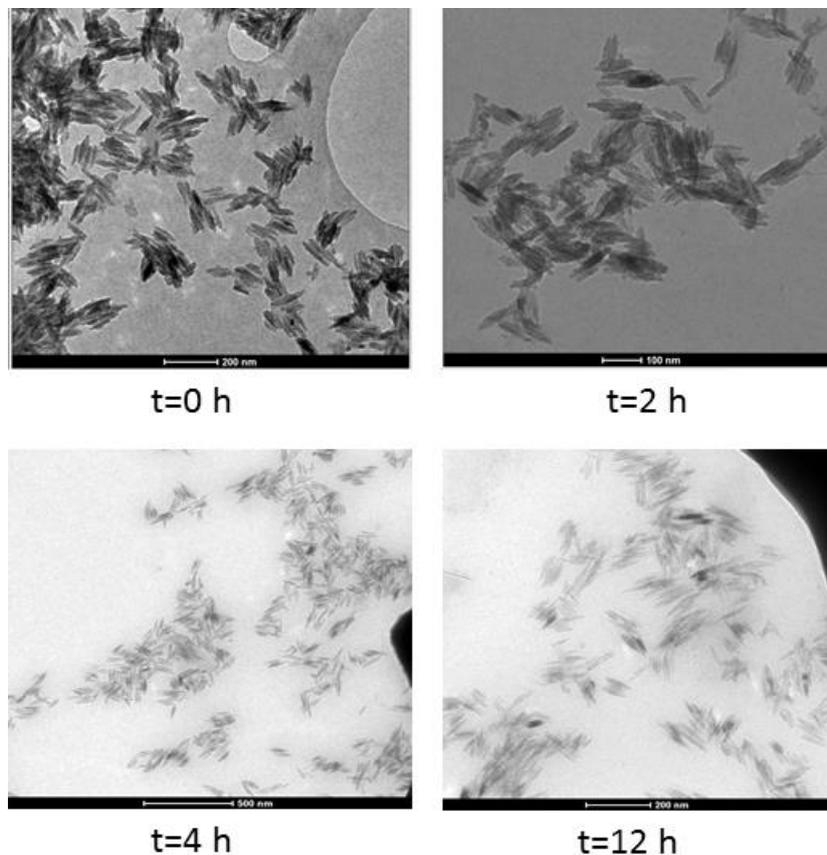


Figure 6.31 Clichés MET de particules aciculaires de TiO_2 pour différents temps de centrifugation

6.4 Agrégats de particules de forme aciculaire

Après avoir testé notre dispositif sur des particules et agrégats de particules de forme sphérique, nous l'avons testé sur deux suspensions aqueuses d'agrégats de particules de TiO_2 de forme aciculaire. Ces suspensions nous ont été fournies en deux concentrations : 0.1 g/L et 1 g/L (§3.1.2). Les statistiques issues des images MET nous donnent une longueur moyenne d'un bâtonnet de 85 nm et une largeur de 10 nm.

6.4.1.1 Protocole expérimental et d'inversion

Pour essayer de générer différents échantillons à partir d'une suspension unique, nous avons réalisé différents tests de centrifugation et de désagrégation par ultrasons (sonification). Pour la sonification nous utilisons un bain classique, modèle FB15047 de la marque Fisher Scientific, en mode continu et à pleine puissance. Pour la centrifugation, nous utilisons des éprouvettes de 14 mL et une centrifugeuse 2-16P de marque SIGMA à sa capacité maximale (accélération : 2750g). Dans ce qui suit, la durée de sonification et la durée de centrifugation sont les seuls paramètres ajustés.

Deux méthodes d'inversion ont été testées : modèle de sphère (particules isolées, calculs avec la TLM, §5.6.1.1) ou de fagots de sphéroïdes (modèle d'agrégation et code DDSCAT, voir §3.1.2 et §5.9.2). Des exemples d'images MET obtenues au CINaM, pour différents temps de centrifugation, sont présentées dans la Figure 6.31. Ces images ont déjà été commentées dans le §3.1.2.1.

6.4.1.2 Inversion avec modèle de sphère équivalente

La Figure 6.32 présente les diagrammes de diffusion obtenus et les inversions correspondantes, pour une concentration de la solution de départ de 0.1 g/L et différentes durées de sonification. Comme on peut aisément s'en rendre compte, l'utilisation d'ultrasons a très peu d'incidence sur la granulométrie moyenne des agrégats. Le seul point notable est l'écart-type important obtenu pour la suspension sans préparation. Nous constatons par ailleurs qu'une sonification d'une vingtaine de minutes rend l'échantillon bien plus mono disperse.

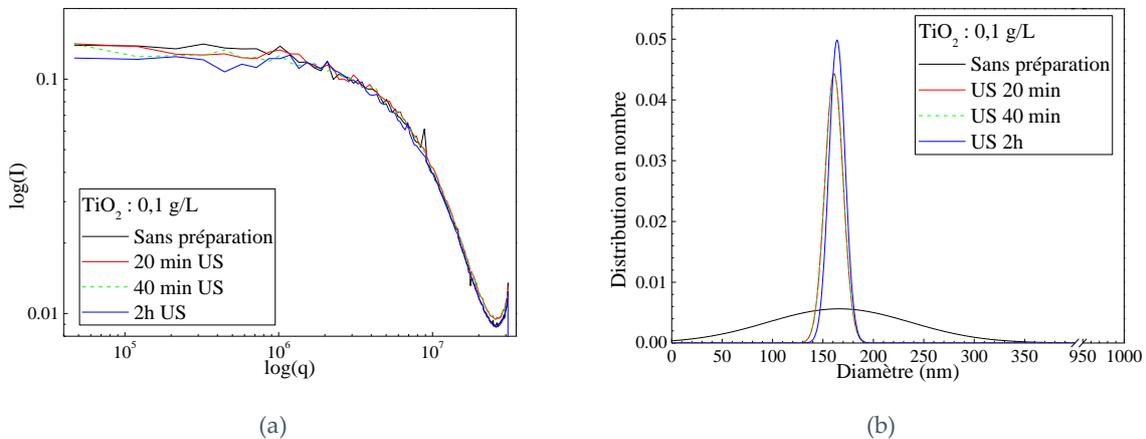


Figure 6.32 Particules aciculaires de TiO_2 : (a) diagrammes de diffusion et (b) distributions obtenues par MASDLS pour différentes durées de sonification (Ultra-Sons, US)

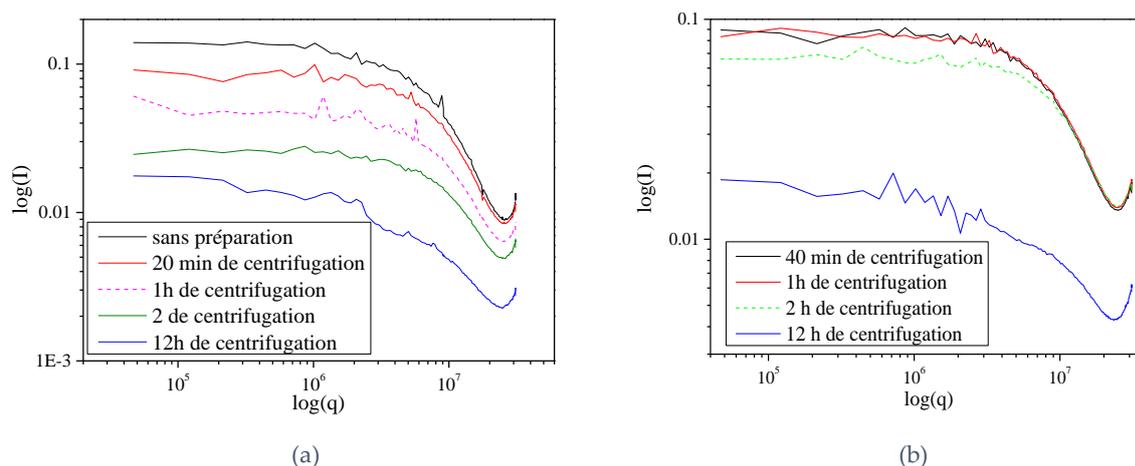


Figure 6.33 Diagrammes de diffusion obtenus pour la suspension de TiO_2 de concentration initiale (a) 0.1 g/L et (b) 1 g/L pour différents temps de centrifugation

		0	20 min	1 h	2 h	12 h
DLS, Horiba	D [nm]	125	116	108	94	65
	σ [nm]	36	27	24	22	19
MASLS	D [nm]	166	169	161	166	164
	σ [nm]	71	65	9	6	7
	$C_{n,a}$ (mm^{-3})	$1.0 \cdot 10^6$	$4.8 \cdot 10^5$	$2.9 \cdot 10^5$	$8.4 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^3$

Tableau 6.13 Statistiques obtenues pour la suspension de TiO_2 de concentration initiale 0.1 g/L en fonction du temps de centrifugation

		40 min	1 h	2 h	12 h
DLS, Horiba	D [nm]	96	93	79	50
	σ [nm]	25	23	23	20
MASLS	D [nm]	162	163	168	170
	σ [nm]	8	8	3	1
	$C_{n,a}$ (mm^{-3})	$2.3 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^5$

Tableau 6.14 Statistiques obtenues pour la suspension de TiO_2 de concentration initiale 1 g/L en fonction du temps de centrifugation

On peut donc penser que les ultrasons parviennent à casser les gros agglomérats (ou à envoyer les plus gros contaminants au fond de l'éprouvette), mais pas les agrégats constitués de deux à une dizaine de particules.

La Figure 6.33 présente les diagrammes de diffusion obtenus pour des temps de centrifugation de 0 à 12 heures et les deux concentrations en TiO_2 . La suspension mère à 1 g/L étant trop concentrée pour être analysée par MASLS, elle ne peut pas être analysée avant 40 min de centrifugation. On constate plusieurs choses dans la Figure 6.33. Tout d'abord, les diagrammes de diffusion sont *très bruités* par rapport à ceux obtenus avec des suspensions de latex (les suspensions de TiO_2 sont donc contaminées, hétérogènes). Ensuite, plus la durée de centrifugation augmente, plus l'intensité des diagrammes de diffusion diminue. L'interprétation la plus simple est qu'en centrifugeant, les gros agrégats tombent au fond de l'éprouvette

de centrifugation. Sachant que nous effectuons nos prélèvements en haut de cette dernière, la concentration en agglomérats (et agrégats) des échantillons analysés par MASLS diminue nécessairement avec la durée de centrifugation (Tableau 6.13 et Tableau 6.14).

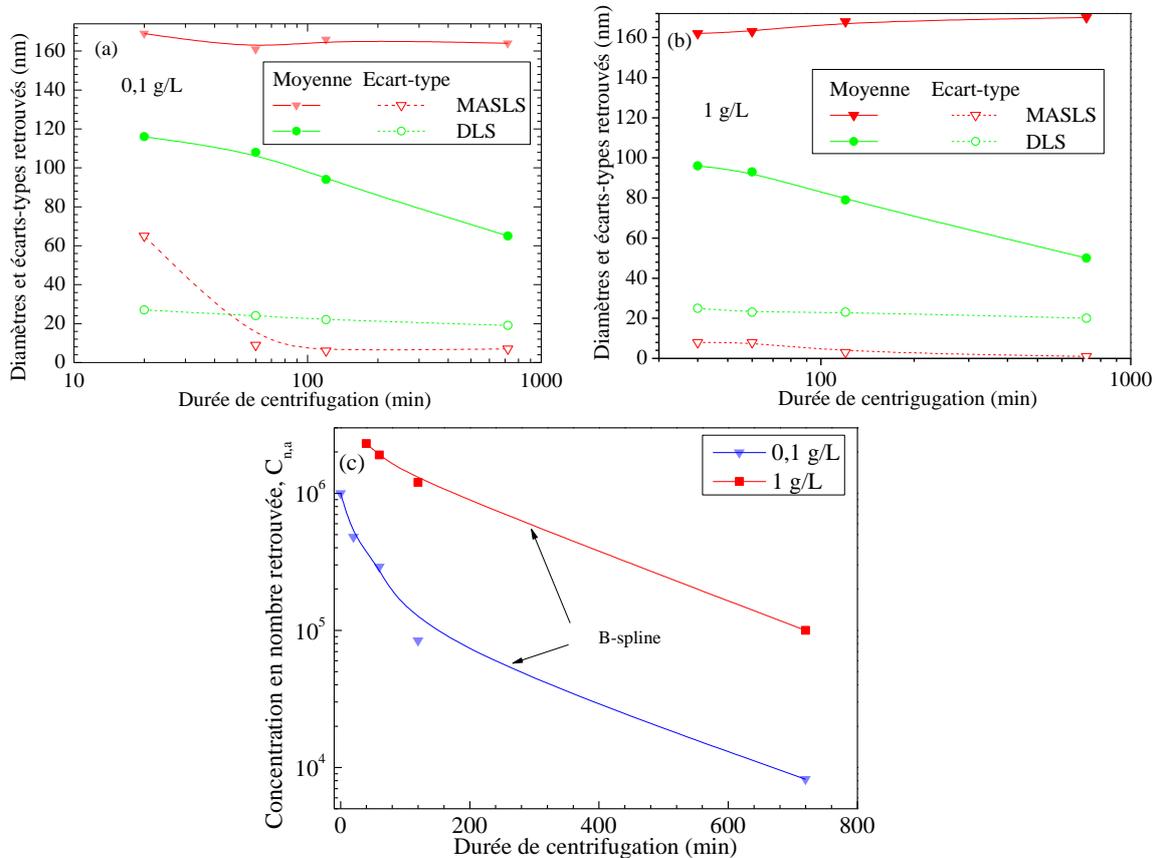


Figure 6.34 Inversion avec modèle de sphère : évolution en fonction du temps de centrifugation (a) du diamètre moyen et de l'écart-type pour 0.1 g/L, (b) idem pour 1 g/L et (c) concentration en nombre des suspensions de TiO₂. Les courbes continues (B-spline) sont uniquement données pour guider le regard

La Figure 6.34, le Tableau 6.13 et le Tableau 6.14 présentent les statistiques obtenues pour les deux suspensions en fonction du temps de centrifugation. Avec le système MASLS, le diamètre moyen est à peu près constant pour les deux concentrations. En revanche, l'écart-type diminue fortement avec le temps de centrifugation. On observe exactement le contraire avec le système DLS : une diminution significative du diamètre moyen et une faible diminution de l'écart-type relatif. La diminution importante de l'écart-type peut se comprendre puisque après plusieurs heures de centrifugation, il va rester en surface seulement les plus petits agrégats donc des agrégats de tailles semblables ; d'où le faible écart-type après 12 h de centrifugation. En revanche, pour les mêmes raisons, on s'attendrait à ce que le diamètre moyen diminue, ce qui n'est clairement pas le cas selon les mesures MASLS.

6.4.1.3 Inversion avec le modèle statistique et calculs DDA

Nous avons inversé nos mesures MASLS avec le modèle statistique et calculs DDA (voir § 3.1.2.2) afin de retrouver l'évolution du nombre de bâtonnets par agrégats avec le temps de centrifugation, voir la Figure 6.35.

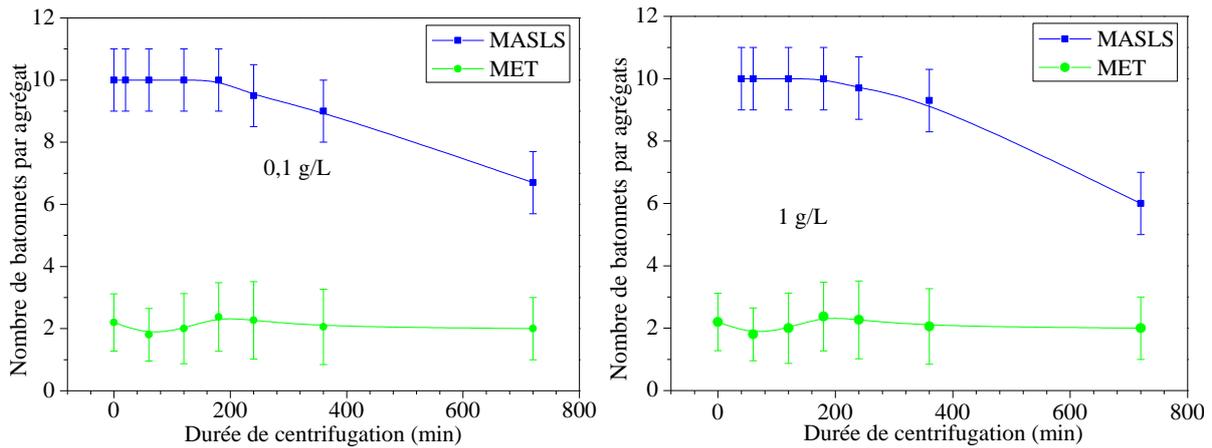


Figure 6.35 Evolutions du nombre de bâtonnets par agrégats avec le temps de centrifugation obtenues pour les suspensions de TiO_2 à 0,1 g/L (à gauche) et 1 g/L (à droite). Mesures MASLS : inversion avec le modèle statistique et calculs DDA

On ne constate très peu d'effet pour des temps de centrifugation de moins de 6 heures (comme nous l'avons observé avec l'inversion basée sur un modèle de sphère). Après 12h, le nombre moyen de bâtonnets par agrégat semble diminuer fortement mais l'écart-type reste relativement constant. Nous n'avons pas d'explication de ce phénomène. La seule piste que nous ayons est que la centrifugeuse que nous avons utilisée n'est pas refroidie. De ce fait, après une ou deux heures, la température des échantillons augmente de plusieurs dizaines de degrés, ce qui pourrait les altérer. Nous pouvons également comparer ces résultats avec des mesures issues des images MET : on constate une tendance identique jusqu'à 6h de centrifugation puisque le nombre de bâtonnets par agrégats varie très peu tout au long de la centrifugation. Cependant, les résultats retrouvés à l'aide des images MET sont inférieurs à ceux retrouvés en MASLS : cela peut s'expliquer par le fait que seulement une cinquantaine d'agrégats au maximum a été compté pour chaque durée de centrifugation (voir même une vingtaine pour certains cas). Par conséquent, ces résultats ne sont peut-être pas très significatifs de la composition des échantillons. Enfin, on note des valeurs semblables retrouvées pour les deux concentrations différentes, ce qui est logique puisque mise à part leurs concentrations, les deux échantillons sont identiques.

6.5 Mesures de diffusion dynamique (MADLS)

6.5.1 Mesures sur des suspensions de latex : mesures mono-angulaires

Nous avons fait des mesures à 90° avec notre dispositif en configuration MADLS. Nos données ont été analysées avec un modèle d'inversion linéaire et un modèle non-linéaire développés par CILAS. A noter que nous ne pouvons pas détailler les spécificités de ces deux modèles. Le Tableau 6.15 liste les statistiques obtenues pour des suspensions de latex allant de 22 à 1000nm. On constate que l'on obtient un bon accord avec la régression (« fit ») linéaire pour les trois premières suspensions.

		Suspension n°	1	2	3	4	5	6	7
		Valeurs nominales (nm)	22	58	81	98	300	500	1000
Valeurs retrouvées, D (nm)	DLS, CILAS	Fit non-linéaire	41	71	93	105	334	456	895
		Fit linéaire	29	60	81	92	337	440	899.6
	DLS, simplifié		25	56	81.7	92.5	341.7	476	1021
	DLS, Horiba		24.2	57	83	97	298	460	1020
	MASLS		28	59	80	96	280	450	1010

Tableau 6.15 MADLS Statistiques obtenues à 90°

Avec le fit non-linéaire, l'accord est moins bon mais reste correct. Le résidu est d'ailleurs souvent supérieur avec ce fit non-linéaire. Ces derniers résultats sont un peu surprenants, mais il faut savoir que ce programme d'inversion a été spécialement optimisé pour le dispositif nano-DS de la CILAS. Il n'est donc *pas utilisé ici dans de bonnes conditions*. On peut également noter que les valeurs retrouvées avec les deux fits sont cohérentes avec ce que nous avons trouvé avec l'appareil DLS d'Horiba ainsi qu'avec nos mesures MASLS et une inversion DLS très simplifié (5.8), excepté pour la suspension 7 où les valeurs retrouvées sont sous-estimées.

6.5.2 Mesures sur des suspensions de latex : mesures multi-angulaires

Comme on peut s'en rendre compte, les inversions à 1° et 150-180° ne fonctionnent pas, voir aussi le Tableau 6.16, la Figure 6.36, la Figure 6.37 et la Figure 6.38. Pour 1°, il n'y a à cela rien d'étonnant. A cet angle le signal est totalement pollué par la diffusion diffuse de la cuve et les grosses particules qui contaminent nos échantillons. Dans le domaine 150-180°, le signal est pollué par la rétrodiffusion (par la cuve) de la diffusion avant des plus grosses particules, etc. Selon les angles, il peut y avoir des variations plus ou moins importantes, mais la valeur moyenne obtenue est très bonne. A notre avis, les variations observées doivent être imputées

au fait que notre système n'est pas encore réglé en température, de plus notre banc optique n'est pas positionné sur une table amortissant les vibrations mécaniques.

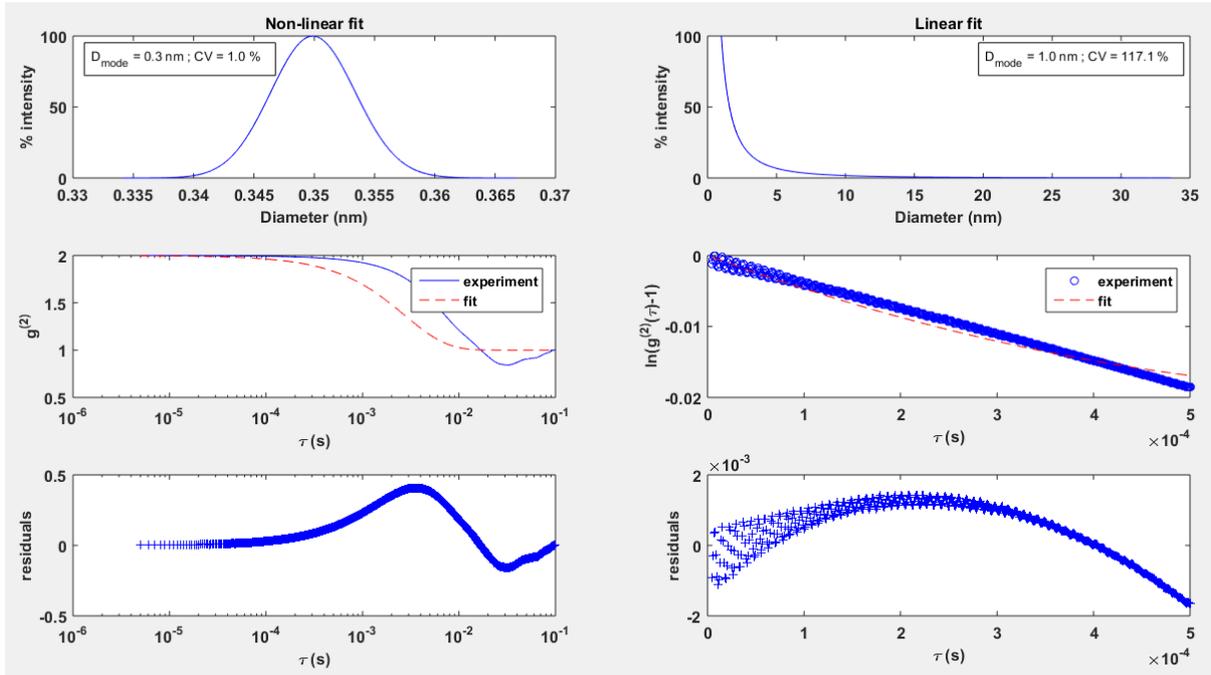


Figure 6.36 Inversion du signal DLS à 1° pour la suspension n°5 avec pour les deux inversions : distributions reconstruites, fonctions d'autocorrélation et résidus

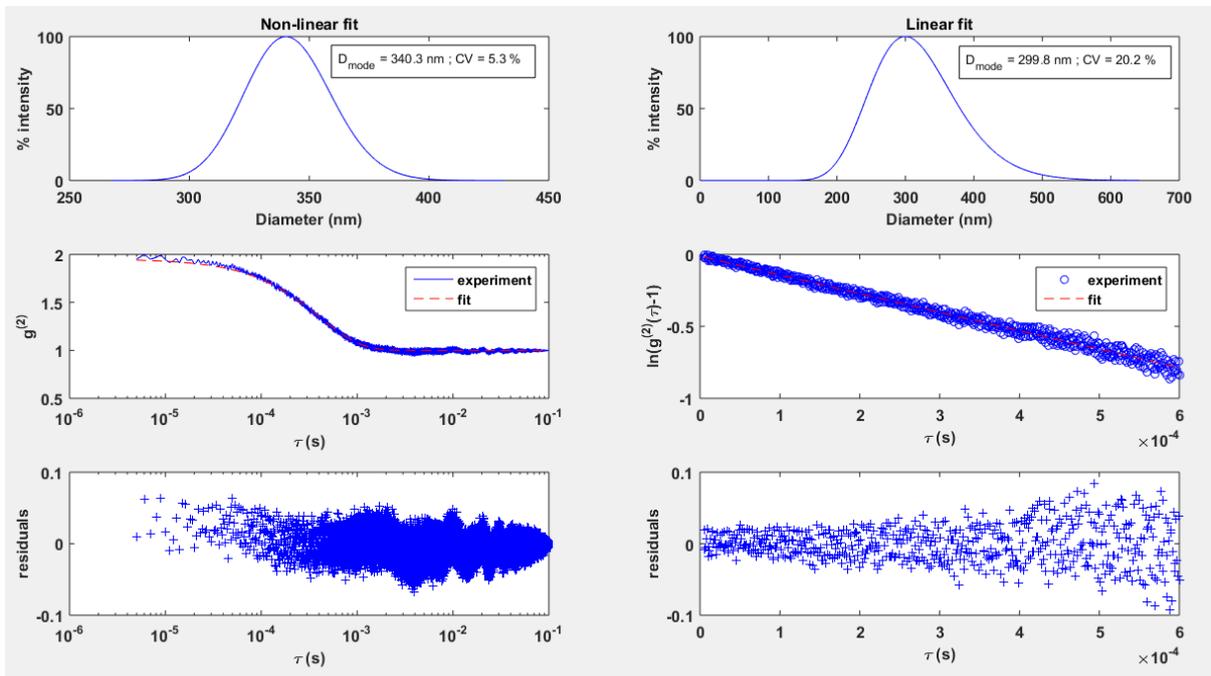


Figure 6.37 Inversion du signal DLS à 90° pour la suspension n°5 (distributions reconstruites, fonction d'autocorrélation et résidus)

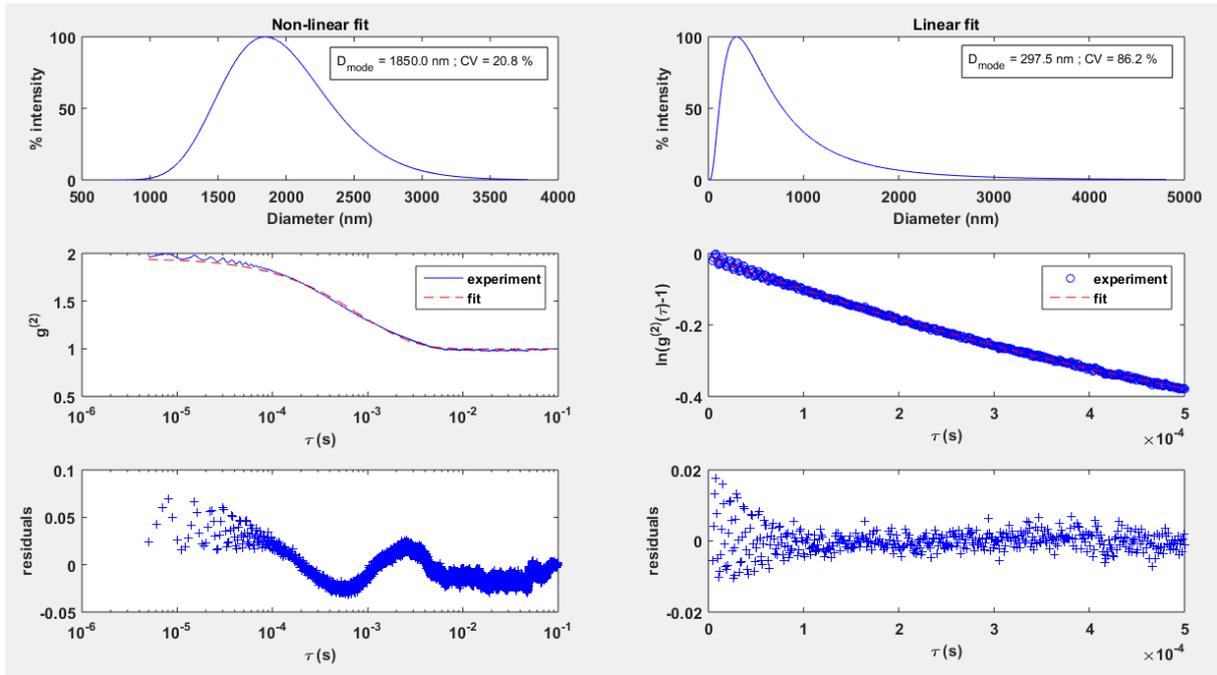


Figure 6.38 Inversion du signal DLS à 150° pour la suspension n°5 (distributions reconstruites, fonction d'autocorrélation et résidus)

Angle (°)		1	30	60	90	120	150	180	Moyenne
DLS, CILAS	Fit non-linéaire	0.3	226	289	340	340	1850	-	299
	Fit linéaire	1	244	287	300	281	298	-	281.9
DLS, simplifié		217	310	292	327	323	705	-	313

Tableau 6.16 MADLS : statistiques obtenues pour la suspension n°5 (diamètre fabriquant : 300nm) observée sous différents angles. Les valeurs au-dessus de 120° sont polluées par la rétrodiffusion de la cuve et les mesures en-dessous de 30° par la diffusion-diffuse et les contaminants

6.6 Robustesse des mesures

6.6.1 Etude en fonction de la variation du pas angulaire

Nous avons étudié l'influence du pas angulaire lors des inversions du signal MASLS. Pour cela, deux suspensions (latex 50 nm et latex 1 µm) sont mesurées à des pas différents puis inversées (Figure 6.39, Figure 6.40 et Tableau 6.17).

Pas angulaire (°)		1	2	4	8	10	12
Latex 50 nm	D (nm)	53	51	51	52	52	53
	σ (nm)	4.4	5.7	5.9	7.3	8.2	7.9
Latex 1 µm	D (nm)	1010	1010	1010	1260	1000	710
	σ (nm)	49	79	100	100	100	41

Tableau 6.17 Récapitulatif des résultats trouvés lors des inversions pour plusieurs pas angulaires différents

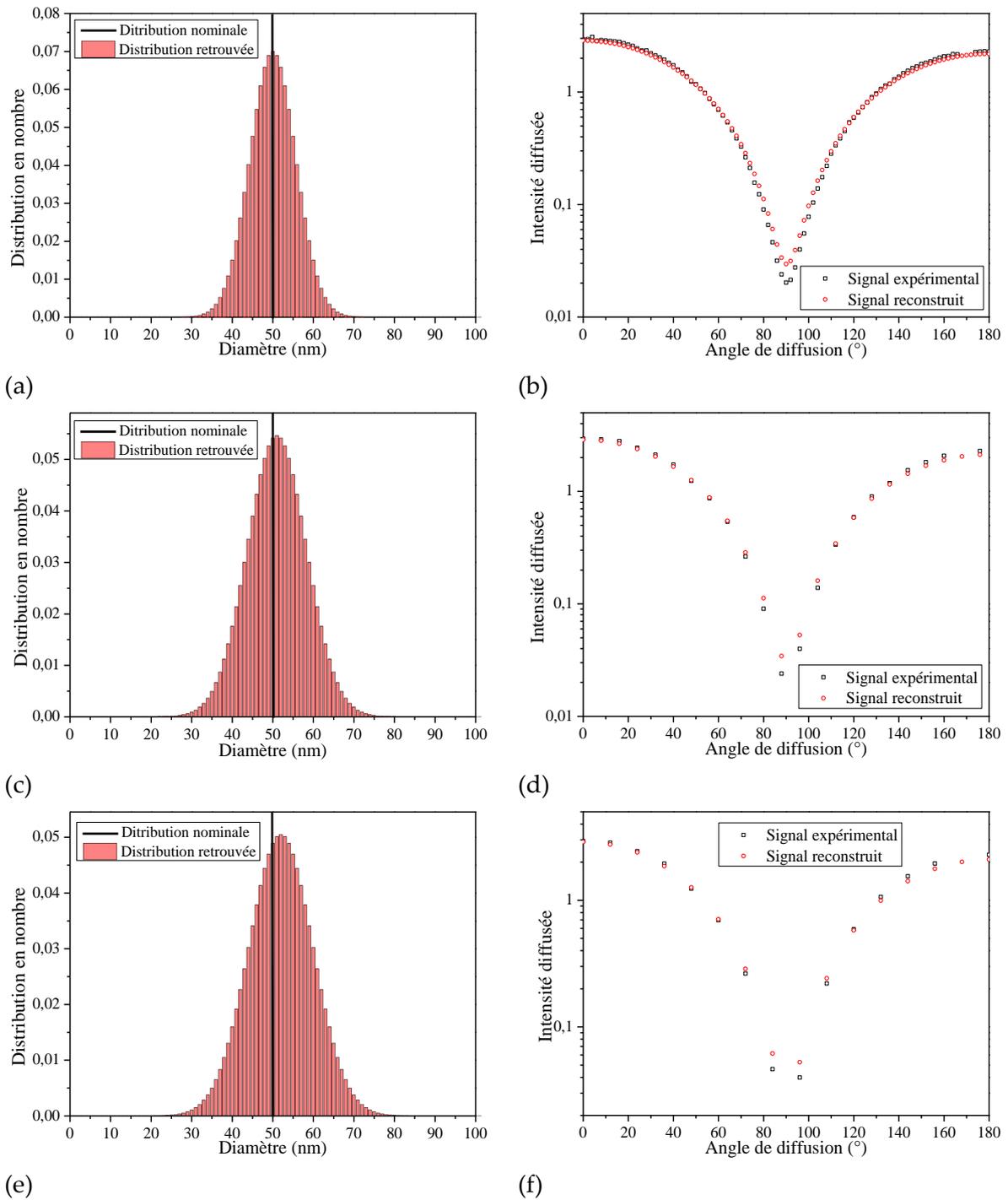


Figure 6.39 Inversions dans le cas du latex 50 nm, résultats retrouvés pour plusieurs pas différents. (a) et (b) 2°, (c) et (d) 8°, (e) et (f) 12°

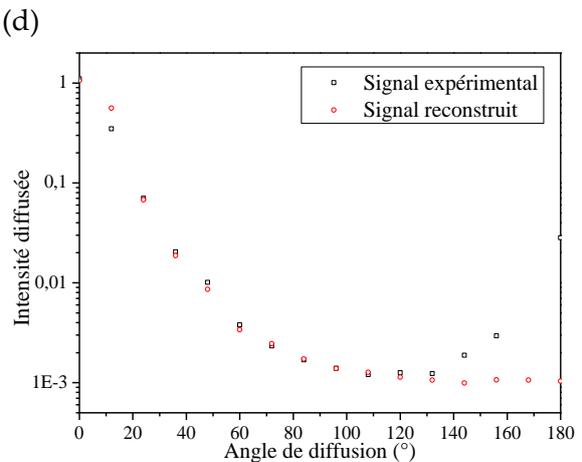
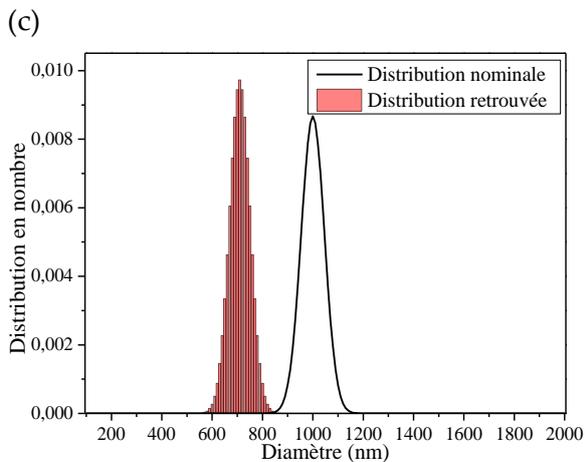
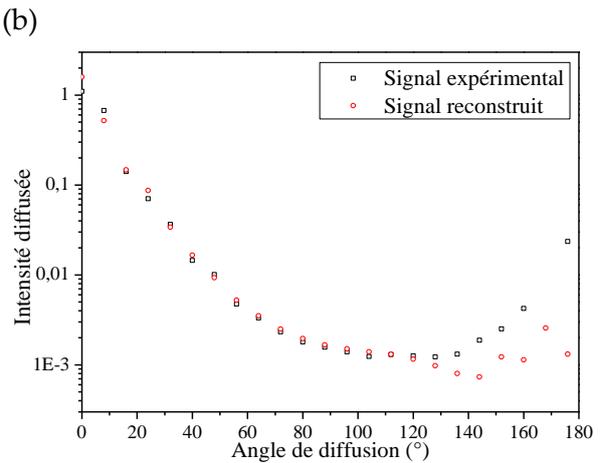
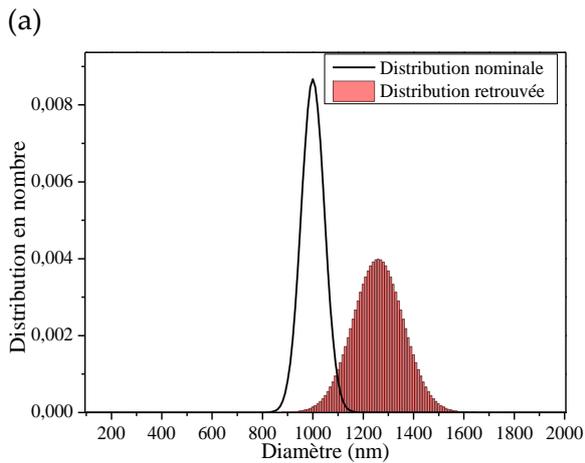
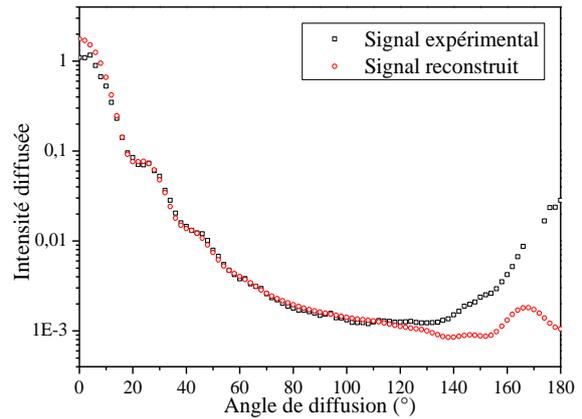
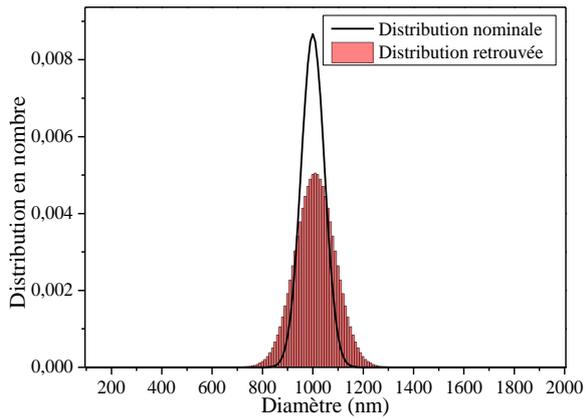


Figure 6.40 Inversion dans le cas du latex 1 μm , résultats retrouvés pour plusieurs pas différents. (a) et (b) 2°, (c) et (d) 8°, (e) et (f) 12°

On peut constater que, quand on augmente le pas angulaire, les valeurs retrouvées avec la suspension de latex à 50 nm restent relativement stables. En revanche, dans le cas de la suspension à 1 μm , on s'éloigne assez rapidement de la valeur nominale. Ceci s'explique simplement par le fait que le diagramme de la suspension à 1 μm est plus complexe que celui de la suspension à 50 nm. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir plus de point pour la définir correctement. Finalement, si l'on souhaite analyser de très petites particules, il est possible de

prendre un pas angulaire plus important (entre 4° et 8°) de manière à minimiser le temps de mesure. Cependant, ceci n'est plus possible dans le cas de grosses particules.

6.6.2 Evolution avec la concentration des suspensions

Dans cette partie, nous allons étudier la sensibilité des mesures MASLS avec la concentration des suspensions en particules. Pour cela, deux échantillons de suspensions de latex à 58 nm et latex à $1\ \mu\text{m}$ (Figure 6.41) sont caractérisés pour des taux de dilution croissants et donc des concentrations décroissantes.

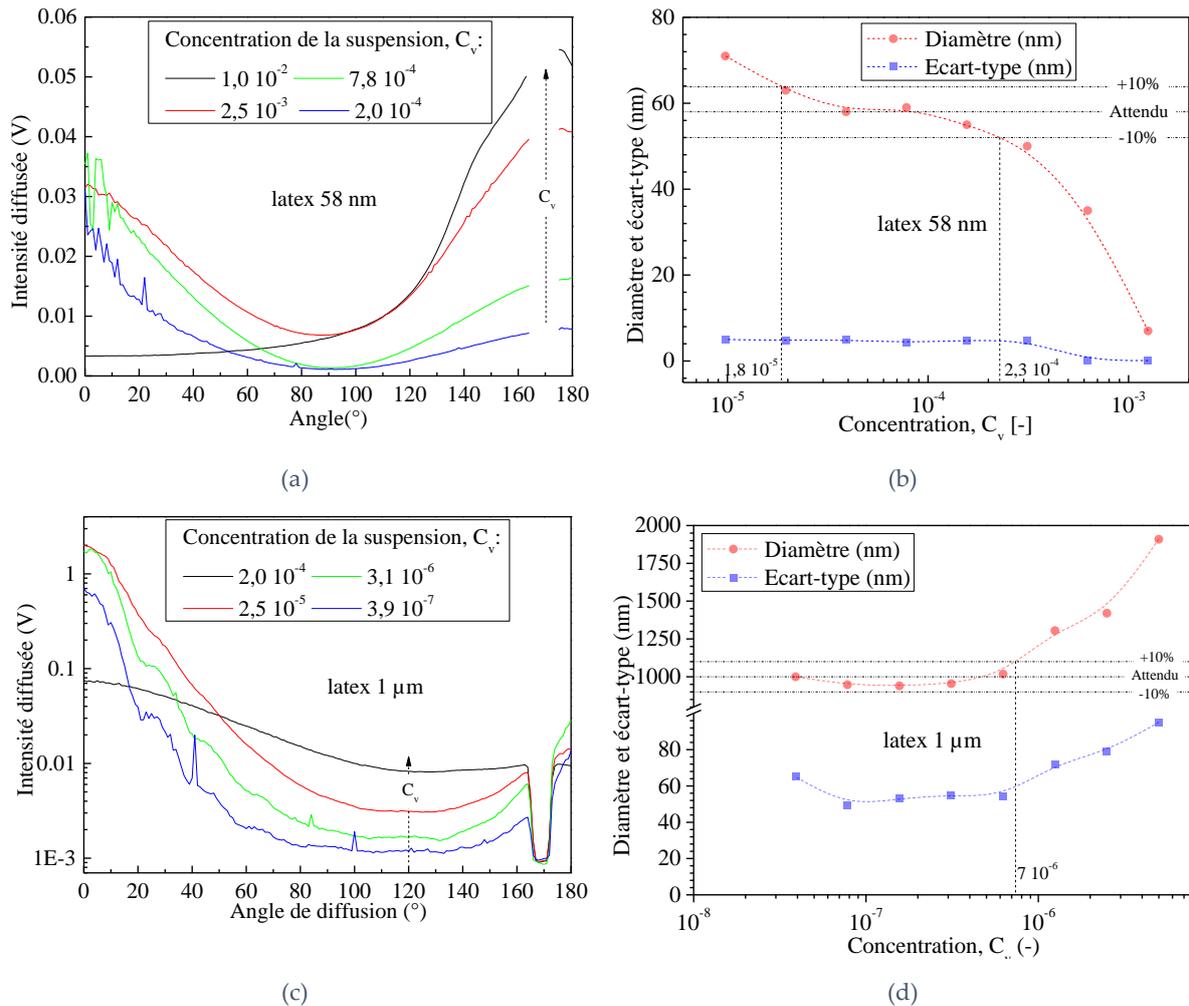


Figure 6.41 Effet de la concentration volumique des échantillons sur les mesures MASLS. (a, b) diagrammes de diffusion et statistiques pour des latex de 58 nm, idem pour (c) et (d) dans le cas de latex de $1\ \mu\text{m}$

Dans un régime de diffusion simple, si l'on néglige les contaminations et autres phénomènes de déstabilisation (toujours possibles), nous devrions obtenir des statistiques granulométriques constantes.

Etudions tout d'abord les diagrammes de diffusion. On remarque que plus la concentration augmente, plus l'intensité globale du signal augmente. A faible concentration, les diagrammes obtenus sont simplement proportionnels entre eux (voir les courbes bleue et verte de la Figure 6.41(a)). On est dans un régime de diffusion simple [128] et ceci d'autant plus que

la concentration est faible. Cependant, pour de très faibles concentrations le rapport signal sur bruit diminue aussi fortement (voir la courbe bleue). Quand on augmente la concentration au-delà d'une certaine valeur, l'intensité diffusée vers l'avant tend à diminuer tandis que la rétro-diffusion augmente (voir les courbes noire et rouge de la Figure 6.41(a)). Cet effet est caractéristique d'un régime de diffusion multiple [49]. Cette concentration seuil dépend fortement du diamètre des particules (section efficace, paramètre d'asymétrie...).

$C_{v,p} (\mu\text{g})$	D (nm)	σ (nm)
$1,0 \cdot 10^{-2}$	-	-
$5,0 \cdot 10^{-3}$	-	-
$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	-
$1,1 \cdot 10^{-3}$	7	0.1
$6,3 \cdot 10^{-4}$	35	0.1
$3,1 \cdot 10^{-4}$	50	4.8
$1,5 \cdot 10^{-4}$	55	4.8
$7,8 \cdot 10^{-5}$	59	4.3
$3,9 \cdot 10^{-5}$	58	4.9
$2,0 \cdot 10^{-5}$	63	4.8
$9,8 \cdot 10^{-6}$	71	5

Tableau 6.18 Effet de la concentration sur l'estimation des paramètres granulométriques des Latex 58 nm. $C_{v,p}$ est ici déduit des calculs de dilution

$C_{v,p} (\mu\text{g})$	D (nm)	σ (nm)
$2 \cdot 10^{-4}$	-	-
$1 \cdot 10^{-4}$	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	1909	95
$2,5 \cdot 10^{-5}$	1420	79
$1,3 \cdot 10^{-5}$	1305	72
$6,3 \cdot 10^{-6}$	1018	54
$3,1 \cdot 10^{-6}$	954	55
$1,6 \cdot 10^{-6}$	940	53
$7,8 \cdot 10^{-7}$	947	49
$3,9 \cdot 10^{-7}$	1000	65

Tableau 6.19 Effet de la concentration sur l'estimation des paramètres granulométriques des Latex 1 μm

Pour les latex de 58 nm la transition s'opère autour de $C_v=7,8\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ (voir la courbe verte et la courbe bleue). Pour les latex de 1 μm la transition s'opère autour de $C_v=0,3\sim 2,5 \cdot 10^{-5}$ (voir la courbe verte et la courbe rouge). La diffusion multiple, qui n'est pas prise en compte dans notre modèle d'inversion, introduit donc un biais important sur les paramètres granulométriques estimés, voir Figure 6.41(c) et Figure 6.41(d). On voit que pour les concentrations les plus élevées, les diamètres moyens et écarts-type estimés s'écartent notablement des valeurs attendues. La diffusion multiple induit une sous-estimation du diamètre moyen pour les latex 58 nm et une surestimation de ce dernier pour les latex 1 μm , voir le Tableau 6.18 et le Tableau 6.19. Pour de très faibles concentrations, on retrouve des valeurs cohérentes pour le latex 1 μm mais pas pour le 58 nm. L'explication a déjà été donnée : lorsque les suspensions sont trop diluées le rapport signal sur bruit, trop faible, ne permet plus d'estimer correctement les grandeurs granulométriques.

6.6.3 Répétitivité des mesures

Nous allons maintenant tester la répétitivité des mesures MASLS. Pour cela, des mesures successives sont réalisées au cours du temps (mais sans refaire ou manipuler l'échantillon) pour des suspensions de latex de 81 nm et 300 nm, voir la Figure 6.42.

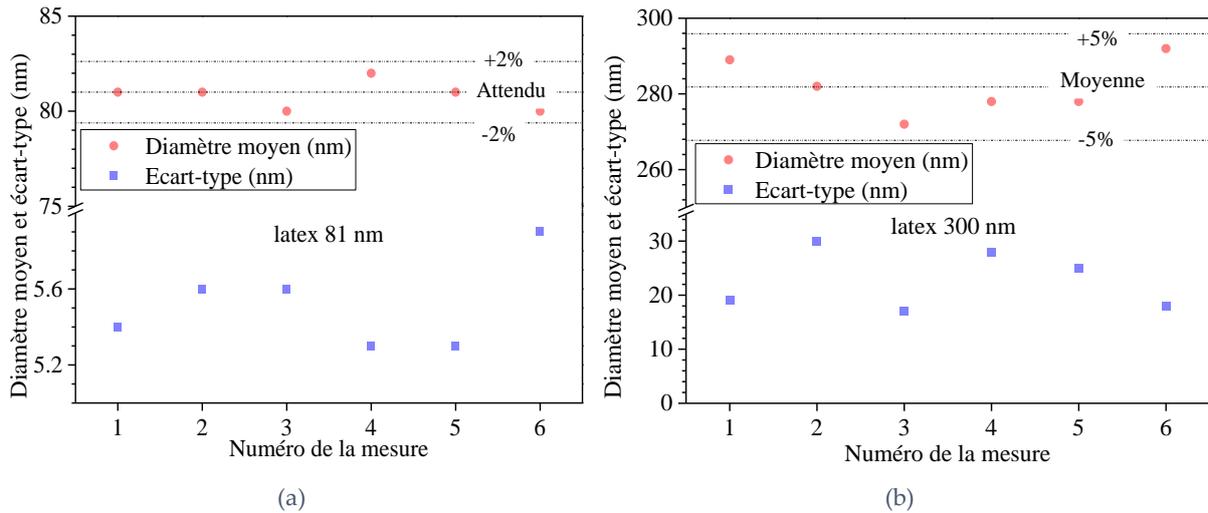


Figure 6.42 Répétitivité des mesures MASLS : tests sur des latex de (a) 81 nm et (b) 300 nm

On constate que les valeurs retrouvées pour la suspension à 81 nm sont très stables (entre 80 nm et 82 nm pour le diamètre et entre 5.2 nm et 5.9 nm pour l'écart-type) alors que pour la suspension à 300 nm elles varient un peu plus, que ce soit le diamètre moyen (entre 270 nm et 290 nm) où l'écart-type (entre 15 nm et 30 nm). Cela peut provenir du fait que la suspension de taille 300 nm est moins stable et moins propre. Les statistiques obtenues sont listées dans le Tableau 6.20.

Test n°		1	2	3	4	5	6
Latex 81 nm	D (nm)	81	81	80	82	81	80
	σ (nm)	5.4	5.6	5.6	5.3	5.3	5.9
Latex 300 nm	D (nm)	289	282	272	278	278	292
	σ (nm)	19	30	17	28	25	18

Tableau 6.20 Tests de répétitivité des mesures MASLS

6.6.4 Reproductibilité des mesures

Nous avons refait la même expérience que précédemment mais en renouvelant à chaque fois la solution. Les caractéristiques nominales des suspensions restent *a priori* inchangées (Figure 6.43). Le Tableau 6.21 liste les différentes statistiques obtenues. On constate que les variations sont sensiblement identiques à celles retrouvées durant le test de répétabilité. Elles sont néanmoins un peu supérieures pour la suspension à 81 nm (moins de 5% de variation sur le diamètre moyen contre 2%). Les variations de la mesure de concentration restent relativement faibles pour cette grandeur difficile à mesurer

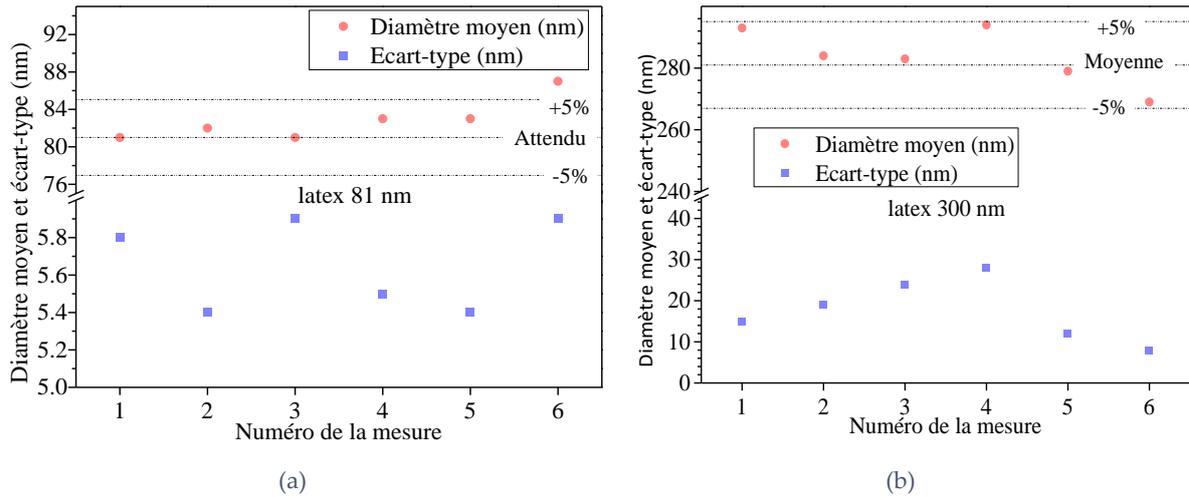


Figure 6.43 Répétabilité des mesures MASLS : tests sur des latex de (a) 81 nm et (b) 300 nm

Test n°		1	2	3	4	5	6
Latex 81 nm	\bar{D} (nm)	81	82	81	83	83	87
	$\bar{\sigma}$ (nm)	5.8	5.4	5.9	5.5	5.4	5.9
	$C_{n,p}$ (mm ⁻³)	2,7 10 ⁸	2,1 10 ⁸	1,8 10 ⁸	2,1 10 ⁸	2,0 10 ⁸	5,3 10 ⁸
Latex 300 nm	\bar{D} (nm)	293	284	283	294	279	262
	$\bar{\sigma}$ (nm)	15	19	24	28	12	8
	$C_{n,p}$ (mm ⁻³)	3.1 10 ⁵	1.6 10 ⁵	2,5 10 ⁵	2,7 10 ⁵	2,7 10 ⁵	7,7 10 ⁵

Tableau 6.21 Tests de répétabilité des mesures MASLS

6.7 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons démontré qu’il est possible de caractériser des particules isolées et agrégats de particules sphériques ou aciculaires avec notre dispositif MASDLS. Nous nous sommes tout d’abord focalisés sur des suspensions monomodales et bimodales de nano et microparticules par MASLS avec mesure de l’extinction. Pour les suspensions monomodales, les résultats obtenus sont très bons en termes de paramètres granulométriques et de concentration. Pour les suspensions bimodales, les résultats sont bons pour des particules de taille supérieure à 100nm mais encore perfectibles en deçà de cette limite. Les agrégats de monomères sphériques ont tout d’abord été caractérisés en déterminant leur rayon de giration et en présupposant leur dimension fractale, alors que les agrégats de monomères aciculaires ont été analysés en terme de nombre de monomères par agrégats. Bien que nous manquions de données de référence (les analyses MEB et DLS étant difficilement utilisables), les résultats obtenus ont été jugés très physiques et convaincants. Nous avons ensuite testé notre dispositif en mode MADLS sur des suspensions monomodales allant de 22 nm à 2 μm. Nous avons pu constater qu’il pouvait y avoir des écarts entre les valeurs nominales et retrouvées, qui ont été attribuées à l’absence de régulation en température de notre dispositif. Enfin,

Chapitre 6 Caractérisations expérimentales

nous avons évalué la robustesse de notre dispositif en termes de répétabilité et de reproductibilité des mesures. Les variations trouvées sur les diamètres moyens sont, respectivement, de moins de 2 et 5%, ce qui a été jugé très bon.

Chapitre 7 Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans le cadre d'une convention CIFRE entre la CILAS, le laboratoire IUSTI et l'ANRT. L'objectif de ces travaux était de développer un instrument couplant la diffusion statique (MASLS) et la diffusion dynamique de la lumière (MADLS) dans le but de caractériser des particules et des agrégats en suspension.

Dans un premier temps, il a fallu développer les outils numériques nécessaires pour pouvoir inverser nos données expérimentales. Pour la caractérisation des particules sphériques, nous avons utilisé la TLM. Pour décrire la morphologie des agrégats de sphères nous avons utilisé un modèle DLA, puis une approche DDA et la RDG-AF pour simuler tout ou partie de leurs diagrammes de diffusion. Pour tenir compte des orientations aléatoires de ces agrégats dans la suspension, il a été montré qu'une moyenne sur au moins 100 agrégats était nécessaire. Pour simuler la morphologie des agrégats de TiO_2 étudiés dans le cadre du projet ANR NANOMORPH, nous avons développé un modèle statistique basé sur l'analyse d'images TEM. Pour simuler les propriétés de diffusion et d'extinction de la lumière de ces agrégats, nous avons également utilisé l'approche DDA. Dans le cas des mesures MADLS, un code (développé par la CILAS) basé sur la méthode des cumulants a été essentiellement utilisé.

Dans un second temps, nous avons détaillé les caractéristiques techniques et méthodes d'optimisation de l'instrument développé. Les cuves d'analyses utilisées sont cylindriques afin de minimiser la variation des coefficients de Fresnel et les effets de coin. En effet, des simulations de type Monte Carlo et des expériences ont clairement montré que les cuves rectangulaires étaient inappropriées pour la caractérisation des suspensions nanoparticulaires. Pour éliminer au maximum les effets des réflexions parasites générés par la cuve, de même que les effets de variation du volume de mesure avec l'angle d'observation, nous avons proposé et testé une solution originale. Celle-ci repose sur l'utilisation d'un faisceau d'éclairage fortement elliptique et d'une détection sous le plan de diffusion conventionnel. Pour limiter les effets de

la diffusion diffuse de la cuve, générée par les nano rugosités de ses parois, nous avons proposé une méthode originale de post-traitement des diagrammes de diffusion MASLS. Cette méthode, qualifiée de filtre quasi-statique, supprime les composantes basses fréquences du signal diffusé qui sont essentiellement liées à la diffusion diffuse. Nous avons montré que ce filtre permet également de supprimer une partie importante des artéfacts générés par les microparticules qui polluent inmanquablement les nano suspensions.

Ensuite, nous avons décrit les moyens mis en place pour inverser nos signaux expérimentaux. En fait, nous avons essentiellement développé une méthode d'estimation des paramètres de la distribution granulométrie basée sur une méthode moindres carrés pondérés avec hypothèse de forme pour la distribution. Cette méthode est robuste et numériquement très efficace.

Enfin, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus avec cet instrument sur différents types de suspensions. Afin de valider le dispositif expérimental, nous avons d'abord réalisé des mesures sur des suspensions monomodales et bimodales de nano et microparticules par MASLS avec mesure de l'extinction. Pour les suspensions monomodales, les résultats obtenus sont en très bon accord avec les paramètres granulométriques et la concentration nominaux ou estimés sur la plage 22 nm à 2 μm . En ce qui concerne les suspensions bimodales, les résultats obtenus sont bons pour des particules de taille supérieure à 100nm mais encore perfectibles en deçà de cette limite. Nous avons ensuite mesuré des agrégats de monomères sphériques. Pour former ceux-ci, une suspension de silice a été déstabilisée par ajout de chlorure de sodium, puis agitée. Les agrégats de monomères sphériques ont alors été caractérisés en déterminant leur rayon de giration et leur dimension fractale. Nous avons pu constater que le rayon de giration ainsi que la dimension fractale augmentent avec la durée d'agitation. De plus, la concentration en particules diminue au cours du temps. Ces résultats ont été jugés physiques sans que les autres méthodes d'analyse (DLS, TEM) ne nous permettent d'évaluer quantitativement la pertinence de nos analyses. Les agrégats de monomères aciculaires ont été analysés en terme de nombre de monomères par agrégats en centrifugeant, sur des temps différents, des suspensions de TiO_2 . Il a été remarqué que le nombre de monomères par agrégats diminuait légèrement au cours du temps. Nous avons évalué la robustesse de notre dispositif MASLS en termes de répétabilité et de reproductibilité des mesures. Les variations trouvées sur les diamètres moyens sont, respectivement, de moins de 2 et 5%, ce qui a été jugé très correct. Nous avons ensuite testé notre dispositif en mode MADLS sur des suspensions monomodales allant de 22 nm à 2 μm . Nous avons pu constater qu'il pouvait y avoir des écarts entre les valeurs nominales et retrouvées, certainement liées au fait que notre dispositif n'est pas encore régulé en température.

Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent que l'instrument MASDLS que nous avons développé permet à la fois de caractériser des nano et microparticules sphériques ainsi que des agrégats. Cependant, plusieurs améliorations restent possibles : la mise en place d'un laser plus puissant de manière à augmenter l'intensité de la lumière diffusée et le SNR, un régulateur en température pour les mesures MADLS, des calculs électromagnétiques plus

Chapitre 7 Conclusion et perspectives

intensifs dans le but de produire des abaques plus résolus (dimension fractale, rayon de giration, composition des particules...). A terme ce dispositif doit pouvoir caractériser des aérosols, ce que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de tester durant ces travaux de thèse.

Chapitre 8 Références

1. *BRGM*. 15/12/2016.
2. *Brookhaven Instruments*. 15/12/2016.
3. *CILAS*. 15/12/2016.
4. *LS Instrument*. 15/12/2016.
5. *Photocor*. 15/12/2016.
6. B. Akbari, M.P. Tavandashti, and M. Zandrahimi, Particle Size Characteriation of Nanoparticles – A Practical Approach, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* 8: 48-56(2011)
7. J.-C. Auger, V. Martinez, and B. Stout, Absorption and Scattering Properties of Dense Ensembles of Non-spherical Particles, *Journal of the Optical Society of America* 24: 3508-3516(2007)
8. A. Avellan, C. Levard, C. Chaneac, D. Borschneck, F.R.A. Onofri, J. Rose, and A. Masion, Accelerated microwave assisted synthesis of alumino-germanate imogolite nanotubes, *RSC Advances* 6(109): 108146-108150(2016)
9. F. Babick, S. Gropp, U. Kätzel, and M. Vorbau, Dynamic light scattering of dispersed fumed silica aggregates, *Powder Technology* 217: 39-45(2011)
10. S. Babu, J.C. Gimel, and T. Nicolai, Diffusion limited cluster aggregation with irreversible slippery bonds, *The European Physical Journal E* 27(3): 297-308(2008)
11. W.D. Bachalo and M.J. Houser, Phase/Doppler Spray Analyser for Simultaneous Measurements of Drop Size and Velocity Distributions *Optical Engineering* 23: 583-590(1984)
12. P.W. Barber and S.S. Hill, *Light Scattering by Particles : Computational Methods*(World Scientific, Singapour,1990).
13. S. Barbosa, L. Couëdel, C. Arnas, K.K. Kumar, C. Pardanaud, and F.R.A. Onofri, In-situ characterisation of the dynamics of a growing dust particle cloud in a direct-current argon glow discharge, *Journal of physics D : Applied Physics* 49(4): 045203(2016)
14. S. Barbosa, F.R.A. Onofri, L. Couëdel, M. Wozniak, C. Montet, C. Pelcé, C. Arnas, L. Boufendi, E. Kovacevic, J. Berndt, and C. Grisolia, An introduction to Light Extinction Spectrometry as a diagnostic for dust particle characterization in dusty plasmas, *Journal of Plasma Physics* 82(4): 615820403(2016)
15. J.P. Barton, D.R. Alexander, and S.A. Schaub, Internal and Near-Surface Electromagnetic Fields for a Spherical Particle Irradiated by a Focused Laser Beam, *Journal of Applied Physics* 64(4): 1632-1639(1988)

Chapitre 8 Références

16. K. Bauckhage, The Phase Doppler Difference Method, a New Laser Doppler Technique for Simultaneous Size and Velocity Measurements, Part. Part. Syst. Charact 5: 66-71(1988)
17. G. Binnig and C.F. Quate, Atomic Force Microscope, Physical Review Letters 56(9): 930-933(1986)
18. I. Block and F. Scheffold, Modulated 3D cross-correlation light scattering: Improving turbid sample characterization, Review Of Scientific Instruments 81: 123107-1-123107-7 (2010)
19. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocho. Cram'er-rao bounds for particle size distribution estimation from multiangle dynamic light scattering, 23rd European Signal Processing Conference (EUSIPCO), Lisbon, Portugal, 2014
20. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocho. An improved Bayesian inversion method for the estimation of multimodal particle size distribution using multi-angle dynamic light scattering measurements, IEEE International Workshop on Statistical Signal Processing, Gold Coast, Australia, 2014
21. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society 60: 309-319(1938)
22. R. Budwig, Refractive index matching methods for liquid flow investigations Experiments in Fluids 17: 350-355(1994)
23. C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*(Wiley, New-York,1983).
24. B. Carr and A. Malloy, NanoParticle Tracking Analysis – The NANOSIGHT system, 2005
25. G. Crawley, M. Cournil, and D.D. Benedetto, Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits, Powder Technology 91(3): 197-208(1997)
26. W.H. Dalzell and A.F. Sarofim, Optical Constants of Soot and their Application to Heat-Flux Calculations, Journal of Heat Transfer 91(1): 100-104(1969)
27. R.A. Dobbins and C.M. Megaridis, Absorption and Scattering of Light by Polydisperse Aggregates, Applied Optics 30: 4747-4754(1991)
28. A. Doicu, T. Wriedt, and Y.A. Eremin, *Light Scattering by System of Particles*(Springer, Berlin,2006).
29. B. Draine, The Discrete-Dipole Approximation and its application to Interstellar Graphite Grains, The Astrophysical Journal 333: 848-872(1988)
30. B. Draine and P. Flatau, Discrete-dipole approximation for scattering calculations, Optical Society of America 11(4): 1491-1499(1994)
31. G. Eliçabea and F. Oteroa, Static Light Scattering of Concentrated Particle Systems in the Rayleigh-Debye-Gans Regime: Modeling and Data Analysis, Particulate Science and Technology: An International Journal 28(5): 485-497(2010)
32. V. Filipe, A. Hawe, and W. Jiskoot, Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates, Pharmaceutical Research 27(5): 796-810(2010)
33. R. Finsy, L. Deriemaeker, E. Geladé, and J. Joosten, Inversion of Static Light Scattering Measurements for Particle Size Distributions, Journal of Colloid and Interface Science 153: 337-354(1992)
34. H. Fissan, S. Ristig, H. Kaminski, C. Asbach, and M. Epple, Comparison of different characterization methods for nanoparticle dispersions before and after aerosolization, Analytical Methods 6: 7324-7334(2014)
35. S.R. Forrest and T.A. Witten, Long-range correlations in smoke-particle aggregates Journal of Physics A: Mathematical and General 12(5): L109-L117(1979)
36. F. Foschum and A. Kienle, Optimized goniometer for determination of the scattering phase function of suspended particles: simulations and measurements, Journal of Biomedical Optics 18: 085002 1-085002 7(2013)
37. B. Frisken, Revisiting the Method of Cumulants for the Analysis of Dynamic Light-Scattering Data, Applied Optics 40: 4087-4091(2001)

Chapitre 8 Références

38. V. Goertz, N. Dingenouts, and H. Nirschl, Comparison of Nanometric Particle Size Distributions as Determined by SAXS, TEM and Analytical Ultracentrifuge., Part. Part. Syst. Charact 26: 17-24(2009)
39. G. Gouesbet, B. Maheut, and G. Grehan, Light Scattering From a Sphere Arbitrarily Located in a Gaussian Beam, Using a Bromwich Formulation, Journal of the Optical Society of America 5(9): 1427-1443(1988)
40. P.C. Hansen, Analysis of Discrete Ill-Posed Problems by Means of the L-Curve, SIAM Reviews 34: 561-580(1992)
41. P.C. Hansen, *Rank-Deficient and Discrete Ill-Posed Problems: Numerical Aspects of Linear Inversion*(SIAM,1998).
42. P.C. Hansen, Regularization Tools, a Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems, Numerical Algorithms 6: 1-35(1994)
43. P.C. Hansen, Regularization tools, a Matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems, Numerical Algorithms 6: 1-35(1994)
44. P.C. Hansen, Regularization Tools, a Matlab Package for Anamysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems, Numerical Algorithms 6: 1-35(1993)
45. P.C. Hansen, V. Pereyra, and G. Scherer, *Least Squares Data Fitting with Applications* (Johns Hopkins University Press,2012).
46. T. Henriksen, T. Ring, D. Call, E. Eddings, and A. Sarojim. Determination of Soot Refractive Index as a Function of Height in an Inverse Diffusion Flame 5th US Combustion Meeting San Diego, 2007
47. S.H. Hong and J. Winter, Size dependence of optical properties and internal structure of plasma grown carbonaceous nanoparticles studied by in situ Rayleigh-Mie scattering ellipsometry, Journal of Applied Physics 100: 064303-1-064303-14(2006)
48. H.C.v.d. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*(Dover Publications, New-York,1957).
49. H.C.V.d. Hulst, *Multiple light scattering : tables, formulas and applications*(Academic Press, USA,1980).
50. W. Juptner, *Digital holography : digital hologram recording, numerical reconstruction and related techniques*(Springer, Berlin,2010).
51. H. Katoa, M. Suzukia, K. Fujitab, M. Horieb, S. Endohc, Y. Yoshidab, H. Iwahashib, K. Takahashia, A. Nakamuraa, and S. Kinugasaa, Reliable size determination of nanoparticles using dynamic light scattering method for in vitro toxicology assessment, Toxicology in Vitro 3(5): 927-934(2009)
52. U. Kätzel, R. Bedrich, M. Stintz, R. Ketzmerick, T. Gottschalk-Gaudig, and H. Barthel, Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: I. Simulation of the Diffusional Behavior, Part. Part. Syst. Charact 25: 9-18(2008)
53. U. Kätzel, M. Vorbau, M. Stintz, T. Gottschalk-Gaudig, and H. Barthel, Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: II.Relation between Structure andDLS Results, Part. Part. Syst. Charact 25: 19-30(2008)
54. P.H. Kaye, Spatial light-scattering analysis as a means of characterizing and classifying non-spherical particles, Meas. Sci. Technol. 9: 141-149(1998)
55. B.N. Khlebtsov and N.G. Khlebtsov, On the Measurement of Gold Nanoparticle Sizes by the Dynamic Light Scattering Method, Kolloidnyi Zhurnal 73: 118-127(2011)
56. B. Knoblich and T. Gerber, Aggregation in SiO₂ sols from sodium silicate solutions, Journal of Non-Crystalline Solids 283: 109-113(2001)
57. D.-H. Lee, G. Cho, H.M. Lim, D.S. Kim, C. Kim, and S.-H. Lee, Comparisons of particle size measurement method for colloidal silica, Journal of Ceramic Processing Research 14(2): 274-278(2013)
58. Z. Li, Y. Wang, J. Shen, W. Liu, and X. Sun, The measurement system of nanoparticle size distribution from dynamic light scattering data, Optics and Lasers in Engineering 56: 94-98(2014)

59. M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, and P. Meakin, Universality of Fractal Aggregates as Probed by Light Scattering, *Proceedings of The Royal Society A* 423(1864): 71-87(1989)
60. A.K. Livesey, P. Licinio, and M. Delaye, Maximum entropy analysis of quasielastic light scattering from colloidal dispersions, *The Journal of Chemical Physics* 84: 5102-5107(1986)
61. J.A. Lock and G. Gouesbet, Generalized Lorenz–Mie theory and applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110(11): 800-807(2009)
62. J.C. Loudet and B. Pouligny, How do mosquito eggs self-assemble on the water surface?, *The European Physical Journal E* 34: 76-93(2011)
63. D. Mackowski and M. Mishchenko, Calculation of the T-Matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres, *JOSA* 13: 2266-78(1996)
64. S. Manickavasagam, C. Saliel, and H. Giesche, Characterization of colloidal hematite particle shape and dispersion behavior, *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 417-430(2004)
65. G. Maret and P.E. Wolf, Multiple light scattering from disordered media. The effect of brownian motion of scatterers, *Zeitschrift für Physik B* 65: 409-413(1987)
66. P.A. Martin, *Multiple Scattering: interaction of time-harmonic waves with N obstacles*(Cambridge University Press, Cambridge,2006).
67. P. Massoli, F. Beretta, and A. D'Alessio, Single droplet size, velocity, and optical characteristics by the polarization properties of scattered light, *Journal of Applied Physics* 28: 1200-1205(1989)
68. D. McMullan, Scanning Electron Microscopy 1928–1965, *Scanning* 17: 175-185(1995)
69. L. Mees, G. Gréhan, and G. Gouesbet, Time-resolved scattering diagrams for a sphere illuminated by plane wave and focused short pulses, *Optics Communications* 194(1–3): 59-65(2001)
70. L. Melton, Soot Diagnostics Based on Laser Heating, *Applied Optics* 23: 2201-2208(1984)
71. C.O. Metin, R.T. Bonnecaze, L.W. Lake, C.R. Miranda, and Q.P. Nguyen, Aggregation kinetics and shear rheology of aqueous silica suspensions, *Applied Nanoscience* 4(2): 169-178(2014)
72. G. Mie, Beiträge zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik* 330(3): 377-445(1908)
73. C.-K. Min, D.G. Cahill, and S. Granick, Time-resolved ellipsometry for studies of heat transfer at liquid/solid and gas/solid interfaces, *Review of Scientific Instruments* 81: 074902-1-074902-7(2010)
74. M. Mishchenko, L.D. Trivisa, and D.W. Mackowskib, T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 55(5): 535-575(1996)
75. C. Montet, S. Barbosa, C. Pelcé, and F.R.A. Onofri. Méthodes de Correction des Effets de Cuve lors de la Caractérisation de Suspensions Nanoparticulaires par Diffusion Statique Multi-Angulaire de la Lumière, *Congrès Francophone de Techniques Laser pour la mécanique des fluides (CFTL)*, Toulouse, France, 2016
76. C. Montet, C. Pelcé, and F.R.A. Onofri. Correction Methods of Sample Cell Effects when Characterizing Nanoparticle Suspensions from Multi-Angle Static Light Scattering, *Laser-light and Interaction with Particules (LIP)*, Xi'An, China, 2016
77. P.J. Moyer. *Biological Applications of Scanning Near-field Optical Microscopy*. 15/12/2016.
78. M. Naiim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocha, and P. Ravier, Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements, *The Royal Society of Chemistr* 11: 28-32(2015)
79. T.A. Nieminen, V.L.Y. Locke, A.B. Stilgoe, G. Knoner, A.M. Branczyk, N.R. Heckenberg, and H. Rubinsztein-Dunlop, Optical Tweezers Computational Toolbox, *Journal of Optics* 9: S196-S203(2007)
80. H. Oltmann, J. Reimann, and S. Will, Wide-angle light scattering (WALS) for soot aggregate characterization, *Combustion and Flame* 157: 516-522(2009)

Chapitre 8 Références

81. F.R.A. Onofri, Analyse simplifiée des diagrammes de diffusion du NANO DS, Rapport scientifique, IUSTI-CILAS/2013/N1, 9 pages, 2013
82. F.R.A. Onofri, Caractérisation de la dimension fractale d'agrégats et la morphologie de nano tubes de car-bone par analyse de la diffusion statique et la polarisation de la lumière (PLS), Rapport de contrat (CIL/2008-140/DPCO – CNRS/BB 053554), 2010
83. F.R.A. Onofri, Sur la modélisation du dispositif LPS et la diffusion par les particules fractales, Rapport de contrat (CIL/2008-140/DPCO – CNRS/BB 036699) note n°2, 44 pages, 2009
84. F.R.A. Onofri, Tests d'inversion par une méthode algébrique des diagrammes de diffusion enregistrés avec un systèmes PLS, Rapport de contrat (CIL/2008-140/DPCO – CNRS/BB 036699) note n°6, 42 pages, 2009
85. F.R.A. Onofri and S. Barbosa, *Laser Metrology in Fluid Mechanics*(Wiley, London,2012).
86. F.R.A. Onofri, S. Barbosa, O. Touré, M. Wozniak, and C. Grisolia, Sizing highly ordered bucky ball-shaped aggregates of colloïdal nanoparticules by Light Extinction spectroscopy, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 126: 160-168(2013)
87. F.R.A. Onofri, S. Barbosa, M. Wozniak, O. Toure, and J. Mroczka. Optical characterization of nanoparticles and aggregates with light extinction spectrometry, 15th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbonne, 2015
88. F.R.A. Onofri, G. Grehan, and G. Gouesbet, Electromagnetic Scattering From a Multilayered Sphere Located in an Arbitrary Beam, *Applied Optics* 34(30): 7113-7124(1995)
89. F.R.A. Onofri, M. Krysiak, M. Mroczka, K.F. Reng, S. Radev, and J.P. Bonnet, Optical characterization of Bubbly Flows with a Near Critical Angle Scattering Technique, *Experiments in Fluids* 47: 721-732(2009)
90. F.R.A. Onofri, A. Lenoble, H. Bultynck, and P.-H. Guering, High-resolution laser diffractometry for the on-line sizing of small transparent fibres, *Optics Communications* 234: 183-191(2004)
91. F.R.A. Onofri, C. Pelcé, L. Meister, C. Montet, P. Pelcé, S. Barbosa, M.P.L. Sentis, and M. Bizi. On the size and morphological characterization of needle-shaped TiO₂ nanoparticles in suspension, International Conference on Optical Particle Characterization, 2014, SPIE.
92. F.R.A. Onofri, K.F. Ren, and C. Grisolia, Developpement of an In Situ ITER Dust Diagnostic Based on Extinction Spectrometry : Dedicated light scattering models, *Journal of Nuclear Materials* 390-391: 1093-1096(2009)
93. F.R.A. Onofri, M. Woźniak, and S. Barbosa, On the optical characterisation of nanoparticles and their aggregates in plasma systems, *Contrib Plasm Phys* 51: 228-236(2011)
94. R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*(Plenum Press, New-York,1985).
95. D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin, and E. Herbolzheimer, Diffusing-Wave Spectroscopy, *Physical Review Letters* 60(12): 1134-1137(1988)
96. S. Provencher, A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations, *Computer Physics Communications* 27: 213-227(1982)
97. S. Provencher, CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations, *Computer Physics Communications* 27: 229-242(1982)
98. W. Pyrz and D. Buttrey, Particle Size Determination Using TEM: A Discussion of Image Acquisition and Analysis for the Novice Microscopist., *Langmuir* 24: 11350-11360(2008)
99. K.F. Ren, G. Grehan, and G. Gouesbet, Scattering of a Gaussian Beam by an Infinite Cylinder in GLMT-Framework, Formulation and Numerical Results, *Journal of the Optical Society of America* 14(11): 3014-3025(1997)
100. N. Roth, K. Anders, and A. Frohn, Simultaneous Measurements of Temperature and Size of Droplets in Micrometer Range, *Journal of Laser Applied* 2: 37-42(1990)
101. E. Ruska, *The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy*(Hirzel, Stuttgart,1980).
102. E. Schaer, R. Ravetti, and E. Plasari, Study of silica particle aggregation in a batch agitated vessel, *Chemical Engineering and Processing* 40: 277-293(2001)

103. K. Schatzel, M. Drewel, and J. Ahrens, Suppression of multiple scattering in photon correlation spectroscopy *J.Phys.: Condens. Matter* 2: SA393-SA398(1990)
104. F. Scheffold, Particle Sizing with Diffusing Wave Spectroscopy, *Journal of Dispersion Science and technology* 23: 591-599(2002)
105. H. Schnablegger and O. Glatter, Optical Sizing of Small Colloidal Particles : an Optimized Regularization Technique., *Applied Optics* Vol 30: 4889-4896(1991)
106. H. Schnablegger and O. Glatter, Simultaneous Determination of Size Distribution and Refractive Index of Colloidal Particles from Static Light-Scattering Experiments, *Journal of Colloid and Interface Science* 158: 228-242(1992)
107. S. SCHRAML, S. DANKERS, K. BADER, S. WILL, and A. LEIPERTZ, Soot Temperature Measurements and Implications for Time-Resolved Laser-Induced Incandescence (TIRE-LII), *Combustion and Flame* 120: 439-450(2000)
108. C. Schulz, B.F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, and G. Smallwood, Laser-Induced Incandescence : Recent Trends and Current Questions, *Applied Physics B* 83: 333-340(2006)
109. M.P.L. Sentis, Size distribution of particle systems analyzed with organic photodetectors, thèse de doctorat, université d'Aix-Marseille, Marseille, France, 2014
110. M.P.L. Sentis, L. Bruel, S. Charton, F.R.A. Onofri, and F. Lamadie, Digital in-line holography for the characterization of flowing particles in astigmatic optical systems, *Optics and Lasers in Engineering* 88: 184-196(2017)
111. M.P.L. Sentis, F.R.A. Onofri, O. Dhez, J.-Y. Laurent, and F. Chauchard, Organic photo sensors for multi-angle light scattering characterization of particle systems *Optics Express* 23(12): 27536-27541(2015)
112. M.P.L. Sentis, F.R.A. Onofri, and F. Lamadie, Photonic jet reconstruction for particle refractive index measurement by digital in-line holography, *Optics Express* (in press, 2017)
113. C. Sorensen, Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review, *Aerosol Science and Technology* 35: 648-687(2001)
114. C. Sorensen, J. Cai, and N. Lu, Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames, *Applied Optics* 31(30): 6547-6557(1992)
115. C. Sorensen, N. Lu, and J. Cai, Fractal Cluster Size Distribution Measurement Using Static Light Scattering, *Journal of Colloid and Interface Science* 174: 456-460(1995)
116. C. Sorensen and G. Roberts, The Prefactor of Fractal Aggregates, *Journal of Colloid and Interface Science* 186: 447-452(1997)
117. M. Sua, F. Xua, X. Caia, K. Renb, and J. Shena, Optimization of regularization parameter of inversion in particle sizing using light extinction method, *China Particuology* 5(4): 295-299(2007)
118. E.H. Synge, A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 6(35): 356-362(1928)
119. J. Theiler, Estimating fractal dimension, *Journal of Optical Society of America A* 7(6): 1055-1073(1990)
120. A.N. Tikhonov, A. Goncharsky, V.V. Stepanov, and A.G. Yagola, *Numerical methods for the solution of ill-posed problems*(Kluwert Academic Publisher, Dordrecht,1995).
121. M. Tourbin, Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulements : application aux processus d'agrégation et de rupture, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France, 2006
122. R. Tucknott and S.N. Yaliraki, Aggregation properties of carbon nanotubes at interfaces, *Chemical Physics* 281: 455-463(2002)
123. S. Twomey, *Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurement*(Elsevier, New-York,1979).

Chapitre 8 Références

124. C. Urban and P. Schurtenberger, Characterization of Turbid Colloidal Suspensions Using Light Scattering Techniques Combined with Cross-Correlation Methods, *Journal Of Colloid And Interface Science* 207: 150-158(1998)
125. E.E. Ureña-Benavides and C.L. Kitchens, Static light scattering of triaxial nanoparticle suspensions in the Rayleigh-Gans-Debye regime: application to cellulose nanocrystals, *The Royal Society of Chemistry* 2: 1096-1105(2012)
126. R.L. VanderWal and K.J. Weiland, Laser-Induced Incandescence : Developpement and Characterization Towards a Measurement of Soot-Volume Fraction, *Applied Physics B* 59: 445-452(1994)
127. H. Volten, J.F.d. Haan, J.W. Hovenier, R. Schreurs, and W. Vassen, Laboratory measurements of angular distributions of light scattered by phytoplankton and silt, *Amercian Society Limnology and Oceanogrophy* 43: 1180-1197(1998)
128. X. Wang, Y. Gang, and L.V. Wang, Monte Carlo model and single-scattering approximation of the propagation of polarized light in turbid media containing glucose, *Applied Optics* 41(4): 792-801(2002)
129. P.C. Waterman, Matrix Formulation of Electromagnetic Scattering, *Proceedings of the IEEE* 53(8): 805-812(1965)
130. D.A. Weitz, J.S. Huang, M.Y. Lin, and J. Sung, Limits of the Fractal Dimension for Irreversible Kinetic Aggregation of Gold Colloids, *Physical Review Letters* 54(13): 1416-14189(1985)
131. T.A. Witten and L.M. Sander, Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon, *Physical Review Letters* 47(19): 1400-1403(1981)
132. M. Wozniak, Charactrization of Nanoparticle Aggregates with Light Scattering Techniques, thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, Wroclaw University of Technology, Marseille, France, 2012
133. M. Wozniak, F.R.A. Onofri, S. Barbosa, J. Yon, and J. Mroczka, Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images, *Journal of Aerosol Science* 47: 12-26(2012)
134. T. Wriedt, Light Scattering Theories and Computer Codes, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110(11): 833-843(2009)
135. P.J. Wyatt, K.L. Schehrer, S.D. Phillips, C. Jackson, Y.-J. Chang, R.G. Parker, D.T. Phillips, and J.R. Bottiger, Aerosol particle analyzer, *Applied Optics* 27: 217-221(1988)
136. H. Wyss, J. Innerlohinger, L. Meier, L. Gauckler, and O. Glatter, Small-angle static light scattering of concentrated silica suspensions during in situ destabilization, *Journal of Colloid and Interface Science* 271: 388-399(2004)
137. R. Xu, *Particle characterization : light scattering methods*(Kluwert Academic Publisher, Dordrecht,2002).
138. G. Xue, X. Yu, T. Yu, C. Bao, J. Zhang, J. Guan, H. Huang, Z. Tang, and Z. Zou, Understanding of the chopping frequency effect on IPCE measurements for dye-sensitized solar cells: from the viewpoint of electron transport and extinction spectrum, *Applied Optics* 45: 425104(2012)