



HAL
open science

Modélisation électromagnétique pour le filtrage UV appliquée à la protection solaire

Marie Lecureux

► **To cite this version:**

Marie Lecureux. Modélisation électromagnétique pour le filtrage UV appliquée à la protection solaire. Optique / photonique. Ecole Centrale Marseille, 2014. Français. NNT : 2014ECDM0009 . tel-01837028

HAL Id: tel-01837028

<https://theses.hal.science/tel-01837028>

Submitted on 12 Jul 2018

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.

École Doctorale 352 – Physique et Sciences de la Matière

Institut Fresnel

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'ÉCOLE CENTRALE de MARSEILLE

Discipline :

Optique, Photonique et Traitement d'Image

MODELISATION ELECTROMAGNETIQUE POUR LE FILTRAGE UV APPLIQUEE A LA PROTECTION SOLAIRE

Par

LECUREUX Marie

**Directeurs de thèse : DEUMIE Carole
ENOCH Stefan**

Soutenue le 14 novembre 2014

devant le jury composé de :

DEUMIE Carole
ENOCH Stefan
LAFAIT Jacques
JOBIC Stéphane
SERGENT Michelle
BILLOT Jean-Pascal
BENOIT Isabelle

Professeur, Ecole Centrale Marseille
Directeur de Recherche au CNRS, Institut Fresnel
Directeur de Recherche au CNRS, INSP
Directeur de recherche au CNRS, IMN
Professeur, Université d'Aix-Marseille
Docteur en Biophysique, JPBconseils
Directrice de l'innovation, Groupe NAOS

Directrice de thèse
Co-Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Membre invitée

Table des matières

Remerciements	5
Introduction	7
I Introduction à la problématique de la protection solaire	9
1 Importance de la protection solaire	11
1.1 Spectre électromagnétique	11
1.2 Rapide présentation des différentes couches de la peau	12
1.3 Définition des trois types d'UV et pénétration UVB/UVA	14
1.4 Effets néfastes	16
2 Paramètres décrivant l'efficacité d'une protection solaire	18
2.1 Les grandeurs physiques	18
2.1.1 Paramètres physiques	19
2.1.2 Spectromètre	20
2.2 Évaluation de la qualité de la protection solaire	22
2.2.1 SPF in vivo	22
2.2.2 SPF in vitro	23
3 Formulation d'une crème solaire	25
3.1 Filtres chimiques	25
3.2 Filtres particuliers	27
3.3 Exemple de composition d'une crème	28
4 Les limites des mesures de protection solaire	29
4.1 Mécanismes pouvant modifier la protection solaire	29
4.2 Incidence oblique	30
4.2.1 Filtres Chimiques	31
4.2.2 Filtres particuliers	34
4.2.3 Comparaisons entre différents échantillons	34
4.2.4 Bilan	35

II Description des modélisations électromagnétiques utilisées	37
1 Théorie de Mie	41
1.1 Principe	41
1.2 Calcul de l'absorption	44
1.3 Paramètres à choisir	46
1.4 Exemples de calculs	46
1.4.1 Diffusion angulaire	46
1.4.2 TIS	47
2 Nanoparticules Métalliques	49
2.1 Nanoparticules métalliques - Théorie	49
2.2 Exemples de calcul	52
2.3 Conclusion	54
3 Méthode Différentielle	55
3.1 Principe général	55
3.1.1 En dehors de la zone modulée	56
3.1.2 Dans la zone modulée	58
3.1.3 Utilisation des matrices S	59
3.2 Conclusion	60
4 Réalisation d'un milieu modèle : étude de la diffusion pour un ensemble de particules dans de l'huile	61
4.1 Répartition des particules	62
4.2 Mesures de Diffusion	63
4.3 Calculs	64
4.3.1 Conclusion	66
5 Diffusion par des tiges	67
5.1 Diffusion par une tige circulaire métallique infiniment conductrice	67
5.2 Diffusion par une tige circulaire quelconque	69
5.2.1 Champ à l'infini	69
5.3 Diffusion par un ensemble de tiges parallèles	70
5.4 Exemples de calcul	71
5.5 Conclusion	72
6 Step-Film model	73
6.1 Cas de deux subdivisions	74
6.1.1 Exemple de calculs	74
6.2 Infinité de subdivisions	75
6.2.1 Exemple de calcul	76
6.3 Conclusion	76

7	Récapitulatif des différentes méthodes	78
III	Imagerie de la répartition de la crème	79
1	Méthodes existantes	81
1.1	Observation de la crème placée sur la peau	81
1.1.1	Tape stripping	81
1.1.2	Fluorescence	83
1.1.3	Microscopie nucléaire	84
1.2	Observation du support seul	85
2	Tomographie de Cohérence Optique	87
2.1	Description de l'OCT	91
2.2	Caractéristiques de l'OCT	93
2.3	Imagerie de la répartition de la crème	94
3	Mesures de la répartition de la crème	98
3.1	Images OCT	98
3.2	Banc de mesures de transmission	99
3.3	Mesures réalisées	100
3.3.1	Précision du banc	100
3.3.2	Mesures de l'homogénéité de l'extinction pour différents échantillons	101
3.4	Bilan	107
IV	Modélisation d'une crème solaire sur son support par la méthode différentielle	108
1	Calculs par la méthode différentielle	110
1.1	Analyse des images obtenues par l'OCT	110
1.2	Nombre d'images utilisées	114
1.3	Influence de la répartition de la crème sur la protection pour une crème chimique	116
1.4	Modélisation d'un filtre minéral : crème avec particules	117
2	Effet du support sur la réponse électromagnétique	121
2.1	Modélisations	122
2.2	Effet de l'hydratation	122
2.3	Mesures	124
2.4	Bilan	126

V	Effet des particules	127
1	Analyse des différentes méthodes de calcul	129
1.1	Diffusion par des tiges	129
1.1.1	Interfaces	130
1.1.2	Bilan	131
1.2	Théorie de Mie	132
1.2.1	Ensemble de particules	132
1.2.2	Comparaisons avec la méthode différentielle	134
1.2.3	Bilan	135
1.3	Choix de la méthode de calcul	135
2	Influence des paramètres des particules : exemples de calculs	137
2.1	Taille des particules	137
2.2	Concentration	138
2.3	Matériaux	139
2.4	Mélanges	141
2.5	Bilan	142
3	Influence des paramètres des particules : méthode du Plan d'expériences	143
3.1	Notions mathématique	144
3.1.1	Construction du plan	144
3.1.2	Analyse des résultats	145
3.2	Présentation des paramètres de notre plan	149
3.2.1	Facteurs étudiés	149
3.2.2	Paramètres de sortie	150
3.3	Premier Plan d'expérience	151
3.3.1	Construction du plan d'expériences	152
3.3.2	Traitement des résultats	154
3.4	Deuxième Plan d'expérience	163
3.4.1	Réponse Y1 : SPF	165
3.4.2	Réponse Y2 : UVB/UVA	173
3.4.3	Conclusion	176
	Conclusion	177
	Annexes	180

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Institut Fresnel et de l'entreprise DIPTA dans le cadre d'un contrat CIFRE.

Je tiens à remercier en premier lieu mes deux directeurs de thèse, Carole Deumié et Stefan Enoch. Je remercie tout particulièrement Carole Deumié pour m'avoir accueillie, pour son soutien sans faille et ses aides éclairantes. Merci également à Stefan Enoch, pour avoir toujours su être présent quand il le fallait.

Ma gratitude va également à Jean-Pascal Billot, Isabelle Benoit, Jean-Claude Hubaud, Pascal Bordat, Hervé Passot, Marie-Pierre Dulau et Fanny Drulhon pour m'avoir encadré à DIPTA. J'exprime particulièrement toute ma reconnaissance à Jean-Pascal Billot, qui a su mettre en œuvre ce projet de recherche.

Je souhaite également remercier chaleureusement Jacques Lafait et Stéphane Jobic de m'avoir fait l'honneur de rapporter mon travail de thèse, ainsi qu'à Michelle Sergent, pour avoir participé à un chapitre enrichissant fortement mon travail, mais aussi pour participer à juger mon travail.

Je remercie également toute l'équipe DiMaBio : Gaëlle Georges, Laure Siozade et Anabela DaSilva, qui m'ont fourni une grande aide mais aussi un accueil chaleureux.

Gérard Tayeb, Hervé Tortel, Brian Stout et Serge Monneret m'ont tous les quatre apporté leurs aides à différents sujets, en modélisation et en mesures de la répartition de la crème, et je les en remercie chaleureusement.

Merci également à toutes les personnes de DIPTA qui ont pu aider à ces travaux, mais aussi à ceux que j'ai pu croiser. Un grand merci tout particulièrement à Flora Croizat, qui a contribué à ces travaux à de nombreuses reprises, mais aussi à Laurence Puravel, qui a confectionné de nombreux échantillons utilisés dans cette thèse et pour qui j'ai un grand respect. Je

remercie aussi Sandra Trompezinski, Sylvie Callejon, Anne-Sophie Sabatier et Jacopo Novelli pour leurs aides.

Ma gratitude va également à l'ensemble des permanents de l'Institut Fresnel notamment administratifs et techniciens.

Je souhaite également remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer quotidiennement : non seulement les discussions de la pause midi ont toujours été plaisantes et enrichissantes, mais j'ai aussi pu bénéficier de leurs aides à de nombreuses occasions. Merci donc à Céline Gouldieff, Elodie Georget, Romain Burla, Marc Fabert, Olivier Casadessus, Alexandre Vauselle, Césaire Ndiaye, Ayman Ghabbach, David Petiteau, Alexandre Joerg, Dam-bé Douti, Thomas Doualle et Adrien Hervy.

Je tiens aussi à remercier les deux stagiaires Catherine Nguyen et Nicolas Fabre qui ont travaillé sur le banc de mesure de la répartition de la crème. Sans eux, je n'aurais pas pu réaliser ces mesures !

Enfin, je remercie Mohamed, ma famille (et particulièrement la petite à naitre) et mes amis pour leur soutien sans faille.

MERCI.

Introduction

Les protections solaires comptent aujourd'hui parmi les produits couramment utilisés pour protéger de la nocivité des rayonnements UV pouvant causer coups de soleil, vieillissements prématurés de la peau ou encore cancers de la peau.

Les filtres anti-UV utilisés dans les protections solaires sont classés en deux catégories : les filtres chimiques (des molécules absorbantes) d'une part, et les filtres minéraux (des particules diffusantes) d'autre part. Les premiers ont l'avantage de bien s'étaler et d'être moins visibles mais leur utilisation dans le cadre d'une production industrielle induit des problématiques de pollution, notamment sur les rivières et les récifs coralliens. [1]. Les deuxièmes sont plus propres pour l'environnement. Cependant, ils sont plus difficiles à étaler, ils sont moins filtrants, et peuvent laisser des traces blanches sur la peau. Afin de lutter contre ces effets, les nanoparticules sont parfois utilisées, mais celles-ci possèdent un risque de toxicité qui impose une grande vigilance pour les introduire dans les formulations..

Ces éléments filtrants sont placés dans une émulsion contenant de nombreux autres composants comme des solvants, des conservateurs, des émulsifiants ou encore des agents rhéologiques. La protection solaire est ensuite placée sur un support très rugueux (la peau *in vivo* ou un support plastique *in vitro*). Ceci rend le système très complexe et de nombreux paramètres peuvent intervenir sur la protection globale anti-UV.

Dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à comprendre les mécanismes physiques associés à la problématique de la protection solaire, afin d'optimiser les formules des crèmes et d'imaginer de nouveaux matériaux non toxiques mais à protection élevée. Nous avons basé notre approche sur une modélisation électromagnétique.

Nous avons modélisé le système comprenant la crème étalée sur un substrat. Nous nous sommes surtout attachés à décrire la protection sur un support *in vitro*, ceci permettant de simplifier les calculs, le support étant homogène, mais également de comparer les résultats des calculs avec des

mesures de façon relativement simple.

La première partie de ce manuscrit est ainsi consacrée à la description du système, c'est à dire les crèmes solaires et leur support, mais aussi la façon dont sont réalisés les tests de protections, que l'on cherche à modéliser.

La deuxième partie décrit le principe des méthodes de calculs que nous avons utilisées et s'attache notamment à mettre en valeur les champs d'application de chacune (filtres chimiques ou filtres minéraux, 2D ou 3D, nombre de particules, temps de calcul). Nous finirons cette partie par une description d'application des calculs dans un cas simple où la crème est réduite à des particules dans l'huile étalée sur un support lisse.

Toutefois, afin de modéliser de façon plus réaliste les protections solaires, il faut arriver à observer la répartition de la crème sur les supports utilisés pour les tests de protection. La troisième partie est donc axée sur l'imagerie de la crème, à travers différentes méthodes existantes puis celle que nous avons choisi d'utiliser : l'OCT (pour Tomographie à Cohérence Optique). Nous concluons cette partie par la mesure des inhomogénéités de répartition de la crème.

La quatrième partie décrit les étapes que nous avons suivies afin de modéliser par la méthode différentielle la crème sur le support en PMMA mais aussi sur la peau plus ou moins hydratée.

Enfin, la dernière partie expose l'effet des particules. Nous nous sommes attachés dans un premier temps à réaliser les modélisations avec d'autres méthodes de calcul, pouvant améliorer les temps ou encore le champ d'application des calculs. Nous avons évalué dans un deuxième temps l'influence des paramètres des particules comme la taille, la concentration, la répartition ou le matériau utilisé par le biais d'un plan d'expérience.

Première partie

Introduction à la problématique de la protection solaire

Cette première partie introduit le concept de protection solaire :

- Dans le chapitre 1 nous décrivons l'importance de la protection solaire, et notamment les effets néfastes associés au rayonnement ultraviolet.
- Le deuxième chapitre décrit les paramètres permettant de mesurer la qualité de la protection solaire.
- Le troisième chapitre présente rapidement les deux grands types de filtres UV utilisés dans les protections solaires, au sein de compositions souvent complexes.
- Le chapitre 4 développe quelques limites à ces mesures de protection solaire.

Chapitre 1

Importance de la protection solaire

1.1 Spectre électromagnétique

Le soleil, étoile centrale du système solaire, prodigue à la Terre chaleur et lumière (Fig. 1.1). La photosphère solaire émet ainsi un rayonnement électromagnétique, dont le spectre s'étend des rayons γ , la longueur d'onde la plus courte, aux ondes radios.

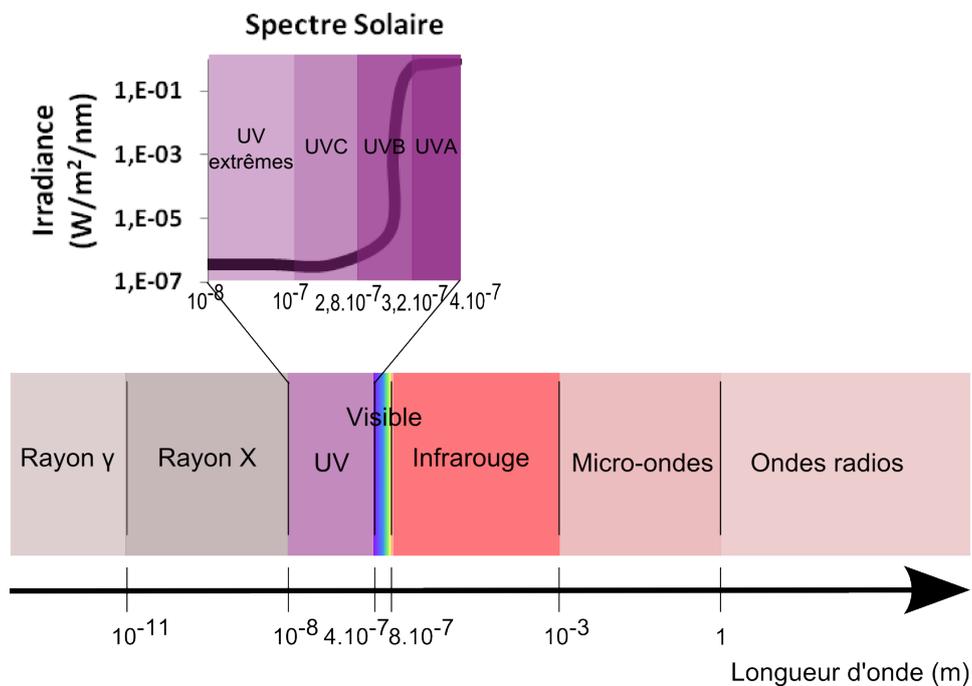


FIGURE 1.1: Spectre électromagnétique

L'énergie des photons étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, plus les longueurs d'onde sont courtes, et plus le rayonnement est donc dangereux. L'atmosphère terrestre permet d'arrêter une partie des rayonnements les plus dangereux, notamment les rayons γ , les rayons X et les UltraViolets (UV) aux longueurs d'onde les plus courtes.

1.2 Rapide présentation des différentes couches de la peau

La peau protège également les cellules du rayonnement. Elle est constituée de plusieurs couches rapidement décrites ci-dessous :

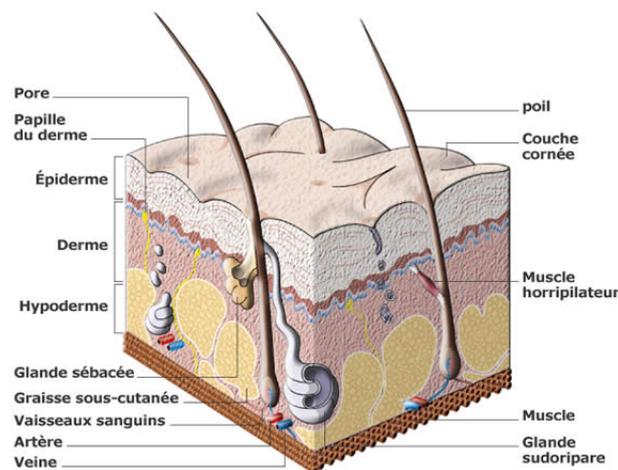


FIGURE 1.2: Rapide présentation de la peau [2]

- L'épiderme

L'épiderme est une zone fine se renouvelant continuellement. Trois semaines sont nécessaires pour le renouvellement total de cette couche.

Les nouvelles cellules proviennent du bas de l'épiderme et remontent ensuite à la surface. Elles forment alors une couche de cellules mortes appelées stratum corneum.

La verrue, par exemple, est un excès de cornéification dû à un virus qui accélère la formation de cette « corne ».

Il existe deux types principaux de cellules situées dans l'épiderme :

- les kératinocytes, qui fabriquent une protéine fibreuse appelée kératine
- les cornéocytes, formant le stratum corneum. Ce sont d'anciennes kératinocytes qui sont mortes. Elles forment la première barrière contre les UV.
- Mais on observe d'autres cellules en particulier dendritiques dédiées, comme le mélanocyte (produisant la mélanine du bronzage), ou encore la cellule de Langherans.

Afin de lutter contre les agressions comme la lumière, la couche de cornée s'épaissit sous son effet.

Il n'y a aucun vaisseau sanguin et nerf dans l'épiderme. Par contre, des poils sont présents, entourés de kératinocytes. Les animaux, en plus d'avoir un système pileux différent, ont souvent un épiderme plus épais.

- Le derme

Le derme est très vascularisé. Il contient un grand nombre de fibres de structure, et est également élastique. Ceci permet de donner la tension et la structure de la peau.

Les cellules du derme sont appelées fibroblastes. Elles se renouvellent peu et sont quiescentes en absence de processus de réparation.

- L'hypoderme

L'hypoderme est constitué de cellules contenant de la graisse, appelées adipocytes. La graisse a de nombreuses utilités, notamment celles de réserve, d'isolation du froid ou encore de protection contre les chocs.

L'hypoderme est moins vascularisé et innervé. Il donne du « volume » à l'enveloppe de la peau.

Le nombre d'adipocytes augmente pendant l'enfance et particulièrement sous influence des hormones. Ensuite, l'épaisseur graisseuse liée à leur taille change.

Sous l'hypoderme se trouvent les muscles. Chez l'homme (comme chez le cochon), la peau adhère au plan musculaire. Ce n'est pas le cas chez les autres animaux où la régulation des graisses peut être également différente.

La peau est un système extrêmement complexe du point de vue des mécanismes d'interaction avec la lumière, car elle comporte de nombreux composants à des échelles diverses, ce qui induit des phénomènes d'absorption et de diffusion multiple.

1.3 Définition des trois types d'UV et pénétration UVB/UVA

Les ultraviolets ou UV proches découverts en 1801 par le physicien allemand Johann Wilhelm Ritter se découpent en trois catégories :

- **Les UVC** : De 100 à 280nm, ce sont les UV les plus énergétiques, donc les plus nocifs. Cependant, l'atmosphère terrestre, et notamment la couche d'ozone, permet de les filtrer presque entièrement.
- **Les UVB** : De 280 à 320nm, ils représentent environ 5% du rayonnement UV terrestre. Ils sont responsables du bronzage à retardement, et jouent un rôle dans la synthèse de vitamine D de l'organisme.
- **Les UVA** : De 320 à 400nm, ils représentent les 95% restants. Moins énergétiques donc moins dangereux, ils sont responsables des bronzages rapides.

Les UVB et UVA ne sont pas arrêtés en même proportion dans la peau.

Détaillons le trajet d'un photon arrivant sur un tissu. Il peut : se réfléchir, être transmis, être absorbé ou être diffusé puis renvoyé dans la partie transmise ou la partie réfléchie (Fig. 1.3)

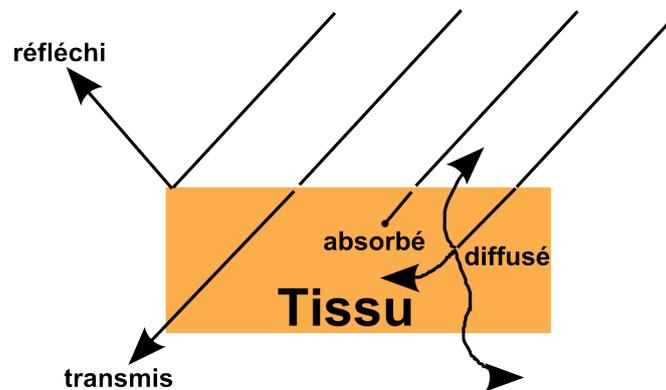


FIGURE 1.3: Trajets possibles d'un photon traversant un tissu.

Dans la peau se trouvent des absorbeurs et des diffuseurs des UV. Le pouvoir filtrant de chacun d'eux dépend de la longueur d'onde. La Figure 1.4 indique le spectre d'absorption des principaux absorbeurs de la peau, dont l'eau, principal composant des tissus biologiques.

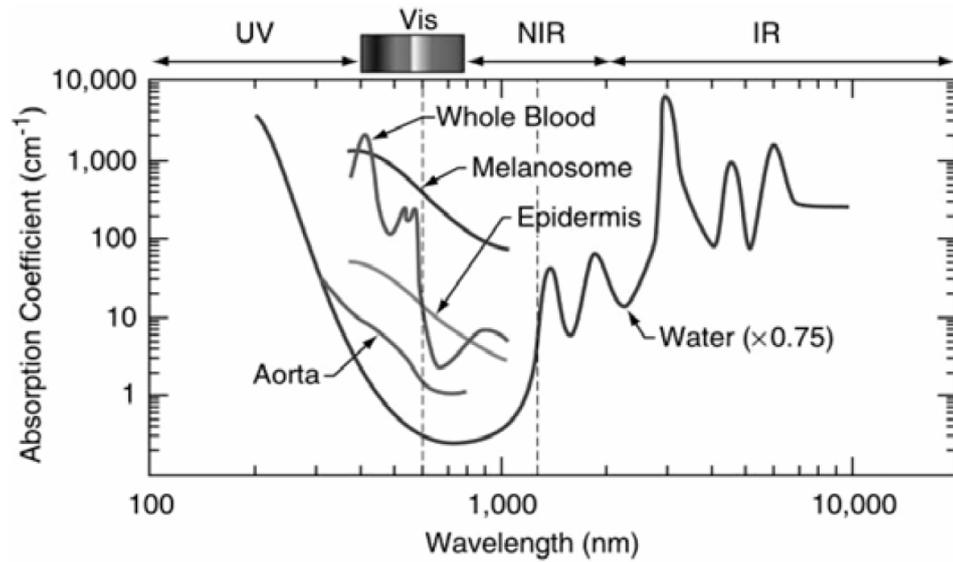


FIGURE 1.4: Spectres d'absorption des principaux constituants des milieux biologiques [2]

De la même manière, la diffusion globale de la lumière dans la peau n'est pas constante selon les longueurs d'onde (Fig. 1.5)

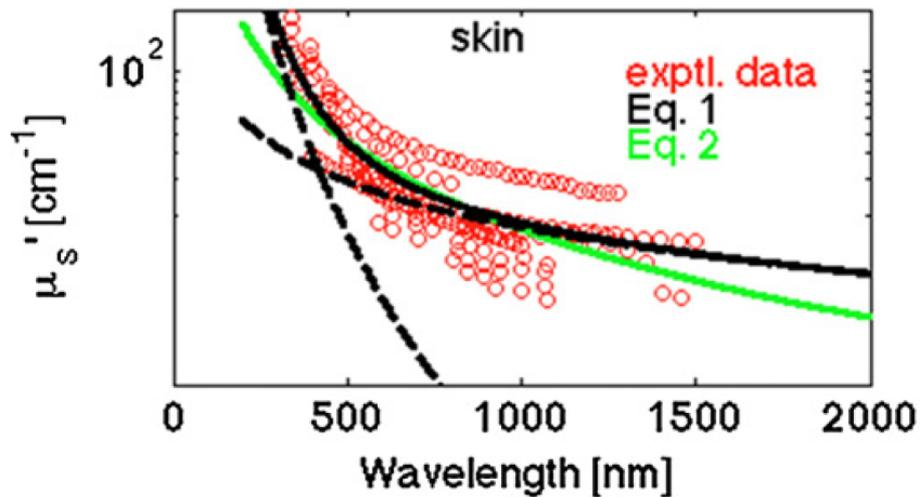


FIGURE 1.5: Coefficients de diffusion de la peau en fonction de la longueur d'onde [3]

D'après les Fig. 1.4 et 1.5, les UV aux longueurs d'onde les plus courtes (UVC et UVB), sont arrêtés en plus grande quantité que les UVA, dont la longueur de pénétration est plus élevée.

Dans cette thèse, nous sommes concentrés sur les UVA et UVB, qui sont nocifs et dont une partie importante traverse l'atmosphère.

1.4 Effets néfastes

On peut trouver un compte-rendu des effets néfastes des rayonnements UV sur le site de l'Agence Nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail [4]. On peut distinguer, sous l'effet de ces rayonnements :

- Coups de soleil : Ce sont des brûlures dues aux rayons ultraviolets B mais également aux UV A (artificiels comme naturels). La peau devient rouge violacée et cause une douleur avec apparition de cloques.
- Vieillesse cutané prématuré : Il se manifeste 10 ou 20 ans après les irradiations. Les UVA s'introduisent dans le derme et détruisent les fibres de collagène et d'élastine. Des taches pigmentaires de couleur plus ou moins foncée apparaissent sur le dos des mains et le visage. Pour des raisons inconnues, les mélanocytes se mettent à fonctionner de manière plus intense.
- Photosensibilisation : Il s'agit de l'action combinée de la lumière et d'une substance chimique appliquée sur la peau, ingérée ou injectée. La substance photosensibilisante absorbe de l'énergie sous l'action de la lumière puis la réémet sous différentes formes (réarrangement de la structure interne de la substance, relaxation vibrationnelle, chaleur, fluorescence). Ceci peut alors provoquer des coups soleil, des réactions inflammatoires ou encore des réactions allergiques [5].
- Carcinomes : Ils représentent la majorité des cancers cutanés dénombrés chaque année ; ils sont également les moins graves. Ils apparaissent généralement après 50 ans, directement liés pour certains d'entre eux à la quantité de soleil reçue depuis la naissance. Les personnes ayant développées un carcinome sont à surveiller car le risque de développer un deuxième cancer cutané est élevé.
- Mélanomes : Ce sont des cancers plus rares. Ils peuvent apparaître à un âge jeune, parfois à partir d'un grain de beauté (ou naevus). Ils sont liés principalement aux coups de soleil reçus, notamment durant

l'enfance. Potentiellement graves, ils peuvent entraîner des métastases. L'augmentation de l'exposition prolongée au soleil depuis les années a conduit à une augmentation de ce type de cancer (Fig. 1.6).

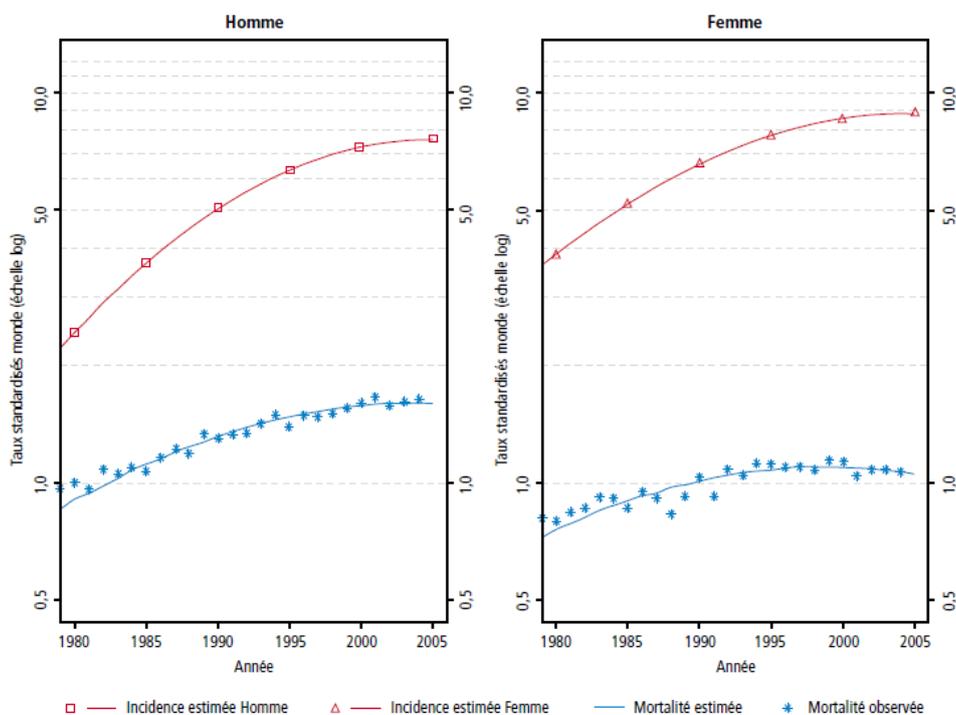


FIGURE 1.6: Taux de mélanomes de la peau selon les années [6]

Afin de prévenir tous ces effets nocifs, des progrès considérables ont été accomplis ces dernières années par les fabricants de protections solaires. Leur approche est encore très empirique mais introduit de plus en plus d'études appuyées sur la recherche fondamentale, comme les modélisations par Monte Carlo [7] ou les études de variances des protections solaires [8].

Chapitre 2

Paramètres décrivant l'efficacité d'une protection solaire

2.1 Les grandeurs physiques

Les protections solaires se trouvent à l'état de crèmes à étaler sur les parties exposées de la peau et ont pour objectif de filtrer les UV. A ce titre, intéressons-nous aux grandeurs physiques pouvant permettre de caractériser leur pouvoir filtrant.

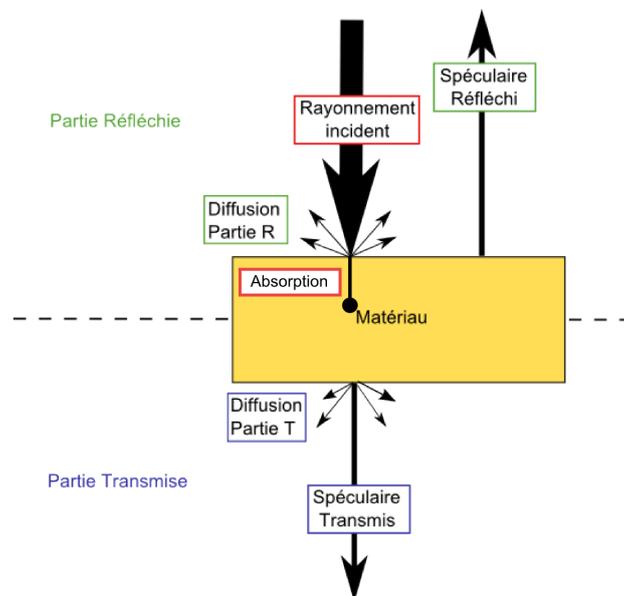


FIGURE 2.1: Description des différents rayonnements émanant d'un rayonnement incident sur un matériau

2.1.1 Paramètres physiques

Tout au long de cette thèse, on désignera par **absorption** l'énergie lumineuse qui s'est transformée sous une autre forme d'énergie (chaleur) au cours du passage de la lumière.

On appelle **diffusion** de la lumière le rayonnement lumineux dans toutes les directions de l'espace.

Le TIS pour Total Integrated Scattering sert à quantifier la diffusion. Pour le calculer, on utilise l'angle de diffusion, correspondant à l'angle entre la normale à l'échantillon et le rayonnement diffusé :

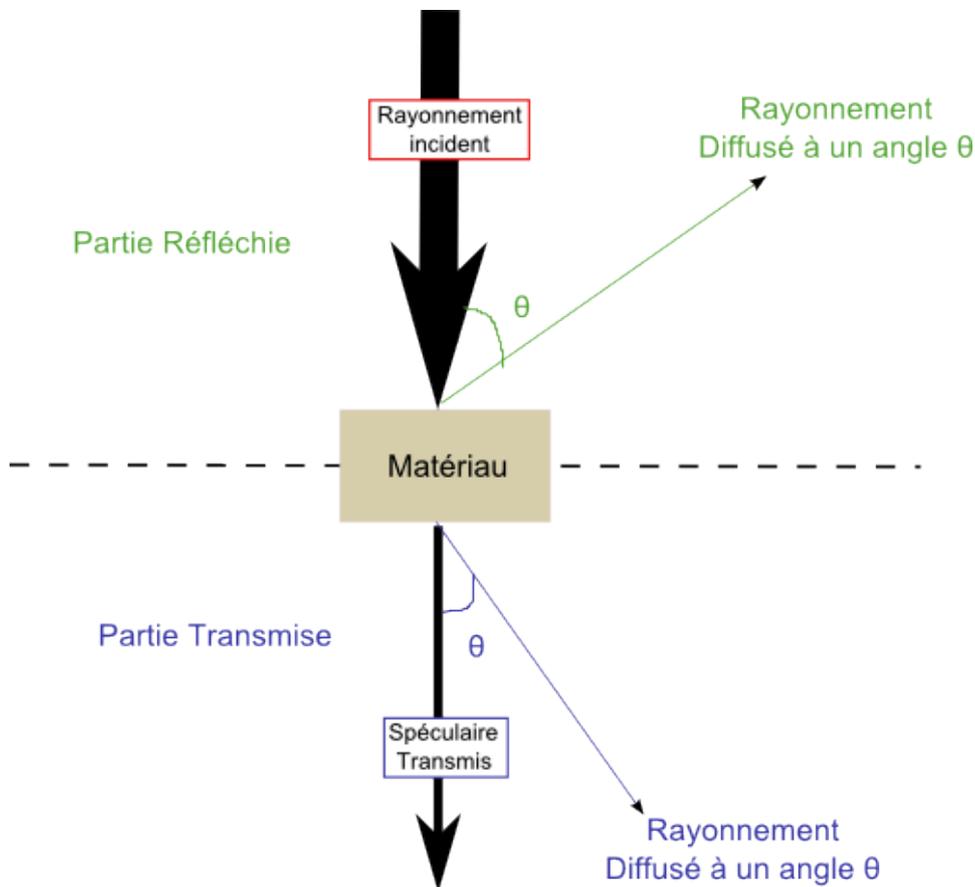


FIGURE 2.2: Angle de diffusion θ

Cet angle correspond :

- Dans le 1/2 espace réfléchi, à l'angle entre le rayonnement incident et le rayon diffusé

- Dans le 1/2 espace transmis, à l'angle entre le rayon spéculaire transmis et le rayon diffusé

En supposant qu'il y ait invariance par rotation autour du rayonnement incident, on écrit

$$TIS = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{I(\theta, \lambda)}{\Phi_0} \sin(\theta) d\theta \quad (2.1)$$

L'intensité I est ici définie comme le flux du vecteur de Poynting Φ par unité d'angle solide et Φ_0 le flux incident :

$$I(\theta) = \frac{d\Phi(\theta)}{d\Omega} \quad (2.2)$$

Si l'on place un détecteur mesurant l'intensité lumineuse I_t à la sortie du matériau et l'intensité du rayonnement incident I_0 , on désigne par Transmission le rapport I_t sur I_0 . On définit alors l'**extinction** par :

$$\text{Extinction} = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (2.3)$$

$$= -\log(\text{Transmission}) \quad (2.4)$$

C'est cette quantité qui est mesurée par les spectromètres lors des mesures *in vitro* de l'efficacité des protection solaires.

2.1.2 Spectromètre

Les mesures de transmission, dans le cadre des évaluations du SPF *in vitro*, s'effectuent selon le schéma suivant :

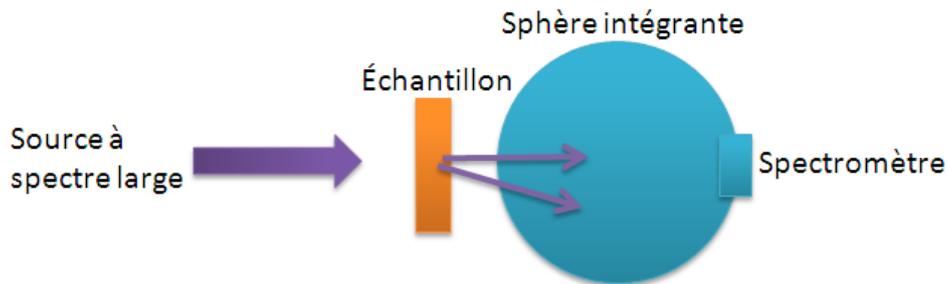


FIGURE 2.3: Schéma simplifié des mesures d'extinction réalisées par un spectromètre dans le cadre de la mesure du SPF *in vitro* [8].

La sphère intégrante située après la crème permet de capter la lumière diffusée et de mesurer la transmission de la lumière émise dans tous les angles atteignant l'entrée de la sphère intégrante.

Sur le spectromètre que l'on a utilisé (possédé par Helioscience), la longueur entre l'échantillon et la sphère intégrante est d'environ 6mm, et le diamètre d'entrée de la sphère est de 1cm. La sphère intégrante mesure donc la lumière diffusée dans des angles compris entre 0° et 40° (Fig. 2.4).

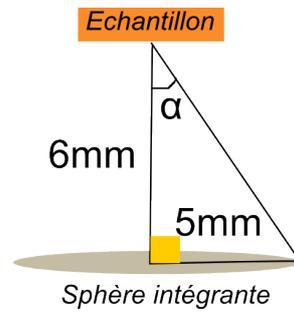


FIGURE 2.4: Angle maximal de diffusion α . On a donc $\alpha = \arctan(5/6) = 40^\circ$

Les calculs utilisés au cours de cette thèse nous permettent de calculer l'efficacité e_n d'un angle donné, c'est à dire le flux de Poynting de la lumière diffusée à cet angle à travers une surface parallèle au plan moyen de la structure diffractante, normé par le flux incident à travers cette même surface [9].

Afin de comparer les calculs et les mesures, on somme les efficacités sur tous les ordres dans la partie transmise, correspondant à des angles inférieurs à 40° .

Notons que selon la crème considérée, l'angle maximal de diffusion choisi peut influencer de manière plus ou moins importante la transmission trouvée (Fig. 2.5). Dans le cas d'une crème purement absorbante (à gauche sur la figure), $\sum_0^{90^\circ} \text{Efficacités} \approx \sum_0^{20^\circ} \text{Efficacités}$: l'angle de diffusion maximal, s'il est supérieur à 20° , englobera la totalité de la lumière diffusée. En revanche, pour une crème protégeant par diffusion, il se peut qu'une partie significative de la lumière transmise ne soit pas mesurée. On obtient dans le cas de la Fig. 2.5, selon l'angle maximum mesuré, les transmissions suivantes :

Angle maximum ($^\circ$)	Crème Absorbante	Crème Particulaire
40	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$3.18 \cdot 10^{-2}$
90	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$3.47 \cdot 10^{-2}$

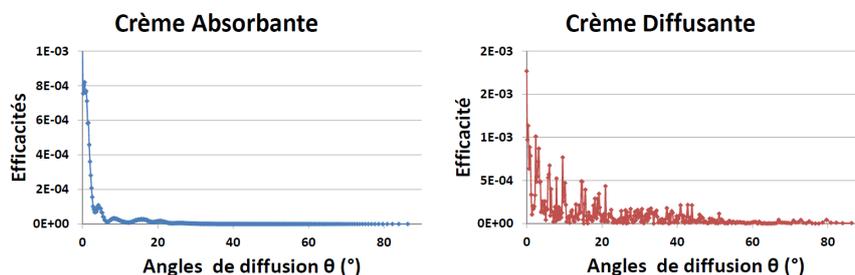


FIGURE 2.5: Efficacité transmise en fonction de l'angle de diffusion selon la crème choisie.

2.2 Évaluation de la qualité de la protection solaire

2.2.1 SPF in vivo

Afin de quantifier l'efficacité des protections solaires, des indices de protection (IP ou SPF pour Sun Protection Factor), nés dans les années 1960, existent. En Europe, le Colipa (The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association) est en charge de la législation sur les indices de protection.

L'indice de protection se calcule en utilisant la DEM ou Dose Erythémale Minimale, qui correspond au temps d'apparition de la toute première rougeur détectable.

La définition du SPF proposé par la FDA (Food and Drug Administration) en 1978 [10] indique que le SPF correspond au facteur multiplicateur d'une DEM d'une peau protégée par une crème à une DEM d'une peau non protégée :

$$\text{SPF} = \frac{\text{DEM}_{\text{peau protégée}}}{\text{DEM}_{\text{peau non protégée}}} \quad (2.5)$$

Pour déterminer la valeur du SPF, un groupe de 10 à 20 volontaires de phototypes I à III (classification de Fitzpatrick [11]) subit une exposition à une radiation d'UV émise par une source artificielle, dans des zones non protégées et d'autres zones protégées sur lesquelles on applique une quantité précise de crème (2 mg/cm^2). Différentes doses d'UV sont appliquées à différents endroits de la peau. Après 16 à 24h d'exposition, la lecture des DEM est effectuée et le ratio est calculé.

La valeur moyenne du groupe de volontaires donne le SPF final. Les mesures *in vivo* présentent des inconvénients, comme une faible répétabilité, provenant de la quantité de produit appliqué ou des réactions différentes selon les peaux.

Ainsi, en 1994, lorsque le Colipa a réalisé des validations de SPF sur 6

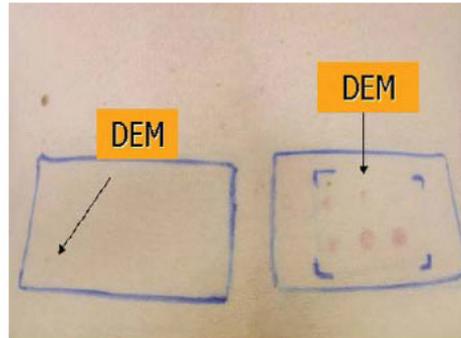


FIGURE 2.6: Lecture de la DEM sur la partie où la crème a été appliquée (à gauche) et sans crème (à droite) [12]. 6 points ont été exposés dans chaque partie, chaque point avec une dose d'UV différente.

laboratoires différents sur différentes crèmes, les résultats obtenus ont varié de 18 à 37% [13] selon les crèmes étudiées (les plus grandes variations ayant lieu pour les crèmes minérales).

Étant donné la dispersion dans les résultats, mais aussi afin de ne pas faire baisser la vigilance du consommateur, l'indice de protection maximal inscrit est de 50+.

2.2.2 SPF in vitro

Des processus d'évaluation du SPF *in vitro* ont été développés. La crème est alors étalée sur un support en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui remplace la peau. Le protocole d'étalement est défini de la façon suivante : une quantité déterminée de crème est appliquée (1.2 mg/cm^2) à la main, en veillant à ce que le produit soit le mieux étalé possible. Avant toute mesure, un temps d'attente (environ 30 minutes) permet de s'assurer de l'évaporation de l'eau.

On mesure alors la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à l'aide d'un spectromètre (Fig. 2.3) précédé d'une sphère intégrante.

On peut alors retrouver la valeur du SPF suivant la formule suivante (équation 2.6), où T correspond à la transmission mesurée au spectromètre, S le spectre du soleil et P le spectre de la peau, proposé par le modèle de McKinlay et Diffey en 1987 [14] et adopté par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) [15] :

$$\text{SPF} = \frac{\int_{290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} P * S}{\int_{290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} P * S * T} \quad (2.6)$$

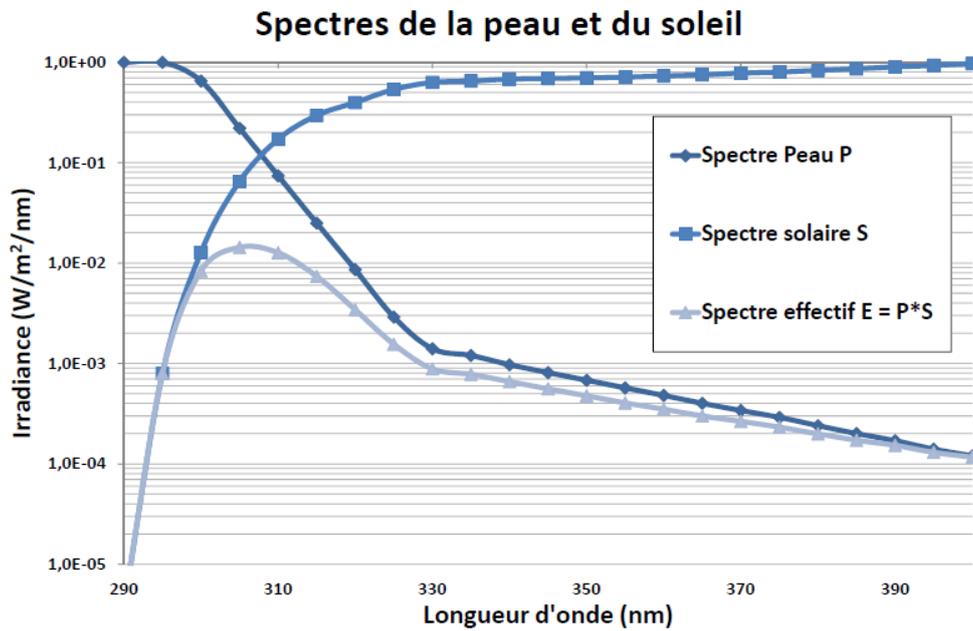


FIGURE 2.7: Spectre d'efficacité des UV [16]

Ce facteur SPF est donc un paramètre qui intègre la réponse du système peau+crème sur l'ensemble de la fenêtre spectrale de longueur d'onde [290nm :400nm].

Chapitre 3

Formulation d'une crème solaire

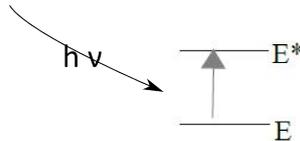
Les premières crèmes pour la protection solaire apparaissent dans les années 1940. Elles contiennent deux types de composants filtrants : des filtres chimiques et des particules diffusantes.

Un produit solaire classique est ainsi composé par mélange des deux types de filtres, qui bloquent la plupart du rayonnement dont la longueur d'onde est inférieure à 360nm, et qui laissent passer les longueurs d'onde supérieures.

Une crème solaire est composée de deux phases : une phase aqueuse et une phase grasse, qui forment une émulsion métastable.

3.1 Filtres chimiques

Les filtres chimiques fonctionnent par absorption. Une molécule absorbe l'énergie provenant de la lumière via un saut d'électron.



La molécule passe alors d'un état E à un état excité E*, suivant la loi

$$\Delta E \leq \frac{\bar{h}c}{\lambda} \quad (3.1)$$

où $\Delta E = E^* - E$

\bar{h} est la constante de Planck réduite, égale environ à $1,055 \cdot 10^{-34} J.s$.

c correspond à la vitesse de la lumière de $3 \cdot 10^8 m/s$

λ la longueur d'onde, exprimée en m.

Elle va ensuite retourner dans son état stable par une relaxation dissipant l'énergie reçue par des vibrations ou en réémettant à une autre longueur d'onde.

L'absorption par une molécule, définie par sa capacité à absorber la lumière qui la traverse, est liée à la probabilité que le saut s'effectue. Elle dépend de la concentration, l'épaisseur et les caractéristiques de la molécule.

La loi de Beer-Lambert permet de décrire de manière macroscopique et globale la diminution de l'intensité en fonction de l'épaisseur de matière traversée :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda)e^{-\alpha X} \quad (3.2)$$

où

I est l'intensité dépendante de la longueur d'onde λ de la lumière sortante

I_0 est l'intensité de la lumière incidente

α le coefficient d'absorption (en m^{-1} ou cm^{-1})

X la longueur du trajet optique (en m ou cm)

Cette loi peut s'écrire également :

$$A = \epsilon Cl \quad (3.3)$$

où

A représente l'absorbance ou densité optique (sans unité)

ϵ le coefficient d'extinction molaire, lié à la probabilité du saut et aux caractéristiques de la molécule. Il dépend de la longueur d'onde, de l'entité chimique de l'absorbeur, ainsi que de la température. Il est exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

C la concentration de la molécule en mol/L.

l la longueur du chemin optique en cm.

Les filtres chimiques sont des composés aromatiques (avec souvent d'autres double liaisons carbone-carbone) dont la délocalisation des électrons fait appel à une énergie similaire aux rayons UV. Un grand nombre de filtres existent, chaque filtre absorbant à une longueur d'onde précise. Pour une protection sur un spectre large, il faut donc associer plusieurs filtres.

On peut citer par exemple l'octinoxate.

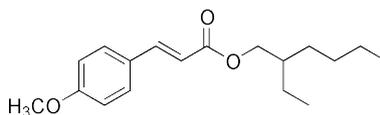


FIGURE 3.1: Formule du filtre chimique l'octinoxate

Il fait partie de la catégorie des cinnamates, qui possèdent une insaturation conjuguée à la fois à un cycle aromatique et à la partie carbonyle d'un ester, ce qui permet de délocaliser les électrons.

Il absorbe dans les UVB, vers 310nm, et possède un coefficient d'extinction molaire de plus de 23 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Afin d'améliorer l'absorbance des molécules, il s'agit d'augmenter le coefficient d'extinction molaire. Les valeurs maximales obtenues actuellement sont autour de 30 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et jusqu'à 50 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Il est assez difficile de continuer à augmenter ϵ , tout en évitant les photodégradations. Mon travail de thèse ne s'est pas concentré sur ce type de filtres.

3.2 Filtres particuliers

La diffusion lumineuse, dont l'effet se manifeste par une apparition d'énergie lumineuse dans toutes les directions de l'espace, permet également de protéger des rayonnements dangereux : en diffusant les UV, des filtres particuliers (souvent des minéraux) permettent de renvoyer la lumière dans toutes les directions, et donc de limiter la quantité de lumière qui arrive jusqu'à la peau.

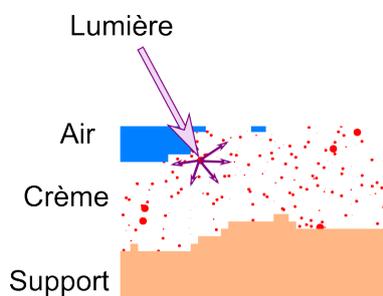


FIGURE 3.2: Diffusion de la lumière par des filtres physiques

En effet, dans ce cas le filtre :

- Diffuse une partie de la lumière dans le 1/2 espace réfléchi : la lumière revient et n'atteint pas l'épiderme
- Allonge le parcours de la lumière, qui peut rencontrer plus de filtres (chimiques ou minéraux) et perd en intensité

Nous nous sommes essentiellement penchés sur ce type de filtres, l'Institut Fresnel possédant une expertise solide dans les domaines des interactions entre la lumière et des structures complexes aléatoires ou ordonnées.

3.3 Exemple de composition d'une crème

Une crème est une émulsion, composée de deux phases : l'une est une phase aqueuse, contenant de l'eau, et l'autre est une phase grasse.

Ces phases sont mélangées et maintenues ensemble par des agents émulsifiants qui rendent la crème métastable.

Les filtres (particules ou filtres chimiques) peuvent être placés dans l'une ou l'autre de ces phases, ou les deux.

En Annexe I et II se trouvent deux exemples de composition de crèmes contenant des filtres chimiques et physiques. Chacune des phases (aqueuse ou grasse, A ou B) est détaillée. Ces deux crèmes possèdent plus de 20 ingrédients dont plusieurs filtres (octocrylène, avobenzone, phenylbenzimidazole sulfonic acid ou encore des particules de TiO₂ Eusolex T-AVO).

Les ingrédients supplémentaires ont plusieurs fonctions : on trouve ainsi des émulsifiants, des conservateurs, ou encore des régulateurs de la viscosité. On peut ainsi détailler la ou les fonctions de chaque ingrédient de la crème présentée en Annexe I :

Phases	Nom commercial	INCI - Nomenclature internationale	%	Fonction
Phase A	Eusolex 232	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	1	Filtre UVB
	Eusolex T-AVO	TiO ₂ recouvert de SiO ₂	5	Filtre
	RonaCare Ectoin	Ectoin	0,1	Améliore réparation peau + Hydrate
	Keltrol RD	Xanthan Gum	0,1	Stabilise
	Tis(hydroxymethyl)-aminomethane	Tromethamine	0,5	Régule le pH
	Glycerol	Glycerin	3	Hydratant, humectant
	Methyl-4-hydroxybenzoate	Methylparaben	0,15	Conservateur
	Eau	Aqua	64,3	Solvant
Phase B	Eusolex OCR	Octocrylene	10	Filtre UVB
	Euxolex 9020	Butyl Methoxydibenzoylmethane (avobenzone)	3	Filtre UVA
	RonaCare AP	Bis-Ethylhexyl hydroxydimethoxy benzylmalonate	1	Antioxydant
	Emulgin B 2	ceteareth-20	1	Emulsifiant
	Lanette O	cetearyl alcohol	1,5	Régule la viscosité
	Antaron V-216	PVP/ hexadecene copolymer	1	Régule la viscosité
	Tegesoft TN	c12-15 alkyl benzoate	4	Antimicrobien
	Cetiol 888	ethylhexyl stearate	2	Emollient
	Dow Corning 200 Fluid	dimethicone	1	Antimousse, emollient, hydratant
	Propyl-4-hydroxybenzoate	propylparaben	0,05	Conservateur
Phase C	Pemulen TR-2	acrylates/c10-30 alkyl acrylate crosspolymer	0,2	Filmogène, stabilisant
	Tegesoft TN	c12-15 alkyl benzoate	1	Antimicrobien
Phase D	Sepigel 305	Laureth-7, polyacrylamide, c13-14 isoparaffin	0,1	Stabilisant
	Parfum	parfum	traces	Odeur

FIGURE 3.3: Liste des ingrédients d'un exemple de crème solaire associés à leur fonction respective.

Chapitre 4

Les limites des mesures de protection solaire

Les mesures usuelles de tests (SPF *in vitro* ou *in vivo*) ne prennent pas en compte tous les phénomènes intervenant dans la protection solaire. Plusieurs mécanismes sont à prendre en compte.

4.1 Mécanismes pouvant modifier la protection solaire

- L'application de la crème

Des études [17] ont pu montrer que l'épaisseur de crème appliquée joue un rôle prépondérant dans la réponse de celle-ci. Ceci a pour conséquence une dépendance entre la qualité de l'étalement de la crème et son SPF : il n'y a pas que la capacité d'absorption ou de diffusion qui est mesurée par le SPF.

Par ailleurs, plusieurs études ont démontré que la quantité appliquée par les utilisateurs, entre 0.39 et 1.3 mg/cm² est bien en dessous de celle utilisée dans les tests *in vivo* (2 mg/cm²) [18] [19] [20] [21] [22] [23].

A ce niveau d'étalement, il a été montré que la crème ne recouvre pas la rugosité de la peau [17].

L'étalement, un paramètre influant dans l'étude du SPF, sera également une des clés dans toute l'approche de modélisation qui va suivre.

- La tenue en présence d'humidité

En présence d'eau ou de transpiration, la crème peut s'estomper. On peut alors mesurer la rémanence, c'est à dire la résistance à l'eau [13]. Pour cela, on étale de la crème solaire sur un volontaire. On attend ensuite 15 à 30min, puis on plonge la personne dans un bain à 29° (±2°) pendant 20min. Après

15min d'attente, on la replonge pendant 20min et pour terminer on attend 15min. 50% du produit doit alors être préservé pour être dit "résistant à l'eau", ce qui n'est pas toujours le cas. Ce test ne reste toutefois qu'un modèle discutable.

Des études cliniques sont réalisables, et peuvent alors conduire les dermatologues à préférer un produit à un autre [24].

- La tenue dans le temps

Les tests sont réalisés en augmentant l'énergie du rayonnement pour atteindre les premières rougeurs, et non pas en attendant. Or certains produits se dégradent très vite. En effet, les molécules agissant comme filtre chimique acquièrent un état excité lors de l'absorption des UV, et peuvent se décomposer. L'indice de protection diminue donc au cours du temps et ce phénomène n'est jamais pris en compte.

- L'influence de l'angle d'incidence

L'indice est mesuré en incidence normale. Or l'incidence des rayons est fonction du lieu, de l'heure et des saisons, mais aussi de la position de la personne (allongée ou debout) et des parties du corps exposées. Ainsi, lors d'une exposition au soleil, environ 1/3 de la lumière reçue provient de la rétrodiffusion lumineuse par le ciel ou par le sol.

L'incidence du rayonnement solaire est donc loin d'être exclusivement normale.

4.2 Incidence oblique

Parmi les divers mécanismes évoqués précédemment, l'entreprise DIPTA était particulièrement intéressée par une étude prospective sur l'effet de l'incidence. Celui-ci a une conséquence directe sur la réponse optique que nous allons étudier par la suite via des modélisations. Nous avons décidé de réaliser une étude préliminaire pour évaluer son influence. Pour cela, on place sur une plaque en PMMA 30mg de crème (ce qui correspond à 1.2mg/cm²) étalée par la méthode des tests de SPF *in vitro*. On mesure ensuite à deux angles d'incidence différents (incidence normale et incidence oblique α) différents types de crèmes.

4.2.1 Filtres Chimiques

Entre deux incidences différentes, la longueur du chemin optique parcouru dans la crème modifie l'absorbance simplement par modification de l'épaisseur traversée :

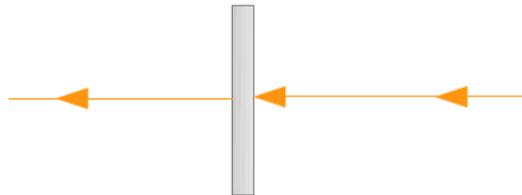


FIGURE 4.1: Éclairement en incidence normale : épaisseur de crème traversée L

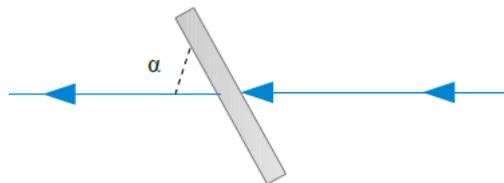


FIGURE 4.2: Éclairement en incidence oblique : épaisseur de crème traversée $L/\sin(\alpha)$

Dans ce cas, on devrait obtenir $A_N = A_\alpha \cdot \sin(\alpha)$ avec A_N l'absorbance à incidence normale et A_α l'absorbance à incidence oblique, soit $\frac{A_n}{A_\alpha} = \sin \alpha$.

Nous avons mené une série de tests sur des échantillons pour lesquels l'étalement d'une même quantité de crème est réalisé (selon le processus d'un SPF *in vitro*), et nous mesurons au spectromètre la valeur de l'extinction en fonction de la longueur d'onde à deux angles différents.

Pour une crème composée de filtres chimiques, nous obtenons typiquement :

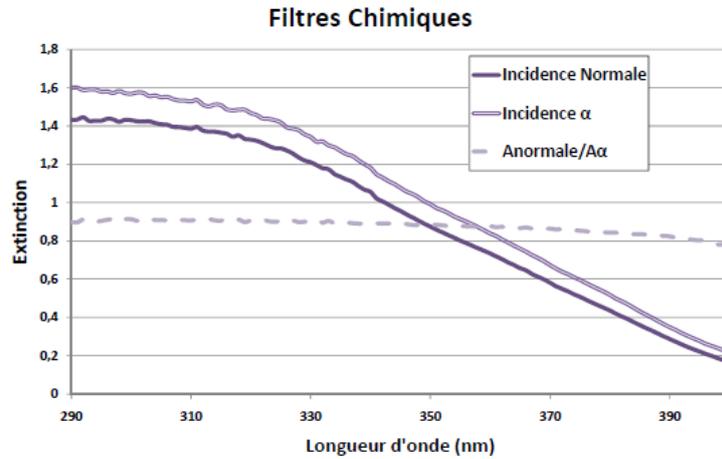


FIGURE 4.3: Mesure de l'extinction d'une crème composée de filtres chimiques à deux angles d'incidence différents

Notons que dans le cas des filtres chimiques, l'extinction et l'absorption sont deux termes presque équivalents puisque quasiment seule l'absorption des molécules fait diminuer l'intensité transmise.

On observe dans ce cas une valeur constante de $\frac{A_n}{A_\alpha}$ jusqu'aux longueurs d'onde autour de 370nm. Les filtres chimiques absorbant peu dans les longueurs d'onde proches du visible, la loi de Beer-Lambert n'est plus valable à ce niveau là.

La valeur de $\frac{A_n}{A_\alpha} = 0.87$ mesurée au spectromètre nous indique un angle α de 60° supérieur à l'angle réel (aux alentours de 40°).

Cette différence peut s'expliquer par la variation des coefficients de transmission de Fresnel, dépendants de l'angle d'incidence. Pour un angle α de 40° , on a un angle d'incidence $\theta_1 = 60^\circ$, ce qui correspond, pour une crème d'indice de réfraction 1.5, à un angle de réfraction de $\theta_2 = 35^\circ$ (d'après la loi de Snell-Descartes).

Étant donné le coefficient de transmission de Fresnel suivant :

$$T = \frac{n_2 \sin(\theta_2)}{n_1 \sin(\theta_1)} \quad (4.1)$$

on trouve

$$\sin \alpha \approx 0.87 * T^2 \approx 0.67 \quad (4.2)$$

soit un angle de 42° , ce qui correspond bien à l'angle mesuré.

Dans le cas de filtres chimiques, la loi de Beer-Lambert explique donc assez bien les variations dues à l'angle d'incidence.

4.2.2 Filtres particuliers

Pour des filtres physiques qui protègent par diffusion, la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus. On ne peut donc pas à ce stade prédire directement la variation théorique du SPF correspondant à une modification de l'angle d'incidence. Une modélisation de diffusion de la lumière pourrait nous permettre d'étudier l'influence de l'angle d'incidence, mais nous ne l'avons par menée à ce stade. Les tests expérimentaux réalisés conduisent aux résultats suivants :

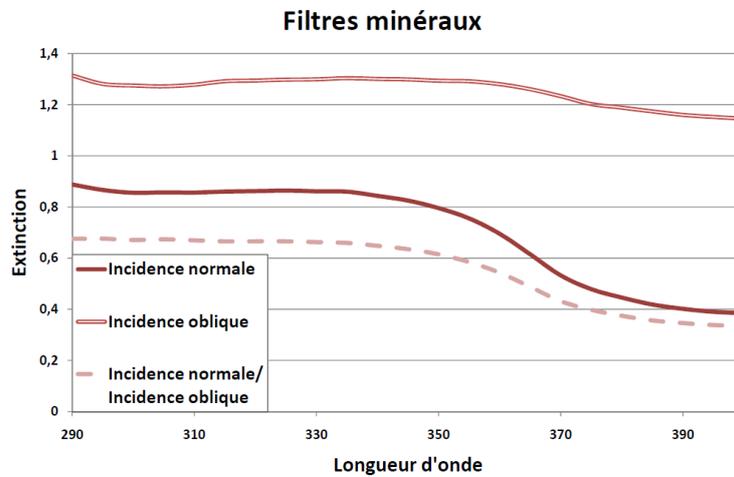


FIGURE 4.4: Mesure de l'extinction d'une crème composée de filtres minéraux sur deux angles d'incidence différents

On peut noter que l'extinction en incidence oblique est plus importante qu'en incidence normale, ce qui va dans le même sens que pour les filtres chimiques.

4.2.3 Comparaisons entre différents échantillons

Considérons maintenant un échantillon lisse contenant uniquement des filtres chimiques : étant donné qu'il n'y a aucun effet de diffusion (ni de surface, ni de volume), la loi de Beer-Lambert s'applique et la fraction $\frac{A_N}{A_\alpha} = \sin(\alpha)$ est constante suivant les longueurs d'onde.

Un tel échantillon nous sert donc de référence.

Ici, la référence correspond à une plaque de PMMA lisse contenant des filtres chimiques. On trouve alors une valeur de $\frac{A_N}{A_\alpha}$ moyenne de 0,88, la moyenne étant réalisée sur l'ensemble des longueurs d'onde

Par ailleurs, des mesures ont été effectuées à incidence normale et au même angle α sur plusieurs échantillons.

Les échantillons sont placés sur une plaque de PMMA rugueuse, suivant la méthode utilisée pour mesurer l'indice de protection solaire.

Les mesures ont alors donné les résultats suivants :

Echantillon	Filtres Utilisés	Moyenne $\frac{A_N}{A_\alpha}$
Huile 1	Chimiques	0.88
Huile 2	Chimiques	0.87
Crème commerciale	Chimiques et Minéraux	0.87
Crème commerciale	Minéraux	0.79
Crème	TiO ₂ (Φ 90nm)	0.73
Crème	TiO ₂ (Φ 300nm)	0.64
Crème	TiO ₂ (Φ 1 μ m)	0.56
Plaque PMMA	Pas de filtre	0.27

Φ correspondant aux diamètres des particules

Le support en PMMA seul, qui ne protège que par diffusion de surface, est très loin de suivre la loi de Beer-Lambert : la protection en incidence oblique est bien plus importante.

Pour des crèmes contenant des filtres minéraux de grande taille, la diffusion conduit à la même conclusion : à protection égale en incidence normale, la protection oblique est plus importante dans cette crème que pour une autre contenant des filtres chimiques.

Ces différenciations méritent d'être approfondies.

4.2.4 Bilan

Après quelques mesures simples, nous constatons donc que selon la composition de la crème, la réponse de différents stimuli (ici différents angles d'incidence) varie significativement. On se pose donc les questions suivantes :

**Quels sont les paramètres influant sur la protection solaire ?
Comment modéliser cette protection ?**

Nous avons choisi d'approcher cette compréhension par le biais de la modélisation et d'axer notre modélisation sur les particules diffusantes, pour lesquelles l'anticipation de la réponse est la plus complexe. Nous avons choisi pour cela une approche électromagnétique.

Nous présenterons dans un premier temps les théories servant à modéliser la diffusion lumineuse puis nous verrons comment nous avons intégré ces

théories pour la modélisation de la protection solaire ; en comparant notamment nos résultats de calculs avec d'autres modélisations ou des mesures.

Nous pouvons alors étudier l'influence de paramètres choisis, ou encore anticiper la réponse de nouvelles particules physiques et rechercher de nouvelles formulations.

Deuxième partie

Description des modélisations électromagnétiques utilisées

Une crème solaire est un mélange d'un ensemble de particules dans un liant. Nous avons besoin de savoir prédire le comportement d'une particule seule ainsi que d'un ensemble de particules.

Plusieurs méthodes de calculs modélisant la diffusion lumineuse ont été utilisées au cours de ces travaux. La théorie dite de Mie (Chapitre 1) permet de calculer la diffusion par une sphère éventuellement recouverte de multicouches. Nous verrons un exemple d'applications de ce type de calculs pour le cas des particules métalliques dans le Chapitre 2.

La méthode différentielle (Chapitre 3) permet de calculer la diffusion par un profil d'indices de réfraction en 2D. On appliquera ce type de calcul au cas d'une crème modèle (Chapitre 4).

Enfin, nous présenterons la diffusion par des tiges (Chapitre 5) qui permet de calculer la transmission par un ensemble de cylindres (2D) parallèles.

Nous présentons également au Chapitre 6 le principe d'une méthode existante permettant d'anticiper l'efficacité d'un produit solaire : le Step-Film model.

Les méthodes de calculs que nous allons présenter dans les chapitres suivants sont toutes basées sur la résolution des équations de Maxwell.

Si l'on désigne par :

- \mathcal{E} le champ électrique en $V.m^{-1}$
- \mathcal{D} la densité de flux électrique en $C.m^{-2}$
- \mathcal{H} le champ magnétique en $A.m^{-1}$
- \mathcal{B} la densité de flux magnétique en $Wb.m^{-2}$
- \mathcal{J} la densité de courant électrique en $A.m^{-2}$
- ρ la densité de charge électrique en $C.m^{-3}$

Alors les équations de Maxwell s'écrivent, sur les champs réels dans le cas de milieux homogènes et infinis :

Loi de Faraday :

$$\nabla \times \mathcal{E} = -\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t} \quad (3)$$

Loi de Maxwell-Ampère :

$$\nabla \times \mathcal{H} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} + \mathcal{J} \quad (4)$$

Loi de Gauss :

$$\nabla \cdot \mathcal{D} = \rho \quad (5)$$

Absence de pôle magnétique :

$$\nabla \cdot \mathcal{B} = 0 \quad (6)$$

Équation de continuité

$$\nabla \cdot \mathcal{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (7)$$

\cdot désigne le produit scalaire, \times le produit vectoriel et $*$ le produit de convolution.

Notons que ces équations ne sont pas indépendantes ; on peut par exemple retrouver l'équation (7) à l'aide des autres.

Les grandeurs sont liées entre elles par les relations constitutives suivantes :

$$\mathcal{D} = \epsilon *_t \mathcal{E} \quad (8)$$

$$\mathcal{B} = \mu *_t \mathcal{H} \quad (9)$$

$$\mathcal{J} = \sigma *_t \mathcal{E} \quad (10)$$

avec ϵ , μ et σ respectivement la permittivité, la perméabilité et la conductivité du milieu.

Considérons maintenant la transformée de Fourier temporelle des grandeurs ci-dessus, définie par :

$$A(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(r, \omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (11)$$

avec $A(r, t)$ la grandeur temporelle et $A(r, \omega)$ la grandeur harmonique.

Les équations de Maxwell peuvent alors s'écrire sous leur forme harmonique, où toutes les grandeurs sont maintenant des fonctions complexes de la pulsation ω et de la variable de l'espace r .

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E} &= i\omega \mathbf{B} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} - i\omega \mathbf{D} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \end{cases} \quad (12)$$

\mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{D} , \mathbf{j} , ρ désignent les vecteurs complexes associés respectivement aux vecteurs réels \mathcal{E} , \mathcal{H} , \mathcal{D} , \mathcal{J} et ρ .

Notons également que la puissance moyenne lumineuse traversant une surface Σ est donnée par le flux de la partie réelle du vecteur de Poynting \mathbf{P} définie par :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \quad (13)$$

où \mathbf{H}^* est le conjugué de \mathbf{H}

En présence d'interfaces ou de milieux hétérogènes (surfaces rugueuses, inclusions, particules par exemple), la résolution implique d'écrire les équations de continuité des champs aux interfaces. Les modèles utilisés vont alors dépendre de la géométrie des problèmes à résoudre. Nous chercherons souvent des conditions pour simplifier l'approche.

Chapitre 1

Théorie de Mie

1.1 Principe

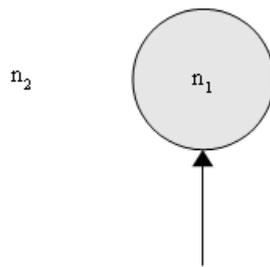
Il s'agit d'étudier la diffusion par des sphères, éventuellement recouvertes de couches, placées dans un milieu homogène.

La théorie dite de Mie a été développée par Gustav Mie au début du XXème siècle [25] [26] [27] [28], à l'aide d'outils mathématiques décrits par Lorentz [29] ou Debye [30].

Philippe Voarino, dans sa thèse [31], décrit le principe de la théorie de Mie et développe les codes de calculs que nous avons utilisés dans ces travaux.

Principe du calcul On considère une sphère isolée, éclairée par une source infinie.

La sphère de rayon a et d'indice de réfraction n_1 est placée dans un milieu environnant d'indice n_2 éclairé à la longueur d'onde λ .



Compte tenu de la géométrie du problème, on se place en coordonnées sphériques.

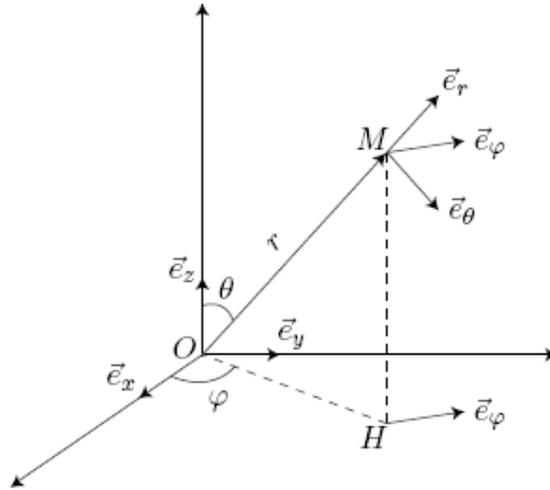
On utilise donc les paramètres φ, θ et R avec :

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq R \leq \infty$$

et le passage aux coordonnées cartésiennes suivantes :

$$x = R \sin(\theta) \cos(\varphi) \quad y = R \sin(\theta) \sin(\varphi) \quad z = R \cos(\theta)$$

On définit également la base sphérique $(\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\varphi)$ comme suit :



$$\begin{aligned} \mathbf{u}_r &= \frac{\mathbf{OM}}{|\mathbf{OM}|} = \sin(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{o}_x + \sin(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{o}_y + \cos(\theta) \mathbf{o}_z \\ \mathbf{u}_\theta &= \frac{d\mathbf{u}_r}{d\theta} = \cos(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{o}_x + \cos(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{o}_y - \sin(\theta) \mathbf{o}_z \\ \mathbf{u}_\varphi &= -\sin(\varphi) \mathbf{o}_x + \cos(\varphi) \mathbf{o}_y \end{aligned}$$

On suppose les milieux **linéaires, homogènes et isotropes, non magnétiques et non chargés**. Les équations de Maxwell en régime harmoniques avec une dépendance temporelle en $e^{-j\omega t}$ conduisent alors, en absence de sources, à l'équation de Helmholtz, vérifiée pour les champs électrique et magnétique :

$$\Delta \mathbf{C} + k^2 \mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (1.1)$$

où $\mathbf{C} = \mathbf{E}$ ou \mathbf{H} et $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ avec
 ω la pulsation temporelle,
 ϵ la permittivité
 et μ la perméabilité.

Chaque composante du champ vérifie l'équation scalaire sans second membre :

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0 \quad (1.2)$$

avec $\psi = \psi(x, y, z)$ où (x, y, z) sont les coordonnées cartésiennes de l'espace.

Le développement du laplacien en coordonnées sphériques conduit à l'équation aux dérivées partielles scalaires :

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial f}{\partial R}) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + k^2 f = 0 \quad (1.3)$$

En cherchant une solution, qui se justifie par développement de Fourier, à variables séparables du type

$$f(R, \theta, \varphi) = f_1(R) \cdot f_2(\theta) \cdot f_3(\varphi) \quad (1.4)$$

On obtient trois équations différentielles :

- une équation de **Bessel** modifiée dont la dépendance est radiale (R)
- une équation de **Legendre** dont la dépendance est normale (θ)
- une équation **harmonique** du second ordre dont la dépendance est polaire (φ)

Ces équations sont les suivantes :

Équation de Bessel :

$$R^2 \frac{d^2 f_1}{dR^2} + 2R \frac{df_1}{dR} + (k^2 R^2 - p^2) f_1 = 0 \quad (1.5)$$

Équation de Legendre :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{df_2}{d\theta}) + (p^2 - \frac{q^2}{\sin^2 \theta}) f_2 = 0 \quad (1.6)$$

Équation harmonique :

$$\frac{d^2 f_3}{d\varphi^2} + q^2 f_3 = 0 \quad (1.7)$$

où p et q sont les constantes de séparation. On les choisit à l'aide des conditions physiques qui permettent de se limiter à des fonctions convergentes.

On peut alors en déduire que les fonctions du type

$$\psi_{emn} = P_n^m(\cos \theta) f_{1n}(R) \cos(m\varphi) \quad \text{avec} \quad m \leq n \quad (1.8)$$

et

$$\psi_{omn} = P_n^m(\cos \theta) f_{1n}(R) \sin(m\varphi) \quad \text{avec} \quad m \leq n \quad (1.9)$$

sont solutions, avec $P_n^m(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} \frac{d^m P_n(\eta)}{d\eta^m}$ où P_n désigne le polynôme de Legendre d'ordre n et f_{1n} une fonction de Bessel.

On montre [31] que, si $\psi_{e/omn}$ est solution de l'équation scalaire, alors les vecteurs suivants sont solutions de l'équation vectorielle :

$$\mathbf{L}_{e/omn} = \mathbf{grad}(\psi_{e/omn}), \quad \mathbf{M}_{e/omn} = \mathbf{rot}(\mathbf{R}_{e/omn}),$$

$$\text{et} \quad \mathbf{N}_{e/omn} = \frac{1}{k} \mathbf{rot} \mathbf{M}_{e/omn}$$

avec $\mathbf{R} = R\mathbf{u}_r$ et $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ où n est l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde.

Chaque champ est alors une **combinaison linéaire** de ces solutions vectorielles élémentaires.

En champ lointain, pour une sphère centrée homogène, on obtient le résultat suivant :

$$\mathbf{E}_{diff} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n^d \mathbf{M}_{o1n}^{(-)} - i b_n^d \mathbf{N}_{e1d}^{(-)}] \quad (1.10)$$

où a_n^d et b_n^d sont des constantes s'exprimant à l'aide de fonctions connues ayant pour argument les paramètres clés appelés paramètres de taille :

$$q_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 a \quad \text{et} \quad q_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \quad (1.11)$$

On peut réaliser le même type de calculs avec une sphère recouverte de multicouches.

1.2 Calcul de l'absorption

Le calcul de l'absorption se fait par bilan d'énergie[31][27][28]. Considérons une surface d'intégration Σ autour de la sphère de rayon a .

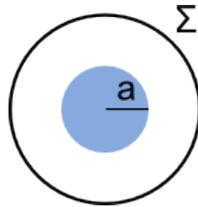


FIGURE 1.1: Surface sphérique d'intégration Σ autour de la sphère

Le bilan d'énergie à travers Σ s'écrit :

$$F = W + W_a \quad (1.12)$$

où F est la puissance fournie, W le flux de la partie réelle du vecteur de Poynting complexe et W_a la puissance absorbée.

Il n'y a pas de source à l'intérieur de Σ , donc $F = 0$.

Le vecteur de Poynting est défini par $\mathbf{P} = \frac{1}{2}\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*$, avec $\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_{diff}$ et $\mathbf{H} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_{diff}$.

En effet, le champ \mathbf{E} ou resp. \mathbf{H} est la somme du champ incident \mathbf{E}_i ou resp. \mathbf{H}_i et du champ diffusé \mathbf{E}_{diff} ou resp. \mathbf{H}_{diff} .

En développant le vecteur de Poynting, on obtient alors trois contributions :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_{diff} + \mathbf{P}_{id} \quad (1.13)$$

Le premier terme correspond au flux d'énergie de l'onde incidente à travers Σ . Ce terme est donc nul.

Le deuxième terme correspond à une contribution du seul champ diffusé alors que le troisième dépend du champ diffusé mais aussi du champ incident.

On a donc, d'après les équations 1.12 et 1.13,

$$W_a = - \int \int_{\Sigma} \text{Re}[\mathbf{P}_{diff} + \mathbf{P}_{id}] \cdot d\mathbf{S} \quad (1.14)$$

Après développement des calculs, on obtient [31] :

$$W_a = -E_0^2 \frac{2\pi}{\mu\omega k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n^d|^2 + |b_n^d|^2 + \text{Re}[a_n^d + b_n^d]) \quad (1.15)$$

où μ , ω , k sont resp. la perméabilité, la pulsation temporelle et le nombre d'onde du milieu environnant la particule. Les paramètres a_n^d et b_n^d sont ceux présentés dans l'équation 1.10.

1.3 Paramètres à choisir

Des codes de calculs permettent de calculer le champ diffusé en tout point de l'espace à partir des données suivantes :

- **Les paramètres variables** : les angles θ et φ du champ lointain observé et la longueur d'onde de la lumière incidente
- **Les caractéristiques de la sphère** : sa taille et son indice de réfraction (qui peut être imaginaire, si la particule est absorbante), ainsi que la taille et l'indice d'éventuelles couches autour de la sphère
- **L'indice de réfraction du milieu**

1.4 Exemples de calculs

A titre d'illustration, voici les résultats obtenus dans le cadre de particules d'oxyde de cérium (ZrO_2).

1.4.1 Diffusion angulaire

On peut par exemple étudier le flux diffusé selon l'angle de diffusion.

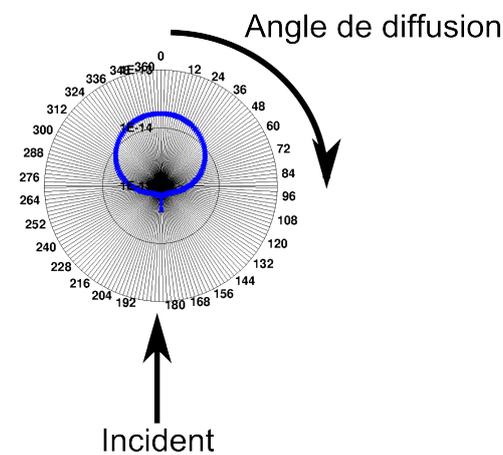
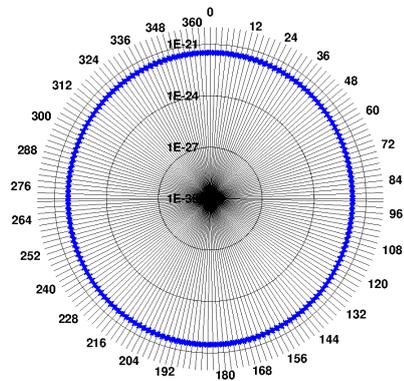


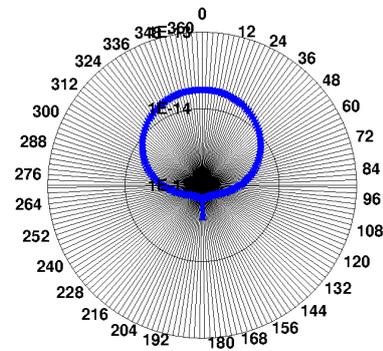
FIGURE 1.2: Flux diffusé angulaire pour une particule de ZrO_2 de diamètre 180nm à la longueur d'onde de 320nm. Le rayon incident arrive à l'angle de 180°

Exemples de calculs

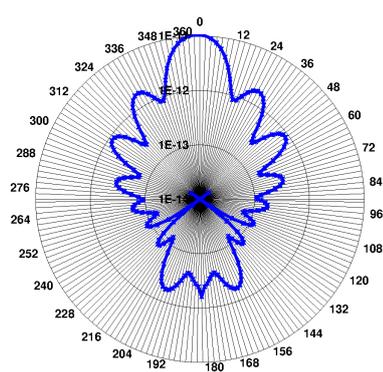
Si l'on modifie le diamètre de la sphère, la diffusion angulaire varie fortement :



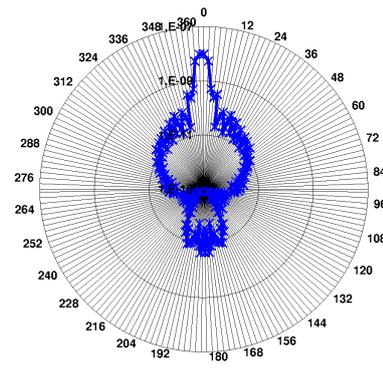
(a) Diamètre de 10nm



(b) Diamètre de 180nm



(a) Diamètre de 1000nm



(b) Diamètre de 5000nm

Alors que pour des particules de diamètre très petit devant la longueur d'onde le flux varie peu en fonction de l'angle, dès que le diamètre augmente, la répartition angulaire est bien plus complexe.

1.4.2 TIS

Une façon plus globale de représenter la diffusion est de calculer le TIS, défini à l'équation 2.1 de la première partie.

On peut alors étudier l'évolution du TIS selon la taille des particules ou lors d'une modification des paramètres de la crème, par exemple l'indice de réfraction du milieu environnant les particules. Le TIS peut être calculé dans le 1/2 espace réfléchi ou dans le 1/2 espace transmis.

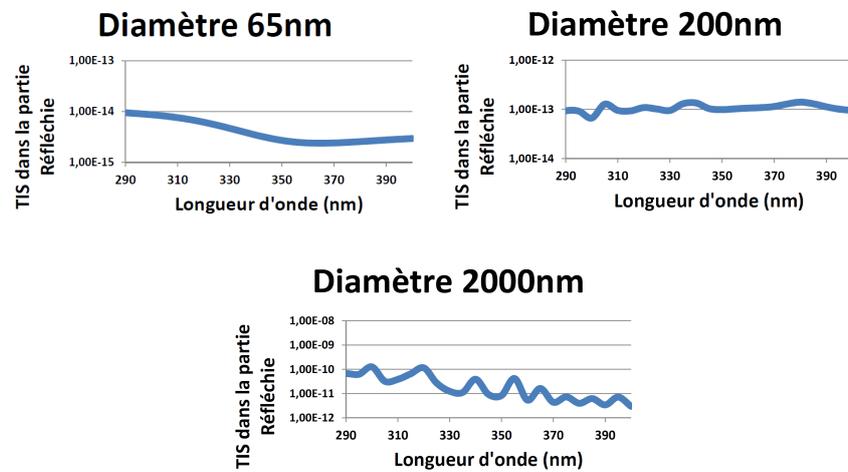


FIGURE 1.3: TIS dans la partie réfléchie de particules de ZrO_2 de différentes tailles, représentée en fonction de la longueur d'onde.

La taille des particules modifie la quantité de lumière diffusée dans la partie réfléchie. Pour des tailles petites devant la longueur d'onde, on parle de diffusion Rayleigh [32] où la puissance rayonnée est proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$. Lorsque la taille augmente, il est plus difficile d'anticiper le comportement de la diffusion en fonction de la longueur d'onde.

De la même façon, l'indice de réfraction du milieu environnant les particules modifie la diffusion de la particule :

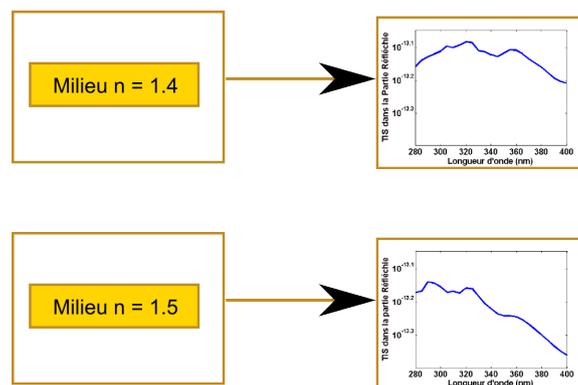


FIGURE 1.4: TIS dans la partie réfléchie de particules de ZrO_2 de diamètre 324nm dans deux milieux d'indices différents

Comme nous pouvons le voir, de nombreux paramètres sont à prendre en compte si l'on souhaite détailler avec précision la diffusion de la lumière par une particule.

Chapitre 2

Nanoparticules Métalliques

On peut calculer par la théorie de Mie la diffusion et l'absorption de nombreuses particules. On peut chercher à anticiper la réponse de filtres utilisés dans les crèmes solaires, comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc, mais on peut aussi s'intéresser à de nouvelles particules, comme les nanoparticules métalliques, pouvant conduire à des pics d'extinction dans les UV.

2.1 Nanoparticules métalliques - Théorie

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés intéressantes. En effet, ces particules développent à leur surface des oscillations collectives d'électrons appelées plasmons de surface localisés.

Les plasmons de surface sont des surfaces d'onde chargées qui se propagent dans une interface métal-diélectrique suivant le schéma suivant :

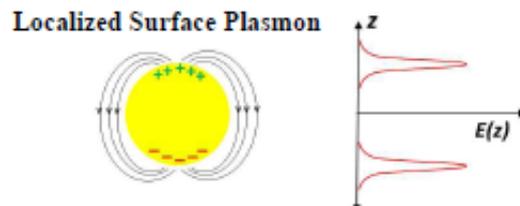


FIGURE 2.1: Schéma de la densité de charge de surface d'un plasmon de surface localisé (LSP)[33].

La fermeture des frontières due à la géométrie produit une oscillation des densités de charge de surface stationnaire qui permet des couplages intenses entre le LSP et la lumière.[33]

La description de la diffusion et de l'absorption par les nanoparticules est donnée par la section d'absorption et de diffusion qui relie l'énergie qui est envoyée au champ lointain et l'énergie qui est dissipée dans la nanoparticule. Pour relier la puissance diffusée I_{scat} et la puissance absorbée I_{abs} à la puissance incidente I_{inc} , on utilise la section de diffusion $C_{scat} = \frac{I_{scat}}{I_{inc}}$ et la section d'absorption $C_{abs} = \frac{I_{abs}}{I_{inc}}$. Pour des particules sphériques de rayon plus petit que la longueur d'onde incidente λ , on trouve [33]

$$C_{scat} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon_{sph} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{sph} + 2\epsilon_{med}} \right|^2 = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha_{sph}|^2 \Rightarrow C_{scat} \propto \frac{a^6}{\lambda^4} \quad (2.1)$$

$$C_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_{sph} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{sph} + 2\epsilon_{med}} \right\} = k \text{Im} \{ \alpha_{sph} \} \Rightarrow C_{scat} \propto \frac{a^3}{\lambda} \quad (2.2)$$

où α_{sph} est la polarisabilité dipolaire d'une particule sphérique de rayon a . Dans une approche quasistatistique :

$$\alpha_{sph} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_{sph} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{sph} + 2\epsilon_{med}} \quad (2.3)$$

avec ϵ_{sph} la fonction diélectrique de la sphère et ϵ_{med} celle du milieu. k le vecteur d'onde qui est relié à la fréquence ω et à la vitesse de la lumière dans le vide c puisque $k = \omega/c$. Si la valeur de la permittivité ϵ_{sph} est constante, et en négligeant la partie imaginaire ϵ'' , la section de diffusion montre une réponse spectrale plate, et presque aucune absorption.

Une résonance des plasmons de surface localisés est associée avec un pôle de la polarisabilité α de la nanoparticule métallique en tant que fonction de la fréquence (ou de la longueur d'onde).

La réponse diélectrique ϵ_{sph} est donnée par le modèle de Drude :

$$\epsilon_{sph} = \epsilon_{metal} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.4)$$

où γ décrit l'amortissement des électrons, causé principalement par la diffusion des électron-photons dans le métal et ω_p la fréquence plasmonique propre au matériau.

La position de la résonance apparaît à la fréquence ω_{res} qui vérifie $\epsilon_{sph} + 2\epsilon_{med} = 0$. Si l'on suppose que le milieu ambiant est le vide ($\epsilon_{med} = 1$), la fréquence de résonance ω_{res} est à la fréquence $\omega_{res} = \omega_p/\sqrt{3}$. C'est la fréquence d'un plasmon de surface sphérique dipolaire.

Lorsque la taille de la particule augmente, l'approche quasistatistique n'est plus valide, et une solution complète des équations de Maxwell est

nécessaire afin de positionner correctement la position spectrale et l'intensité des résonances. La solution des modes dans une géométrie sphérique peut être tracée grâce à la théorie de Mie.

La forme de la particule influe également sur la position de la résonance. On obtient par exemple, pour une particule de forme ellipsoïde, deux pics de résonance [33] :

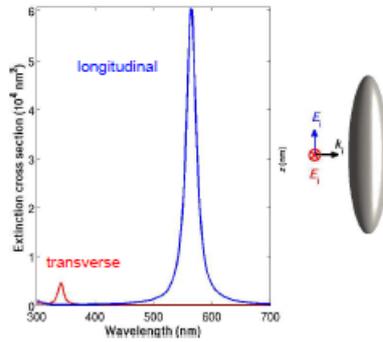


FIGURE 2.2: Section d'extinction pour une lumière polarisée longitudinalement et transversalement éclairant une ellipsoïde d'argent[33]

Enfin, lorsque deux nanoparticules métalliques sont très proches, la résonance peut s'intensifier : on couple les particules.

Dans ce cas, on peut associer aux particules couplées une polarisabilité effective α_{eff} , qui est une fonction de la polarisabilité des deux particules α_1 et α_2 , et de la distance entre les dipôles r . On distingue deux cas : des dipôles alignés longitudinalement et des dipôles alignés transversalement. Leur polarisabilité effective α_{eff}^{long} et α_{eff}^{trans} sont données par :

$$\alpha_{eff}^{long} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\pi r^3}}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{4\pi^2 r^6}} \quad (2.5)$$

et

$$\alpha_{eff}^{trans} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{2\pi r^3}}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{16\pi^2 r^6}} \quad (2.6)$$

Exemples de calcul

La tendance basique du couplage longitudinal peut être observée dans la figure ci-dessous :

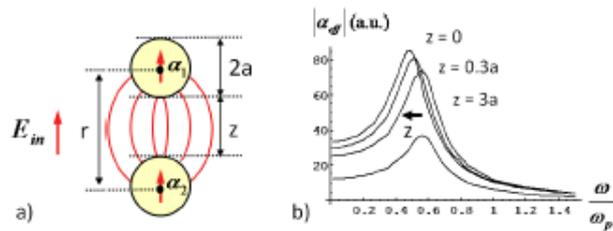


FIGURE 2.3: a) Couplage longitudinal de deux particules b) module de la polarisabilité effective correspondante[33]

En résumé, les nanoparticules métalliques possèdent un pic de résonance à une longueur d'onde déterminée par le matériau. Cette longueur d'onde peut être déplacée de plusieurs façon différentes :

- En modifiant la taille de la particule (décalage vers le rouge lorsque la taille augmente)
- En changeant la forme de la particule
- En couplant plusieurs particules entres elles

2.2 Exemples de calcul

Voici plusieurs exemples de calcul de nanoparticules métalliques, réalisés grâce à la théorie de Mie.

- On peut jouer sur la taille des particules :

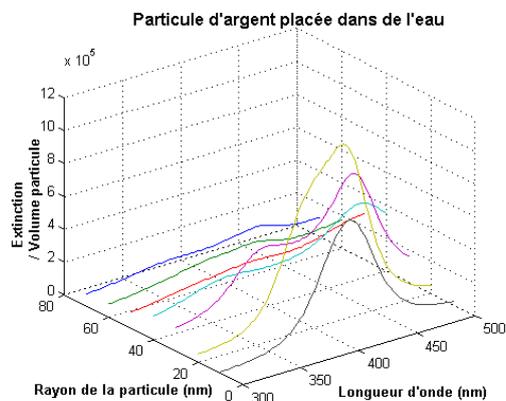


FIGURE 2.4: Flux diffusé + Flux Absorbé (appelé Extinction) d'une particule d'argent dans de l'eau par la théorie de Mie

- On peut également réaliser des particules multicouches, dont le pic d'absorption est situé entre les pics d'absorption des matériaux constituant les couches :

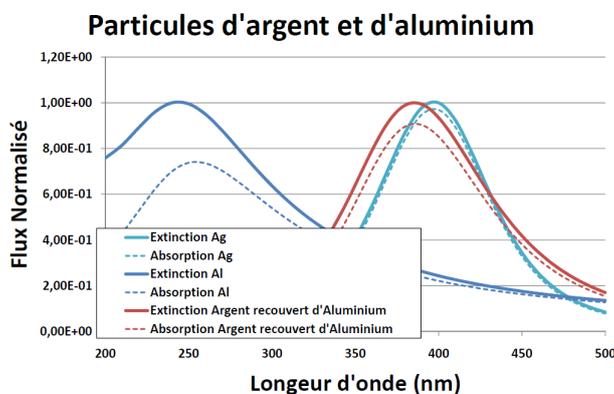


FIGURE 2.5: Extinction et Absorption de particules métalliques de taille 10nm d'Argent et d'Aluminium, ainsi que d'une particule d'Argent de rayon 10nm recouverte d'une couche d'aluminium de 5nm. Afin de ne s'intéresser qu'à l'effet du aux matériaux, on a normalisé les flux en prenant le maximum de l'extinction égale à 1 pour chacune des courbes.

Notons ici que l'utilisation de nanoparticules métalliques ou de multicouches interférentielles dans les protections solaires est protégée par de nombreux brevets [34] [35] [36] [37] [38].

2.3 Conclusion

- Les calculs par la théorie de Mie nous permettent d'étudier la diffusion de la lumière par une sphère, en 3 dimensions (φ, θ et R)
- Nous avons ainsi pu étudier la réponse de nanoparticules métalliques, possédant une réponse intéressante dans les UV, notamment les particules multicouches d'aluminium et d'argent.
- Notons toutefois que tous les calculs montrés ci-dessus intègrent juste la présence de particules, indépendamment du substrat sur lequel elles seraient déposées. De plus, on modélise ici une particule unique. On peut ajouter les effets de différentes particules pour connaître l'effet global, mais nous ne pouvons pas modéliser leurs interactions avec cette première approche.

Chapitre 3

Méthode Différentielle

3.1 Principe général

La méthode différentielle est une technique permettant de calculer la diffusion par un réseau [39] [40] [41].

Cette méthode de calcul a l'avantage de pouvoir traiter des structures complexes, dans des profils arbitraires.

On travaille ici avec un profil bidimensionnel, c'est à dire invariant selon y , dont on connaît l'indice de réfraction en tout point $n(x,y,z)$.

On considérera un profil contenant une zone de superstrat (l'air dans notre cas), une zone modulée (la crème) et une zone de substrat (la peau ou le support).

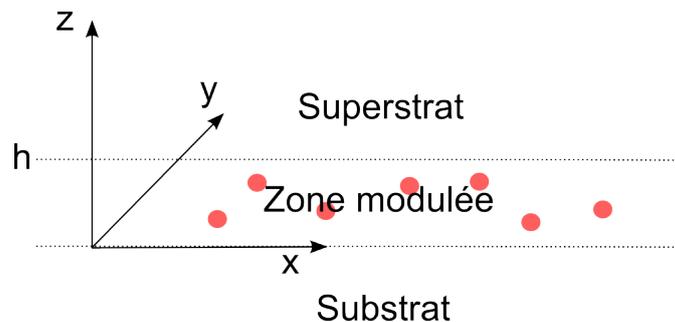


FIGURE 3.1: Les différentes zones utilisées dans la méthode différentielle

On représente la zone modulée par une matrice, appelée profil, où l'indice de réfraction en un point donné correspond à un point de la matrice.

Laurent Arnaud, dans sa thèse [9], développe la méthode différentielle et propose des codes de calcul que nous avons utilisés. Voici quelques points qu'il présente.

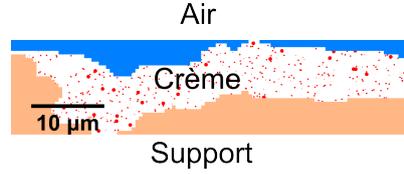


FIGURE 3.2: Exemple de profil utilisé avec la méthode différentielle

On se place en polarisation Transverse Electrique (TE), c'est à dire que le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence. La polarisation Transverse Magnétique, TM, où le champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence, s'envisage de manière similaire. Par ailleurs, pour des raisons de temps de calculs, on admettra une invariance selon la direction y . On se place donc en 2 dimensions. Quelques calculs en TM permettent de valider *a posteriori* ce choix dans le cas de particules diélectriques.

3.1.1 En dehors de la zone modulée

Les zones non modulées sont **linéaires, homogènes et isotropes**.

On peut donc écrire l'équation de Helmholtz :

$$\Delta E + k^2 E = 0 \quad (3.1)$$

On effectue alors une transformée de Fourier selon x où

$$\tilde{F}(\sigma) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(x) e^{-i\sigma x} dx$$

Comme le champ ne dépend pas de y , l'équation de Helmholtz devient :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_y(\sigma, z)}{\partial z^2} + (k^2 - \sigma^2) \tilde{E}_y(\sigma, z) = 0 \quad (3.2)$$

L'équation différentielle du deuxième ordre admet des solutions de la forme

$$\tilde{E}_y(\sigma, z) = \tilde{A}(\sigma)^- e^{-i\beta z} + \tilde{A}(\sigma)^+ e^{i\beta z} \quad (3.3)$$

Les solutions sont donc de la forme

$$E(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} [\tilde{A}(\sigma)^- e^{i(\sigma x - \beta z)} + \tilde{A}(\sigma)^+ e^{i(\sigma x + \beta z)}] \quad (3.4)$$

On discrétise alors σ avec un pas constant $\Delta\sigma$ centré sur la fréquence spatiale du champ incident $\sigma_0 = k \sin(\theta_i)$.

On obtient $\sigma = \sigma_n = \sigma_0 + n\Delta\sigma$

$$\text{et } E(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} [\tilde{A}_n(\sigma_n)^- e^{i(\sigma_n x - \beta z)} + \tilde{A}_n(\sigma_n)^+ e^{i(\sigma_n x + \beta z)}]$$

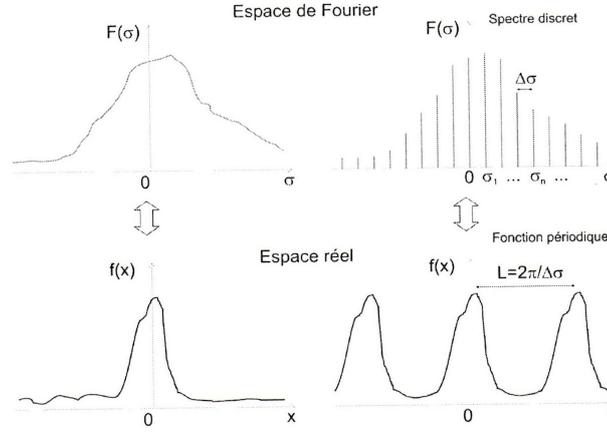


FIGURE 3.3: Passage d'une fonction dans l'espace de Fourier à l'espace réel.

Cette discrétisation dans l'espace de Fourier rend le champ périodique, de période $\frac{2\pi}{\Delta\sigma}$.

La structure (par exemple Fig. 3.2) est donc périodisée.

On considère négligeable la fréquence seuil supérieure à un certain seuil σ_N . On peut tronquer le système, qui s'écrit :

$$E(x, z) = \sum_{-N}^{+N} [\tilde{A}_n(\sigma_n)^- e^{i(\sigma_n x - \beta z)} + \tilde{A}_n(\sigma_n)^+ e^{i(\sigma_n x + \beta z)}] \quad (3.5)$$

$$= \sum_{-N}^{+N} [\tilde{A}_n(\sigma_n)^- e^{-i\beta z} + \tilde{A}_n(\sigma_n)^+ e^{+i\beta z}] e^{i(\sigma_n x)} \quad (3.6)$$

En écrivant $E_n = \Delta\sigma \tilde{E}_y(\sigma_n)$, on obtient

$$E_n = \tilde{A}_n(\sigma_n)^- e^{-i\beta z} + \tilde{A}_n(\sigma_n)^+ e^{+i\beta z} \quad (3.7)$$

$$= E_n^- + E_n^+ \quad (3.8)$$

Le champ H vérifie l'équation :

$$\frac{-\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu H_x \quad (3.9)$$

Notons $H'_n = \omega\mu H_n$ où $H_n = \Delta\sigma \tilde{H}_x(\sigma)$ où $\tilde{H}_x(\sigma)$ est la transformée de Fourier de $H_x(x)$. On obtient alors

$$H'_n = i \frac{\partial E_n}{\partial z} = i\omega\mu H_x \quad (3.10)$$

On arrive alors à l'équation suivante :

$$[F] = \Psi[V] \quad (3.11)$$

$$\text{où } [F] = \begin{bmatrix} [E] \\ [H'] \end{bmatrix} \text{ avec } [E] = \begin{pmatrix} E_{-N} \\ \vdots \\ E_n \\ \vdots \\ E_N \end{pmatrix} \text{ et } [H'] = \begin{pmatrix} H'_{-N} \\ \vdots \\ H'_n \\ \vdots \\ H'_N \end{pmatrix}$$

$$[V] = \begin{bmatrix} [E^-] \\ [E^+] \end{bmatrix} \text{ avec } [E^+] = \begin{pmatrix} E_{-N}^+ \\ \vdots \\ E_n^+ \\ \vdots \\ E_N^+ \end{pmatrix} \text{ et } [E^-] = \begin{pmatrix} E_{-N}^- \\ \vdots \\ E_n^- \\ \vdots \\ E_N^- \end{pmatrix}$$

$$\Psi = \begin{pmatrix} Id & Id \\ \Psi_{21} & \Psi_{22} \end{pmatrix} \text{ avec } \Psi_{21} = \begin{pmatrix} \ddots & 0 \\ \beta_n & \\ 0 & \ddots \end{pmatrix} \text{ et } \Psi_{22} = \begin{pmatrix} \ddots & 0 \\ -\beta_n & \\ 0 & \ddots \end{pmatrix}$$

3.1.2 Dans la zone modulée

Dans la zone modulée, le milieu est inhomogène.

On peut utiliser l'équation de Helmholtz pour décrire l'évolution de E :

$$\Delta E + k^2(x)E = 0 \quad (3.12)$$

où dans cette partie, k dépend de x .

On effectue une transformée de Fourier selon x , et l'équation devient alors :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_y}{\partial z^2}(\sigma, z) = \sigma^2 \tilde{E}_y(\sigma, z) - \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{k}^2(\sigma - \sigma', z) \tilde{E}_y(\sigma', z) d\sigma' \quad (3.13)$$

On discrétise l'espace des σ : $\sigma \rightarrow \sigma_n = \sigma_0 + n\Delta\sigma$
 et $\sigma' \rightarrow \sigma_m = \sigma_0 + m\Delta\sigma$.

De la même façon qu'en dehors de la zone modulée, on considère négligeable la fréquence seuil supérieure à un certain seuil σ_N . On peut donc tronquer le système, qui s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_y}{\partial z^2}(n, z) = \sigma_n^2 \tilde{E}_y(n, z) - \sum_{-N}^{+N} \tilde{k}^2(n - m, z) \tilde{E}_y(m, z) d\sigma' \quad (3.14)$$

On obtient alors :

$$\frac{\partial}{\partial z}[F] = M[F] \quad (3.15)$$

où $[F]$ est définie comme précédemment et $M = i \begin{pmatrix} 0 & -Id \\ M_{21} & 0 \end{pmatrix}$
 et $(M_{21})_{n,m} = \sigma_n^2 \delta_{n,m} - k_{n-m}^2$.

On peut alors écrire que

$$F[(0 + dz)] = [F(0)] + M(0)[F(0)]dz \quad (3.16)$$

$$= M'(0)[F(0)] \quad (3.17)$$

Par itération sur les valeurs de z , on montre qu'il existe une matrice P telle que

$$[F(h)] = P[F(0)] \quad (3.18)$$

On en déduit finalement, en utilisant (1) qu'il existe T telle que

$$[V(h)] = T[V(0)] \quad (3.19)$$

3.1.3 Utilisation des matrices S

Les calculs directs étant sujets à erreurs [42] [43] (instabilités numériques), on utilise un algorithme appelé l'algorithme des matrices S .

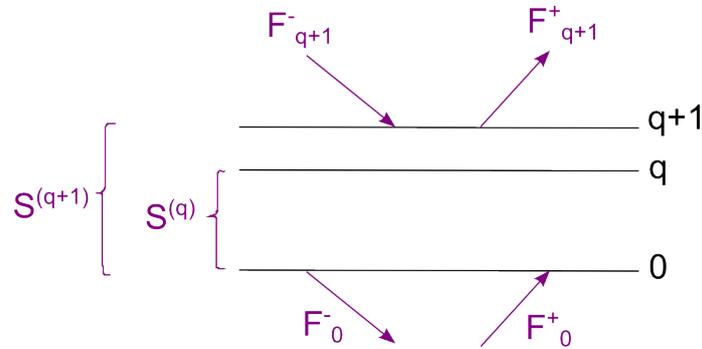


FIGURE 3.4: Relation de récursion des matrices S

Cet algorithme découpe le profil en tranches appelées matrices S définies de la façon suivante :

$$\begin{bmatrix} F_q^+ \\ F_0^- \end{bmatrix} = S^{(q)} \begin{bmatrix} F_0^+ \\ F_q^- \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

On ne découpe plus directement la matrice T en petit tronçon car on retrouverait le terme en $\exp(-i\beta z)$ qui est à l'origine des difficultés de calcul. L'utilisation de la matrice S rend les calculs bien plus stables.

3.2 Conclusion

La méthode différentielle nous permet de réaliser des calculs sur tout type de structure ; ce qui permet de prendre en compte les interfaces (air/crème et crème/substrat), mais aussi les interactions entre les nombreuses particules qui interagissent entre elles.

Cependant, pour les structures que nous modéliserons, les temps de calculs sont très longs par cette méthode (environ 130 heures par longueurs d'onde). Ceci nous empêche de travailler en 3 dimensions.

Chapitre 4

Réalisation d'un milieu modèle : étude de la diffusion pour un ensemble de particules dans de l'huile

Suite au développement des modèles présentés précédemment, nous avons souhaité, avant de passer à la modélisation d'une crème complexe, valider notre approche sur un milieu modèle.

Nous avons pour cela réalisé des échantillons de particules dans de l'huile sans ajout d'autres ingrédients. Nous avons pu observer ces particules au microscope. Les images provenant du microscope nous ont permis de calculer la diffusion par la méthode différentielle, que nous avons comparée à des mesures de diffusion lumineuse.

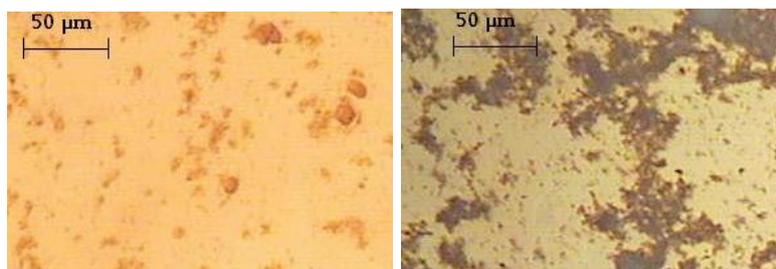
Le protocole est le suivant : on mélange 10% de particules dans de l'huile de noisette.

On place ensuite une goutte de ce mélange sur un support en verre transparent lisse, que l'on recouvre d'une lamelle de microscope.

Sur un même échantillon, on observe la répartition des particules au microscope, on mesure sa diffusion et on réalise les calculs correspondant à la répartition.

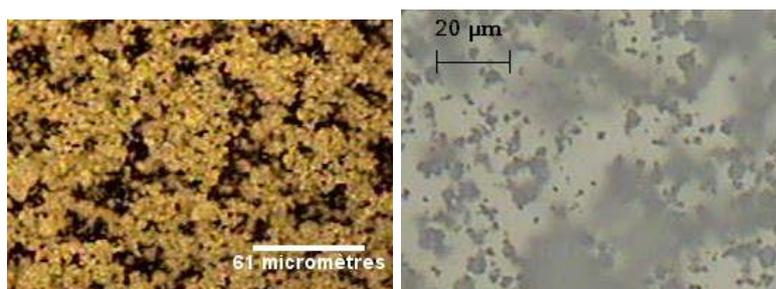
4.1 Répartition des particules

Voici quelques exemples d'images au microscope que l'on obtient, de différentes répartitions suivant les particules :



(a) HP1

(b) ZnO

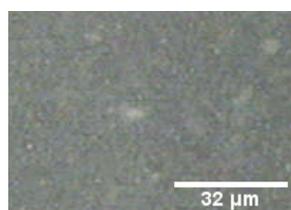


(a) MicroSilver BG

(b) Sunsil TINUVAB

Intéressons-nous à un type de particules relativement bien réparties dans l'huile : les particules de SunZnO - NAS, composées d'oxyde de Zinc (pureté de 97%). Ces particules, traitées à la surface, sont produites par la société Sunjin Chemical Co., Ltd.

Voici le type d'images que l'on obtient au microscope :



On réalise une vingtaine d'images de ce type sur le même échantillon, afin d'avoir une répartition représentative des particules dans le matériau.

4.2 Mesures de Diffusion

On réalise par ailleurs une mesure de la diffusion d'un tel échantillon grâce au diffusomètre disponible à l'Institut Fresnel [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] :

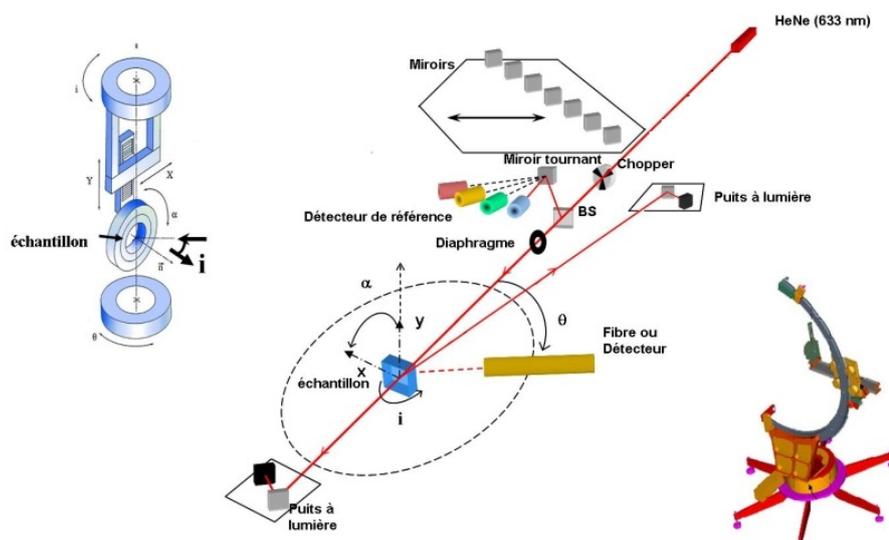


FIGURE 4.1: Schéma du diffusomètre disponible à l'Institut Fresnel

Un laser He-Ne (longueur d'onde 633nm), envoie de la lumière sur un échantillon pouvant se déplacer suivant les axes x,y ou bien tourner selon l'angle α .

Un détecteur (un PhotoMultiplicateur fibré) reçoit et mesure la lumière diffusée selon toutes les directions de l'espace en faisant varier l'angle θ .

On calibre alors les mesures de l'intensité diffusée obtenues à l'aide d'un lambertien blanc dont on connaît la diffusion dans toutes les directions de l'espace (échantillon étalon Spectralon ©).

Voici les valeurs obtenues lors des mesures :

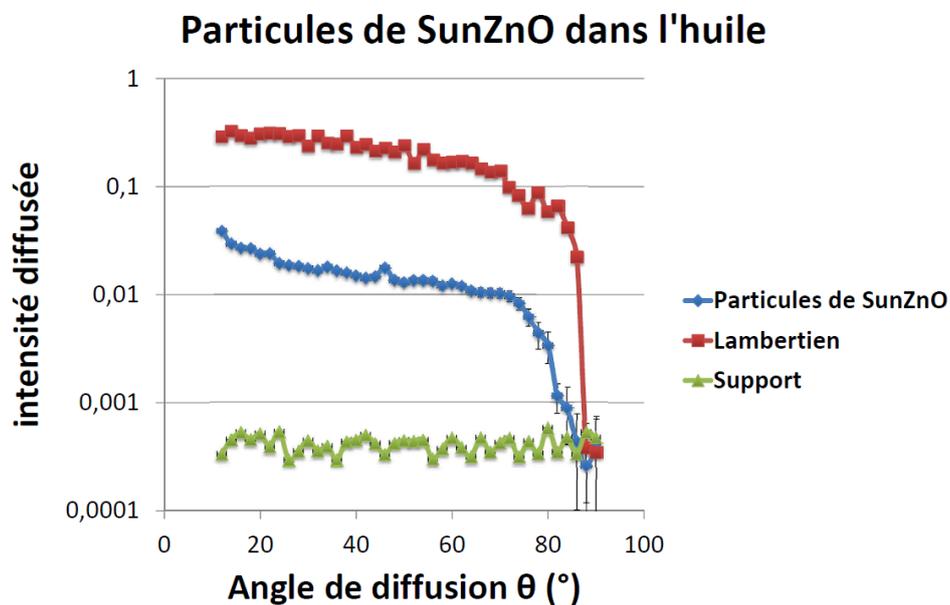


FIGURE 4.2: Mesures de diffusion d'un échantillon de 10% de particules de SunZnO dans l'huile placé sur un support en verre transparent et recouvert d'une lamelle de microscope

4.3 Calculs

Afin de calculer la diffusion par cet échantillon, on utilise le logiciel ImageJ, permettant de convertir les images en couleur obtenues au microscope en fichiers textes binaires.

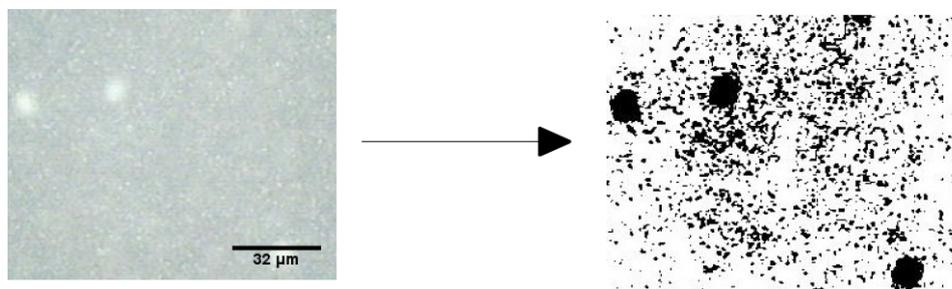


FIGURE 4.3: Passage d'une image de la dispersion des particules au microscope à un fichier binaire.

On sélectionne ensuite une partie de cette image, correspondant à la hauteur de crème sur l'échantillon ($8 \mu\text{m}$ environ, mesurée à l'OCT), et l'on calcule par la méthode différentielle la diffusion correspondante. Pour cela, les particules (en noir sur la Fig. 4.3) sont considérées comme de l'oxyde de zinc, d'indice de réfraction 1.99 [51]. L'huile (le blanc dans la Fig.4.3) possède un indice mesuré à l'aide d'un réfractomètre de 1.48.

Voici alors les résultats de calculs obtenus pour deux échantillons. Étant donné l'inhomogénéité de la répartition des particules sans ajout d'autres composants ni mélange particulier, les deux échantillons n'ont pas la même répartition ni la même quantité de particules. On obtient donc à la fois des images au microscope différentes (et donc des résultats de calculs différents) mais aussi pas tout à fait la même diffusion angulaire :

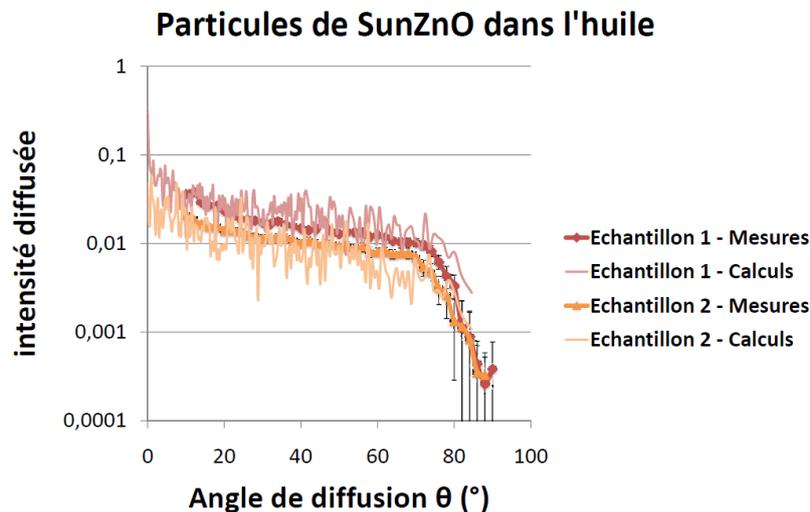


FIGURE 4.4: Calculs et mesures d'un échantillon de 10% de particules de SunZnO dans l'huile de noisette, placé sur un support en verre transparent et recouvert d'une lamelle de microscope

4.3.1 Conclusion

Lorsque l'on connaît avec précision la répartition des particules dans un milieu simple, on peut faire coïncider les calculs par la méthode différentielle et les mesures de diffusion.

Toutefois, outre les problèmes techniques liés à l'observation de la répartition des particules, de la hauteur de l'échantillon ou de la répétabilité des mesures, ces calculs ne permettent pas à ce stade de mettre en évidence :

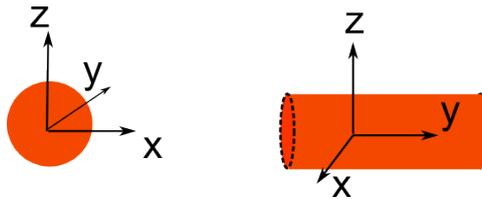
- La réponse des particules dans un **milieu complexe** tel une crème solaire
- Les propriétés optiques de la crème sur son **support**, la peau (ou la plaque de PMMA dans le cas des mesures *in vitro*)

Rappelons également que la méthode différentielle conduit à des calculs relativement longs (130 heures par longueur d'onde).

Chapitre 5

Diffusion par des tiges

La méthode différentielle (Chapitres 3 et 4) permet de modéliser un profil 2D, où la troisième coordonnée est supposée invariante. Un disque représenté par la méthode différentielle correspond donc à une tige infinie



Afin d'améliorer la vitesse des calculs, on peut donc imaginer réaliser des calculs en deux dimensions sur un ensemble de tiges, afin de comparer nos résultats avec la méthode différentielle.

Cette méthode pourrait donc avoir l'avantage d'être plus rapide, mais ne peut pas prendre en compte d'interfaces de type air/crème ou crème/substrat.

Décrivons rapidement le principe du calcul de la diffusion par des tiges, détaillé dans la littérature [41] [52] [27] [28].

5.1 Diffusion par une tige circulaire métallique infiniment conductrice

Considérons une tige circulaire métallique infiniment conductrice de rayon R parcourue par une onde plane dans la direction (Ox) (Fig. 5.1)

On définit le champ diffusé par $u^d = u - u^i$, avec u le champ total et u^i le champ incident. Notons que cette formule n'a pas forcément de sens physique, par exemple à l'intérieur de la tige où $u = 0$. Le milieu extérieur à la tige est supposé linéaire, homogène, isotrope, non magnétique et non

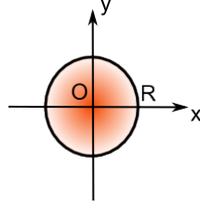


FIGURE 5.1: Description du calcul de la diffusion par une tige circulaire

chargé. On peut donc écrire, à l'extérieur de la tige :

$$\Delta u + k^2 u = 0 \quad (5.1)$$

où $k = nk_0$ correspond au nombre d'onde dans le milieu extérieur d'indice de réfraction n .

On prend comme onde incidente une onde plane ; le champ incident u^i vérifie alors l'équation :

$$\Delta u^i + k^2 u^i = 0 \quad (5.2)$$

Par soustraction des équation 5.1 et 5.2 , on a donc $\Delta u^d + k^2 u^d = 0$. Or ce type d'onde peut s'écrire

$$u^d = \sum_{n \in \mathbb{Z}} (A_n H_n^-(kr) + B_n H_n^+(kr)) e^{in\theta} \quad (5.3)$$

avec H_n^+ les fonctions de Hankel du premier type (représentant les ondes sortantes) et H_n^- les fonctions de Hankel du second type (représentant les ondes entrantes).

Étant donné qu'il n'y a pas de terme source à l'intérieur de la tige, on peut écrire u^d sous la forme $u^d = \sum_{n \in \mathbb{Z}} B_n H_n^+(kr) e^{in\theta}$.

La tige étant infiniment conductrice, le champ à l'intérieur est nul. Par continuité, à $r = R$,

$$u = u^d + u^i = 0 \quad (5.4)$$

Or $u^i = e^{ikx} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} i^n J_n(kr) e^{in\theta}$, avec J_n les fonctions de Bessel de première espèce.

On peut donc écrire

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} B_n H_n^+(kR) e^{in\theta} + \sum_{n \in \mathbb{Z}} i^n J_n(kR) e^{in\theta} = 0 \quad (5.5)$$

Ce qui veut dire que, $\forall n$,

$$B_n H_n^+(kR) + i^n J_n(kR) = 0 \quad (5.6)$$

On en déduit alors les valeurs de B_n , ce qui permet d'écrire le champ diffusé.

5.2 Diffusion par une tige circulaire quelconque

Si l'on suppose le milieu extérieur à la tige linéaire, homogène, isotrope, non magnétique et non chargé, on peut écrire de la même façon, à l'extérieur de la tige,

$$u = \sum_{n \in \mathbb{Z}} B_n H_n^+(kr) e^{in\theta} + \sum_{n \in \mathbb{Z}} i^n J_n(kr) e^{in\theta} \quad (5.7)$$

A l'intérieur de la tige, le champ s'écrit $u = \sum_{n \in \mathbb{Z}} A_n J_n(k_2 r) e^{in\theta}$, où $k_2 = n_2 k_0$ correspond au nombre d'onde à l'intérieur de la tige d'indice de réfraction réel n_2 .

Écrivons maintenant les relations de continuité :

- En polarisation E//, il y a continuité de u et de sa dérivée normale $\frac{\partial u}{\partial r}$
- En polarisation H//, il y a continuité de u et $\frac{1}{n^2} \frac{\partial u}{\partial r}$

Plaçons nous en polarisation E// (le cas de la polarisation H// se traitant de façon similaire).

On a alors, par continuité de u ,

$$B_n H_n^+(kR) + i^n J_n(kR) = A_n J_n(k_2 R) \quad (5.8)$$

La continuité de la dérivée $\frac{\partial u}{\partial r}$ conduit à :

$$k B_n H_n^{+'}(kR) + k i^n J_n'(kR) = k_2 A_n J_n'(k_2 R) \quad (5.9)$$

où J_n' et $H_n^{+'}$ désignent les dérivées resp. des fonctions de Bessel de première espèce et des fonctions de Hankel du premier type.

On en déduit alors les valeurs de A_n puis B_n , ce qui permet d'écrire le champ diffusé.

5.2.1 Champ à l'infini

En écrivant les développements asymptotiques des fonctions H_n^+ quand $r \rightarrow \infty$, on obtient la forme asymptotique du champ diffracté :

$$u^d \approx_{r \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \frac{e^{ikr}}{\sqrt{r}} e^{-\frac{i\pi}{4}} F(\theta) \quad (5.10)$$

où $F(\theta) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} B_n e^{-in\pi/2} e^{in\theta}$

5.3 Diffusion par un ensemble de tiges parallèles

Donnons un aperçu de la méthode de calcul de diffusion par un ensemble de tiges, plus de détails se trouvant dans la littérature [41] [52].

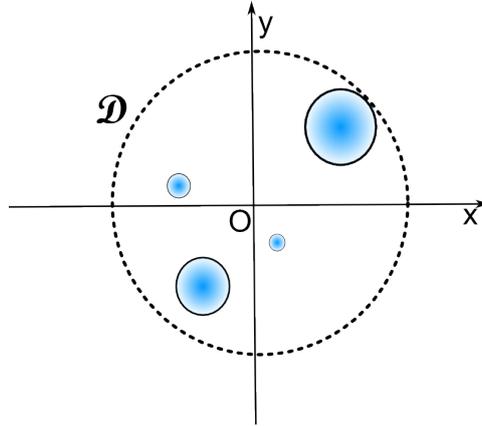


FIGURE 5.2: Description du calcul de la diffusion par un ensemble de tiges circulaires

Autour de chaque cylindre, le champ peut s'écrire comme un développement de Fourier de la forme :

$$\mathbf{E} = \sum_{\nu \in \mathbb{Z}} (A_{\nu} J_{\nu}(kr) + B_{\nu} H_{\nu}^{(1)}(kr)) \exp(i\nu\theta) \quad (5.11)$$

où r et θ sont les coordonnées dans le système local attaché au cylindre, A_{ν} et B_{ν} sont les coefficients du champ incident et diffusé du cylindre.

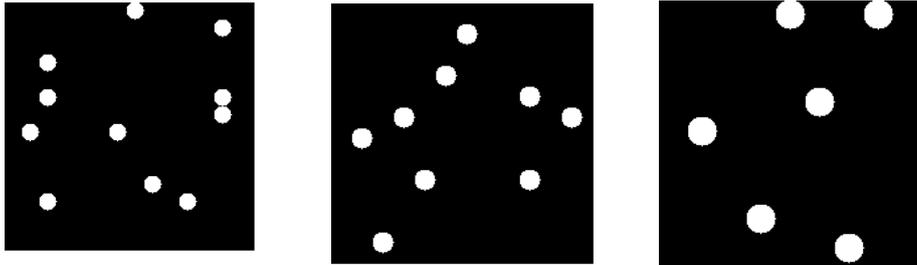
La relation entre les coefficients A_{ν} et B_{ν} est donnée par une matrice de diffusion de chaque cylindre, qui peut s'exprimer facilement pour les cylindres de section circulaire.

Le champ diffusé par chaque cylindre peut être considéré comme un champ incident pour les autres cylindres. Afin de prendre en compte l'ensemble de ces champs par la translations des fonctions de Bessel, on utilise le théorème d'addition de Graf.

Ceci mène à un système linéaire. Le second membre dépend du champ incident externe à la structure. Résoudre ce système permet de connaître les coefficients B_{ν} et A_{ν} de chaque cylindre. Ceci nous permet de calculer le champ et le vecteur de Poynting en tout point.

5.4 Exemples de calcul

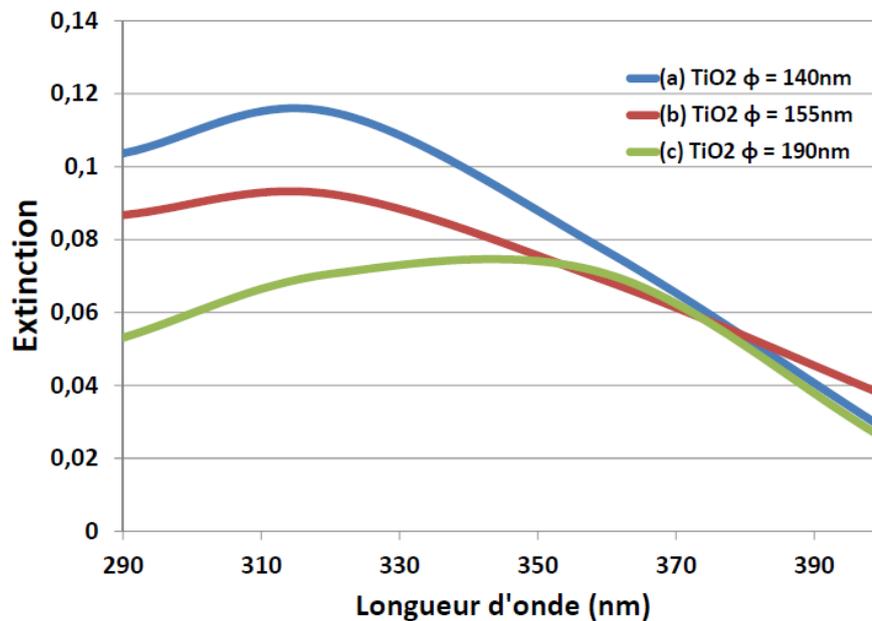
Calculons par exemple l'extinction issues d'images de ce type, où les particules (en blanc) correspondent à du TiO_2 [53]. Le milieu (en noir) a un indice de réfraction de 1.5.



(a) 11 particules de TiO_2 de diamètre 140nm de (b) 9 particules de TiO_2 de diamètre 155nm de (c) 6 particules de TiO_2 de diamètre 190nm

Notons que pour les 3 images la quantité de TiO₂ est la même.

L'extinction obtenue par la calcul de diffusion des tiges est alors la suivante :



Notons que les valeurs de l'extinction, peu élevées comparées aux extinctions habituelles dans les crèmes solaires (aux alentours de 1 à 2), sont dues à la faible quantité de particules considérées. Nous verrons au premier chapitre de la cinquième partie comment nous avons comparé entre elles les différentes méthodes de calcul.

5.5 Conclusion

Les calcul de diffusion par des tiges nous permettent de prendre en compte les interactions entre les nombreuses particules qui interagissent entre elles, mais sans considérer les interfaces air/crème et crème/substrat.

Tout comme la méthode différentielle, ces calculs laissent invariant la troisième dimension (axe y).

Cette méthode, basée sur des hypothèses fortes (milieux homogènes, tiges circulaires) ne permet pas de prendre en compte la diffusion par les interfaces. Ceci augmente considérablement la rapidité des calculs, ce qui en fait une méthode pertinente dans certaines configurations, que l'on détaillera dans le chapitre 1 de la partie 5.

Chapitre 6

Step-Film model

Les modèles que nous avons présentés jusqu'alors ont eu pour base la résolution des équations de Maxwell. Ils ne sont pas spécifiques aux crèmes solaires et permettent de calculer la diffusion et l'absorption d'un plus ou moins grand nombre de particules, avec des temps de calculs variables d'une méthode à l'autre.

Plus spécifique au cas des crèmes solaires, un modèle préexistant a été construit [54] [55] [56] [57]. Il est utilisé notamment par BASF dans son sunscreen simulator [58]. Ce modèle simplifié nous a semblé très intéressant à comparer aux modèles électromagnétiques, l'approche étant radicalement différente.

Ce modèle est basé sur la loi de Beer-Lambert présentée dans la section 3.2 de la première partie :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda)e^{-\alpha X} \quad (6.1)$$

où

I est l'intensité de la lumière sortante

I_0 est l'intensité de la lumière incidente

α le coefficient d'absorption

X la longueur du trajet optique

L'idée est de considérer la crème comme un objet où α est homogène, mais où la longueur du trajet optique X varie (la répartition n'est pas uniforme). On ne prend en compte ni le support, ni les inhomogénéités présentes dans la crème, ni les variations de la répartition de la crème d'un échantillon à l'autre.

On divise alors X en fractions d'épaisseurs constantes, où chaque fraction suit la loi de Beer-Lambert (Fig. 6.1).

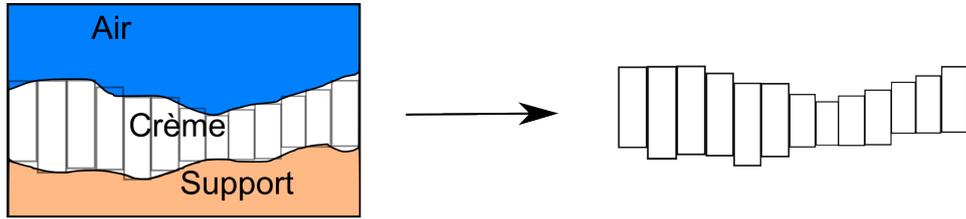


FIGURE 6.1: Principe de la modélisation par le Step-Film model

6.1 Cas de deux subdivisions

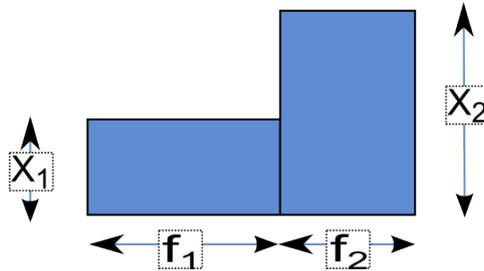


FIGURE 6.2: Principe du Step-Film model [57]

On écrit alors la transmission comme étant égale à la somme des transmissions de chaque fraction. Choisissons dans un premier temps de diviser l'épaisseur de crème en 2 fractions (Fig. 6.1) f_1 et f_2 d'épaisseur resp. X_1 et X_2 .

f_1 et f_2 sont normalisées tel que : $f_1 + f_2 = 1$.

Si I_0 est l'intensité de la lumière incidente alors la transmission $T = \frac{I}{I_0}$ par la crème s'écrit :

$$T = f_1 e^{-\alpha X_1} + f_2 e^{-\alpha X_2} \quad (6.2)$$

Notons que l'on peut tout aussi bien écrire $T = f_1 10^{-\alpha X_1} + f_2 10^{-\alpha X_2}$ en normalisant α par $\ln(10)$.

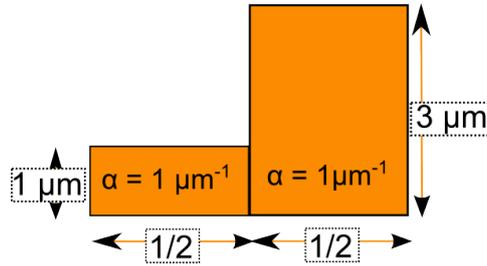
6.1.1 Exemple de calculs

Prenons par exemple $X_1 = 1\mu m$, $X_2 = 3\mu m$, $f_1 = f_2 = \frac{1}{2}$ et $\alpha = 1\mu m^{-1}$

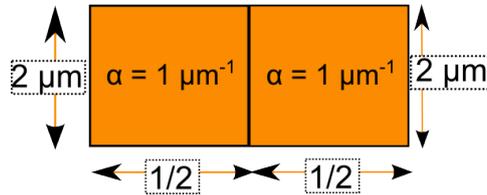
On a alors,

$$T_1 = \frac{e^{-\alpha}}{2} + \frac{e^{-3\alpha}}{2} \quad (6.3)$$

$$= 0.21 \quad (6.4)$$



Maintenant, prenons une hauteur constante $X = 2\mu m$ pour les deux fractions f_1 et f_2 , ce qui correspond à la même quantité de crème étalée différemment.



On trouve alors :

$$T_2 = e^{-2\alpha} \tag{6.5}$$

$$= 0.14 \tag{6.6}$$

On voit dans ce modèle très simple que la répartition de la crème joue un rôle prépondérant dans la transmission de celle-ci.

6.2 Infinité de subdivisions

On peut complexifier le modèle en prenant une infinité de fractions, et en transformant l'équation 6.2 par une intégrale.

On s'intéresse alors à la statistique des répartitions. On appelle $F_f(Y)$ la fonction de répartition, c'est à dire la probabilité que f prenne une valeur inférieure à Y .

On associe à F une hauteur de crème X .

La transmission de la crème s'écrit alors :

$$T = \int_0^1 10^{-\alpha X(F)} dF \tag{6.7}$$

Il suffit ensuite de calculer

$$E = -\log(T) \tag{6.8}$$

pour avoir l'extinction.

L. Ferrero et al. [55] propose d'écrire la fonction X comme une fonction gamma, dont les paramètres sont déterminées par comparaison avec des

mesures. Cette fonction est utilisée par le Sunscreen Simulator détenu par BASF [58].

6.2.1 Exemple de calcul

En connaissant le coefficient α de la crème, qui se déduit selon les filtres chimiques utilisés, on peut calculer instantanément le spectre de transmission ou d'extinction d'une crème.

Par exemple, pour une crème contenant les filtres ci-dessous :

Filtre	% Massique
Avobenzone	3
Octocrylène	10
Enzulizole	1

D'après le Sunscreen Simulator [58], on obtient le spectre suivant :

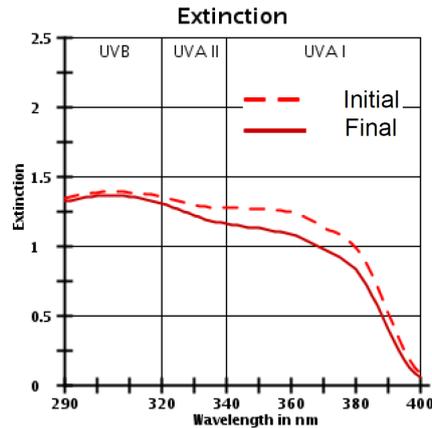


FIGURE 6.3: Spectre par le Step-Film model. La courbe en pointillé représente l'extinction de la crème avant irradiation et la courbe en trait plein après irradiation.

6.3 Conclusion

La méthode du Step-Film model est très intéressante d'un point de vue temps de calcul, puisque les résultats sont instantanés. Par ailleurs, c'est une méthode robuste utilisée régulièrement dans le milieu des protections solaires, notamment pour les filtres chimiques, dont le coefficient d'absorption α est connu.

Cependant, cette méthode ne prend pas en compte la diffusion de la lumière ; il est alors difficile d'anticiper la protection d'une crème contenant

Conclusion

des particules. Par ailleurs, les interfaces entre l'air et la crème ou la crème et le support ne sont pas prises en compte.

On a pu constater avec cette méthode l'importance de la répartition de l'épaisseur des crèmes solaires sur la protection. Ici, la répartition est connue à l'avance, et ne dépend donc pas de l'échantillon dont on cherche à connaître l'extinction.

Chapitre 7

Récapitulatif des différentes méthodes

L'environnement de calcul (2D ou 3D), la forme des particules ou encore le temps de calcul varient d'une méthode de calcul à l'autre. Résumons les caractéristiques de chacune des méthodes utilisées dans un tableau.

Le temps de calcul est basé sur le calcul de 15 images de $55 \mu m$ de long (présentées par la suite), comprenant un grand nombre de particules (images du chapitre 1 de la partie 4). On calcule l'extinction pour les longueurs d'onde de 290 à 400nm, avec un calcul tous les 10nm. Les calculs sont effectués sur un ordinateur de 320 Go de RAM et un processeur AMD de 2.3GHz. Notons que les temps de calculs n'ont pas spécialement été optimisés à notre problème ; il est certainement possible de les améliorer.

Méthode	Méthode différentielle	Diffusion par des tiges	Théorie de Mie	Step-Film model
2D ou 3D	2D	2D	3D	2D
Temps de calcul	130h/ λ	3h/ λ	5 min/ λ	Instantané
Nombre de particules	Grand nombre	Grand nombre	Une seule	0
Interfaces	Oui	Non	Non	Non
Forme des particules	Tiges	Tiges	Sphères	-----

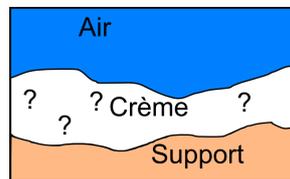
Troisième partie
Imagerie de la répartition de la
crème

Lorsque le milieu d'étude est simple, comme une couche d'huile d'épaisseur connue contenant des particules que l'on observe au microscope, on peut facilement arriver à prédire la diffusion de l'échantillon.

Néanmoins, ce type d'échantillon est loin de représenter une crème standard : les particules sont très mal réparties, et le support n'est pas pris en compte.

La simulation est plus complexe pour une crème réelle. Un des enjeux est de connaître la répartition de la crème sur le support, qui joue un rôle prépondérant dans la réponse de celle-ci (voir Chapitre 6) de la partie 2.

Afin de prédire théoriquement le comportement d'une crème solaire et d'utiliser l'un des modèles exposés auparavant, il faut connaître le profil d'une couche de crème, ce qui impose de connaître la manière dont elle va se répartir sur le support.



Nous avons donc cherché à observer la crème sur son support.

- **Le premier chapitre de cette partie présente quelques méthodes que l'on peut rencontrer à ce sujet, selon l'objet d'observation (la crème ou le support).**
- **Le chapitre 2 décrit la méthode qui nous a permis d'imager la répartition de la crème, se basant sur l'OCT (pour Optical Coherence Tomography).**
- **Le chapitre 3 est consacré à la mesure de la répartition de crèmes par l'étude de la transmission de celles-ci en différents points.**

Chapitre 1

Méthodes existantes

Différentes méthodes déjà existantes permettent d'observer la crème sur son support ou les filtres particuliers à l'intérieur de celle-ci. Distinguons les méthodes *in vivo*, où la crème est placée sur la peau, et *in vitro*, où elle est étalée sur du PMMA.

1.1 Observation de la crème placée sur la peau

1.1.1 Tape stripping

Une technique couramment utilisée est celle du tape-stripping [59] [60] [61] [62] [63]. Le principe de la technique est d'appliquer la crème sur la peau (par exemple en suivant le protocole d'application de mesure du SPF *in vivo*). On applique un adhésif à l'aide d'un roller. L'adhésif est ensuite enlevé puis analysé.

On réapplique alors un autre adhésif sur la même partie de la peau que l'on analysera ensuite ; ceci permettant d'étudier la localisation du produit strate par strate en profondeur, chaque adhésif enlevant une certaine hauteur de cellules du Stratum Corneum (environ $1\mu m$ [7]).

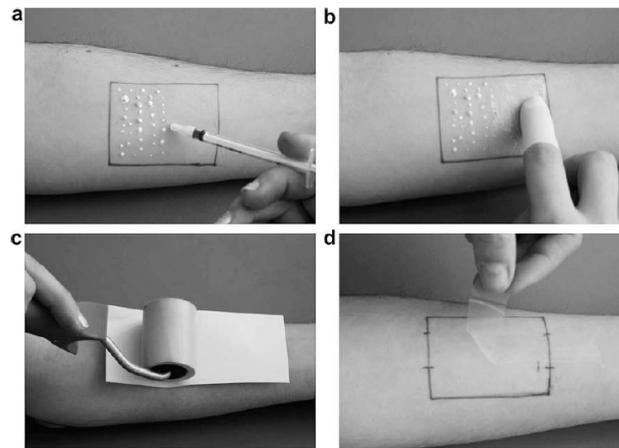


FIGURE 1.1: Protocole utilisé pour le tape-stripping [63]. Les étapes c et d sont répétées jusqu'à ne plus obtenir de cellules du stratum corneum.

On obtient alors ce type d'analyse :

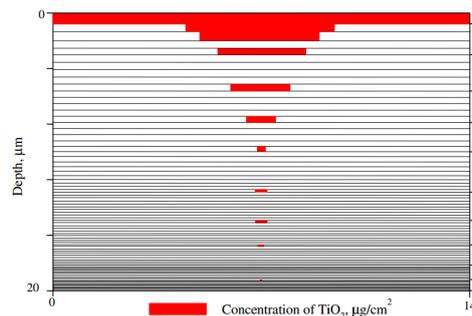


FIGURE 1.2: Exemple d'analyse par tape-stripping : quantité de TiO₂ présente selon la profondeur dans la peau [7].

La méthode d'analyse dépend de ce que l'on cherche à observer. Pour du TiO₂, on utilisera des méthodes de spectroscopies fluorescentes aux rayons X [64]. On peut également utiliser des mesures de poids ou encore de spectroscopie UV, notamment pour analyser la quantité de cornéocytes [63]. Des analyses au microscope ou encore de perte d'eau sont également possibles.

Cette méthode est utilisée régulièrement pour connaître la pénétration des produits à l'intérieur de la couche de stratum corneum [63]. Néanmoins, il est difficile de connaître la répartition de la crème sur la peau : la première couche de scotch enlève toute la crème n'ayant pas pénétré.

Conséquemment, cherchons d'autres méthodes d'imagerie.

1.1.2 Fluorescence

L'oxyde de zinc ZnO étant un matériau fluorescent, on peut arriver à le détecter par microscopie. Une méthode a ainsi été mise en place, utilisant de la microscopie multiphotons couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) et une analyse dispersive en énergie (EDS) [65].

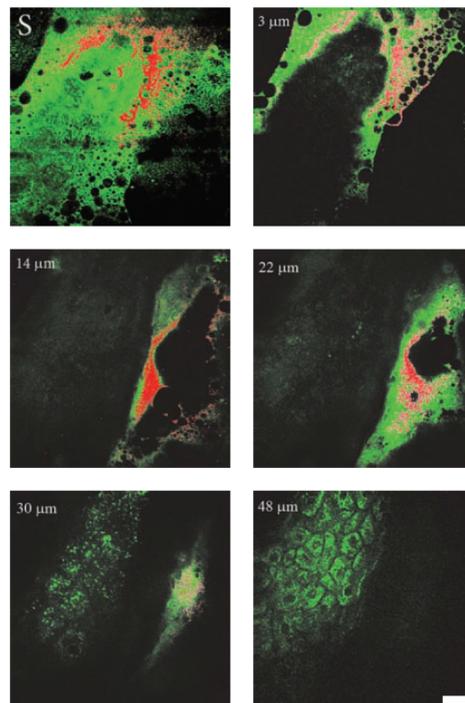


FIGURE 1.3: Images *in vivo* d'oxyde de Zinc dans la peau. Le stratum corneum est représenté en vert, alors que les particules de ZnO sont en rouge. Différentes images sont obtenues à des profondeurs de 0,3,11,22,30 et 48 μm . La barre d'échelle est de 20 μm . [65]

Nous pouvons également réaliser des mesures de ce type *in vitro*, en plaçant la crème sur du PMMA. Nous utilisons pour cela un microscope confocale en fluorescence (les longueurs d'onde de la lumière incidente sont dans l'UV alors que le détecteur reçoit le visible et l'infrarouge).

Nous obtenons alors ce type d'images :

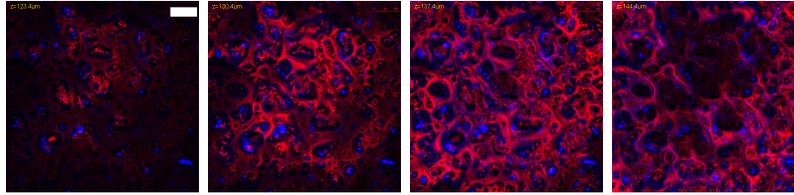


FIGURE 1.4: Image par microscopie confocale de crème contenant du ZnO étalée sur du PMMA. En rouge apparait le support (images réalisées par le microscope avec une lumière incidente et un détecteur aux mêmes longueurs d'onde). La présence de ZnO est indiquée par la couleur bleue (le microscope est utilisé en fluorescence). Les 4 images sont réalisées à des profondeurs séparées de $7\mu\text{m}$ et la barre d'échelle représente $100\mu\text{m}$

Ce type d'appareil nous permet donc de séparer l'observation du support et des particules. Cependant, la résolution du microscope confocal (environ $7\mu\text{m}$) ne nous permet pas de distinguer les particules une à une. Il est par ailleurs difficile d'assimiler les particules et la crème : il est possible de trouver à certaines positions des particules sans crème et de la crème sans particule.

Cette méthode ne peut donc convenir à nos analyses.

1.1.3 Microscopie nucléaire

On peut également étudier l'emplacement de la crème sur la peau *in vitro* : on analyse alors une coupe de la peau par biopsie.

On peut dans ce cas chercher la localisation des particules de TiO_2 et ZnO en couplant un microscope électronique à balayage par transmission (MEBT) permettant de distinguer les tissus avec une sonde nucléaire PIXE permettant de mettre en évidence les particules[66].

On obtient alors ce type d'images :

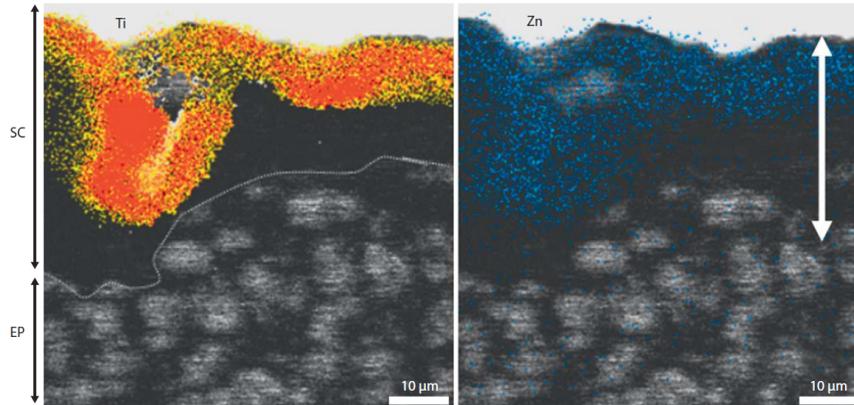


FIGURE 1.5: Images par microscopie nucléaire de l'emplacement du TiO_2 (à gauche) et du ZnO (à droite) contenus dans la même crème sur la peau. La partie notée SC représente le Stratum Corneum alors que EP désigne l'épiderme. La barre d'échelle représente $10 \mu\text{m}$ [66]

C'est une méthode intéressante permettant d'étudier l'emplacement des particules, distinguables une à une, sur la peau. Ce matériel nous étant inaccessible, nous n'avons pas utilisé ce type d'imagerie. Par ailleurs, seules les particules apparaissent, la répartition de la crème n'étant pas déterminée par cette méthode.

1.2 Observation du support seul

Le support seul peut être observé par analyse de la topographie de surface.

On s'aperçoit alors que selon le choix du support (PMMA ou peau) ou même le fournisseur en PMMA, la rugosité n'est pas la même.

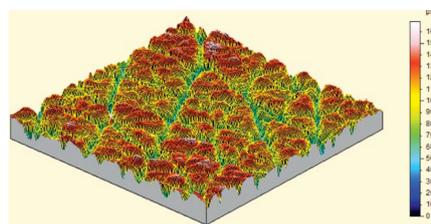


FIGURE 1.6: Micro-Topographie de surface d'une réplique de peau, réalisée grâce à l'instrument Altisurf © 500 de la société Altimet [67].

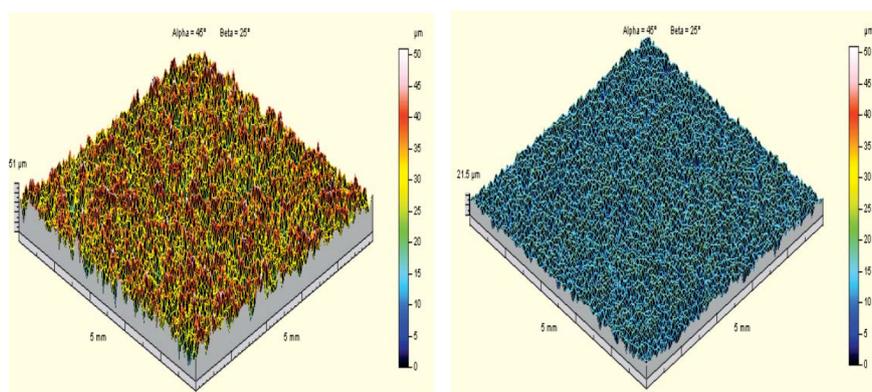


FIGURE 1.7: Micro-Topographies de surface de 2 supports PMMA provenant de deux fournisseurs différents (Helioscience et Schonberg), réalisées grâce à l'instrument Altisurf © 500 de la société Altimet [67].

Les appareils permettant d'étudier la topographie de surface au sein du laboratoire ne fonctionnant pas avec des crèmes, nous n'avons pas utilisé cette méthode pour connaître la répartition de la crème sur son support.

Étant donné les disparités importantes de la rugosité du support, mais aussi de la répartition de la crème selon la quantité appliquée ou encore la façon d'étaler le produit, il s'agit d'observer la répartition de la crème par notre propre méthode.

Chapitre 2

Tomographie de Cohérence Optique

Nous avons choisi d'utiliser l'OCT (Tomographie de Cohérence Optique), se basant sur le principe d'un interféromètre de Michelson [50] [68] [69] [70] [71] [72] [73]; cet appareil ayant été préalablement élaboré au sein de l'équipe DiMaBio de l'Institut Fresnel.

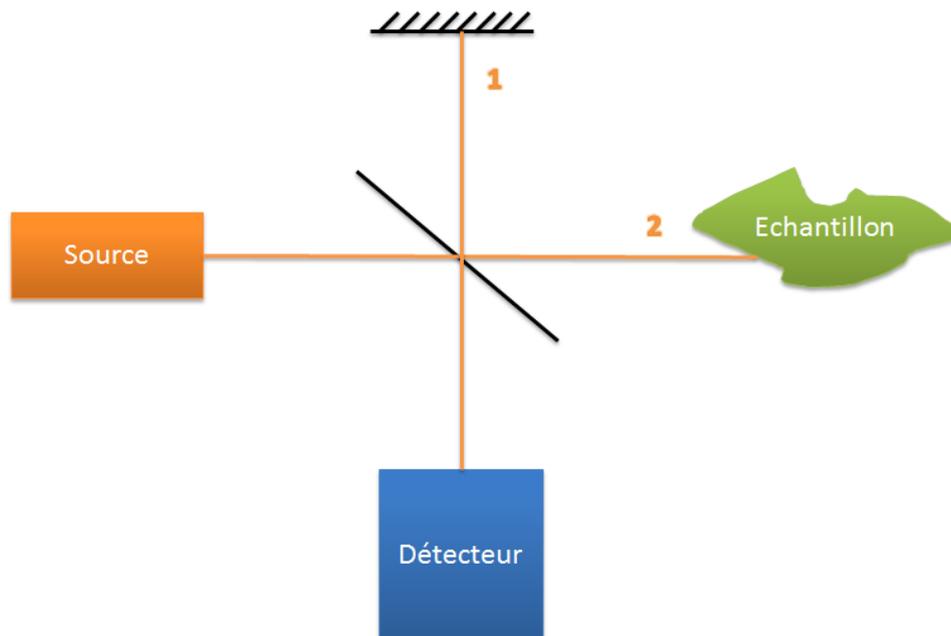


FIGURE 2.1: Principe de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson

La lumière arrive de la source et se divise en deux au niveau de la séparatrice : La voie 1, de référence, rencontre un miroir ; on connaît le chemin que la lumière a parcourue.

Dans la voie 2, on place un échantillon dont on cherche à connaître la surface : on souhaite analyser le chemin parcouru par la lumière sur cette voie.

Interface Simple

Supposons que l'échantillon est composé d'une seule interface simple, que l'on cherche à situer.

L'amplitude complexe de l'onde issue de la voie 1 arrivant au détecteur s'écrit :

$$U_1 = A_0 \cdot t_{sep}^2 \cdot r_{ref} \cdot e^{\frac{i2\pi L_1}{\lambda}} \quad (2.1)$$

où A_0 est l'amplitude de l'onde de la source, t_{sep} le coefficient de transmission de la séparatrice (que l'on rencontre deux fois), r_{ref} le coefficient de réflexion du miroir de référence et L_1 la longueur du chemin optique parcourue dans la voie 1.

De la même façon, l'amplitude complexe de l'onde issue de la voie 2 s'écrit :

$$U_2 = A_0 \cdot t_{sep}^2 \cdot r_{ech} \cdot e^{\frac{i2\pi L_2}{\lambda}} \quad (2.2)$$

où r_{ech} le coefficient de réflexion du miroir de référence et L_2 la longueur du chemin optique parcourue dans la voie 2.

L'onde arrivant au détecteur s'écrit alors comme la somme des deux ondes U_1 et U_2 :

$$U = A_0 \cdot t_{sep}^2 \cdot r_{ref} \cdot e^{\frac{i2\pi L_1}{\lambda}} + A_0 \cdot t_{sep}^2 \cdot r_{ech} \cdot e^{\frac{i2\pi L_2}{\lambda}} \quad (2.3)$$

Si l'on appelle $A = A_0 \cdot t_{sep}^2$ alors on peut écrire

$$U = A(r_{ref}e^{\frac{i2\pi L_1}{\lambda}} + r_{ech}e^{\frac{i2\pi L_2}{\lambda}}) \quad (2.4)$$

La quantité mesurée par le détecteur est alors l'intensité de lumière reçue, égale à $I = |U|^2$.

$$I = A^2(r_{ref}^2 + r_{ech}^2 + r_{ref}r_{ech}e^{\frac{i2\pi(L_2-L_1)}{\lambda}} + r_{ref}r_{ech}e^{\frac{i2\pi(L_1-L_2)}{\lambda}}) \quad (2.5)$$

$$= A^2(r_{ref}^2 + r_{ech}^2 + 2r_{ref}r_{ech} \cos(\frac{2\pi(L_2 - L_1)}{\lambda})) \quad (2.6)$$

On obtient alors une intensité de ce type :

2 Interfaces - Onde monochromatique

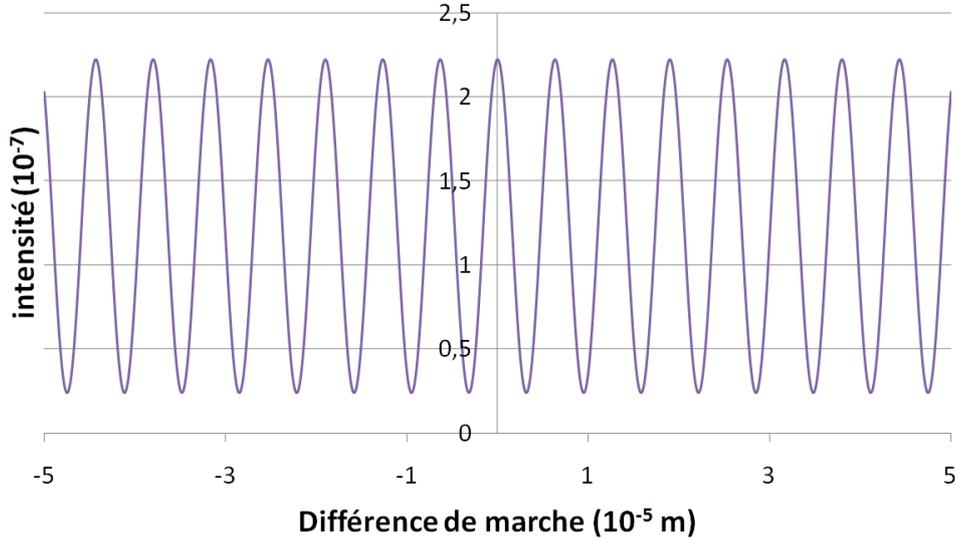


FIGURE 2.2: Intensité reçue par le détecteur, fonction de la différence de longueur entre les chemins optiques. Les paramètres choisis sont les suivants : $A = 1$, $r_{ref} = 0.99$, $r_{ech} = 0.5$, $\lambda = 633\text{nm}$

Cette figure périodique ne nous permet pas de situer la surface de l'échantillon 2 : on ne peut pas établir le chemin que la lumière a parcouru dans la voie 2.

Pour cela, on utilise une source polychromatique, délivrant plusieurs longueurs d'onde.

S'il l'on suppose que l'on peut additionner chaque intensité issue d'une onde monochromatique (ondes non cohérentes).

On a alors :

$$I = \int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} I_{monochromatique} \quad (2.7)$$

avec $\nu = \frac{c}{\lambda}$ la fréquence de l'onde.

$$I = \int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} A^2 (r_{ref}^2 + r_{ech}^2 + 2r_{ref}r_{ech} \cos(\frac{2\pi(L_2 - L_1)\nu}{c})) d\nu \quad (2.8)$$

On a donc :

$$I = A^2 (r_{ref}^2 + r_{ech}^2) \Delta\nu + \frac{2r_{ref}r_{ech}c}{\pi(L_2 - L_1)} \cdot (\cos(\frac{2\pi(L_2 - L_1)\nu_0}{c})) \cdot (\sin(\frac{\pi(L_2 - L_1)\Delta\nu}{c})) \quad (2.9)$$

Interface simple - Onde polychromatique

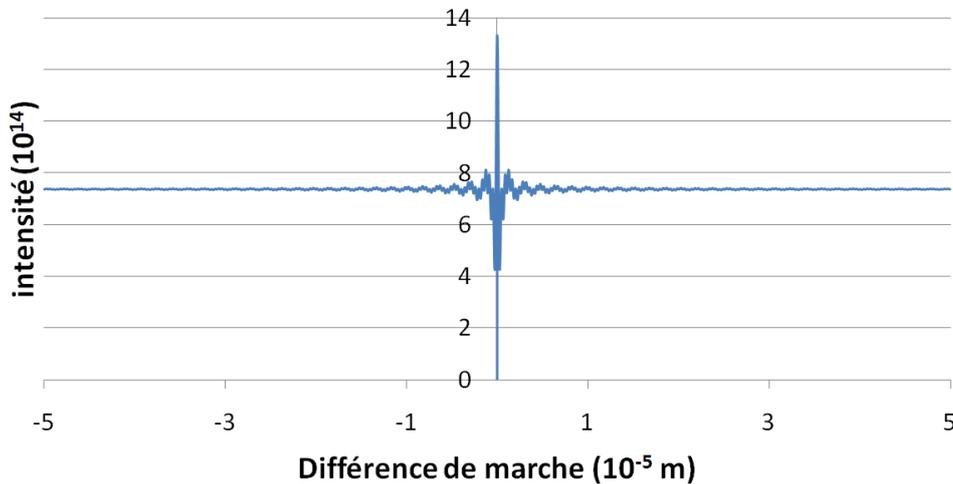


FIGURE 2.3: Intensité reçue par le détecteur, fonction de la différence de longueur entre les chemins optiques. Les paramètres choisis sont les suivants : $A = 1$, $r_{ref} = 0.99$, $r_{ech} = 0.5$, longueur d'onde centrale 633nm et largeur 500nm

Dans ce cas, on peut situer l'interface sur la Voie 2.

Deux Interfaces

Supposons maintenant que l'échantillon contient deux interfaces assez éloignées l'une de l'autre (on ne considère pas d'interférence à l'intérieur de l'échantillon).

On appelle l la distance entre les deux interfaces, n l'indice de réfraction du matériau entre les interfaces, r_1 , t_1 les coefficients de réflexion (resp. transmission) de l'interface 1 et r_2 , t_2 les coefficients de réflexion (resp. transmission) de l'interface 2.

L'amplitude complexe issue de l'onde de la voie 1 est encore :

$$U_1 = A \cdot r_{ref} \cdot e^{\frac{i2\pi L_1}{\lambda}} \quad (2.10)$$

L'amplitude complexe issue de l'onde de la voie 2 s'écrit :

$$U_2 = A e^{\frac{i2\pi L_2}{\lambda}} (r_1 + t_1^2 r_2 e^{\frac{i4\pi nl}{\lambda}}) \quad (2.11)$$

En effet, la deuxième onde est transmise deux fois à travers l'interface 1 et est réfléchiée sur l'interface 2.

On trouve alors, en intégrant sur les différentes longueurs d'onde :

2 Interfaces - Onde polychromatique

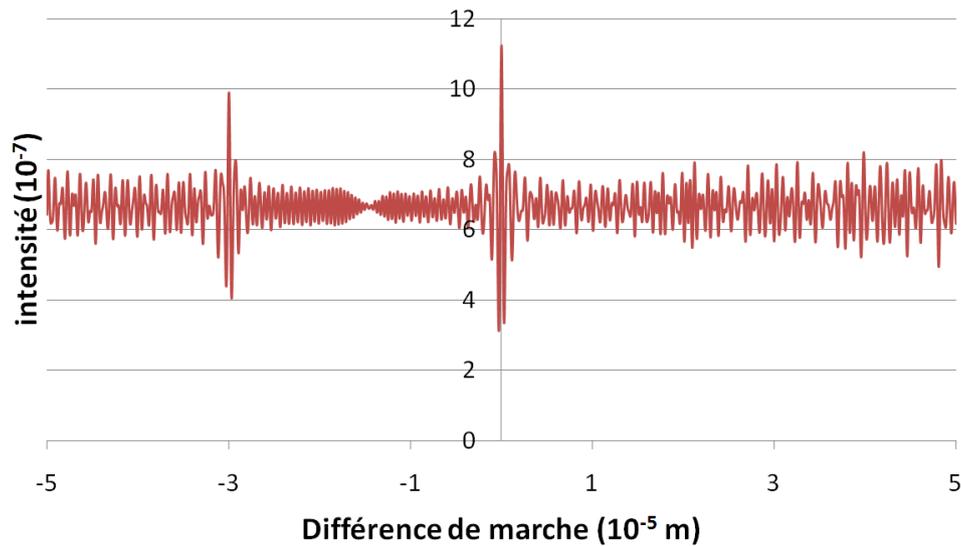


FIGURE 2.4: Intensité reçue par le détecteur, fonction de la différence de longueur entre les chemins optiques. L'échantillon correspond à deux interfaces, séparées de $10 \mu\text{m}$. Les paramètres choisis sont les suivants : $A = 1$, $r_{ref} = 0.99$, $r_1 = 0.5$, $r_2 = 0.5$, $n = 1.5$, $l = 10 \mu\text{m}$, longueur d'onde centrale 633nm et largeur 500nm

On peut situer ici les deux interfaces.

2.1 Description de l'OCT

Le montage optique correspondant à l'OCT utilisé à l'Institut Fresnel est décrit à la Fig.2.5.

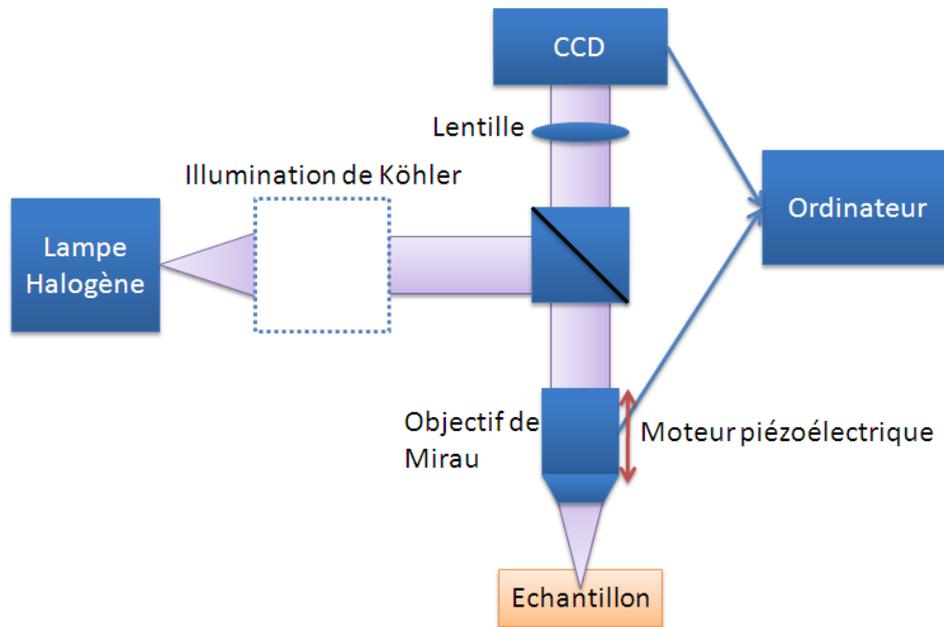


FIGURE 2.5: Description du montage de l'OCT utilisé à l'Institut Fresnel[68]

L'OCT utilisé est dit **Plein Champ** [74] : Afin d'avoir une image en plusieurs points à la fois sans déplacer le détecteur, on remplace le détecteur par un capteur CCD.

Le signal enregistré est donc directement celui d'un plan x-y à une certaine profondeur z.

Le déplacement piézo-électrique de l'objectif nous permet d'obtenir des images en 3 dimensions de l'échantillon.

On utilise un interféromètre de Mirau. Le miroir de référence est intégré dans l'objectif de microscope dans lequel se trouve une séparatrice. Seule une partie du faisceau sort de l'objectif et est focalisée sur l'échantillon, l'autre partie est réfléchi au sein de l'objectif sur un micromiroir. Puis, à la sortie, les deux faisceaux sont recombinaés.

L'objectif interférentiel de Mirau garantit que les distances parcourues par les deux faisceaux (réflexion sur le micro-miroir et focalisation sur l'échantillon) sont toujours égales. Les réglages relatifs au bras de référence (position et inclinaison du miroir) sont ainsi évités et cela assure une plus grande stabilité au montage.

Au niveau de la source, on utilise un éclairage de Köhler, afin d'éclairer les échantillons avec un faisceau homogène et parallèle. Ce type d'éclairage

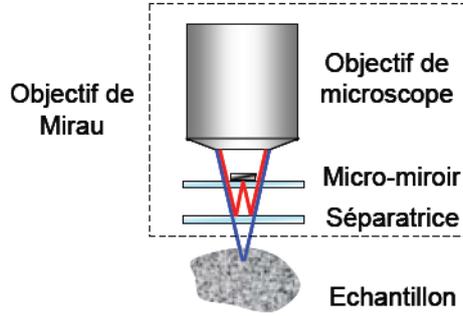


FIGURE 2.6: Principe de l'objectif de Mirau

possède deux diaphragmes. Le diaphragme de champ permet de régler le champ illuminé au niveau de l'échantillon et de limiter ainsi la lumière parasite. Un second diaphragme, le diaphragme d'ouverture, permet de régler de façon indépendante l'ouverture numérique de l'éclairage, ce qui joue sur le contraste des images obtenues

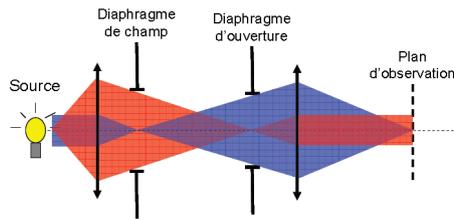


FIGURE 2.7: Schéma de l'éclairage de Köhler

2.2 Caractéristiques de l'OCT

Si l'on appelle ΔL la différence de marche entre les deux interfaces et $\Delta\nu$ la largeur spectrale (en fréquence de la source), il faut avoir

$$\Delta L < \frac{c}{\Delta\nu} \quad (2.12)$$

pour pouvoir observer une figure d'interférence.

On appelle $t_c = \frac{1}{\Delta\nu}$ le **temps de cohérence** de la source et $l_c = ct_c$ la **longueur de cohérence** de la source.

La longueur de cohérence axiale (la précision selon l'axe z) est égale à la moitié de la longueur de cohérence l_c . Pour le montage réalisé, la longueur de cohérence est de l'ordre d' $1 \mu\text{m}$.

Cependant la résolution axiale expérimentale, est plutôt de l'ordre de $2\mu\text{m}$ [68].

La résolution latérale, suivant les axes x et y , est liée à l'ouverture numérique de l'objectif. Elle est dans ce montage de l'ordre du μm . Voici quelques images obtenues à partir de l'OCT :

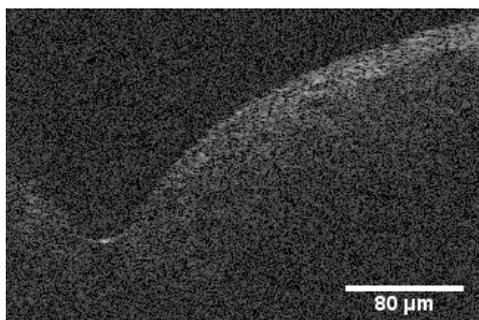


FIGURE 2.8: Coupe obtenue par l'OCT de la surface d'une peau issue de l'abdomen

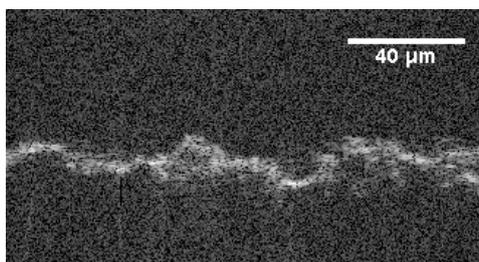


FIGURE 2.9: Coupe obtenue par l'OCT de la surface d'une plaque en PMMA

Il est difficile de localiser proprement une surface diffusante (sur la Fig. 2.9, il s'agit de diffusion de surface). Les phénomènes à considérer comprenant l'ensemble des ondes diffusées sont bien plus difficiles à interpréter que le simple modèle de deux interfaces planes (Fig. 2.4).

2.3 Imagerie de la répartition de la crème

Lorsque l'on applique une couche de crème sur une plaque en PMMA, on peut distinguer l'interface air/crème, mais assez mal l'interface crème/PMMA (Fig. 2.10).

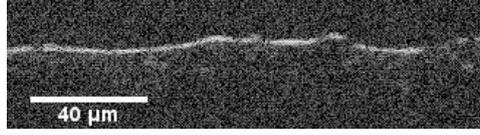


FIGURE 2.10: Une des plus belles images que l'on a pu obtenir à l'OCT avec une plaque de PMMA recouverte d'une fine couche de crème. On ne peut pas distinguer avec précision les deux interfaces air/crème et crème/PMMA

La grande proximité entre l'indice de réfraction de la crème (1.44 environ pour le milieu, et autour de 2/2.7 pour les particules) et le PMMA (1.49) ne nous permet pas de distinguer l'interface crème/PMMA.

En effet, considérons les interférences entre les ondes provenant de la voie 1 et celles provenant de l'interface crème/PMMA. On a :

$$U_1 = A \cdot r_{ref} \cdot e^{\frac{i2\pi L_1}{\lambda}} \quad (2.13)$$

et

$$U_2 = At_1^2 r_2 e^{\frac{i4\pi(nl+L_2)}{\lambda}} \quad (2.14)$$

d'où

$$I = |U|^2 = |A \cdot r_{ref} \cdot e^{\frac{i2\pi L_1}{\lambda}} + At_1^2 r_2 e^{\frac{i4\pi(nl+L_2)}{\lambda}}|^2 \quad (2.15)$$

$$= A^2 (r_{ref}^2 + t_1^4 r_2^2 + 2r_{ref} t_1^2 r_2 \cos \frac{2\pi(nl + L_2 - L_1)}{\lambda}) \quad (2.16)$$

Le contraste s'écrit alors :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} = \frac{2r_{ref} t_1^2 r_2}{r_{ref}^2 + t_1^4 r_2^2} \quad (2.17)$$

Supposons $r_{ref} = 0.8$, ce qui correspond à un coefficient de réflexion élevé (type miroir). Supposons l'indice moyen de la crème autour de 1.55.

L'indice du PMMA étant de 0.49, on a :

$$t_1 = \frac{2}{1 + 1.55} = 0.79 \quad r_2 = \frac{1.55 - 1.49}{1.55 + 1.49} = 0.02 \quad (2.18)$$

On obtient alors :

$$C = 0.02 \quad (2.19)$$

Ce facteur de contraste est assez faible.

Pour augmenter ce contraste, on place une couche mince métallique sur la surface de PMMA, qui ne modifie pas sa rugosité, mais qui améliore le coefficient r_2 . Les images du support seul restent très proches avec et sans la couche de métal :

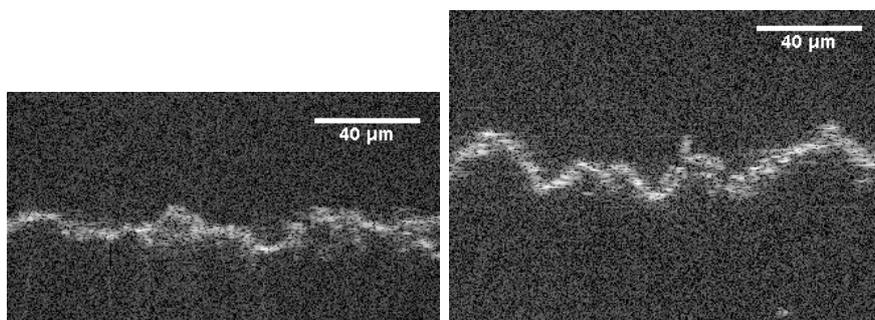


FIGURE 2.11: Coupe par l'OCT de l'image d'une plaque en PMMA seule (à gauche) puis recouverte d'une couche d'épaisseur 30nm de métal (mélange d'or et palladium) (à droite)

On prend par exemple $r_2 = 0.7$

On a alors, avec les mêmes coefficients t_1 et r_{ref} :

$$C = 0.46 \quad (2.20)$$

On obtient alors une image bien plus contrastée, qui permet de distinguer les deux interfaces air/crème et crème/PMMA :

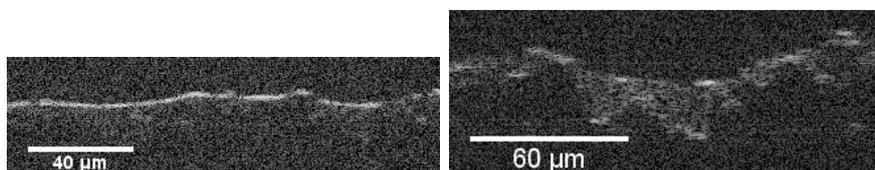


FIGURE 2.12: Droite : Coupe par l'OCT de l'image d'une plaque en PMMA sur laquelle on a étalé une crème. Gauche : Coupe par l'OCT de l'image d'une plaque en PMMA recouverte d'une couche d'épaisseur 30nm de métal (mélange d'or et palladium) sur laquelle on a étalé une crème minérale SPF15 à $1.2mg/cm^2$

Malgré les phénomènes de diffusion, les deux interfaces sont bien visibles lorsque l'on a augmenté le contraste. Cette amélioration du contraste nous permet de voir apparaître la répartition de la couche de crème, ce qui constitue une étape clé pour la modélisation à suivre.

On peut ainsi transformer les images obtenues par l'OCT en profil d'indice de réfraction :

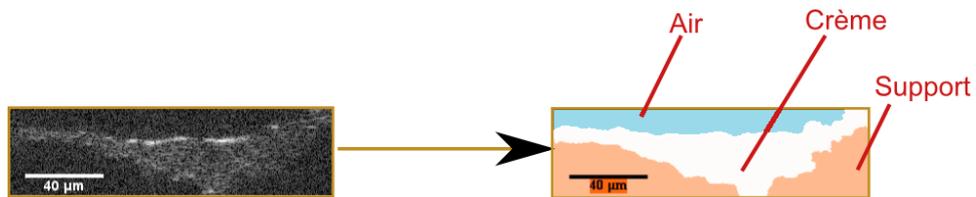


FIGURE 2.13: Passage d'une image obtenue à l'OCT en un profil d'indice de réfraction.

Chapitre 3

Mesures de la répartition de la crème

3.1 Images OCT

Observons quelques images OCT de la répartition de la crème sur son support.

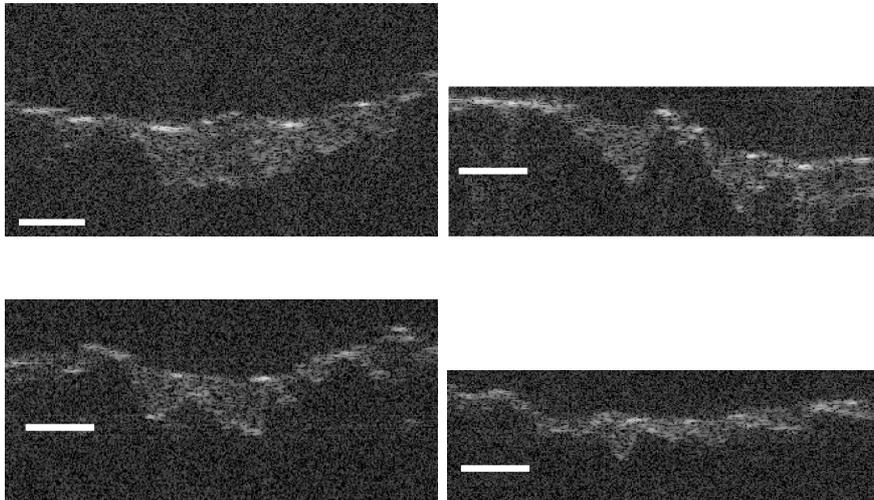


FIGURE 3.1: Coupes par l'OCT de l'image d'une plaque en PMMA sur laquelle on a étalé une crème. La barre d'échelle représente $25 \mu\text{m}$

Les images OCT montrent que la crème n'est pas répartie uniformément sur le support. La transmission des UV n'est donc pas uniforme, selon l'étalement et la rugosité du support.

3.2 Banc de mesures de transmission

Afin de rendre compte des différences dans la protection locale de la crème, nous avons cherché à mesurer la transmission d'un échantillon de crème étalée sur du PMMA en différents points. Nous avons pour cela conçu un dispositif expérimental dans le cadre de cette thèse.

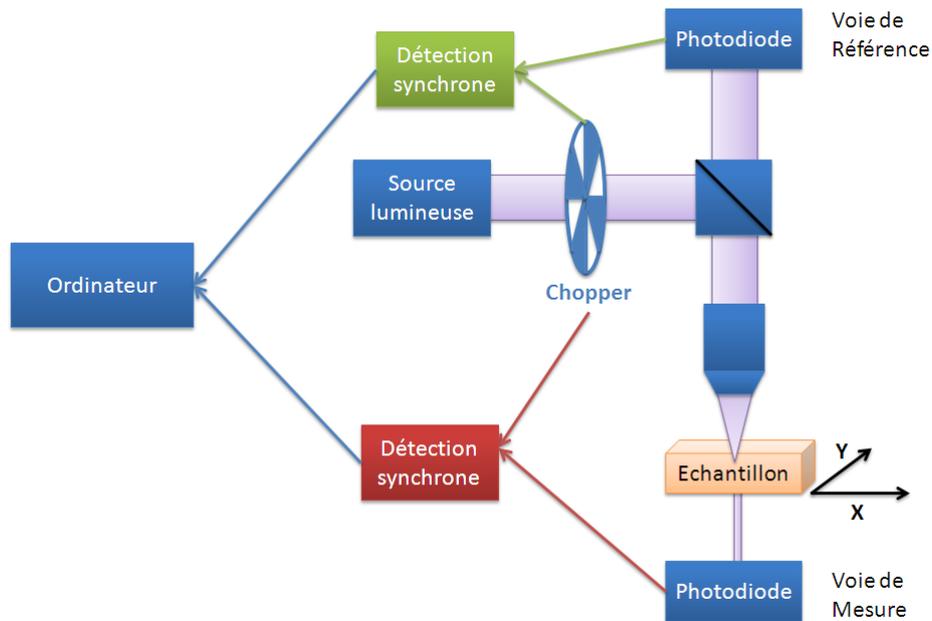


FIGURE 3.2: Schéma du montage permettant la mesure de transmission d'un échantillon en différents points

La source lumineuse est une lampe Hamamatsu LIGHTNINGCURE LC5 , suivie d'un filtre passe-bas à 400nm, permettant de ne faire passer que les UV. Les détecteurs sont des photodiodes en silicium, pouvant mesurer l'énergie lumineuse de 200 à 1100nm, reliées chacune à un amplificateur. L'objectif de microscope utilisé pour réduire la taille du faisceau est un objectif grossissant 50x (Nikon CFI Plan 50XH), d'ouverture numérique 0.9.

Les détecteurs synchrones (modèles 7280 et 5210 de Signal Recovery) enregistrent les valeurs mesurées sur l'ordinateur via le logiciel LabVIEW.

Deux moteurs déplacent l'échantillon (l'un sur l'axe X et l'autre sur l'axe Y de la Fig. 3.2). On déplace l'échantillon de 11mm, en réalisant une mesure tous les millimètres ; les mesures et les déplacements étant coordonnés et automatisés par le logiciel LabVIEW.

Un objectif de microscope placé avant l'échantillon permet d'avoir un spot lumineux de faible taille (environ $100\mu\text{m}$, mesuré à l'aide d'un capteur CCD), ceci afin d'évaluer la protection locale et non globale (aux échelles de $100\mu\text{m}$ la répartition locale de la crème varie énormément alors que pour des spots d'un centimètre la variation est bien moins importante).

Des mesures de l'intensité lumineuse envoyée sont réalisées à l'aide d'une photodiode (voie de référence) ; le spéculaire transmis étant mesuré au même instant (voie de mesure) sur une photodiode de surface relativement importante (1.3cm de diamètre).

Dans le but d'augmenter le ratio $\frac{\text{Signal}}{\text{Bruit}}$, deux détections synchrones sont reliées à un chopper et aux photodiodes.

3.3 Mesures réalisées

Pour mesurer la qualité de l'uniformité de la crème, on mesure l'extinction en différentes localisations. Dans un premier temps, on détermine la précision du banc, afin de savoir si les différences observées sont significatives ou non. Ensuite, on mesure l'uniformité de la transmission de plusieurs échantillons, où l'on fait varier la crème utilisée ou bien la façon de l'étaler.

3.3.1 Précision du banc

Afin de rendre compte de la précision du banc de mesure, on réalise des mesures dans l'air (où l'extinction théorique est nulle) et sur un échantillon opaque (où l'extinction théorique est maximale).

On trouve alors :

	Air	Échantillon Opaque
Extinction	0.0878	3.95

Ceci signifie que pour des extinctions trop élevées (supérieures à 3.95) ou trop basses (inférieures à 0.9), le banc n'a plus la précision nécessaire pour pouvoir mesurer ces valeurs.

Par ailleurs, l'échantillon opaque nous indique également la précision des mesures. En effet, puisque l'on mesure des transmissions, c'est cette valeur (une transmission de 0.00011) qui nous permet de connaître la précision du banc.

Mesurons maintenant la transmission d'une plaque en PMMA servant de support à l'étalement des crèmes

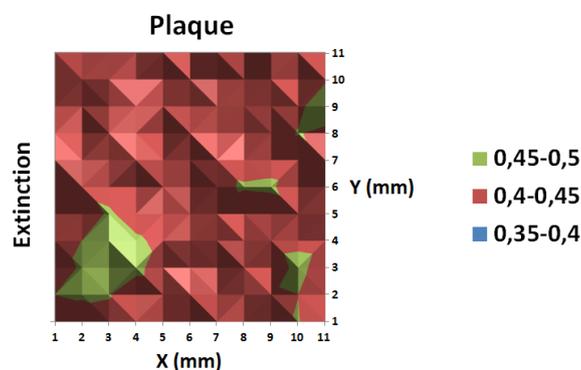


FIGURE 3.3: Mesures de l'extinction en déplaçant l'échantillon selon x et y d'une plaque en PMMA servant de support aux échantillons

Comme on peut le constater, l'extinction n'est pas constante selon la localisation. Pour s'extraire de ces variations dues à la rugosité du support, on réalise des mesures de l'extinction avant et après le dépôt de crème, et on soustrait aux résultats obtenus avec la crème ceux du support seul. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon précis, permettant d'éviter un décalage spatial. Pour obtenir l'extinction globale (celle mesurée lors de SPF *in vitro*) il faut donc ajouter l'extinction du support, soit environ 0.4.

3.3.2 Mesures de l'homogénéité de l'extinction pour différents échantillons

On choisit d'étudier l'homogénéité de l'extinction pour différents échantillons, en faisant varier d'une part le type de crème utilisée (huile, crème minérale ou crème chimique) et, d'autre part, la façon d'étaler (étalement classique pour les études de SPF *in vitro* ou alors en utilisant un applicateur de films Baker Elcometer 3525/1 présenté en Fig. 3.4)

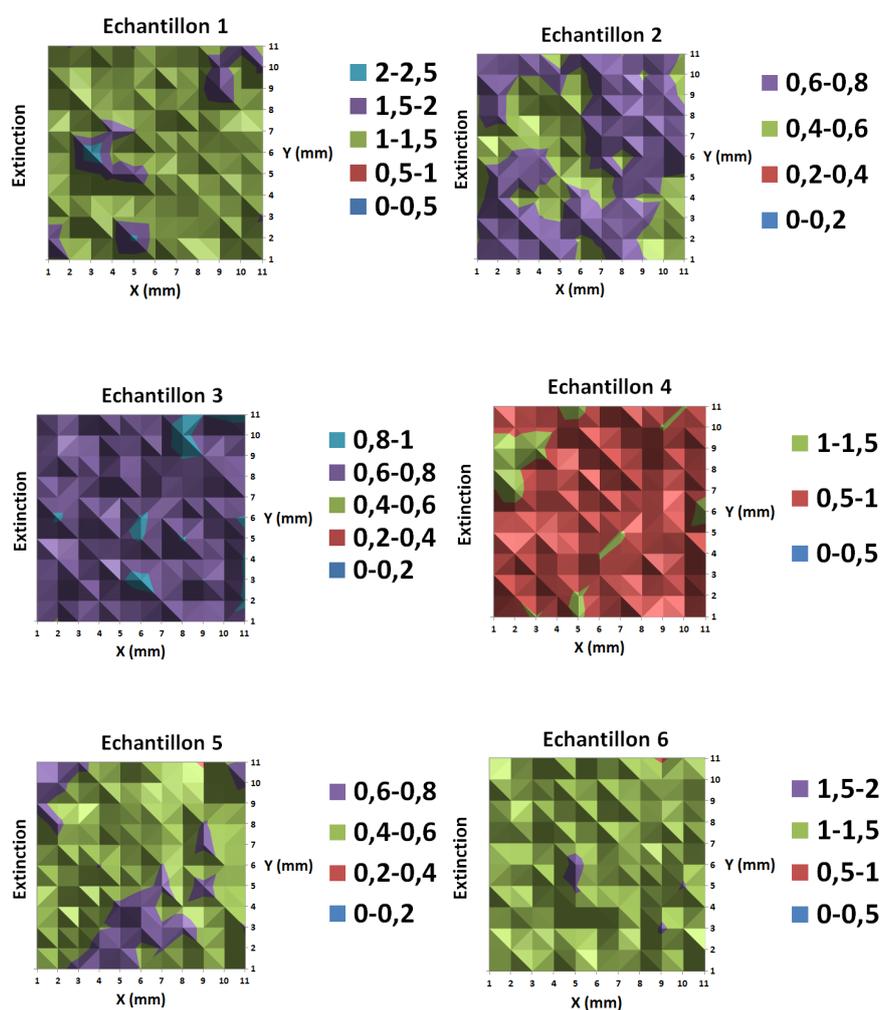
Type de crème

Regardons dans un premier temps les résultats lorsque l'on fait varier seulement le type de crème, pour un étalement classique.

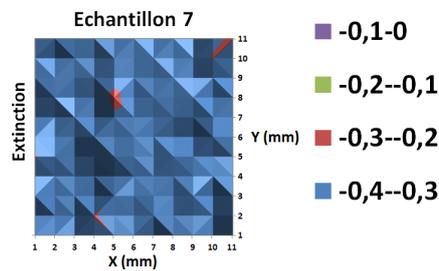
On étudie les échantillons suivants :

	Crème étalée
Echantillon 1	Crème Chimique SPF 50+
Echantillon 2	Crème Minérale SPF 15
Echantillon 3	Crème Minérale SPF 30
Echantillon 4	Crème Minérale SPF 50+
Echantillon 5	Huile absorbante
Echantillon 6	Crème Mixte SPF 50+
Echantillon 7	Huile non absorbante

On obtient les valeurs suivantes :



L'échantillon 7, contenant de l'huile non absorbante, a une extinction négative. En effet, l'huile a tendance à lisser le support, ce qui diminue la diffusion de surface. L'extinction d'huile non absorbante sur le support est donc plus faible que celle du support seul.



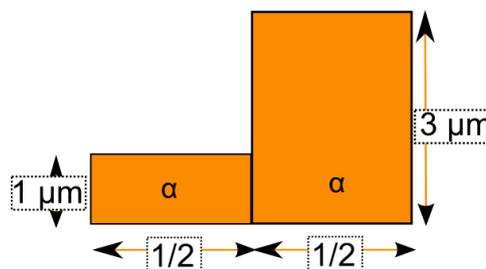
Intéressons nous aux valeurs numériques :

Echantillon	Extinction Moyenne	Extinction Maximale	Extinction Minimale	Ecart Maximum
Ex. Support	0,43	0,47	0,40	17%
Echantillon 1	1,32	2,43	0,99	144%
Echantillon 2	0,61	0,74	0,48	54%
Echantillon 3	0,73	0,90	0,59	53%
Echantillon 4	0,90	1,19	0,71	67%
Echantillon 5	0,54	0,71	0,39	83%
Echantillon 6	1,22	1,67	0,93	79%
Echantillon 7	-0,32	-0,29	-0,36	25%

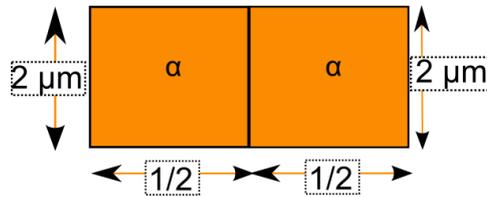
On constate de fortes disparités selon les échantillons, celles-ci pouvant s'expliquer par plusieurs facteurs. D'une part, la qualité de la répartition dépend de la formule de la crème et, selon les crèmes utilisées, la crème se répartira plus ou moins bien sur le support. D'autre part, selon l'efficacité de la crème, l'homogénéité de la répartition aura plus ou moins d'impact.

Pour expliquer ce phénomène, prenons le cas de deux crèmes absorbantes notées 1 et 2 de coefficients d'absorption $\alpha_1 = 1\mu m^{-1}$ et $\alpha_2 = 2\mu m^{-1}$. Cherchons à qualifier l'impact de l'inhomogénéité de la répartition en appliquant le Step-Film model le plus simple, c'est à dire en ne prenant en compte que 2 subdivisions. Réalisons le même type de calcul que présenté dans la section 6.1.1 de la partie 2.

On pose comme découpage pour une crème mal répartie :



$$X_1 = 1\mu m, X_2 = 3\mu m, f_1 = f_2 = \frac{1}{2}$$



Pour une crème bien répartie, on prend $X = 2\mu m$.

Crème Absorbante n° 1, $\alpha = 1\mu m^{-1}$

$$T_{\text{mal répartie}} = \frac{e^{-\alpha}}{2} + \frac{e^{-3\alpha}}{2} \quad (3.1)$$

$$= 0.21 \quad (3.2)$$

Soit

$$A_{\text{mal répartie}} = 0.68 \quad (3.3)$$

Par ailleurs,

$$T_{\text{bien répartie}} = e^{-2\alpha} \quad (3.4)$$

$$= 0.14 \quad (3.5)$$

Soit

$$A_{\text{bien répartie}} = 0.87 \quad (3.6)$$

La répartition homogène fait augmenter l'extinction de 28%.

Crème Absorbante n° 2, $\alpha = 2\mu m^{-1}$

$$T_{\text{mal répartie}} = \frac{e^{-\alpha}}{2} + \frac{e^{-3\alpha}}{2} \quad (3.7)$$

$$= 0.07 \quad (3.8)$$

Soit

$$A_{\text{mal répartie}} = 1.16 \quad (3.9)$$

Par ailleurs,

$$T_{\text{bien répartie}} = e^{-2\alpha} \quad (3.10)$$

$$= 0.018 \quad (3.11)$$

Soit

$$A_{\text{bien répartie}} = 1.74 \quad (3.12)$$

La répartition homogène fait augmenter l'extinction de 50%.

On constate donc avec cet exemple simple que la qualité de la répartition de la crème aura plus ou moins d'impact sur l'inhomogénéité de la protection selon l'efficacité de la crème. C'est d'ailleurs ce que l'on peut observer sur nos échantillons : l'échantillon 1, à l'extinction la plus élevée conduit à l'homogénéité la plus grande, avec un écart dans les valeurs de 144%. L'échantillon 6, au contraire, à l'extinction la plus faible ainsi que l'inhomogénéité la plus basse, avec un écart dans les valeurs de 25%.

Cependant, ce n'est pas le seul paramètre en jeu. Comparons par exemple l'échantillon 5 (de l'huile absorbante) avec l'échantillon 4 (une crème minérale de SPF 50+). On constate, malgré une extinction de l'huile plus faible, un écart dans les valeurs plus élevé : l'huile conduit à une répartition moins bonne que la crème minérale.

Type d'étalement

Regardons maintenant l'impact de l'étalement en prenant une seule crème mais en faisant varier la façon de l'étaler. Pour cela, on choisit d'étaler selon le protocole pour des SPF *in vitro* (voir section 2.2.2 de la première partie). On compare cette façon d'étaler à l'utilisation un applicateur de films Baker Elcometer 3525/1.



FIGURE 3.4: Applicateur de Films utilisé

Celui-ci est calibré pour réaliser des films de crèmes d'une hauteur pré-établie par une cale.

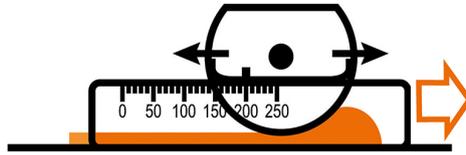
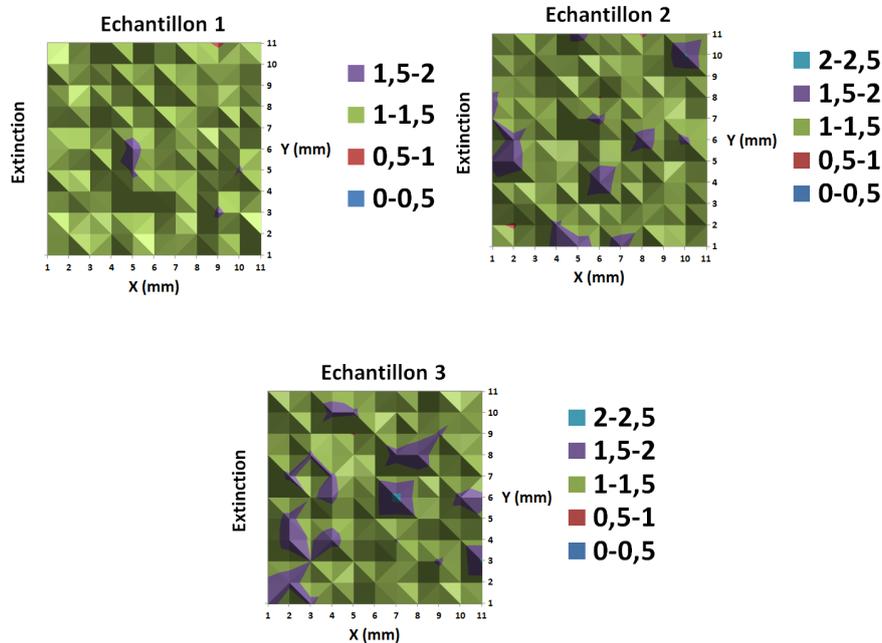


FIGURE 3.5: Description du fonctionnement de l'applicateur de films [75]

On choisit de réaliser un échantillon avec un film de $7\mu\text{m}$ de hauteur et un autre de $20\mu\text{m}$ (la hauteur moyenne, pour une crème de densité 1, étant de $12\mu\text{m}$)

On étudie les échantillons suivants, en prenant une crème mixte (c'est à dire contenant des filtres chimiques et minéraux) 50+ :

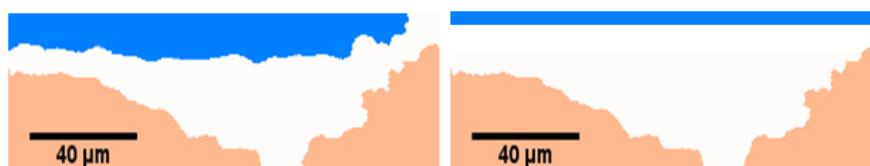
	Crème étalée
Echantillon 1	Étalement classique
Echantillon 2	Applicateur Hauteur $7\mu\text{m}$
Echantillon 3	Applicateur Hauteur $20\mu\text{m}$



Ces mesures conduisent aux valeurs numériques suivantes :

Echantillon	Extinction Moyenne	Extinction Maximale	Extinction Minimale	Ecart Maximum
Echantillon 1	1,22	1,67	0,93	79%
Echantillon 2	1,28	2,06	0,96	114%
Echantillon 3	1,35	2,17	0,97	122%

On constate que l'étalement par la méthode classique conduit à de bien meilleurs résultats que par l'applicateur Elcometer. En effet, alors que l'étalement aux gants permet de s'adapter au support et donc d'avoir un film relativement bien homogène, l'applicateur de film remplit les trous et ajoute un film par-dessus : la répartition est moins homogène.



(a) Étalement par la méthode classique (b) Étalement par un applicateur de films

3.4 Bilan

Les mesures de transmissions en x et y sur des spots d'environ $100 \mu\text{m}$ nous ont permis de mettre en évidence des différences majeures dans l'extinction locale selon le type d'échantillon choisi ou encore la façon d'étaler la crème. Afin d'étudier plus en détail ces homogénéités il s'agit de :

- Diminuer la taille du spot, ce qui permet d'accentuer l'écart dans l'extinction locale. Les calculs montrent des écarts de 1 à 10 dans l'extinction pour des spots de $55 \mu\text{m}$ (voir section 1.3 de la partie 4)
- Travailler à la longueur d'onde du maximum d'extinction et non pas dans l'ensemble des UV comme dans le banc utilisé. Comme on a pu le voir, plus l'efficacité de la crème est élevée et plus l'inhomogénéité de la répartition de la crème a des conséquences sur l'extinction locale.

Remarquons que ce problème se pose car le substrat est rugueux. On pourrait imaginer des mesures sur un substrat lisse ; la difficulté étant alors d'arriver à étaler la crème correctement, c'est à dire trouver un support dont la mouillabilité soit adéquate.

Quatrième partie

Modélisation d'une crème solaire sur
son support par la méthode
différentielle

On cherche à modéliser la crème solaire placée sur un support (une plaque en PMMA pour les mesures *in vitro* et la peau pour la protection *in vivo*). On choisit d'utiliser la méthode différentielle, qui traite d'un profil d'indice de réfraction ; on peut calculer la réponse globale de la crème placée sur son support (comprenant par exemple la diffusion de surface du support rugueux).

- **Le Chapitre 1 décrit la construction du modèle, que l'on a comparé à des mesures ou au Step-Film model.**
- **Le Chapitre 2 présente les résultats obtenus après modification du support, dans le but de modéliser l'influence de la couche de stratum corneum.**

Chapitre 1

Calculs par la méthode différentielle

1.1 Analyse des images obtenues par l'OCT

Les images obtenues par l'OCT doivent être découpées en trois zones (air, crème et support) comme dans la Fig.2.13 de la partie 3.

Malgré l'amélioration du contraste, il n'est pas toujours aisé de distinguer avec précision ces zones.

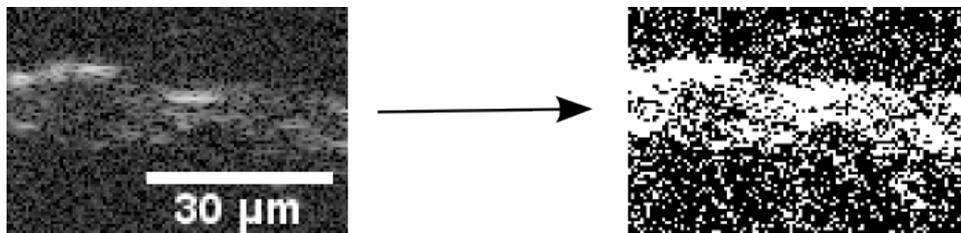


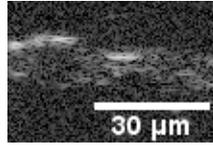
FIGURE 1.1: Coupe OCT directement transformée en noir et blanc à l'aide du logiciel Image J.

On ne peut pas directement traduire les images OCT en 3 zones, les artefacts de l'OCT devant être supprimés.

Afin de réduire les artefacts, on réalise un filtre moyennant sur plusieurs pixels. Ceci nous permet alors d'obtenir des images où l'on peut distinguer correctement les interfaces.

Cependant, selon le nombre de pixels choisis l'interprétation va être différente. De plus, l'interface air/support étant très contrastée, la présence d'une faible quantité de crème ou l'absence de crème (l'interface seule) peut être facilement confondue. La transmission est alors différente selon l'interprétation de l'image que l'on choisit.

Prenons par exemple 4 interprétations différentes de la même image.



(a) Coupe à l'OCT d'une crème sur un support PMMA métallisé



(b) 4 interprétations différentes de la même image obtenues après filtrage

De gauche à droite :

- L'interprétation 1 correspond à une moyenne sur 8 pixels.
- L'interprétation 2 correspond à une moyenne sur 4 pixels.
- L'interprétation 3 à une moyenne sur 4 pixels qui supprime la crème lors des interfaces trop contrastées, c'est à dire les pixels 'trop blancs', où 'trop blanc' correspond à une valeur au-dessus de 210. La crème ainsi disparue est remplacé par du support.
- L'interprétation 4 correspond à a même interprétation que 3, mais où le seuil de suppression de la crème a été abaissé (on supprime la crème pour une valeur au-dessus de 150).

Transmission de 4 interprétations différentes d'une image OCT

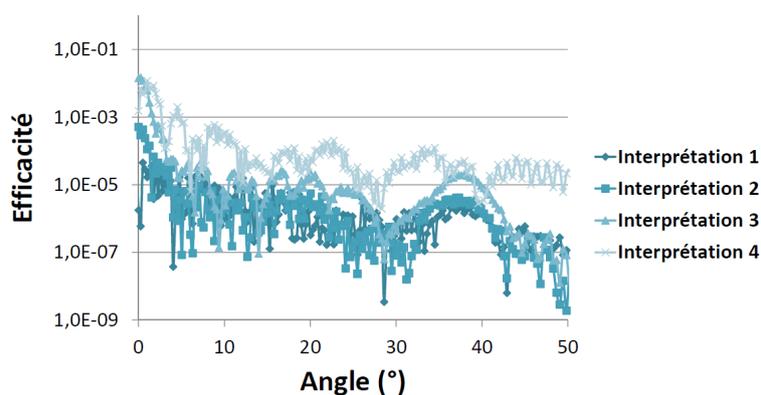


FIGURE 1.2: Calcul de l'efficacité transmise d'une crème en fonction de l'angle de diffusion à partir des 4 images de la Fig. 1.2a à une longueur d'onde de 360nm.

Afin de calibrer l'interprétation des images, on compare les résultats obtenus par la méthode différentielle au Step-Film model dans le cas de filtres chimiques.

La crème modélisée est une crème homogène contenant les filtres UV suivants :

Filtre	% Massique
Avobenzone	3
Octrocrylène	10
Enzulizole	1

D'après le Sunscreen Simulator [58], on obtient le spectre suivant :

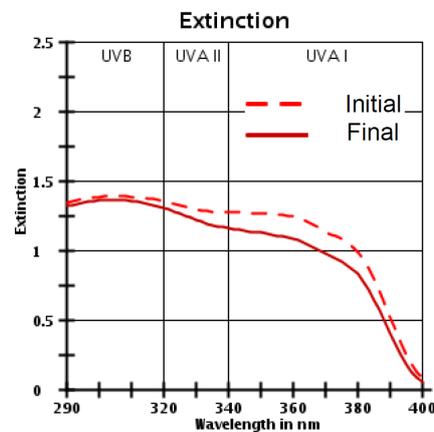


FIGURE 1.3: Spectre par le Step-Film model. La courbe en pointillés représente l'extinction de la crème avant irradiation et la courbe en trait plein après irradiation.

Il nous faut alors comparer les résultats obtenus par la méthode différentielle et le step-film model.

Pour cela, il est nécessaire de connaître les indices de réfraction réels et imaginaires des trois zones.

On utilise les indices suivants :

Milieu	Indice de réfraction
Air	1
PMMA	1.49

L'indice réel de la crème est calculé en prenant pour exemple la crème en **Annexe I**. A chaque élément de la crème est associé son indice de réfraction ; l'indice global étant une pondération des différents indices. En supposant l'eau évaporée, on trouve alors un indice de 1.45 (détail des indices de réfraction utilisés en **Annexe IV**).

L'indice imaginaire de la crème évolue selon la longueur d'onde : il quantifie l'absorbance de la crème.

On détermine cet indice en utilisant les courbes d'absorbance de chaque filtre chimique.

$$A_{\text{composé seul}} = \frac{4\pi k_{\text{composé seul}} L}{\lambda \ln(10)} \quad (1.1)$$

avec

- $A_{\text{composé seul}}$ du composé seul à la concentration de la mesure
- $k_{\text{composé seul}}$ l'indice imaginaire correspondant
- L la longueur de la cuve
- λ la longueur d'onde

On calcule ensuite l'indice imaginaire $k_{\text{composé}}$ à la concentration de la crème par proportionnalité. L'indice de réfraction globale k de la crème correspond alors à la somme des indices $k_{\text{composé}}$ obtenus pour chaque filtre. On utilise les courbes d'absorption des composés seuls issus des références [76] [77] [78].

Par ailleurs, selon les images issues de l'OCT que l'on choisit, la transmission par la méthode différentielle peut varier de manière significative. On choisit donc d'étudier la transmission d'un ensemble d'images représentatives d'un point de vue statistiques, et de réaliser la moyenne des transmissions sur ces images.

Observons à 360nm l'extinction obtenue selon l'interprétation des images (Fig. 1.4).

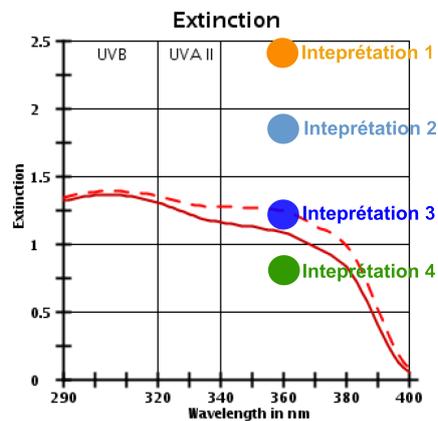


FIGURE 1.4: Extinction selon l'interprétation des images issues de l'OCT, à 360nm.

L'interprétation 3 semble être la plus réaliste ; c'est donc celle que nous choisissons.

On obtient avec cette interprétation, pour l'ensemble des longueurs d'onde, le spectre suivant (Fig. 1.5).

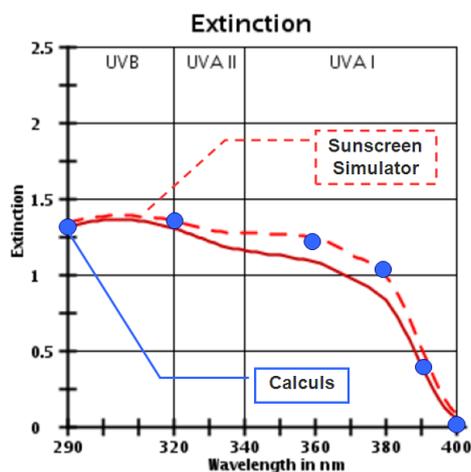


FIGURE 1.5: Comparaison entre les calculs obtenus par la méthode différentielle et le Sunscreen Simulator, utilisant le step-film model.

Nos calculs semblent donc bien être réalistes. Notons cependant qu'à chaque longueur d'onde, la transmission de 15 images OCT de $55\mu\text{m}$ de long a été calculée (voir section 1.2), ce qui correspond à un temps total de calcul de 133h par longueur d'onde. Le Sunscreen Simulator donnant des spectres de manière instantanée, il n'est pas intéressant pour des crèmes chimiques d'utiliser la méthode différentielle.

1.2 Nombre d'images utilisées

On a réalisé nos calculs sur un ensemble d'images. Plus le nombre d'images étudié est important, et plus la transmission globale obtenue sera précise. Nous avons calculé la longueur de cohérence de notre surface [79] [80] d'après les images OCT obtenues. On obtient une longueur de cohérence d'environ $200\mu\text{m}$.

On peut tracer la dispersion des résultats selon le nombre d'images que l'on considère (Fig. 1.6)

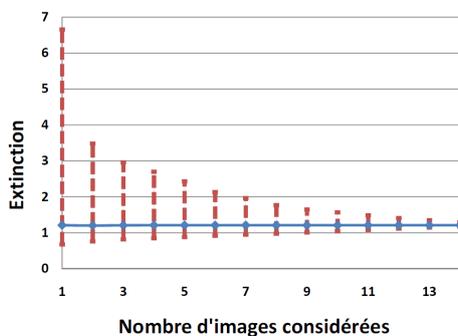


FIGURE 1.6: Extinction de la moyenne des transmissions selon le nombre d'images considérées. En bleu se trouve la moyenne sur un grand nombre d'images.

On décide donc pour la suite de calculer la transmission de 15 images de $55\mu\text{m}$, où la dispersion est assez faible pour qu'elle puisse être considérée négligeable. Ceci correspond au calcul d'une image de $825\mu\text{m}$ de long, bien au dessus de la longueur de cohérence. Ceci correspond donc à une moyenne sur environ 8 points des mesures réalisées à la section 3.3 de la partie 3. La découpe en 15 images nous permet d'améliorer la vitesse de calcul (on réalise en parallèle le calcul des 15 images).



FIGURE 1.7: Les 15 images de $55\mu\text{m}$ de long chacune utilisées pour modéliser la protection solaire.

1.3 Influence de la répartition de la crème sur la protection pour une crème chimique

Comme on a pu le voir, la répartition de la crème joue un rôle capital sur la réponse de la crème. On a constaté expérimentalement la transmission varier localement au chapitre 3 de la partie 3. On peut aussi étudier théoriquement cette variation.

Ainsi, pour des images de $55 \mu\text{m}$, les variations de l'extinction sont très importantes, allant d'une extinction de 0.8 à une extinction de 9.78 (Image ligne 2 - colonne3), soit une augmentation de 1120 %!

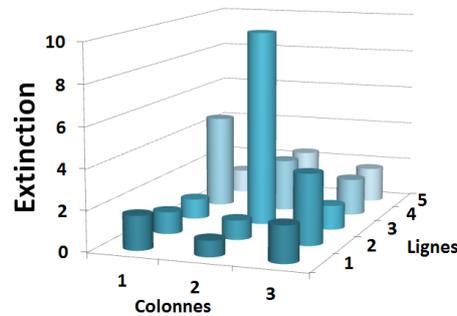


FIGURE 1.8: Calcul à 320nm de l'extinction des 15 images de la Fig. 1.7, pour la crème chimique étudiée précédemment.

On peut également étudier théoriquement la différence entre une crème répartie idéalement et la répartition de la crème réelle.

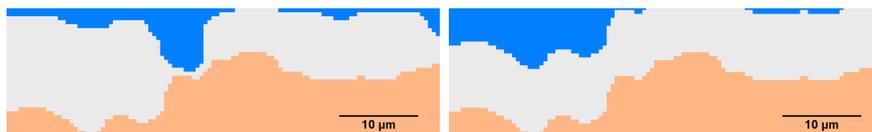


FIGURE 1.9: Même quantité de crème sur le support mais deux répartitions différentes. La crème est représentée en gris, l'air en bleu et le support en saumon. A gauche la crème est répartie de façon réaliste sur le support. A droite la crème reproduit parfaitement le support, ce que l'on appellera répartition répliquante.

On choisit la crème chimique étudiée précédemment, à une longueur d'onde de 320nm.

On obtient alors, en moyennant sur les 15 images :

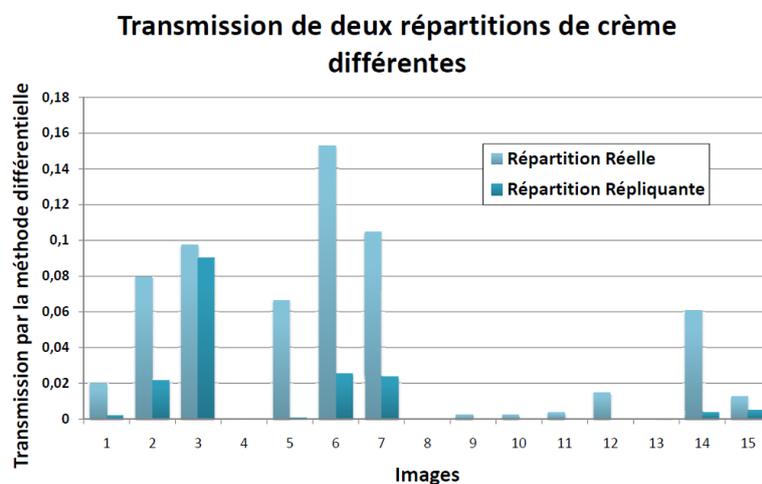


FIGURE 1.10: Transmission de deux répartitions de crème par la méthode différentielle pour une crème d'indice de réfraction $1.45+i0.042$ et une longueur d'onde de 320nm .

On voit dans cet exemple que la répartition répliquante, pour l'ensemble des 15 images, transmet moins que la répartition réelle. Si l'on calcule la moyenne sur les 15 images, on obtient la valeur de $4.1 \cdot 10^{-2}$ pour la répartition réelle et $1.1 \cdot 10^{-2}$ pour la répartition répliquante, soit une transmission 4 fois plus faible, mais qui peut aller jusqu'à 10 fois selon les images considérées.

On peut noter ici l'importance d'une formulation réussie, où la crème se répartit le mieux possible sur son support.

1.4 Modélisation d'un filtre minéral : crème avec particules

Après avoir validé la modélisation pour une crème chimique (section 1.1), il s'agit d'introduire des particules. Même s'il peut y avoir des variations d'une crème à l'autre sur la répartition de la crème sur le support, on prendra les 15 images étudiées précédemment comme base de nos calculs, afin de s'extraire des variations dues à l'étalement.

On choisit d'étudier une crème contenant des particules de TiO₂ : HOMBITAN FF-Pharma, produites par la société Sachtleben Chemie GmbH. Ces particules ont l'avantage d'avoir une pureté élevée ($\geq 98\%$), et de ne pas avoir de revêtement, ce qui facilite la modélisation. En **Annexe V** se trouve la description des particules par le fournisseur.

On place ces particules dans une émulsion eau/huile, à 10% en masse. On détermine l'indice de réfraction de la phase huileuse à l'aide d'un réfractomètre, mesurée à 1.4. L'indice de réfraction du PMMA est choisi à 1.4, et les indices réels et imaginaires du TiO₂ selon la référence [53].

On supposera que les particules se répartissent de manière aléatoire dans la crème. On peut réécrire les données en **Annexe V** afin de faire apparaître le pourcentage des particules volumique (à la place de massique) en fonction du diamètre des particules (Fig. 1.11).

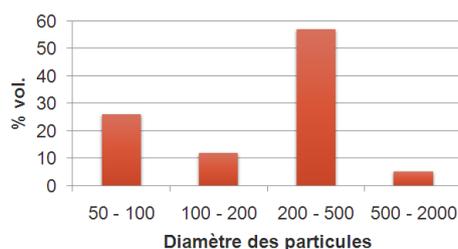


FIGURE 1.11: Répartition des tailles des particules HOMBITAN FF-Pharma

On choisit de réaliser deux mesures de deux crèmes différentes ayant la même composition, ce qui permet d'avoir une idée de la précision des mesures.

Les données du fournisseur nous permettent de calculer la réponse de la crème pour des particules de taille primaire (sans agglomérat) ou les tailles secondaires (correspondant à la Fig. 1.11).

La répartition des particules donnée dans la Fig. 1.11 est difficile à interpréter. Elle représente la taille des particules agglomérées dans un milieu donné qui n'est pas la crème. De plus, les données manquent de précision.

On réalise trois calculs : un calcul avec une taille unique (la taille primaire), un calcul en prenant en compte, pour chaque pourcentage de la Fig.1.11, la moyenne de l'intervalle et enfin un dernier calcul prenant en compte la borne inférieur des intervalles.

Calcul 1	Calcul 2	Calcul 3
100 nm - 10%	75 nm - 2,6%	50 nm - 2,6%
-	150 nm - 1,2%	100 nm - 1,2%
-	350 nm - 5,7%	200 nm - 5,7%
-	1250 nm - 0,5%	500 nm - 0,5%

FIGURE 1.12: Diamètres et pourcentages utilisés dans les 3 calculs servants à modéliser une formule contenant 10% de TiO2



FIGURE 1.13: Une des 15 images utilisées pour les calculs 1,2 et 3 respectivement. Les particules sont représentées en rouge, l'air en bleu, le support en saumon et la crème en blanc.

On obtient alors les résultats suivants :

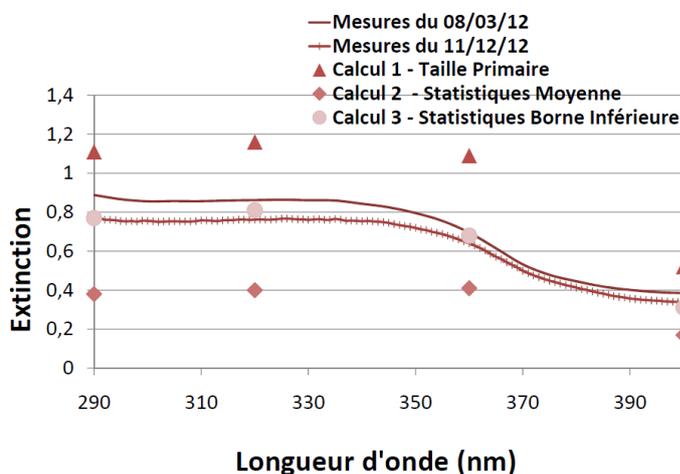


FIGURE 1.14: Extinction d'une formulation contenant 10% de TiO2 selon les calculs réalisés

On s'aperçoit que pour la même formulation, selon la taille des particules utilisée, l'extinction peut varier assez fortement. Il y a en fait deux mécanismes en jeu :

- La taille des particules modifie la diffusion de celles-ci. On peut ainsi changer de régime de diffusion selon la taille des particules : par exemple, pour des particules de petites tailles devant la longueur d'onde, on est en diffusion Rayleigh (la diffusion est proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$).
- Le nombre de diffuseurs est modifié. Pour une quantité de particules constante, si les particules sont plus petites, elles seront également plus nombreuses (voir Fig. 1.13).

Pour modéliser le plus fidèlement possible la crème solaire, il faut donc connaître au mieux la position et la taille des particules dans le milieu.

Chapitre 2

Effet du support sur la réponse électromagnétique

Le support sur lequel on place la crème n'est pas neutre dans la transmission globale. Le PMMA seul possède ainsi une extinction non nulle, due à la rugosité de sa surface, qui diffuse la lumière (voir Fig.4.2). La peau est un support protégeant plus fortement. En effet, la couche de stratum corneum diffuse ainsi par sa rugosité, mais elle contient également des pigments absorbants les UV (les mélanines).

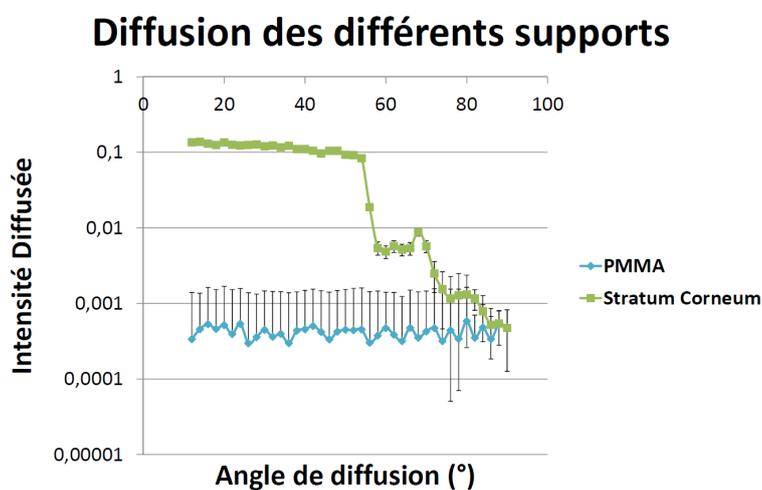


FIGURE 2.1: Diffusion angulaire des différents supports. Les mesures ont été réalisées à 633nm par le diffusomètre présentée à la Fig. 4.1 L'échantillon de peau provient de l'abdomen.

2.1 Modélisations

Les modélisations présentées dans les sections précédentes avaient pour support le PMMA afin de se rapprocher des mesures *in vitro*.

Nous n'avons pas accès via nos mesures OCT à une résolution suffisante pour décrire une coupe de stratum corneum. On se fie donc à la littérature pour modéliser la peau. On choisit de partir d'une coupe histologique de la couche de stratum corneum (Fig. 2.2) - qui peut être différente d'une peau *in vivo* - où l'on distingue deux zones : l'intérieur des cellules (en blanc) correspond à de l'eau (indice de réfraction 1.33) et les frontières (en noires) à un indice de réfraction plus élevé (1.47) [81].

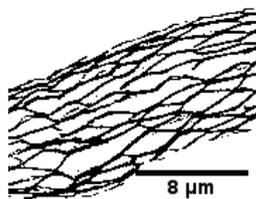


FIGURE 2.2: Coupe histologique de la couche externe de la peau.

L'indice de réfraction imaginaire dépend des phototypes de peau ; nous choisissons une valeur de 0.0015 à 320nm ; à partir d'une valeur d'absorption connue de 60mm^{-1} [82].

Les images issues de la coupe histologique sont placées en dessous de la crème (Fig. 2.3) à partir des 15 profils utilisés auparavant (Fig. 1.7). On néglige donc les différences de rugosité entre le support en PMMA et la peau.

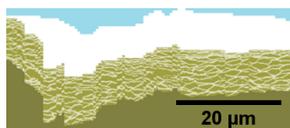


FIGURE 2.3: Une des 15 images utilisées : le bleu correspond à l'air, le blanc à la crème, le vert clair à de l'eau, le gris clair aux frontières des cellules et le vert foncé au reste de l'épiderme (indice de réfraction 1.47).

2.2 Effet de l'hydratation

Une publication montre que l'hydratation de la peau modifie la hauteur des cellules du stratum corneum [83] ; nous pouvons donc facilement étudier l'hydratation ou la déshydratation de la couche de stratum corneum en modifiant la hauteur des cellules. Notons que l'indice de réfraction

imaginaire est également modifié, afin de garder la quantité de mélanine constante.

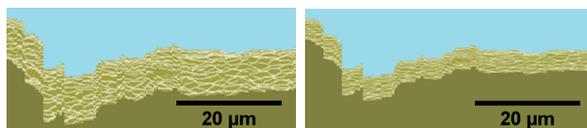


FIGURE 2.4: Image de la couche de stratum corneum hydratée puis déshydratée

Nous pouvons alors comparer l'extinction des différents supports : le support *in vitro* en PMMA, ainsi que le stratum corneum hydraté ou déshydraté.

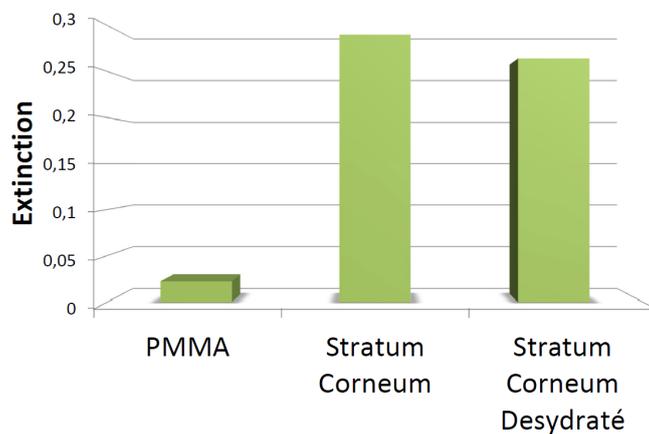


FIGURE 2.5: Extinction des différents supports.

On constate alors une extinction plus importante par la couche de stratum corneum qu'avec le PMMA. De plus, il semblerait que le stratum corneum deshydraté soit moins protecteur que l'équivalent hydraté.

Les crèmes étudiées dans les sections précédentes (section 1.1 pour la crème chimique et 1.4 pour la crème particulaire) peuvent être placées sur ce nouveau support. La protection globale est alors modifiée.

Cette extinction est calculée en déposant une couche de crème sur un support composé de la couche de stratum corneum, hydratée ou non. Dans tous les cas, nous observons une protection plus élevée lorsque la couche de stratum corneum est hydratée, comme illustré à la Fig. 2.6.

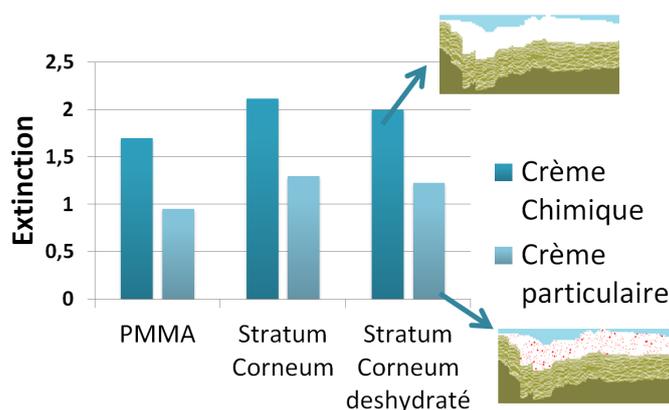


FIGURE 2.6: Extinction de deux types de crèmes selon le support

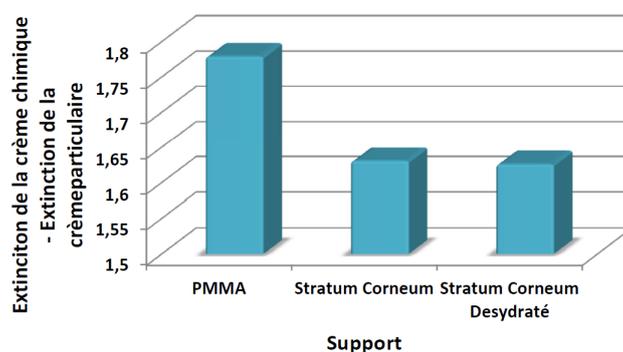


FIGURE 2.7: Extinction d'un type de crème par rapport à l'autre selon le support

La différence de protection selon les supports n'est pas la même pour les deux types de crèmes (Fig. 2.7). Ceci signifie que le passage de mesures *in vitro* à un SPF *in vivo* n'est pas forcément aisé.

2.3 Mesures

L'hydratation et la déshydratation de la peau sont des phénomènes complexes et, selon la méthode utilisée, l'effet sur la protection des UV peut être différent. Par exemple, faire baigner un échantillon dans l'eau peut certes avoir pour effet d'hydrater la couche de stratum corneum, mais

change également le milieu environnant la peau ; et modifie son état de surface. Par conséquent, on trouve des expériences donnant des résultats parfois contradictoires, selon la manière d'hydrater ou de déshydrater la peau [84] [85] [86].

Afin de réaliser nos propres mesures, nous avons déshydraté des peaux de poulets, en les laissant au réfrigérateur plusieurs jours consécutifs (l'eau s'évaporant naturellement, les échantillons se déshydratent). On suit la protection en mesurant la quantité de lumière transmise à 633nm à 10° du spéculaire transmis (afin d'éviter une surexposition du détecteur), par le diffusomètre présenté à la Fig. 4.1, du chapitre 4 de la partie 2.

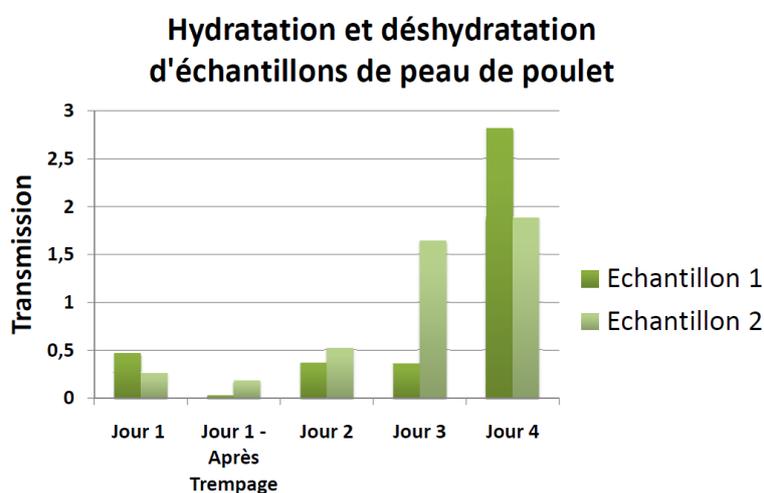


FIGURE 2.8: Transmission de deux échantillons de peau poulet dans le temps. Les deux échantillons n'ayant pas la même taille, la déshydratation n'a pas la même vitesse dans les deux cas.

Nous observons par les mesures que (Fig. 2.8) :

- La transmissions diminue après le trempage, ce qui est bien en accord avec les calculs : une peau hydratée protège mieux des UV qu'une peau déshydratée
- La déshydratation (ici par évaporation) fait augmenter fortement la transmission ; avec une vitesse d'augmentation de la transmission dépendante des échantillons.

2.4 Bilan

Les mesures semblent concorder avec les résultats de calcul ; montrant qu'une peau déshydratée transmet la lumière de manière plus importante [87]. Cependant, on peut noter les nombreuses hypothèses de calcul (sur la rugosité ou l'indice de réfraction imaginaire de la couche de stratum corneum), ainsi que des mesures manquant de précision (la longueur d'onde testée de 633nm, l'utilisation de peau de poulet ou encore le protocole de déshydratation). Afin de confirmer les résultats, il faudrait donc étudier des images de la peau plus précises ce qui permettrait de modéliser celle-ci plus facilement. Il serait également intéressant de tenter d'évaluer l'effet de l'hydratation de la peau sur la protection aux UV en utilisant de nouveaux protocoles de mesures.

Cinquième partie
Effet des particules

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet des particules sur la protection. Un certain nombre de questions se posent : parmi les paramètres que l'on utilise dans les simulations, quels sont les facteurs les plus influents ? Est-ce que d'autres matériaux que ceux couramment utilisés pourraient avoir une forte extinction dans les UV ?

Afin d'évaluer la performance des matériaux, il s'agit d'abord d'améliorer le temps de calcul des simulations actuelles (environ 130 heures par longueur d'onde en utilisant la méthode différentielle) ; mais aussi d'étendre le champ d'étude de cette méthode en l'appliquant aux métaux par exemple.

- **Le Chapitre 1 compare les différentes méthodes de calcul avec les résultats obtenus par la méthode différentielle, afin de pouvoir utiliser l'ensemble des méthodes, ce qui a pour conséquence d'améliorer nettement les temps et les champs d'application des calculs .**
- **Le Chapitre 2 présente quelques calculs, en faisant varier différents paramètres des particules, comme la taille des matériaux ou leur concentration.**
- **Enfin, le Chapitre 3 présente un plan d'expériences permettant d'organiser les calculs afin de déterminer les paramètres clés pour l'optimisation des formulations.**

Chapitre 1

Analyse des différentes méthodes de calcul

Les calculs par la méthode différentielle ont été à la base de nos simulations, et nous avons pu les comparer avec les simulations existantes (Fig. 1.5) ou avec des mesures (Fig. 1.14) avec un très bon accord. Ils nous servent donc ici de référence [88].

1.1 Diffusion par des tiges

Comme présenté au chapitre 3 de la partie 2, la méthode différentielle est une méthode en 2D, qui induit des temps de calcul très longs. Or une autre méthode existe en 2D, à la réalisation beaucoup plus rapide : c'est le calcul de diffusion par des tiges.

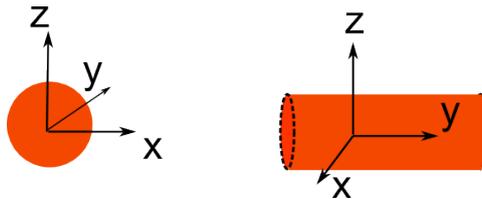
On peut donc facilement comparer les deux méthodes directement.

Pour cela, récapitulons les calculs réalisés par l'une des deux méthodes :

- La méthode différentielle évalue la somme des efficacités transmises par un profil se répétant à l'infini
- La diffusion par des tiges quantifie le champ E en tout point lors de la diffusion de la lumière par un ensemble de particules

Dans les deux cas, une onde plane est envoyée sur l'élément diffusant.

Pour pouvoir comparer les deux méthodes, il faut s'intéresser à la transmission globale de la diffusion des tiges.



Pour cela, on intègre le vecteur de Poyting sur un plan d'équation $z = -cst$, le signe moins signifiant que l'on calcule bien le vecteur de Poynting dans la partie transmise.

Étant donné que les profils se répètent à l'infini par la méthode différentielle (par discrétisation dans l'espace de Fourier), on calcule la transmission par un grand nombre de tiges pour pouvoir comparer les deux méthodes.

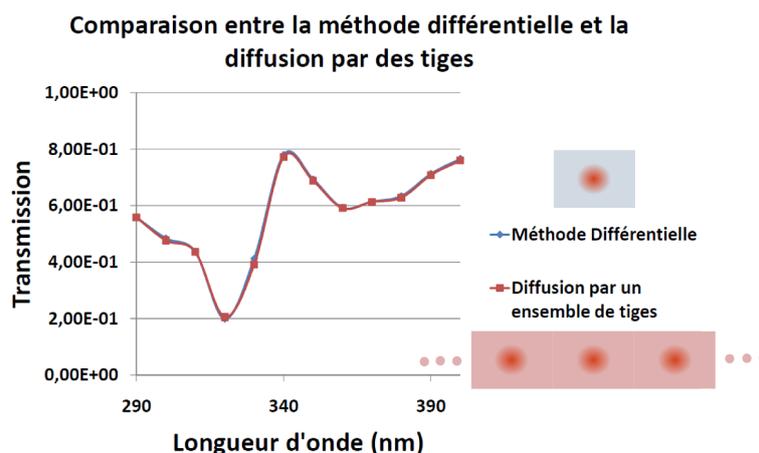
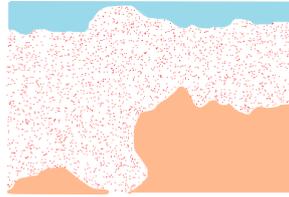


FIGURE 1.1: Calculs de la diffusion d'une particule par la méthode différentielle et la diffusion par des tiges. Les résultats obtenus sont quasiment identiques.

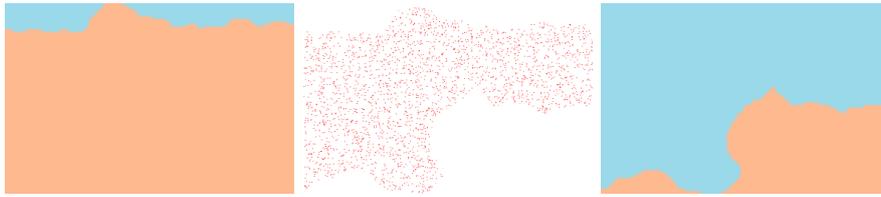
Dans le cas de l'étude de la diffusion d'une tige, les deux méthodes sont donc équivalentes (Fig. 1.1).

1.1.1 Interfaces

La diffusion par un ensemble de tiges ne considère pas les interfaces (entre l'air et la crème, ou la crème et le substrat). Si l'on souhaite adapter cette méthode, il faut donc séparer l'influence de la crème et des interfaces. Pour cela, on calcule la transmission des interfaces et de la crème seule pour les 15 images considérées à la Fig. 1.7. On suppose alors qu'il n'y a pas d'interaction entre les interfaces et les particules. On compare dans ce cas la transmission du système global à la transmission des deux interfaces multipliée par celle de la crème.



(a) Système global étudié par la méthode différentielle



(b) Décomposition du systèmes en 2 interfaces et la crème seule

L'erreur de transmission entre le système global et le système décomposé, définie par $E_r = \frac{T_d - T_g}{T_g}$ avec T_g et T_d la transmission du système global et respectivement du système décomposé est alors d'environ 2%.

Prenons pour un exemple une crème contenant 10% de particules de TiO₂ de 160nm de diamètre à 290nm. On obtient les valeurs suivantes :

Interface 1	Crème seule	Interface 2	T_d	T_g
9,73E-01	2,21E-01	9,99E-01	$9,73E-01 \cdot 2,21E-01 \cdot 9,99E-01$	0,21196
			$= 2,15E-01$	

T_d est obtenue par multiplication des transmissions de la crème et des deux interfaces, alors que T_g correspond à la transmission du système global. L'erreur obtenue ici est de 1.51%. Notons que pour une crème dont la protection est assez élevée, l'extinction des interfaces est négligeable devant l'extinction de la crème seule.

1.1.2 Bilan

La séparation de l'influence des interfaces et de la crème seule permet d'utiliser la méthode de calcul de diffusion par des tiges avec une erreur assez faible. Ceci nous permet d'améliorer considérablement les temps de calcul, et d'anticiper la réponse de toutes sortes de matériaux, notamment les métaux dans le cadre d'une application de la crème sur le support en PMMA. Cette méthode ne permet pas de prendre en compte la peau, qui complexifie le modèle en absorbant et diffusant.

1.2 Théorie de Mie

Les méthodes présentées auparavant se situent dans un environnement à deux dimensions, ce qui introduit un biais de calcul. La théorie de Mie, calculant la diffusion d'une sphère en 3D, permet donc d'augmenter, *a priori*, la précision des calculs, et la concordance de ceux-ci avec des mesures.

Nous avons vu, au Chapitre 1.1, comment calculer la diffusion par une sphère unique.

1.2.1 Ensemble de particules

La quantité de particules modifie la réponse du milieu :

- On parle de **diffusion simple** si la lumière diffusée par une particule arrive directement à la sortie du milieu sans rencontrer d'autres diffuseurs. La réponse de plusieurs particules est alors proportionnelle à celle d'une seule particule.
- On parle de **diffusion multiple** s'il n'y a pas de rapport de proportionnalité entre la réponse d'une particule et de plusieurs particules. Dans ce cas, une partie de la lumière diffusée par certaines particules est rediffusée par d'autres : les particules ne sont plus indépendantes.

La thèse d'Anabela Da Silva [89] montre un taux de diffusion typique en fonction de la concentration de particules :

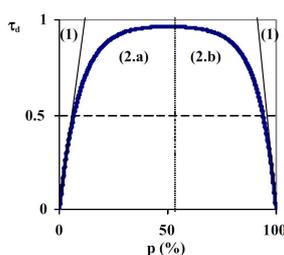


FIGURE 1.2: D'après [89] : Taux de diffusion d'un matériau (particules d'indice 1.5, de diamètre $1\mu\text{m}$, baignant dans un milieu d'indice 1.33, éclairé à 500 nm) en fonction de la concentration volumique en particules diffusantes (courbe 2). Les droites (1) représentent à titre indicatif le facteur de diffusion théorique dans le cas de la diffusion simple.

Dans un domaine de faible concentration volumique, τ_d est directement proportionnel à p : c'est la diffusion simple.

Lorsque la concentration volumique augmente, τ_d n'est plus proportionnel à p : on est en régime de diffusion multiple.

Lorsque la concentration des particules dépasse 50%, le niveau de diffusion commence à diminuer : ce ne sont plus les particules qui sont diffusantes, mais le milieu.

Si l'on veut étudier l'influence d'un ensemble de particules à partir de la théorie de Mie, il faut se situer en régime de diffusion simple.

On peut écrire, dans ce cadre, d'après [27] [28] :

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha_{ext} h) \quad (1.1)$$

où I_t correspond à l'intensité transmise,

I_0 l'intensité incidente,

h la hauteur de crème traversée

et α_{ext} le coefficient d'atténuation. α_{ext} est calculé de la façon suivante [27][28] :

$$\alpha_{ext} = N(W_a + W_d)\pi a^2 \quad (1.2)$$

où N correspond au nombre de particules par volume,

W_a le flux absorbé d'une particule,

W_d le flux diffusé par une particule

et a le rayon de la particule

Le flux diffusé par une particule W_d ou TIS pour Total Integrated Scattering est calculé de la façon suivante :

$$W_d = 2\pi \int |E(\theta)|^2 \sin(\theta) d\theta \quad (1.3)$$

La connaissance du coefficient d'atténuation α_{ext} nous permet d'envisager le même type de calcul que pour le step-film model, mais avec un coefficient α qui dépend non seulement de l'absorption mais aussi de la diffusion. On fait comme si la crème était homogène, mais en modifiant ses paramètres selon la diffusion des particules. On transforme ainsi un problème 3D (le calcul de la diffusion de la particule sphérique) en un problème 2D (le calcul de l'extinction en utilisant différentes hauteurs de crème).

Pour calculer l'extinction globale de la crème, on calcule I_t aux différentes hauteurs issues des 15 images utilisées (Fig. 1.7 du chapitre 1 de la partie 4).

1.2.2 Comparaisons avec la méthode différentielle

Pour pouvoir comparer les résultats issus de la théorie de Mie et ceux de la méthode différentielle, il faut donc se placer en diffusion simple.

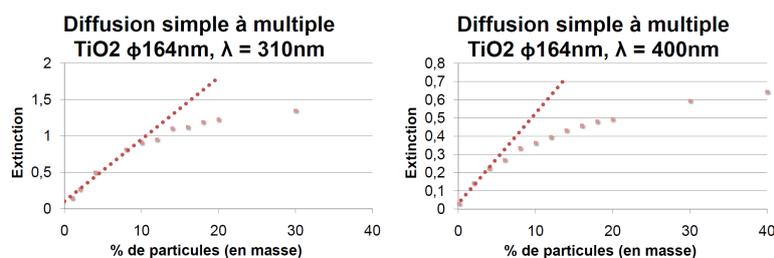


FIGURE 1.3: Passage de la diffusion simple à multiple pour des particules de TiO₂ de diamètre 164nm, à 310 et 400nm de longueur d'onde.

Pour cela, l'extinction doit dépendre linéairement de la quantité de particules. Dans les exemple de la Fig. 1.3, le pourcentage maximum de TiO₂ pouvant être utilisé est d'environ 10% à la longueur d'onde de 310nm et 3% à 400nm.

Avec un pourcentage de particules assez faibles, on peut alors calculer l'extinction globale, en prenant en compte les interfaces comme vu précédemment (Fig. 1.2b), ou alors en les supposant négligeables devant la diffusion des particules.

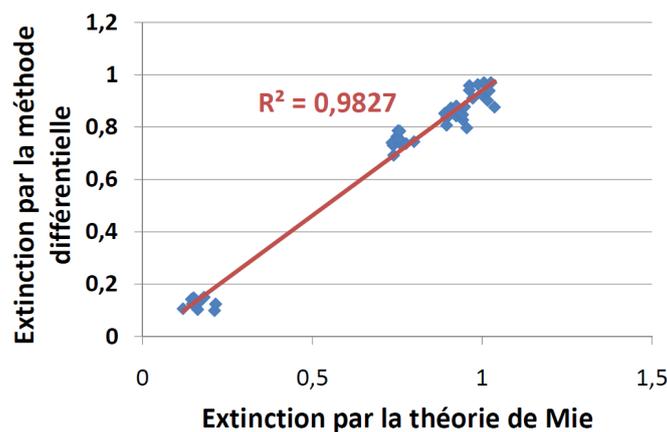


FIGURE 1.4: Extinction obtenue par la méthode différentielle comparée à celle par la théorie de Mie. Les calculs sont réalisés en diffusion simple.

1.2.3 Bilan

Les calculs par la théorie de Mie permettent de rendre compte des mêmes types de variations que par la méthode différentielle, pour les particules testées (diélectriques). Notons toutefois l'importance de se placer en diffusion simple, les calculs n'étant plus valables en diffusion multiple (Fig. 1.5)

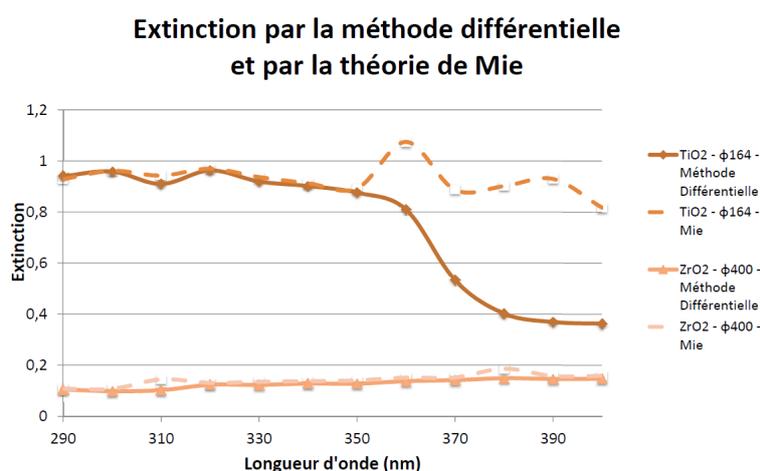


FIGURE 1.5: Comparaisons entre les résultats obtenus par la méthode différentielle et par la théorie de Mie, pour des particules de TiO₂ et ZrO₂, placées à 10% en masse. A partir de 350nm, la diffusion est multiple pour le TiO₂ alors que la diffusion reste simple en ce qui concerne les particules de ZrO₂, quelque que soit la longueur d'onde.

1.3 Choix de la méthode de calcul

D'après la description des différentes méthodes de résolution des équations de Maxwell étudiées (Méthode différentielle, Théorie de Mie, Diffusion par des tiges), nous utiliserons ces différentes méthodes dans les cas suivants :

- Étude du support : La méthode différentielle paraît la plus adaptée dans ce cas. En effet, c'est la seule méthode qui peut prendre en compte les interfaces, et, de ce fait, les modifications du support.
- Étude de filtres particuliers diélectriques : La diffusion par des tiges, qui est en accord avec les résultats obtenus par la méthode différentielle paraît la mieux adaptée. Les calculs sont plus rapides que pour la méthode différentielle (on passe de 130 h/λ à 3 h/λ), et ils sont capables

de prendre en compte les interactions entre les particules, et, de ce fait, être utilisés pour des concentrations de particules élevées.

- Étude de filtres métalliques : La théorie de Mie qui est une méthode en trois dimensions est la seule méthode permettant de traiter du cas spécifique des pics plasmoniques. C'est donc la méthode à privilégier dans ce cas.

Notons que d'autres méthodes de calcul existent, comme la méthode des éléments finis ou la méthode intégrale de surfaces, que nous n'avons pas utilisées au cours de cette thèse.

Chapitre 2

Influence des paramètres des particules : exemples de calculs

Nous avons vu au chapitre 2 de la partie 2 l'intérêt que peut avoir l'utilisateur de nouveaux matériaux comme les métaux. Cependant, de nombreux paramètres entrent en jeu : la taille des particules, leur répartition, leur concentration en sont des exemples. Afin d'optimiser les formules ou d'envisager de nouveaux matériaux, il nous faut comprendre les effets de chacun de ces paramètres mais aussi leurs poids respectifs.

Dans un premier temps, nous avons réalisé différents calculs faisant varier quelques-uns de ces paramètres.

2.1 Taille des particules

Choisissons une formule, par exemple 10% en masse de TiO_2 , et faisons varier la taille des particules, en prenant un diamètre de 20, 50 et 200nm.

Regardons dans un premier temps les représentations numériques de ces crèmes.

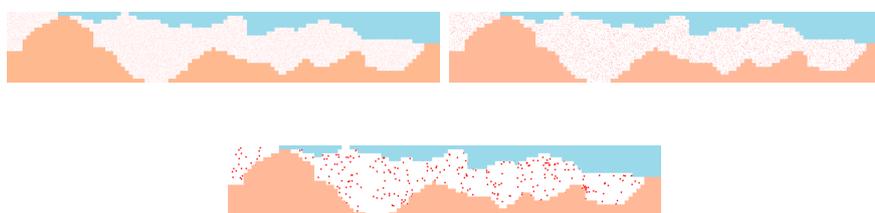


FIGURE 2.1: Représentation d'une crème contenant 10% en masse de TiO_2 , avec, en haut, des particules de diamètre 20nm, 50nm et en bas 200nm

Étant donné que l'on travaille à quantité de matière constante, le nombre

de particules varie fortement avec la taille. Ce n'est pas donc pas seulement l'effet du changement de la diffusion avec la taille que l'on va observer, mais aussi celui de la variation de la quantité de diffuseurs.

D'un point de vue de la diffusion lumineuse, il serait plus judicieux de réaliser les calculs à nombre de diffuseurs constants. Cependant, les industriels achètent les particules et réalisent leurs formules en poids, et, pour étudier l'influence des paramètres des particules de leur point de vue, il est plus approprié de travailler avec les masses des particules.

Les résultats de calculs (Fig. 2.2) montrent que pour des particules de petite taille, l'extinction est plus élevée que pour des particules de taille plus importante.

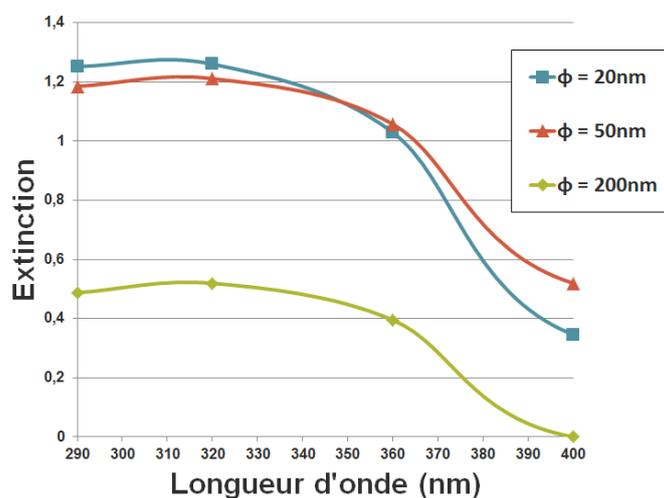


FIGURE 2.2: Extinction d'une formule contenant 10% de TiO₂ à différentes tailles

Notons que les formes des spectres sont assez similaires pour les trois diamètres, ce qui laisse penser que le nombre de diffuseurs joue un rôle important dans ces variations. Néanmoins, l'extinction plus élevée pour les particules de 50nm de diamètre à partir de 360nm fait ressortir des variations dans la diffusion même des particules.

2.2 Concentration

Regardons maintenant les variations de l'extinction lorsque l'on modifie la quantité de particules. Pour cela, on choisit des particules de diamètres fixés, et on fait varier la concentration massique.

On se place à une longueur d'onde de 320nm, avec les particules de TiO₂ tels que décrites en **Annexe V** et étudiées à la partie 4.

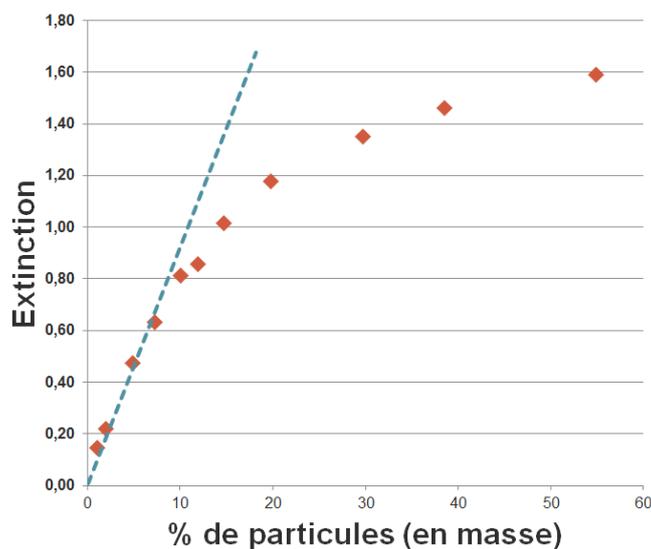


FIGURE 2.3: Extinction d'une formule du TiO₂ HOMBITAN FF-Pharma à différentes concentration

Comme illustré à la Fig. 2.3 mais aussi à la Fig. 1.2 du chapitre 1 de la partie 5, l'extinction augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un palier où l'élément diffusant ne correspond plus aux particules ajoutées, mais au milieu ambiant.

Ici, ce palier n'est pas atteint, ce qui peut s'expliquer par le calcul en pourcentage massique. En effet, pour du TiO₂ de densité 4.23, 60% en masse correspond à peine à 26% en volume.

Par ailleurs, on distingue bien le passage en diffusion simple, où l'extinction est proportionnelle à la quantité de particules, à la diffusion multiple (autour de 8%) où il y a des interactions entre les particules. Notons qu'à d'autres longueurs d'onde ou d'autres matériaux ce passage ne s'effectue pas à la même concentration.

2.3 Matériaux

Nous pouvons également modifier le matériau, ce qui, à concentration massique constante, revient d'une part à modifier les indices de réfraction des particules, et, d'autre part, à changer la densité des particules.

Représentons par exemple 10% massique de particules de 100nm de diamètre de différents matériaux.

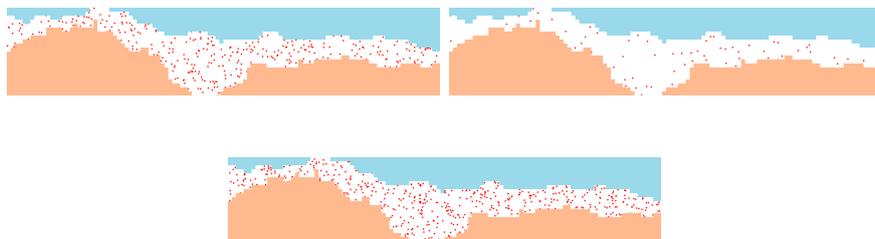


FIGURE 2.4: Représentation d'une crème contenant 10% en masse de particules de 100nm de diamètre, avec, en haut, des particules de TiO2 et d'or et en bas de la silice

Notons que les métaux, de densité très élevée (19.3 pour l'or contre 4.23 pour le TiO2 et 2.65 pour la silice) présentent donc une quantité de particules bien plus faible.

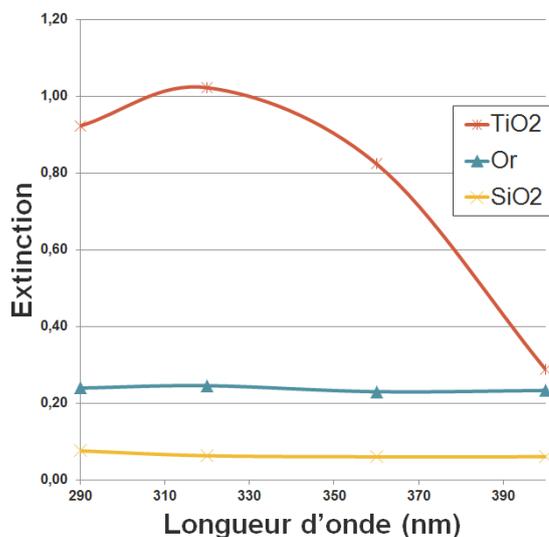


FIGURE 2.5: Extinction d'une formule contenant 10% de particules de 200nm de diamètre de différents matériaux

Les résultats de calculs (Fig. 2.5) montrent des extinctions très différentes selon les matériaux, avec ici TiO2 qui protège mieux. L'extinction faible de l'or peut s'expliquer par sa densité très élevée et donc son nombre de particules faible. La silice, dont la densité est plus petite que le TiO2, possède des caractéristiques optiques peu protectrices (indice de réfraction réel entre 1.47 et 1.49 et indice imaginaire nul dans les UV [90] [51])

2.4 Mélanges

Nous venons de voir que des particules de taille faible conduisaient à des extinctions élevées, notamment car le nombre de diffuseurs, à concentration constante, est augmenté. Or, les nanoparticules présentent un risque de pénétration dans la peau [91] ce qui peut s'avérer dangereux pour l'organisme. Par ailleurs, les nanoparticules de TiO_2 , présentes dans les eaux traitées d'épurations, serait capables d'endommager les micro-organismes, même à des doses très faibles [92].

Il serait donc souhaitable d'imaginer de nouvelles particules de taille macrométrique dont l'extinction est proche de celle du TiO_2 nanométrique. On peut penser pour cela à des encapsulations, par exemple dans la silice dont on vient de voir qu'elle laisse passer une grande partie de la lumière.

Nous avons étudié en même temps un mélange de deux particules, afin de voir l'effet de plusieurs matériaux présents dans la crème.

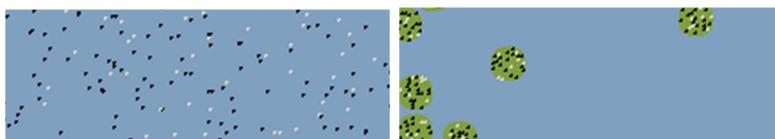


FIGURE 2.6: Représentation des particules pour le mélange et pour l'encapsulation

On effectue :

- Un calcul avec 10% de TiO_2 à 20nm de diamètre (que l'on désignera par 'Particule 1')
- Un calcul avec 10% de ZrO_2 à 20nm de diamètre (que l'on désignera par 'Particule 2')
- Un calcul avec 5% de TiO_2 à 20nm de diamètre et 5% de ZrO_2 à 20nm de diamètre
- Un calcul avec 10% de particules encapsulées, ou une particule encapsulée correspond à 50% de silice et 50% du mélange de nanoparticules

Les calculs montrent, d'après la Fig. 2.7, qu'un mélange des deux particules conduit à une extinction comprise entre les deux extinctions des particules seules. Néanmoins, on ne peut pas déduire la courbe du mélange à partir des deux autres courbes par un simple effet de proportionnalité. Ceci signifie qu'aux quantités de particules testées, la diffusion est multiple entre les deux types de particules.

Par ailleurs, on s'aperçoit que l'encapsulation dans la silice n'a pas les effets escomptés : l'extinction a fortement diminué par rapport au mélange

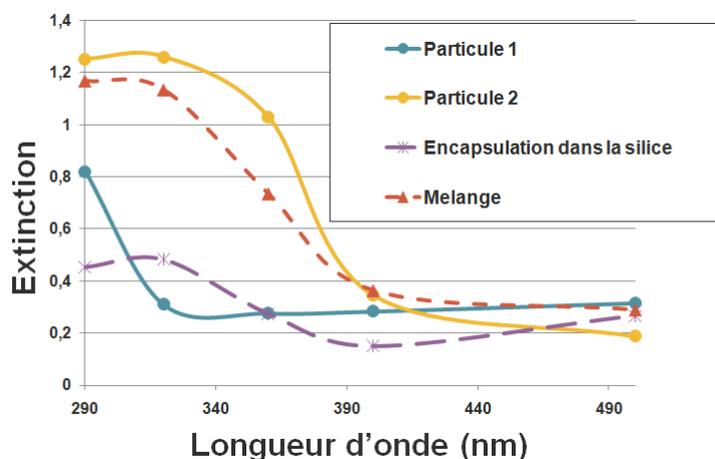


FIGURE 2.7: Extinction d'une formule contenant 10% de particules, seules, mélangées ou encapsulées

présent à l'intérieur de la capsule. Ceci peut s'expliquer par le nombre de particules de TiO_2 : en travaillant à masse de particules totales constantes (10%), le nombre de particules de TiO_2 est moins important dans l'encapsulation. Il serait donc intéressant, afin de voir l'effet de l'encapsulation seule, de comparer à quantité de diffuseurs constants la protection par une nanoparticule et une nanoparticule encapsulée.

2.5 Bilan

De nombreux calculs ont été réalisés jusqu'ici. On a pu modifier la taille, la concentration ou encore les matériaux utilisés. Toutefois, nous ne savons pas quel est le poids respectif de chacun des paramètres. Il nous faut trouver une méthode pour ordonner le raisonnement, afin de comprendre quels sont les paramètres clés dans le but d'optimiser les formulations.

Chapitre 3

Influence des paramètres des particules : méthode du Plan d'expériences

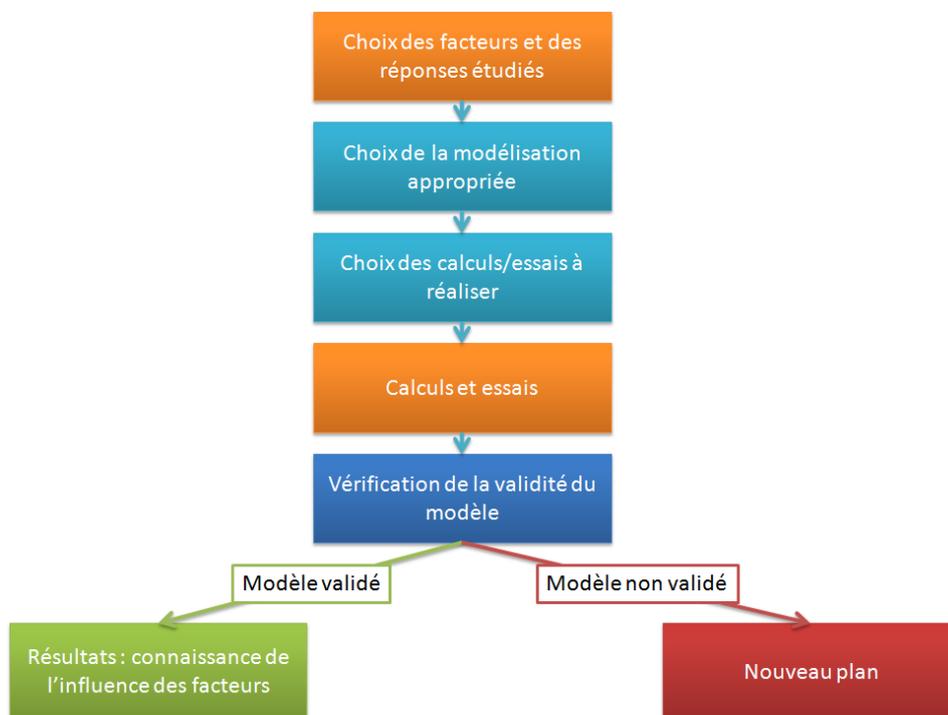
Nous avons vu au chapitre 2 de la partie 2 l'intérêt que peut avoir de nouveaux matériaux comme les métaux. Afin d'optimiser les formulations, de nombreux autres paramètres entrent en jeu : la concentration, la répartition des particules, leurs tailles en sont des exemples. Nous avons réalisé quelques calculs, au chapitre 2 de la partie 5, afin d'étudier l'influence de ces paramètres, mais nous ne savons pas quel est le poids de chacun d'entre eux. Pour cela, nous avons besoin d'organiser nos calculs.

La méthode des plans d'expérience, datant du début du XXème siècle [93] [94], est une méthode ayant pour objectif d'organiser la quantité d'essais (ou ici, de simulations) afin d'obtenir des résultats précis tout en réduisant considérablement le nombre d'essais.

L'idée est de modéliser mathématiquement l'influence des grandeurs étudiées (par exemple, en supposant que la réponse étudiée est un polynôme dépendant des facteurs choisis) puis de sélectionner des calculs permettant de compléter le modèle (par exemple, trouver les coefficients du polynôme).

La connaissance du modèle nous permet de déduire le sens de variation des résultats selon les valeurs des paramètres, le poids de chaque facteur et, éventuellement, (selon le modèle choisi) les corrélations entre plusieurs facteurs [95].

La démarche est donc la suivante :



3.1 Notions mathématique

Introduisons quelques notions sur les plans d'expériences, que l'on peut trouver dans les référence suivantes [96] [97] [98].

3.1.1 Construction du plan

On désigne par y la réponse étudiée et x_i le niveau attribué au facteur i . Une loi d'évolution s'écrit de manière générale :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \tag{3.1}$$

Ce type de fonction est difficile à étudier et c'est pourquoi on s'intéresse préférentiellement à son développement limité de Taylor qui s'écrit de la façon suivante :

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \dots \tag{3.2}$$

b_0 , b_i , b_{ij} représentent les coefficients du modèle mathématique. Ils indiquent le poids de chaque facteur ainsi que les corrélations entre les

différents facteurs. Ils ne sont pas connus d'avance, et les expérimentations réalisées doivent permettre de les évaluer.

On choisit où l'on veut arrêter le développement de Taylor préalablement, ce qui revient à déterminer *a priori* s'il y a des interactions entre les facteurs, et quel est le niveau d'interaction. La vérification *a posteriori* du plan permet de savoir si le choix était judicieux ou non.

Chaque expérimentation apporte une information : à la fin du plan d'expériences, on a un système à n équations, ou n correspond au nombre d'expérimentations, et p inconnues, où p correspond au nombre de coefficients dans le modèle choisi *a priori*. Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (3.3)$$

avec :

- \mathbf{y} le vecteur des réponses
- \mathbf{X} la matrice de calcul (c'est à dire les niveaux des facteurs pour chaque expérimentation)
- \mathbf{b} le vecteur des coefficients
- \mathbf{e} le vecteur des résidus, résidus dus aux coefficients de Taylor manquants mais aussi des éventuelles erreurs dans les expérimentations

Une fois les \mathbf{y} déterminés, c'est à dire après avoir réalisé les essais, on cherche à estimer \mathbf{b} . L'estimation de \mathbf{b} , notée $\hat{\mathbf{b}}$, est donnée par :

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t\mathbf{y} \quad (3.4)$$

De nombreux logiciels permettent de calculer les valeurs des coefficients.

Pour établir le plan, c'est à dire choisir les essais à effectuer ou encore construire la matrice des \mathbf{X} , plusieurs critères existent. Celui choisi dans les plans présentés dans ce manuscrit est le critère de D-optimalité, où on cherche à minimiser la variance de l'ensemble des résultats. Pour cela, on maximise le déterminant de la matrice $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$, appelée matrice d'information.

3.1.2 Analyse des résultats

a. Signification des coefficients

Pour comprendre ce que signifie les coefficients b_i , aidons nous d'un exemple à deux facteurs x_1 et x_2 , valant chacun -1 ou 1 . On choisit d'arrêter le développement de Taylor à l'ordre 2, c'est à dire que notre réponse y s'écrit :

$$y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1x_1 + \hat{b}_2x_2 + \hat{b}_{12}x_1x_2 \quad (3.5)$$

où \hat{b}_0 , \hat{b}_1 , \hat{b}_2 et \hat{b}_{12} sont déterminés à partir des essais.

Signification de b_0

b_0 correspond à la sortie lorsque x_1 et x_2 sont nuls, c'est à dire au centre du domaine d'étude.

Signification de b_1

b_1 apparait lorsque x_2 est nul, c'est à dire

$$y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_1 \tag{3.6}$$

b_1 correspond alors à l'effet du facteur 1 lorsque qu'il passe du niveau 0 au niveau 1 : c'est le 'poids' du facteur 1.

Signification de b_{12}

b_{12} représente l'interaction entre le coefficient 1 et le coefficient 2. Pour comprendre cet effet, choisissons 4 essais y_1, y_2, y_3 et y_4 déterminés de la façon suivante :

y	Facteur 1	Facteur 2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

L'essai 2 par rapport à l'essai 1 donne la variation de la réponse à la modification du facteur 1 sachant que le facteur 2 vaut -1 . De même, l'essai 3 par rapport à l'essai 4 quantifie variation de la réponse à la modification du facteur 1 sachant que le facteur 2 vaut $+1$.

Si l'on écrit chacun des y avec le modèle utilisé, comme par exemple $y_1 = \hat{b}_0 - \hat{b}_1 - \hat{b}_2 + \hat{b}_{12}$, on montre que :

$$\hat{b}_{12} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2}(y_4 - y_3) - \frac{1}{2}(y_2 - y_1) \right] \tag{3.7}$$

C'est à dire que \hat{b}_{12} correspond à la demi-différence entre l'effet du facteur 1 en sachant que 2 vaut 1 et l'effet du facteur 1 en sachant que 2 vaut -1. C'est donc un indicateur de la variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau de l'autre facteur.

b. Analyse de la qualité du plan

Le système décrit à l'équation 3.3 comporte p inconnues, avec p le nombre de coefficients du modèle et n équations, où n représente le nombre d'essais. Afin d'évaluer la qualité du plan, et donc de savoir si le modèle choisi est le bon, on réalise un nombre d'essais supérieur au nombre d'inconnues, c'est à

dire $n > p$. Ceci nous permet alors de connaître un y_{exp} , issu des essais différent de $y_{calc.}$, issu du modèle. La différence entre les deux correspond au résidu. Un résidu trop élevé est alors le signe d'un mauvais modèle ou d'erreurs dans les essais. Dans un premier temps, on regarde donc les résidus essai par essai afin d'évaluer s'il y a pu avoir une erreur sur l'une des simulations.

i. Coefficient de régression

Afin d'évaluer la qualité du modèle, plusieurs outils existent. On définit ainsi :

Source de la variation	Somme des carrés
Régression	$SCE = \sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2$
Résidus	$SCR = \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2$
Totale	$SCT = \sum_i (y_i - \bar{y})^2$

où \bar{y} correspond à la moyenne des y . Le meilleur des cas correspond à $SCR = 0$, où les prédictions correspondent aux valeurs mesurées. Le pire des scénarios correspond à $SCE = 0$, c'est à dire le cas où la modélisation de la réponse ne correspond qu'à la moyenne.

Pour évaluer la qualité du modèle, on peut regarder le coefficient de régression R^2 , calculé de la façon suivante :

$$R^2 = \frac{SCE}{SCR} \quad (3.8)$$

L'inconvénient de ce coefficient est qu'il croit avec le nombre de variables ; alors qu'un excès de variables explicatives aurait plutôt tendance à conduire à des modèles peu robustes.

Afin de tenir compte du nombre de variables, on définit le coefficient de régression ajusté R_a^2 . Celui-ci possède différentes définitions, on peut citer :

$$R_a^2 = R^2 - \frac{k(1 - R^2)}{n - k - 1} \quad (3.9)$$

avec k le nombre de variables et n le nombre d'essais.

ii. Analyse des coefficients \hat{b}_i

Afin d'analyser les coefficients \hat{b}_i , on cherche à savoir :

- Si les coefficients sont bien indépendants ; c'est à dire si le modèle choisi est correct
- Si le coefficient traduit un effet significatif ou non

Facteur d'inflation Le facteur d'inflation donne une mesure de l'indépendance des coefficients ; et donc de la pertinence du plan. Pour le calculer, introduisons R_j , le cosinus de l'angle entre la variable X_j et le sous espace vectoriel engendré par les autres variables $\{X_1, X_2, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_p\}$. Si R_j est proche de 0, X_j est indépendant des autres variables alors que si R_j est proche de 1, X_j est corrélé aux autres variables.

On définit le facteur d'inflation par :

$$\text{F.inflation} = \frac{1}{1 - R_j} \quad (3.10)$$

On estime que pour un facteur d'inflation supérieur à 4/5, la variable est corrélée avec les autres variables.

Test de Student Une fois que l'on a vérifié que les variables étaient indépendantes (et donc validé le modèle), on cherche à savoir quels sont les paramètres significatifs ; c'est à dire les coefficients \hat{b}_i les plus élevées (en valeur absolu), mais aussi dont l'écart-type est assez faible pour que l'on puisse bien considérer que le paramètre est significatif.

Pour cela, on introduit la variance des coefficients \hat{b}_i , égale à :

$$\text{Var}(\hat{b}_i) = c_{ii}\hat{\sigma}^2 \quad (3.11)$$

où c_{ii} correspond à l'élément diagonal de la matrice de dispersion $({}^tXX)^{-1}$ et

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2}{n - p - 1} \quad (3.12)$$

avec ϵ_i le résidu de l'essai i , n le nombre d'essais et p le nombre de facteurs.

On définit t.exp. par :

$$\text{t.exp.} = \frac{\hat{b}_i}{\text{Var}(\hat{b}_i)} \quad (3.13)$$

Cette variable suit une loi de Student à $n-p-1$ degrés de liberté, dont on détermine à l'aide de tables le seuil de signification. Un seuil inférieur à 5% indique que le paramètre est bien significatif.

3.2 Présentation des paramètres de notre plan

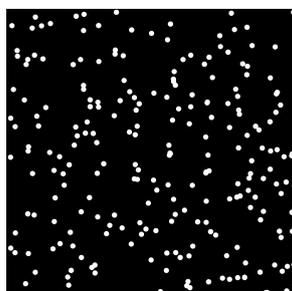
Afin d'étudier l'influence des paramètres des particules, nous avons réalisé un plan d'expériences, en collaboration avec l'unité de recherche LISA pour Laboratoire d'Instrumentation et de Sciences Analytiques et notamment de le professeur Michelle SERGENT.

3.2.1 Facteurs étudiés

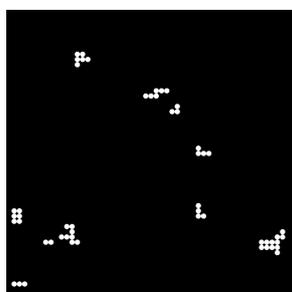
Les paramètres dont on cherche à évaluer l'influence sont les suivants :

La forme des particules On choisit les particules soit sphériques, soit en lamelles

La répartition des particules On place les particules de façon aléatoire (bien réparties) ou avec une mauvaise répartition. Celle-ci correspond à une marche aléatoire dont le principe est le suivant : on place une première particule au hasard. La deuxième particule est placée à côté de la première, de manière équiprobable dans toutes les directions de l'espace. De façon similaire, la troisième particule est placée à côté de la deuxième. Dès qu'une particule est placée au même endroit qu'une précédente particule, on la replace au hasard sur l'ensemble du profil.



(a) Exemple de répartition Aléatoire



(b) Exemple de répartition en marche aléatoire

La taille des particules On suppose que les particules peuvent avoir une seule taille, ou une plage de diamètre différents. Pour modéliser l'ensemble des tailles possibles, on suppose que la répartition des tailles est une gaussienne. On prend donc comme paramètre l'espérance (noté μ) et l'écart-type (noté σ) de la gaussienne.

La concentration des particules La quantité de particules est un autre paramètre important, qui modifie par exemple le régime de diffusion (simple ou multiple). On fait varier cette concentration de 2 à 20%. Notons ici qu'il s'agit de concentration massique, car c'est la concentration la plus utilisée dans les formulations de produits solaires.

En conséquence, la densité des matériaux joue un rôle important sur la protection solaire, puisque pour une même concentration massique et une même répartition en taille, la quantité de particules varie avec la densité. Un matériau à densité faible (comme la silice) bénéficiera donc d'un plus grand nombre de particules qu'un matériau à densité élevée (comme les métaux).

On pourrait travailler sur la quantité de particules (qui a plus de sens physique), ou le prix (qui a plus de sens économique) ; mais nous sommes penchés sur la concentration massique, qui est le paramètre de travail habituel des formulateurs de crèmes.

Les matériaux Différents matériaux sont testés, plusieurs diélectriques déjà utilisés dans les formules habituelles (TiO₂, ZnO), mais aussi d'autres diélectriques (ZrO₂, BN, CeO₂, l'alumine, la silice, ZrO₂, Fe₂O₃) ou encore des métaux (Ag, Au, Al). L'ensemble des caractéristiques des matériaux utilisés (indices de réfraction et densité) sont placées en **Annexe VI**.

3.2.2 Paramètres de sortie

Pour caractériser l'influence de ces paramètres d'entrée, on calcule l'ensemble du spectre d'extinction dans les UV, que l'on retranscrit sous deux paramètres de sortie :

- Le SPF : Paramètre quantifiant la protection de la crème, mais qui s'appuie surtout sur l'extinction dans les d'UVB
- Le ratio $\frac{UVB}{UVA}$: Complémentaire du SPF, ce paramètre évalue la quantité de protection dans les UVB par rapport aux UVA. Un SPF élevé ainsi qu'un ratio $\frac{UVB}{UVA}$ faible assure une protection élevée sur l'ensemble du spectre.

3.3 Premier Plan d'expérience

On choisit d'étudier les différents paramètres d'entrée avec les niveaux d'étude suivants :

	Facteur	Nbre Niveaux	Niveaux
U_1	Forme	2	Sphérique Lamelle
U_2	Répartition	2	aléatoire mal réparties
U_3	Taille (μ)	3	10 nm 100 nm 1000 nm
U_4	Taille (σ)	3	0 10 50
U_5	Quantité	3	2 % 10 % 20 %
U_6	Matériau	10	ZnO BN Ag CeO ₂ TiO ₂ Au Alumine ZrO ₂ Al SiO ₂

L'objectif de cette étude se définit comme une "étude de screening", à savoir la comparaison du comportement de différents états de paramètres maîtrisables sur les indicateurs quantifiant la protection solaire de la crème.

Pour cela, une démarche classique consiste à faire varier les différents paramètres "un à la fois" en maintenant les autres constants pour quantifier la variation de la réponse correspondant à la variation du facteur considéré, c'est ce qui s'appelle un plan factoriel. Il a été montré que cette démarche n'est pas la plus efficace ni la plus précise [99].

La technique des 'Plans d'Expériences', permet de mieux organiser les essais, pour avoir une information de meilleure qualité avec un nombre d'expériences plus faible [100] [101] [102] [103] [104] [105]. Dans cette étude, le plan d'expériences de screening devra permettre d'étudier 2 paramètres à

2 niveaux, 3 paramètres à 3 niveaux et 1 paramètre à 10 niveaux, avec les niveaux décrits ci-dessus.

3.3.1 Construction du plan d'expériences

Le nombre minimum d'expériences à réaliser est lié au nombre d'informations attendues, qui sont fonction du nombre de paramètres étudiés et du nombre de niveaux pris par les paramètres. Pour étudier un facteur à s niveaux, il faut $(s - 1)$ coefficients pour comparer le comportement des s niveaux. Ainsi, pour l'étude de k variables à s_i niveaux, le nombre minimum N d'expériences à réaliser est :

$$N \geq 1 + \sum_{i=1}^k (s_i - 1) \quad (3.14)$$

Dans notre cas, le nombre minimum d'expériences sera donc :

$$N \geq 1 + (2 * 1) + (3 * 2) + (1 * 9) \quad (3.15)$$

$$N \geq 18 \quad (3.16)$$

Parmi les plans d'expériences classiques pour des études de screening visant à étudier des paramètres avec des nombres de niveaux différents, aucun plan optimal classique n'existe pour cette étude, avec un nombre d'expériences assez réduit. Il est donc nécessaire de faire appel à des outils de construction de plans d'expériences sur mesure, spécifiques à cette étude. Les méthodes de construction de tels plans reposent sur des algorithmes (par exemple les critères du $\det(X'X)$, critère de $\text{tr}(X'X)^{-1}$, la fonction de variance d_{\max} , ou encore le critère de D-optimalité [101]) qui visent à extraire dans un ensemble de N_c points candidats, un sous-ensemble de points, de qualité suffisante pour l'objectif de l'étude. Dans notre cas, l'ensemble des points candidats est constitué de l'ensemble des combinaisons possibles entre les niveaux des 6 paramètres étudiés, à savoir $N_c = 1080$ combinaisons possibles. Il faut ensuite extraire en utilisant des algorithmes spécifiques de construction de matrices d'expériences optimales un sous-ensemble de N points permettant de calculer les poids des différents facteurs avec une bonne qualité. La valeur de N est déterminée par une étude itérative jusqu'à ce que la solution trouvée présente des critères de qualité acceptables.

Premier Plan d'expérience

Ainsi dans ce cas, le plan d'expériences, construit selon un critère de D-optimalité [101] et de qualité suffisante, présente un nombre d'expériences égal à 24 et est décrit dans le tableau ci-dessous :

<i>Matrice d'expériences</i>							<i>Plan d'expérimentation</i>					
N°Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	Forme	Répartition	Taille (μ)	Taille (σ)	Quantité	Matériau
1	2	2	3	2	2	10	Lamelle	mal réparties	1000 nm	10	10 %	SiO ₂
2	2	1	1	3	3	8	Lamelle	aléatoire	10 nm	50	20 %	ZrO ₂
3	2	1	1	1	1	7	Lamelle	aléatoire	10 nm	0	2 %	Alumine
4	2	2	1	2	1	5	Lamelle	mal réparties	10 nm	10	2 %	TiO ₂
5	2	2	3	3	3	4	Lamelle	mal réparties	1000 nm	50	20 %	CeO ₂
6	2	1	2	2	3	2	Lamelle	aléatoire	100 nm	10	20 %	BN
7	2	2	2	1	2	1	Lamelle	mal réparties	100 nm	0	10 %	ZnO
8	1	1	2	3	1	10	Sphérique	aléatoire	100 nm	50	2 %	SiO ₂
9	1	2	1	1	3	10	Sphérique	mal réparties	10 nm	0	20 %	SiO ₂
10	1	2	1	3	1	9	Sphérique	mal réparties	10 nm	50	2 %	Al
11	1	1	3	1	2	9	Sphérique	aléatoire	1000 nm	0	10 %	Al
12	1	2	2	2	1	8	Sphérique	mal réparties	100 nm	10	2 %	ZrO ₂
13	1	2	3	3	2	7	Sphérique	mal réparties	1000 nm	50	10 %	Alumine
14	1	1	3	3	1	6	Sphérique	aléatoire	1000 nm	50	2 %	Au
15	1	2	2	1	3	6	Sphérique	mal réparties	100 nm	0	20 %	Au
16	1	1	2	3	3	5	Sphérique	aléatoire	100 nm	50	20 %	TiO ₂
17	1	1	1	2	2	4	Sphérique	aléatoire	10 nm	10	10 %	CeO ₂
18	1	1	3	1	2	3	Sphérique	aléatoire	1000 nm	0	10 %	Ag
19	1	2	2	2	1	3	Sphérique	mal réparties	100 nm	10	2 %	Ag
20	1	2	3	1	1	2	Sphérique	mal réparties	1000 nm	0	2 %	BN
21	1	2	1	3	2	2	Sphérique	mal réparties	10 nm	50	10 %	BN
22	1	1	3	2	3	1	Sphérique	aléatoire	1000 nm	10	20 %	ZnO
23	2	1	3	2	2	4	Lamelle	aléatoire	1000 nm	10	10 %	CeO ₂
24	2	1	1	2	2	4	Lamelle	aléatoire	10 nm	10	10 %	CeO ₂

FIGURE 3.1: Matrice d'expériences en variables sans dimension et plan d'expérimentation décrivant les conditions de simulation

3.3.2 Traitement des résultats

L'ensemble des 24 simulations a été réalisé et les résultats sont reportés ci-dessous :

N°Exp	Forme	Répartition	Taille (μ)	Taille (σ)	Quantité	Matériau	SPF	UVB/UVA	Log (SPF)
1	Lamelle	mal réparties	1000 nm	10	10%	SiO2	1.08	0.41	0.03
2	Lamelle	aléatoire	10 nm	50	20%	ZrO2	4.50	0.49	0.65
3	Lamelle	aléatoire	10 nm	0	2%	Alumine	1.09	0.50	0.04
4	Lamelle	mal réparties	10 nm	10	2%	TiO2	10.30	0.69	1.01
5	Lamelle	mal réparties	1000 nm	50	20%	CeO2	2.18	0.53	0.34
6	Lamelle	aléatoire	100 nm	10	20%	BN	2.30	0.45	0.36
7	Lamelle	mal réparties	100 nm	0	10%	ZnO	4.66	0.46	0.67
8	Sphérique	aléatoire	100 nm	50	2%	SiO2	1.11	0.50	0.04
9	Sphérique	mal réparties	10 nm	0	20%	SiO2	1.23	0.58	0.09
10	Sphérique	mal réparties	10 nm	50	2%	Al	1.06	0.37	0.03
11	Sphérique	aléatoire	1000 nm	0	10%	Al	1.22	0.40	0.09
12	Sphérique	mal réparties	100 nm	10	2%	ZrO2	1.22	0.46	0.09
13	Sphérique	mal réparties	1000 nm	50	10%	Alumine	1.22	0.42	0.09
14	Sphérique	aléatoire	1000 nm	50	2%	Au	1.00	0.45	0.00
15	Sphérique	mal réparties	100 nm	0	20%	Au	1.08	0.58	0.03
16	Sphérique	aléatoire	100 nm	50	20%	TiO2	27.92	0.60	1.45
17	Sphérique	aléatoire	10 nm	10	10%	CeO2	19.07	0.72	1.28
18	Sphérique	aléatoire	1000 nm	0	10%	Ag	1.20	0.41	0.08
19	Sphérique	mal réparties	100 nm	10	2%	Ag	1.06	0.44	0.02
20	Sphérique	mal réparties	1000 nm	0	2%	BN	1.08	0.46	0.03
21	Sphérique	mal réparties	10 nm	50	10%	BN	1.81	0.47	0.26
22	Sphérique	aléatoire	1000 nm	10	20%	ZnO	1.80	0.45	0.26
23	Lamelle	aléatoire	1000 nm	10	10%	CeO2	2.05	0.53	0.31
24	Lamelle	aléatoire	10 nm	10	10%	CeO2	25.33	0.63	1.40

Réponse Y1 : SPF

Le graphe ci-dessous représente la répartition des résultats de SPF obtenus pour les 24 conditions de simulation :

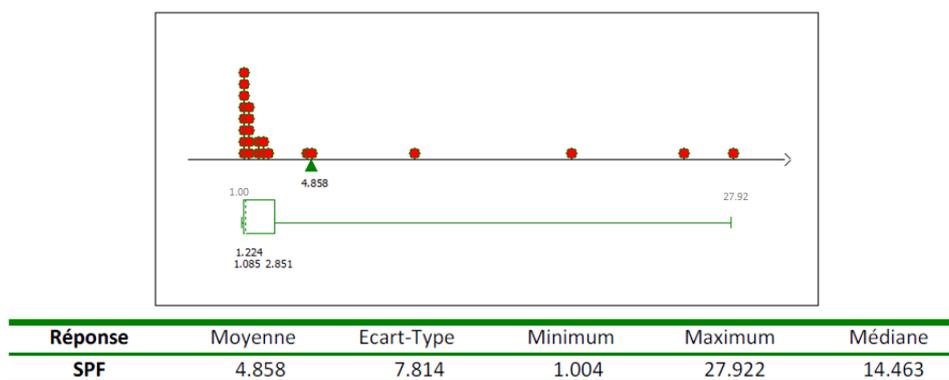
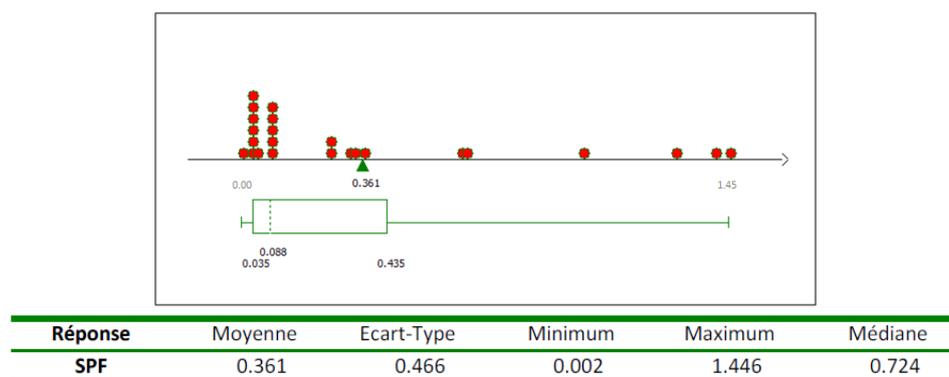


FIGURE 3.2: Diagramme en boîte de la réponse SPF

Le diagramme en boîte représente graphiquement la répartition des valeurs obtenues. Les points rouges représentent l'ensemble des SPF obtenus. Le rectangle vert va du premier quartile (le quart des SPF obtenus est en-dessous de cette valeur) jusqu'au troisième (3/4 des SPF obtenus est en dessous de cette valeur), en passant par la médiane représentée en pointillés.

Ce diagramme montre une distribution des valeurs de SPF très hétérogène, avec la majorité des formules qui présentent des résultats faibles (< 5) et quelques conditions qui présentent des valeurs de SPF élevées. Cette hétérogénéité a conduit à envisager une transformation de la réponse et plus précisément à considérer $\text{Log}(\text{SPF})$. Les résultats se répartissent alors ainsi :

FIGURE 3.3: Diagramme en boîte de la réponse $\text{log}(\text{SPF})$

Calcul des coefficients du modèle

Le modèle mathématique associé à cette étude de screening, pour étudier 2 paramètres à 2 niveaux, 3 paramètres à 3 niveaux et 1 paramètre à 10 niveaux, est de la forme :

$$\begin{aligned} \eta = & \beta_0 + \beta_{1A}X_{1A} + \beta_{2A}X_{2A} + \beta_{3A}X_{3A} + \beta_{3B}X_{3B} + \beta_{4A}X_{4A} + \beta_{4B}X_{4B} + \beta_{5A}X_{5A} + \\ & \beta_{5B}X_{5B} + \beta_{6A}X_{6A} + \beta_{6B}X_{6B} + \beta_{6C}X_{6C} + \beta_{6D}X_{6D} + \\ & \beta_{6E}X_{6E} + \beta_{6F}X_{6F} + \beta_{6G}X_{6G} + \beta_{6H}X_{6H} + \beta_{6I}X_{6I} \quad (3.17) \end{aligned}$$

avec $X_{ij} = 1$ quand le niveau j de la variable i est présent, $X_{ij} = -1$ quand le niveau j de la variable i est absent et $X_{ij} = 0$ pour les autres cas (c'est à dire quand on ne se préoccupe pas de ce facteur).

Physiquement parlant il n'y pas de raison de faire les hypothèses de linéarité et d'additivité des facteurs telles que présentées dans ce plan ; mais nous nous posons néanmoins la question dans le cas restreint de valeurs réalistes des paramètres de particules. Par ailleurs, ce modèle nous permet d'observer et quantifier simplement le poids des différents facteurs choisis.

Les estimations de ces coefficients sont calculées par régression multilinéaire, à partir des résultats des 24 simulations définies par le plan d'expériences.

Avant d'utiliser ce modèle pour interpréter la variation des résultats de SPF, il est prudent de tester la validité du modèle en étudiant les résidus, écarts entre la réponse réelle et la réponse calculée par le modèle. Ainsi pour les 24 expériences, on obtient :

Premier Plan d'expérience

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence
1	0.035	-0.005	0.039
2	0.653	0.526	0.128
3	0.036	0.143	-0.108
4	1.013	1.114	-0.102
5	0.339	0.502	-0.163
6	0.362	0.367	-0.005
7	0.668	0.603	0.065
8	0.045	0.132	-0.087
9	0.089	0.041	0.048
10	0.027	-0.047	0.074
11	0.086	0.161	-0.074
12	0.086	0.214	-0.128
13	0.086	-0.021	0.108
14	0.002	-0.042	0.043
15	0.035	0.078	-0.043
16	1.446	1.344	0.102
17	1.280	1.263	0.017
18	0.080	0.177	-0.097
19	0.024	-0.073	0.097
20	0.035	-0.175	0.209
21	0.258	0.462	-0.204
22	0.256	0.321	-0.065
23	0.312	0.954	-0.642
24	1.404	1.258	0.146

Ce tableau montre un point pour lequel l'écart ($y_{exp} - y_{cal}$) est très grand, le point n°23 :

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence
23	0.312	0.954	-0.642

Ce point a été retiré de la régression et le modèle a été recalculé avec les résultats de 23 simulations. L'étude des résidus montre que ce modèle représente mieux le phénomène.

Les estimations des coefficients sont alors :

Ecart Type de la réponse		0.230	
R2		0.947	
R2A		0.768	
Nbre ddl		5	
Nom	Coefficient	Nom	Coefficient
β_0	-0.257	β_{6A}	0.367
β_{1A}	0.006	β_{6B}	0.162
β_{2A}	0.200	β_{6C}	-0.008
β_{3A}	0.303	β_{6D}	0.758
β_{3B}	0.257	β_{6E}	1.138
β_{4A}	-0.011	β_{6F}	0.084
β_{4B}	0.004	β_{6G}	-0.018
β_{5A}	-0.075	β_{6H}	0.278
β_{5B}	0.248	β_{6I}	-0.025

FIGURE 3.4: Estimations et statistiques des coefficients β

A partir des valeurs des coefficients, on peut tracer un graphe représentatif du comportement des différents niveaux étudiés pour chaque variable.

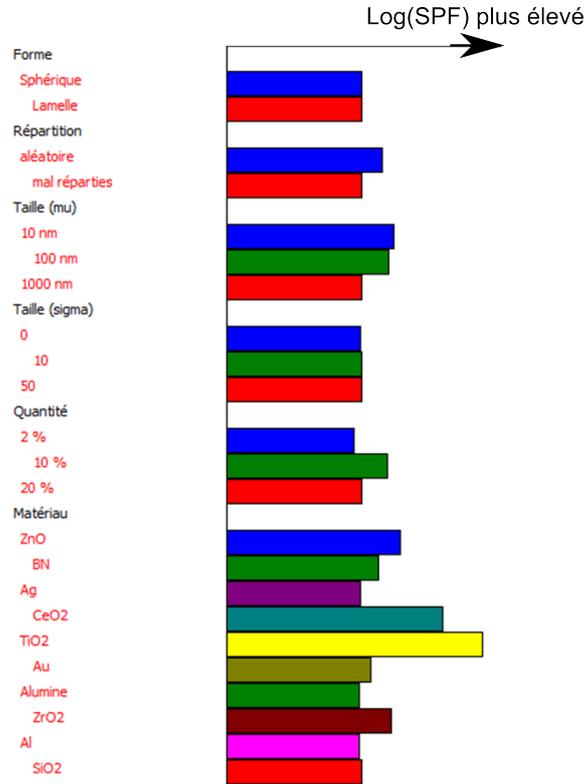


FIGURE 3.5: Étude graphique des effets de la réponse Log (SPF). La différence entre les longueurs des barres de l'histogramme évalue la variation de la réponse selon le niveau considéré.

Ce graphe illustre les variations dues au niveau choisi (par exemple sphérique ou lamelle) de chaque facteur.

Prenons pour exemple le facteur Taille, c'est à dire le facteur n°3. Deux coefficients β_{3A} et β_{3B} quantifient les variations des niveaux de ce facteur dans le modèle choisi (équation 3.17) :

$$\eta = \beta_0 + \beta_{1A}X_{1A} + \beta_{2A}X_{2A} + \beta_{3A}X_{3A} + \beta_{3B}X_{3B} + \beta_{4A}X_{4A} + \beta_{4B}X_{4B} + \beta_{5A}X_{5A} + \beta_{5B}X_{5B} + \beta_{6A}X_{6A} + \beta_{6B}X_{6B} + \beta_{6C}X_{6C} + \beta_{6D}X_{6D} + \beta_{6E}X_{6E} + \beta_{6F}X_{6F} + \beta_{6G}X_{6G} + \beta_{6H}X_{6H} + \beta_{6I}X_{6I} \quad (3.18)$$

Lorsque $X_{3A} = 1$ et $X_{3B} = -1$, la taille de particule est de 10nm. Lorsque $X_{3A} = -1$ et $X_{3B} = 1$ la taille des particules est de 100nm et lorsque $X_{3A} = -1$ et $X_{3B} = -1$ la taille des particules est de 1000nm. On connaît les coefficients β ; on a obtenu $\beta_{3A} = 0.303$ et $\beta_{3B} = 0.257$ (Fig. 3.4). Ceci signifie, par exemple, qu'une taille de 10 nm par rapport à une

taille de 1000nm (tout autre paramètre étant constant avec $X_{ij} = 0$ par exemple) fait augmenter le $\log(\text{SPF})$ de 2×0.303 .

On peut représenter ces variations graphiquement de la façon suivante :



FIGURE 3.6: Représentation graphique de l'influence du facteur Taille sur la réponse $\log(\text{SPF})$. La dernière valeur (0.046) quantifiant la variation de $\log(\text{SPF})$ en prenant une taille de 10nm par rapport à une taille de 100nm est déduite par rapport aux deux autres.

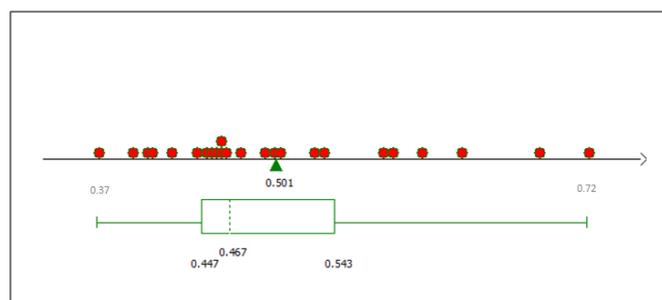
Tous les paramètres sont représentés graphiquement de cette manière dans la Fig. 3.5.

Bilan

On peut noter que le facteur prépondérant (c'est à dire où les variations sont les plus importantes) est la **nature du matériau** et deux types de matériau (CeO_2 et TiO_2) montrent des résultats de SPF beaucoup plus élevés. Ce sont deux matériaux possédant des indices optiques intéressants, mais aussi une densité plus faible que celle des métaux, ce qui assure une plus grande quantité de particules. Pour les autres facteurs, **la taille des particules** et leur **quantité** semblent influentes et mériteraient une étude plus précise. Les SPF obtenus sont très hétérogènes, les résidus sont assez élevés et le coefficient de régression linéaire ajusté de 0.768 pourrait être amélioré. Il semble donc intéressant d'établir un nouveau plan, permettant d'améliorer la précision sur des facteurs tels que la taille, la répartition, la forme ou la quantité.

Réponse Y2 : Ratio UVB/UVA

On peut tout d'abord visualiser sur un graphe (diagramme en boîte ou Box Plot) la distribution des résultats, pour vérifier l'homogénéité des réponses.



Réponse	Moyenne	Ecart-Type	Minimum	Maximum	Médiane
SPF	0.501	0.092	0.372	0.725	0.548

FIGURE 3.7: Diagramme en boîte de la réponse UVB/UVA

Calcul des coefficients du modèle

Ecart Type de la réponse	0.038
R2	0.956
R2A	0.832
Nbre ddl	6

Nom	Coefficient	Nom	Coefficient
β_0	0.393	β_{6A}	-0.029
β_{1A}	0.045	β_{6B}	-0.033
β_{2A}	0.005	β_{6C}	-0.075
β_{3A}	0.093	β_{6D}	0.129
β_{3B}	0.044	β_{6E}	0.148
β_{4A}	0.062	β_{6F}	0.031
β_{4B}	0.040	β_{6G}	-0.019
β_{5A}	-0.016	β_{6H}	-0.022
β_{5B}	-0.012	β_{6I}	-0.119

FIGURE 3.8: Estimations et statistiques des coefficients β

L'étude des résidus (± 0.03) montre que le modèle représente bien le phénomène.

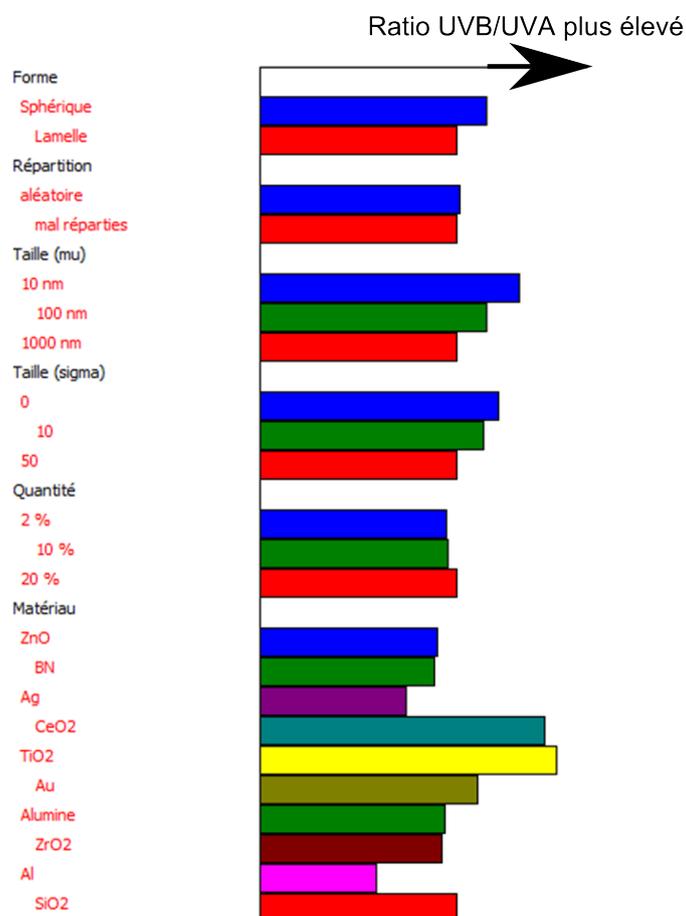


FIGURE 3.9: Étude graphique des effets de la réponse ratio UVB/UVA

Bilan

Ces graphes montrent que le facteur prédominant est la nature du matériau : TiO₂ et CeO₂ se comportent très différemment des autres matériaux et augmentent le ratio UVB/UVA. Par ailleurs l'argent et l'aluminium, présentant un pic plasmonique dans les UV, conduisent à un ratio UVB/UVA plus faible.

3.4 Deuxième Plan d'expérience

Lors du premier plan d'expérience nous avons constaté que :

- L'effet matériau est prépondérant, avec deux matériaux dont le SPF est élevé (CeO₂ et TiO₂), un matériau dont le ratio UVB/UVA est particulièrement élevé (TiO₂) et deux dont le ratio est bas (Ag et Al).
- La dispersion des SPF obtenus ne nous permet pas d'anticiper la réponse de toutes les expériences. Les effets des autres paramètres étudiés (taille, quantité, forme, répartition) ne sont pas décelables par ce plan.

L'inhomogénéité des SPF obtenus nous fait penser à des corrélations entre les facteurs, et notamment avec le facteur matériau, ayant le plus de poids ; c'est à dire que l'on pense que les variations des autres facteurs (forme, répartition, taille, concentration) dépendent du matériau choisi.

Afin d'étudier plus en détail ces paramètres, nous réalisons un nouveau plan plus réaliste, où des corrélations peuvent exister entre l'effet matériau et les autres facteurs. Ceci augmentant considérablement le nombre d'expériences, nous décidons de réduire les niveaux d'étude des différents facteurs, en ne choisissant que les plus couramment utilisés.

Les différents paramètres de cette deuxième étude, avec leurs niveaux d'étude, sont décrits ci-dessous :

	Facteur	Nbre Niveaux	Niveaux
U ₁	Forme	2	sphérique lamelle
U ₂	Répartition	2	aléatoire mal réparties
U ₃	Taille (mu)	2	10 nm 100 nm
U ₄	Quantité	2	5 % 10 %
U ₅	Matériau	4	TiO ₂ CeO ₂ ZnO Fe ₂ O ₃

Pour la nature des matériaux, seuls sont retenus les matériaux qui semblent les plus performants (TiO₂ et CeO₂), puis ZnO qui est généralement très utilisé et un nouveau matériau qui nous est apparu intéressant : Fe₂O₃.

Deuxième Plan d'expérience

Pour mieux quantifier l'influence de ces facteurs et mener une étude plus précise, nous avons abandonné l'hypothèse d'additivité sur l'influence des facteurs et considéré d'éventuels effets d'interaction avec le type de métaux. Cette étude doit répondre à la question : l'influence des 4 facteurs, Forme, Répartition, Taille et Quantité, est-elle toujours la même quelle que soit la nature du matériau ou dépend-elle du matériau utilisé ?

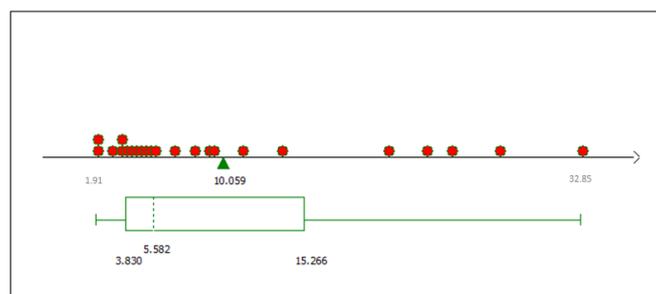
Dans ce cas, le modèle mathématique associé à cette étude devient :

$$\begin{aligned} \eta = & \beta_0 + \beta_{1A}X_{1A} + \beta_{2A}X_{2A} + \beta_{3A}X_{3A} + \beta_{4A}X_{4A} + \beta_{5A}X_{5A} + \\ & \beta_{5B}X_{5B} + \beta_{5C}X_{5C} + \beta_{1A5A}X_{1A}X_{5A} + \beta_{1A5B}X_{1A}X_{5B} + \beta_{1A5C}X_{1A}X_{5C} + \\ & \beta_{2A5A}X_{2A}X_{5A} + \beta_{2A5B}X_{2A}X_{5B} + \beta_{2A5C}X_{2A}X_{5C} + \beta_{3A5A}X_{3A}X_{5A} + \\ & \beta_{3A5B}X_{3A}X_{5B} + \beta_{3A5C}X_{3A}X_{5C} + \beta_{4A5A}X_{4A}X_{5A} + \beta_{4A5B}X_{4A}X_{5B} + \beta_{4A5C}X_{4A}X_{5C} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Pour estimer au mieux les coefficients de ce modèle, un plan d'expériences D-optimal "sur mesure" a été construit. Ce plan comporte 23 expériences :

N°Exp	Forme	Répartition	Taille (μ)	Quantité	Matériau	SPF	UVB/UVA
1	sphérique	aléatoire	10 nm	5 %	TiO ₂	27.43	0.70
2	lamelle	mal réparties	10 nm	5 %	TiO ₂	23.00	0.57
3	lamelle	aléatoire	100 nm	5 %	TiO ₂	8.95	0.63
4	lamelle	aléatoire	10 nm	10 %	TiO ₂	32.85	0.67
5	sphérique	mal réparties	100 nm	10 %	TiO ₂	5.38	0.56
6	lamelle	mal réparties	100 nm	10 %	TiO ₂	11.03	0.59
7	sphérique	aléatoire	10 nm	5 %	CeO ₂	20.44	0.84
8	lamelle	aléatoire	100 nm	5 %	CeO ₂	3.90	0.78
9	sphérique	mal réparties	100 nm	5 %	CeO ₂	1.91	0.64
10	lamelle	mal réparties	10 nm	10 %	CeO ₂	13.54	0.82
11	sphérique	aléatoire	100 nm	10 %	CeO ₂	6.76	0.71
12	lamelle	mal réparties	100 nm	10 %	CeO ₂	4.97	0.70
13	lamelle	mal réparties	10 nm	5 %	ZnO	3.63	0.43
14	sphérique	aléatoire	100 nm	5 %	ZnO	2.92	0.43
15	sphérique	mal réparties	100 nm	5 %	ZnO	1.96	0.45
16	sphérique	aléatoire	10 nm	10 %	ZnO	8.01	0.46
17	lamelle	aléatoire	100 nm	10 %	ZnO	5.58	0.43
18	sphérique	mal réparties	100 nm	10 %	ZnO	3.33	0.45
19	sphérique	mal réparties	10 nm	5 %	Fe ₂ O ₃	9.28	0.49
20	sphérique	aléatoire	100 nm	5 %	Fe ₂ O ₃	4.53	0.42
21	lamelle	mal réparties	100 nm	5 %	Fe ₂ O ₃	3.28	0.45
22	lamelle	aléatoire	10 nm	10 %	Fe ₂ O ₃	24.33	0.45
23	sphérique	mal réparties	100 nm	10 %	Fe ₂ O ₃	4.35	0.44

3.4.1 Réponse Y1 : SPF



Réponse	Moyenne	Ecart-Type	Minimum	Maximum	Médiane
SPF	10.059	9.083	1.906	32.855	5.58

FIGURE 3.10: Diagramme en boîte de la Y1 : SPF

Les résultats varient de 1.9 à 32.85, ce qui peut s'expliquer par la variation des conditions expérimentales. Les résultats sont bien plus homogènes que pour le premier plan d'expérience. Nous n'avons plus à transformer la sortie SPF en $\log(\text{SPF})$ pour ce plan. L'étude des résidus (± 1.5) montre un point (n°12) qui est moins bien prédit que les autres, mais nous travaillons avec l'ensemble des calculs réalisés.

Ecart Type de la réponse	2.661
R2	0.988
R2A	0.914
Nbre ddl	3

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	11.170		0.594	18.80	0.0328 ***
b1A	-0.655	1.16	0.599	-1.09	35.4
b2A	1.991	1.16	0.599	3.33	4.49 *
b3A	5.551	1.11	0.599	9.27	0.265 **
b4A	-1.699	1.16	0.599	-2.84	6.6
b5A	6.510	1.57	1.008	6.46	0.754 **
b5B	-0.483	1.57	1.008	-0.48	66.5
b5C	-6.543	1.64	1.030	-6.35	0.790 **
b1A5A	-0.623	1.53	1.011	-0.62	58.1
b1A5B	1.413	1.65	1.033	1.37	26.5
b1A5C	0.678	1.65	1.033	0.66	55.8
b2A5A	0.573	1.65	1.033	0.56	61.8
b2A5B	-0.237	1.65	1.033	-0.23	83.3
b2A5C	-1.093	1.58	1.011	-1.08	35.9
b3A5A	4.036	1.65	1.033	3.91	2.98 *
b3A5B	0.753	1.58	1.011	0.74	51.0
b3A5C	-4.359	1.65	1.033	-4.22	2.43 *
b4A5A	-0.664	1.65	1.033	-0.64	56.6
b4A5B	1.025	1.65	1.033	0.99	39.4
b4A5C	0.596	1.58	1.011	0.59	59.7

FIGURE 3.11: Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y1 : SPF

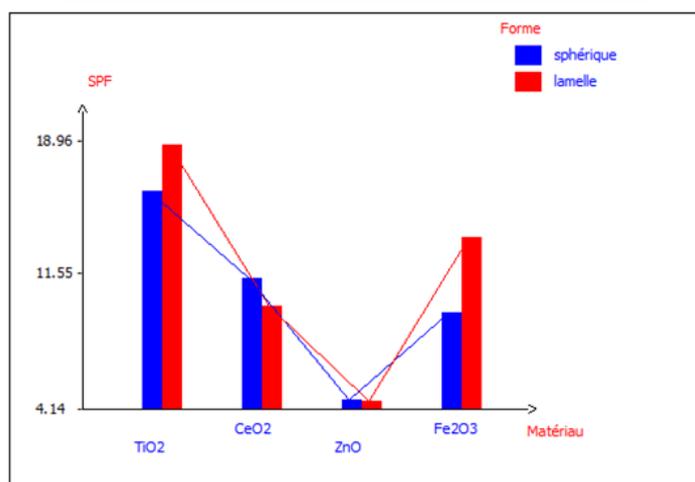
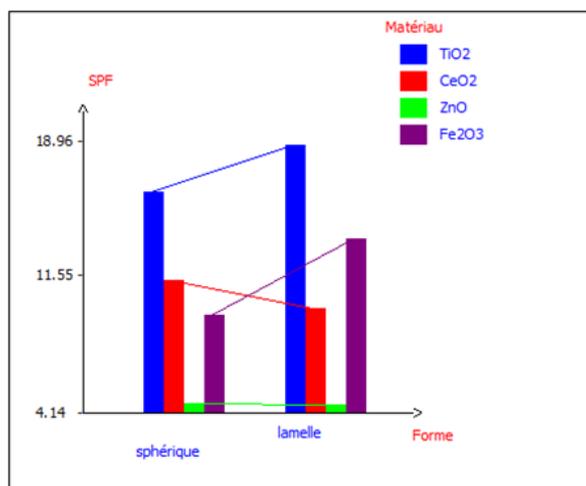
On constate que le coefficient de corrélation ajusté, R^2_A , est nettement amélioré par rapport au premier plan (on passe 0.768 à 0.914), ce qui indique que ce plan est de meilleure qualité.

Par ailleurs, $F_{inflation}$ est proche de 1 ; ce qui laisse penser que les variables sont assez peu corrélées, ce qui est également le signe d'un plan robuste.

Enfin, les deux dernières colonnes nous indiquent les facteurs ayant le plus de poids : les * soulignent les facteurs particulièrement prédominants (seuil de signification $< 5\%$) ; avec plusieurs étoiles pour les paramètres les plus importants (répartition avec le paramètre b_{2A} , taille avec le paramètre b_{3A} , matériaux avec les paramètres b_{5A} et b_{5C} et les interactions entre les deux avec les paramètres b_{3A5A} et b_{3A5C}).

L'interprétation peut être réalisée visuellement sur des diagrammes d'interaction, pour visualiser la dépendance, ou non dépendance, entre les facteurs, c'est-à-dire voir si l'influence d'un facteur est dépendante de la valeur de l'autre, ou plus précisément de la nature du matériau.

Interactions effets forme et matériau



		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U1	sphérique	16.40	11.45	4.65	9.56
	lamelle	18.96	9.93	4.60	13.81

Deuxième Plan d'expérience

Les calculs sont réalisés en prenant tous les $X_{ij} = 0$ sauf pour les facteurs étudiés.

On représente donc graphiquement la variation des paramètres due à la forme en fonction du matériau choisi. La variation d'un SPF par rapport à l'autre quantifie le changement du facteur effectué (par exemple le SPF est diminué de 2.56 en passant de la forme lamelle à sphérique dans le cas du TiO₂).

Pour comprendre le calcul des SPF réalisés, prenons par exemple le cas de TiO₂ :

Forme Lamelle : $X_{1A} = 1$ et $X_{5A} = 1$, tous les autres X_{ij} sont nuls

Forme Sphérique : $X_{1A} = -1$ et $X_{5A} = 1$, tous les autres X_{ij} sont nuls

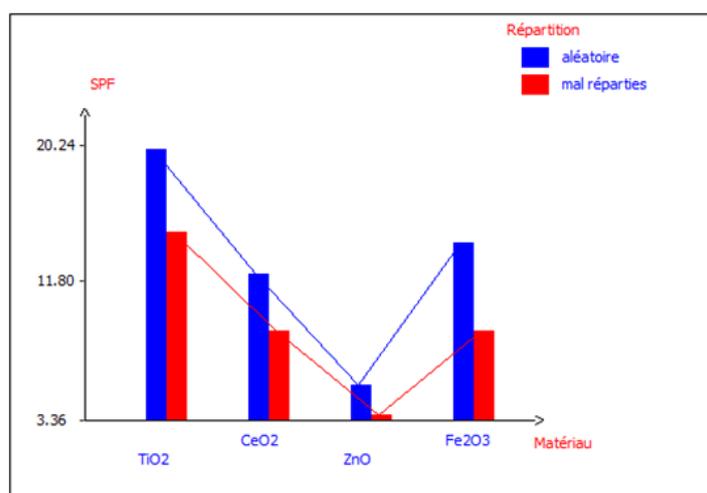
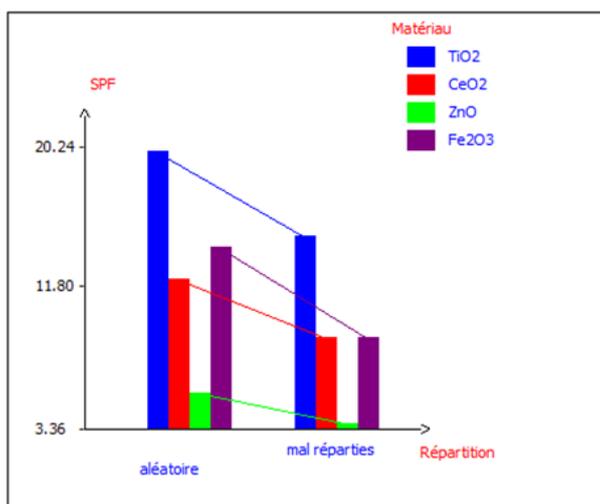
Ceci nous donne alors un SPF de :

Forme Lamelle : $SPF = \beta_0 + \beta_{1A} + \beta_{5A} + \beta_{1A5A} = 16.4$

Forme Sphérique : $SPF = \beta_0 - \beta_{1A} + \beta_{5A} - \beta_{1A5A} = 18.96$

On obtient dans le cas de la forme quelques variations dans le SPF, mais ces variations sont très faibles comparativement aux variations dues aux autres facteurs (voir les graphes suivants). Seul FeO₃ semble être légèrement sensible à la forme, avec une augmentation du SPF de +4 pour la forme en lamelle.

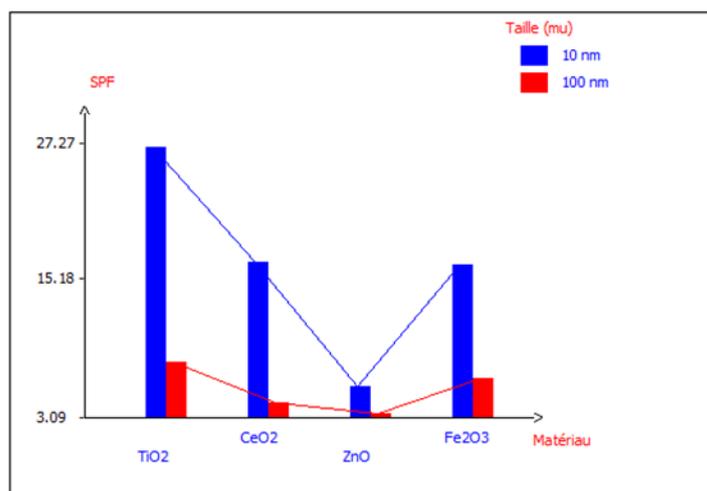
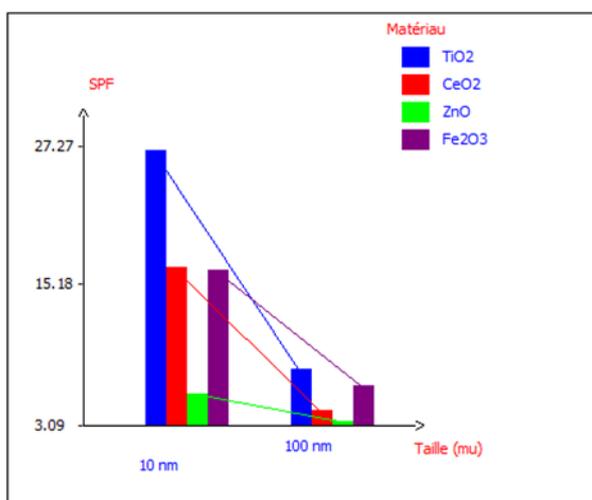
Interactions effets répartition et matériau



		U5			
U2		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
	aléatoire	20.24	12.44	5.53	14.43
	mal réparties	15.12	8.93	3.73	8.94

Ces graphes montrent une petite influence de la répartition : Une répartition aléatoire augmente un peu le SPF (environ +4) et cela, quel que soit le matériau.

Interactions effets taille et matériau

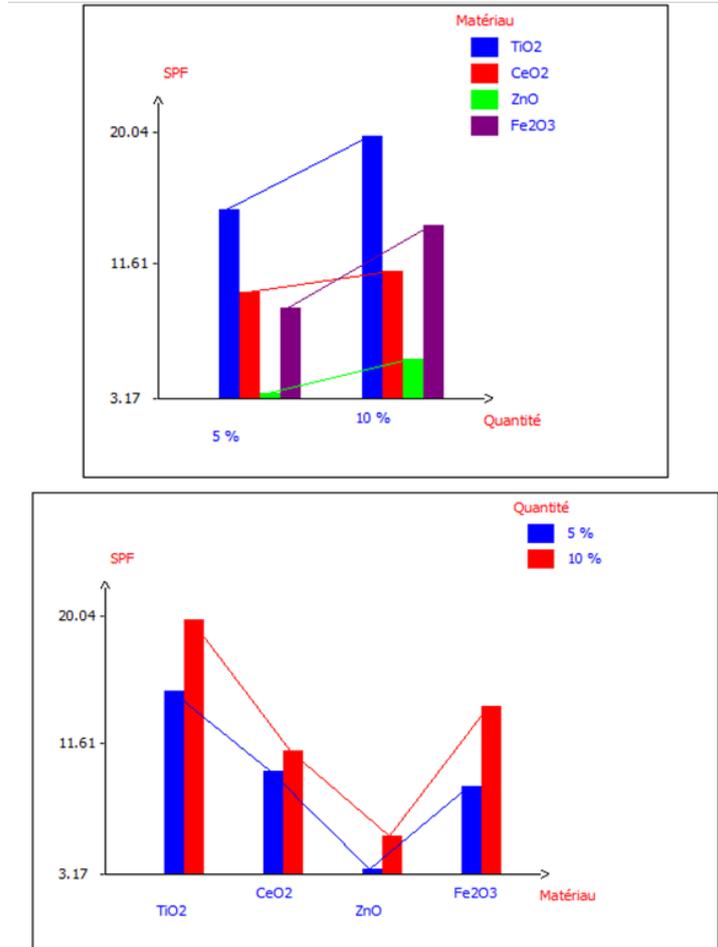


		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U3	10 nm	27.27	16.99	5.82	16.81
	100 nm	8.09	4.38	3.44	6.56

Ces graphes montrent bien l'effet d'interaction entre Taille et Matériau :

- pour ZnO, qui donne les résultats les plus faibles, la taille importe peu
- alors que pour les autres matériaux (et particulièrement TiO2), une taille de 10 nm augmente considérablement la réponse. Le SPF est ainsi augmenté de pratiquement +20 en choisissant des particules de 10nm de diamètre par rapport à des particules de 100nm de diamètre dans le cas du TiO2. On observe donc qu'il est effectivement beaucoup plus intéressant pour des industriels d'utiliser les particules nanométriques par rapport aux plus grandes tailles.

Interactions effets quantité et matériau



		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U4	5 %	15.32	10.01	3.52	9.03
	10 %	20.04	11.36	5.73	14.34

Ces graphes montrent une influence de la quantité seulement pour TiO2 et Fe2O3, avec une augmentation du SPF de 5.

Bilan

Les graphes montrent que le facteur prédominant pour le SPF est :

- La taille : une taille de 10 nm augmente le SPF considérablement pour certains matériaux (TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃)
- Le 2ème facteur important est le type de matériau : TiO₂ augmente le SPF alors que ZnO donne les résultats de SPF les plus faibles.

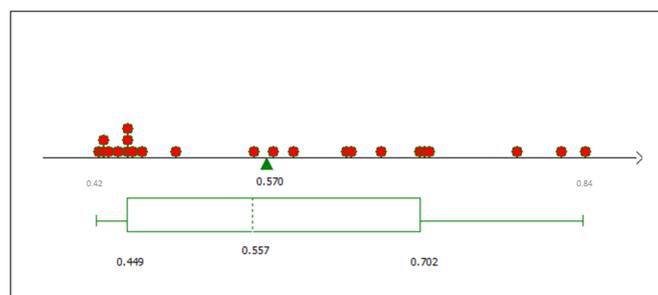
D'autre part, on peut noter que :

- La quantité importe peu dans le cadre des valeurs testées. On note néanmoins une légère augmentation du SPF avec la concentration pour TiO₂ et Fe₂O₃.
- la répartition a peu d'influence. On a pu néanmoins observer qu'une répartition aléatoire augmente un peu le SPF par rapport à "mal réparties".

Physiquement parlant, ces paramètres sont intriqués : la quantité, comme la taille, augmentent le nombre de diffuseurs ; alors qu'une répartition en marche aléatoire pourrait être considérée comme une augmentation de la taille (on crée des agglomérats de particules).

L'idée ici est de représenter séparément chacun des effets afin de se placer dans des conditions réalistes de fabrication des crèmes solaires, où est donné la taille des particules, leur concentration, et où on cherche à les répartir le mieux possible.

3.4.2 Réponse Y2 : UVB/UVA



Réponse	Moyenne	Ecart-Type	Minimum	Maximum	Médiane
UVB/UVA	0.570	0.140	0.422	0.842	0.557

FIGURE 3.12: Diagramme en boîte de la Y1 : SPF

Les résultats varient de 0.42 à 0.84, ce qui est représentatif d'une influence de certains facteurs. L'étude des résidus, à ± 0.02 , montre que le plan est robuste.

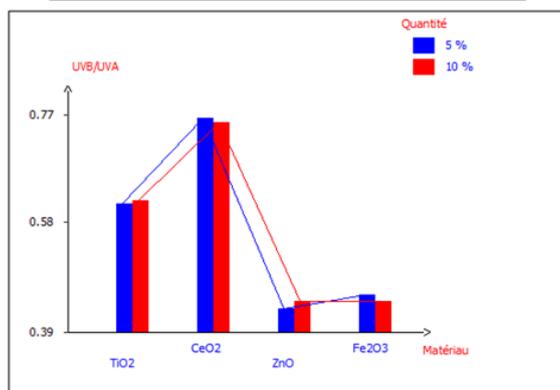
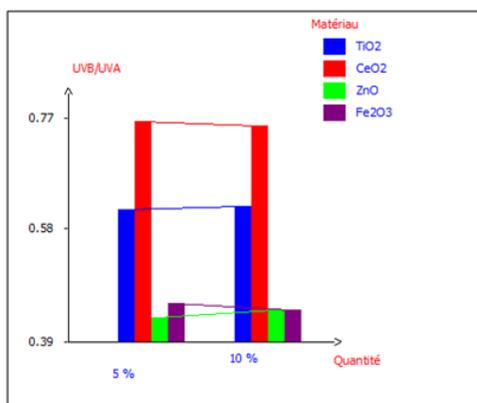
Ecart Type de la réponse	2.661
R2	0.988
R2A	0.914
Nbre ddl	3

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	11.170		0.594	18.80	0.0328 ***
b1A	-0.655	1.16	0.599	-1.09	35.4
b2A	1.991	1.16	0.599	3.33	4.49 *
b3A	5.551	1.11	0.599	9.27	0.265 **
b4A	-1.699	1.16	0.599	-2.84	6.6
b5A	6.510	1.57	1.008	6.46	0.754 **
b5B	-0.483	1.57	1.008	-0.48	66.5
b5C	-6.543	1.64	1.030	-6.35	0.790 **
b1A5A	-0.623	1.53	1.011	-0.62	58.1
b1A5B	1.413	1.65	1.033	1.37	26.5
b1A5C	0.678	1.65	1.033	0.66	55.8
b2A5A	0.573	1.65	1.033	0.56	61.8
b2A5B	-0.237	1.65	1.033	-0.23	83.3
b2A5C	-1.093	1.58	1.011	-1.08	35.9
b3A5A	4.036	1.65	1.033	3.91	2.98 *
b3A5B	0.753	1.58	1.011	0.74	51.0
b3A5C	-4.359	1.65	1.033	-4.22	2.43 *
b4A5A	-0.664	1.65	1.033	-0.64	56.6
b4A5B	1.025	1.65	1.033	0.99	39.4
b4A5C	0.596	1.58	1.011	0.59	59.7

FIGURE 3.13: Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y2 : UVB/UVA

De la même manière que pour la réponse SPF, le coefficient de régression linéaire ajusté R2A est bien meilleur pour ce plan que le précédent, signe d'un plan solide.

Interactions effets forme, quantité et matériau

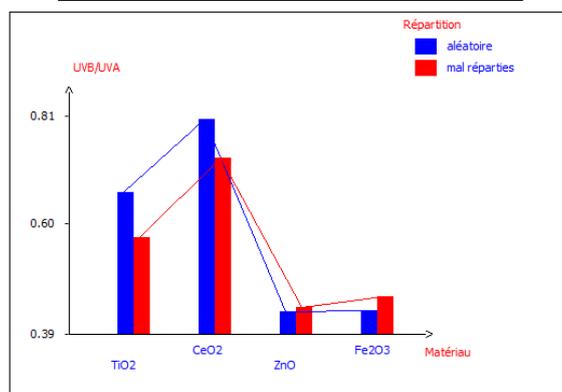
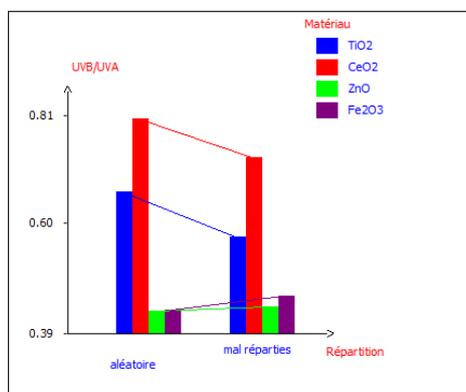


		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U4	5 %	0.62	0.77	0.43	0.46
	10 %	0.62	0.77	0.44	0.44

		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U1	sphérique	0.63	0.74	0.45	0.45
	lamelle	0.62	0.80	0.43	0.45

On peut observer que la quantité, de même que la forme n'a absolument aucune influence. On peut noter que les résultats sont beaucoup plus faibles avec ZnO et Fe2O3.

Interactions effets répartition, taille et matériau



		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U2	aléatoire	0.67	0.81	0.43	0.44
	mal réparties	0.58	0.73	0.44	0.46

		U5			
		TiO2	CeO2	ZnO	Fe2O3
U3	10 nm	0.64	0.83	0.44	0.47
	100 nm	0.61	0.71	0.43	0.43

On observe toujours la grande variation de la réponse de ZnO et Fe2O3 qui diminue fortement la réponse. La répartition et la taille des particules ont une légère influence sur les particules de TiO2 et CeO2 avec une diminution du ratio pour les particules mal réparties et de taille 100nm d'environ 0.1. Notons que ces deux facteurs sont proches physiquement parlant ; ce qui peut expliquer les résultats obtenus.

Bilan

Pour l'étude du ratio UVB/UVA, le facteur prédominant est l'effet du au matériau :

- CeO₂ augmente fortement la réponse
- ZnO et Fe₂O₃ ont un comportement absolument similaire et diminue la réponse
- TiO₂ donne des résultats intermédiaires

Par ailleurs on note pour le cas du TiO₂ et CeO₂ une variation avec la taille des particules et leur répartition, où le ratio diminue lorsque la taille augmente et les particules sont mal réparties, un peu comme si l'augmentation de la taille (ou l'apparition d'agglomérats) lissait le spectre ; avec une extinction proportionnellement plus élevée dans les UVA.

3.4.3 Conclusion

Les deux plans d'expériences présentés ci-dessus nous ont permis d'étudier dans sa globalité le poids de l'influence de paramètres tels la taille, le matériau, la concentration ou encore la forme.

On a constaté que pour les deux réponses étudiées (SPF et ratio UVB/UVA), le matériau est un des effets prédominants. Ceci signifie donc qu'étudier de nouveaux matériaux est pertinent si on souhaite améliorer la performance des crèmes.

Par ailleurs, on a pu voir que le ratio UVB/UVA est sensible essentiellement au matériau, le SPF dépendant d'autres facteurs comme la taille ou la répartition des particules. Ceci nous indique qu'arriver à observer la répartition des particules au sein du milieu (leur taille et leur localisation) est un paramètre clé afin de modéliser au mieux les systèmes de protection particuliers.

Conclusion

Le problème posé au début de ce travail de thèse portait sur la modélisation de la protection solaire, notamment les crèmes contenant des filtres particuliers diffusant la lumière dans le but d'optimiser la formulation des crèmes. Nous avons choisi d'étudier en particulier la crème appliquée sur un support en plastique utilisé pour les mesures d'indices *in vitro* ; ceci nous permettant de simplifier le sujet d'étude (le support étant homogène, contrairement à la peau) mais aussi de pouvoir comparer directement des mesures de transmission à nos modélisations.

Nous avons constaté au cours de nos travaux que la répartition de la crème sur le support est un paramètre clé dans le calcul de la protection de crèmes. C'est d'ailleurs le seul paramètre utilisé pour la modélisation déjà existante appelée Step-Film model, permettant de calculer rapidement la protection de crèmes contenant uniquement des filtres chimiques.

Nous avons alors cherché à observer la répartition de la crème, et nous avons pour cela utilisé la Tomographie à Cohérence Optique ou OCT, en travaillant sur le contraste des images afin de pouvoir localiser l'interface crème/support.

Ceci nous a permis, en utilisant la résolution des équations de Maxwell par la méthode différentielle, de calculer la réponse de crèmes contenant des filtres chimiques ou des filtres particuliers, et de comparer ces calculs au Step-Film model et à des mesures.

Nous avons constaté l'adéquation de notre modélisation avec les mesures, mais le temps de calcul nous a conduit à envisager d'autres méthodes de résolution des équations de Maxwell comme la théorie de Mie ou le calcul de diffusion par des tiges infinies parallèles.

Après comparaison des différentes méthodes, de leurs avantages, de leurs inconvénients et de la façon dont on peut les appliquer à notre système, nous en sommes venus à construire un plan d'expérience permettant de déterminer les caractéristiques des particules ayant le plus d'influence sur

l'indice de protection solaire.

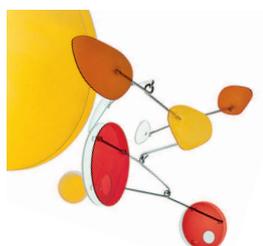
Nous avons observé par le biais de ce plan que le matériau était le facteur prédominant. La taille des particules ou encore leur répartition jouaient également un rôle déterminant dans l'indice de protection.

Au terme de ce travail, il s'agirait donc d'être capable d'observer la statistique de répartition (taille et localisation) des particules dans le milieu d'étude, c'est à dire la crème étalée sur son support. Par ailleurs, nous pouvons en conclure qu'étudier de nouveaux matériaux est pertinent si on souhaite, par exemple, remplacer les nanoparticules par des diffuseurs de plus grandes tailles.

Enfin, des études plus approfondies sur la peau permettant de la modéliser dans sa globalité (indices de réfraction, état de la surface) donneraient lieu à des modélisations plus proches de l'étalement en conditions réelles.

Annexes

Annexe I



Eusolex® Recipes for Success



SM-03-04

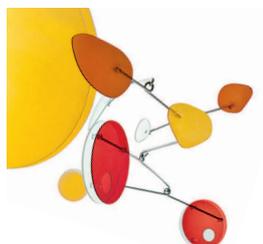
Truly Photo Stabilized Sunscreen

Formulation Example
page 1 of 2

in vivo SPF 28 (Sun Protection Factor, International SPF Method on 10 volunteers);
 $\lambda_{crit} > 370$ nm

	Ingredients	Art. No.		INCI	%
A	Eusolex® 232	1.05372	(1)	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	1.00
	Eusolex® T-AVO	1.05335	(1)	TITANIUM DIOXIDE, SILICA	5.00
	RonaCare® Ectoin	1.30200	(1)	ECTOIN	0.10
	Keltrol RD		(2)	XANTHAN GUM	0.10
	Tris(hydroxymethyl)-aminomethane	1.08386	(1)	TROMETHAMINE	0.50
	Glycerol (about 87%)	1.04091	(1)	GLYCERIN	3.00
	Methyl-4-hydroxybenzoate	1.06757	(1)	METHYLPARABEN	0.15
	Complexing agent				q.s.
	Water, demineralized			AQUA (WATER)	64.30
B	Eusolex® OCR	1.05377	(1)	OCTOCRYLENE	10.00
	Eusolex® 9020	1.05844	(1)	BUTYL METHOXYDIBENZOYL METHANE	3.00
	RonaCare® AP	1.30163	(1)	BIS-ETHYLHEXYL HYDROXYDIMETHOXY BENZYL MALONATE	1.00
	Eumulgin B 2		(3)	CETEARETH-20	1.00
	Lanette O		(3)	CETEARYL ALCOHOL	1.50
	Antaron V-216		(4)	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1.00
	Tegosoft TN		(5)	C12-15 ALKYL BENZOATE	4.00
	Cetiol 868		(3)	ETHYLHEXYL STEARATE	2.00
	Dow Corning 200 Fluid (350 cs)		(6)	DIMETHICONE	1.00
	Propyl-4-hydroxybenzoate	1.07427	(1)	PROPYLPARABEN	0.05
	C	Pemulen TR-2		(7)	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER
Tegosoft TN			(5)	C12-15 ALKYL BENZOATE	1.00
D	Sodium hydroxide, 10% solution	1.05588	(1)	AQUA (WATER), SODIUM HYDROXIDE	0.00
	Sepigel 305		(8)	LAURETH-7, POLYACRYLAMIDE, C13-14 ISOPARAFFIN	0.10
	Fragrance			PARFUM	q.s.

Annexe II



Eusolex® Recipes for Success

**SM-03-05**

Sprayable Sunscreen Lotion with high SPF (O/W)

Formulation Example
page 1 of 2in vivo SPF 57.4 (Int'l SPF Method, with 10 volunteers),
 $\lambda_{crit} > 370$ nm

Ingredients	Art. No.		INCI	%
A Eusolex® 232	1.05372	(1)	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2.50
Eusolex® UV-Pearls®		(1)		2.50
RonaCare® Ectoin	1.30200	(1)	ECTOIN	0.10
Keltrol RD		(2)	XANTHAN GUM	0.10
Tris(hydroxymethyl)-aminomethane	1.08386	(1)	TROMETHAMINE	0.70
Glycerol, anhydrous	1.04093	(1)	GLYCERIN	7.00
Complexing agent				q.s.
Preservatives				q.s.
Water, demineralized			AQUA (WATER)	ad 100
B Eusolex® T-OLEO	1.05336	(1)	BUTYLENE GLYCOL DICAPRYLATE/DICAPRATE, TITANIUM DIOXIDE, SILICA, POLYGLYCERYL-2 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	9.00
Eusolex® OCR	1.05377	(1)	OCTOCRYLENE	6.00
Eusolex® OS	1.06949	(1)	ETHYLHEXYL SALICYLATE	5.00
Eusolex® HMS	1.11412	(1)	HOMOSALATE	7.00
Eusolex® 9020	1.05844	(1)	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	4.50
RonaCare® AP	1.30163	(1)	BIS-ETHYLHEXYL HYDROXYDIMETHOXY BENZYLALONATE	1.00
Tinosorb S		(3)	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	3.50
Eumulgin B 2		(4)	CETEARETH-20	1.50
Antaron V-216		(5)	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	1.00
Syncrowax HGLC		(6)	C18-36 ACID TRIGLYCERIDE	1.00
Preservatives				q.s.
Pemulen TR-2		(7)	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0.35
C Tris(hydroxymethyl)-aminomethane	1.08386	(1)	TROMETHAMINE	q.s.
D Ethanol 96%	1.00971	(1)	ALCOHOL	4.00
Fragrance			PARFUM	q.s.

20 Rona

Annexe III

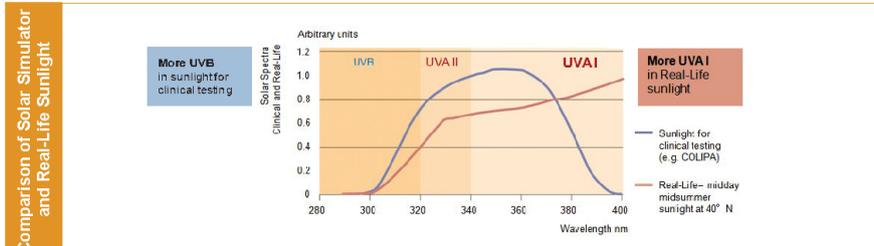
BASF Sunscreen Simulator SPF, UVA-Metrics, Protection Profile, Real-Life Calculations



www.basf.com/sunscreen-simulator

Input	Region: Europe	Date: 2013/03/06 10:44:00	
	Application amount: 2.0 mg/cm ²		
UV Filter composition INCI name	UV Filter name	Approval	Amount
	Butyl Methoxybenzoyl methane Octocrylene (Uvinul N539T) Phenylbenzimidazol Sulfonic Acid TiO2 water phase	Avobenzene Octocrylene Ensulizole Titanium Dioxide	BMBM 3 % OCR 10 % PBSA 1 % TiO2 5 % Total 19 %

SPF	<p>SPF (international method): 36.3 Rating: 30</p>	<p>Simulation of the sun protection factor (SPF, int. method 2008) is performed. A description of the calculation is given in the "SPF" section of the "Real-Life" section.</p> <p>This is the Definition of the Sun Protection Factor (SPF) according to the International Organization for Standardization (ISO) 24443:2009.</p>
		<p>The UV F factor efficiency (SPF%) of the total UV F for concentration (1%) is 100%. The higher the value, the better the sun protection. This is the definition of the sun protection factor (SPF). This is the definition of the sun protection factor (SPF).</p>



Real-Life Calculations	<p>SPF (Real-Life): 32.5 Rating: 30</p>	<p>Real-Life Sunburn Protection Factor (SPF) is calculated with the sun protection factor (SPF) at 40° N.</p> <p>The SPF (int. method 2008) uses as standard a spectrum with a cutoff of 300 nm. The sun protection factor (SPF) is calculated with the sun protection factor (SPF) at 40° N.</p>
		<p>The Real-Life SPF is calculated with the sun protection factor (SPF) at 40° N. The Real-Life SPF is calculated with the sun protection factor (SPF) at 40° N.</p> <p>The Real-Life SPF is calculated with the sun protection factor (SPF) at 40° N. The Real-Life SPF is calculated with the sun protection factor (SPF) at 40° N.</p>

BASF Personal Care and Nutrition GmbH, D-40789 Monheim am Rhein, Germany, sunscreen-simulator@basf.com

This document, or any answers or information provided here by BASF, does not constitute a legal or binding obligation of BASF. With this description, design, data and information, we do not warrant a good faith and we do not guarantee the accuracy of the information provided here. Because many factors may affect processing or use of our products, we recommend that you make tests to determine the suitability of a product for your particular purpose or for use. It does not constitute an offer of insurance or any other financial product. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH, OR THE PRODUCTS, DESIGNS, DATA OR INFORMATION MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS. IN NO CASES SHALL THE DESCRIPTIONS, INFORMATION, DATA OR DESIGNS PROVIDED BE CONSIDERED A PART OF OUR TERMS AND CONDITIONS OF SALE.

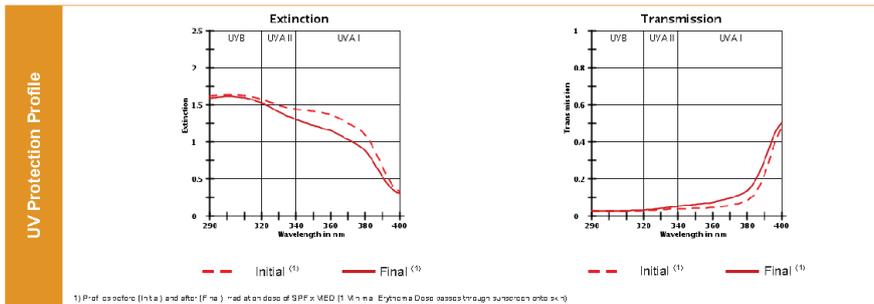
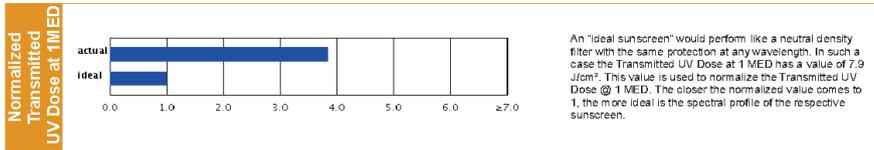
BASF Sunscreen Simulator

SPF, UVA-Metrics, Protection Profile, Real-Life Calculations



www.basf.com/sunscreen-simulator

	Country	In vivo	In vitro	Rating
UVA-Metrics	 EU (EU I)	Simulated PFD JVA: 11.4 Critical wavelength: 378.0 nm	EC Recommendation (JVA-PP/SPF > 0.33) JVA-PP: 13.5 JVA-PP/SPF: 0.4	 UVA
		Labeled SPF: -	JVA-PP: - JVA-PP/SPF: -	
	 USA		FDA Final Rule Critical wavelength: 378.0 nm	Broad Spectrum
	 GB		Boots Star-Rating UVA/UVB ratio with radiation: 0.74 with irradiation: 0.73	 UVA ★★★★
	 JP	JCA Rating JVA-PP (PPD): 11.4		PA+++
	 AU/S		Australian UVA Standard (< 10% Transmittance between 320 nm and 380 nm)	PA+++
	 MERCOSUR	Simulated PFD JVA: 11.4 Critical wavelength: 378.0 nm	EC Recommendation (JVA-PP/SPF > 0.33) JVA-PP: 13.5 JVA-PP/SPF: 0.4	 UVA
 Global		No global standard has been defined, yet.		



BASF Personal Care and Nutrition GmbH, D-40789 Monheim am Rhein, Germany, sunscreen-simulator@basf.com

This document or any answers or information provided hereby by BASF does not constitute a legal opinion or a guarantee of BASF. With the use of this document, the user acknowledges that the user is not to be held liable for any damages or losses. Because any factors may affect processing of data not included, we recommend that you read the legal disclaimer on the website of a retailer for your specific purchase or to use. It does not release our customers from the obligation to perform a full inspection of the products used do, very or any other obligation. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR PARTICULAR PURPOSES, ARE MADE REGARDING THE PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH ON THE WEBSITE OF THE PRODUCTS, DESIGN, DATA OR INFORMATION MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS. IN NO CASE SHALL THE DESCRIPTIONS, INFORMATION, DATA OR DESIGNS PROVIDED BE CONSIDERED A PART OF OUR TERMS AND CONDITIONS OF SALE.

Annexe IV

Indices de réfraction réel de chacun des éléments de la crème en Annexe I

Phase	Ingrédient	Indice de réfraction	%
Phase A	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	1,703	1
	Ectoin	1,596	0,1
	Xanthan Gum	1,34	0,1
	Tromethamine	1,659	0,5
	Glycerin	1,473	3
	Methylparaben	1,5204	0,15
	Eau	1,33	64,3
Phase B	Octocrylène	1,567	10
	Avobenzone	1,546	3
	Bis ethylhexyl hydroxydimethoxy benzylmalonate	NC	1
	Ceteareth-20	1,45	1
	Cetearyl Alcohol	1,46	1,5
	pvp/hexadecene copolymer	1,478	1
	c12-15 alkyl benzoate	1,485	4
	ethylhexyl stearate	1,451	2
	Dimethicone	1,404	1
PropylParaben	1,531	0,05	
Phase C	acrylates/c10-30 alkyl acrylate crosspolymer	NC	0,35
	c12-15 alkyl benzoate	1,485	1
Phase D	Ethanol	1,3594	4
	Parfum	NC	NC

Annexe VI

Densité et indices de réfraction réels n et imaginaires k de chacun des matériaux des plans d'expériences

ZnO

Densité : 5.61

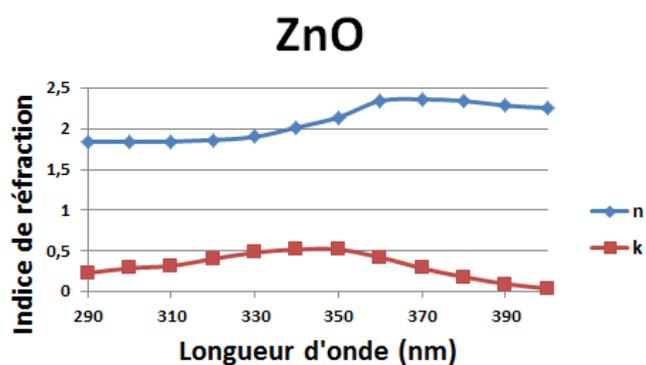


FIGURE 3.14: Indices de réfraction de ZnO [51]

BN

Densité : 2.1

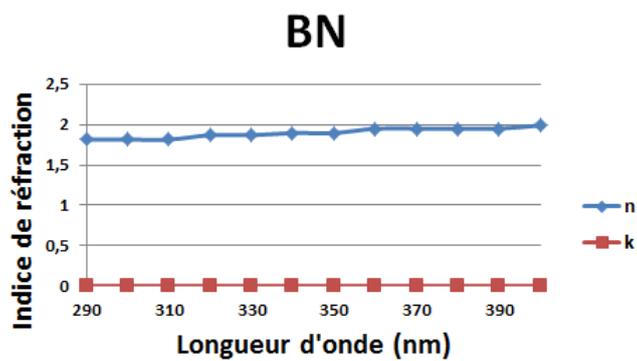


FIGURE 3.15: Indices de réfraction de BN [106]

Ag

Densité : 10.5

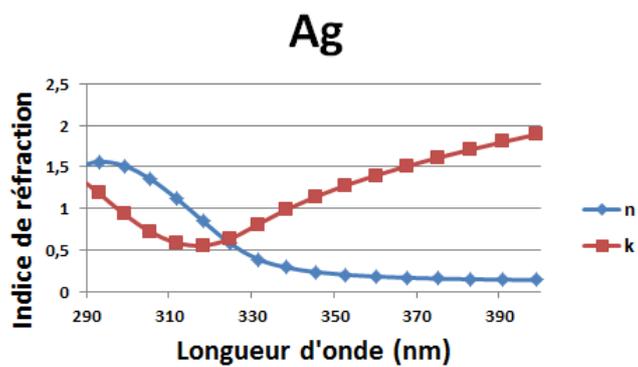


FIGURE 3.16: Indices de réfraction de l'argent [107]

CeO2

Densité : 7.215

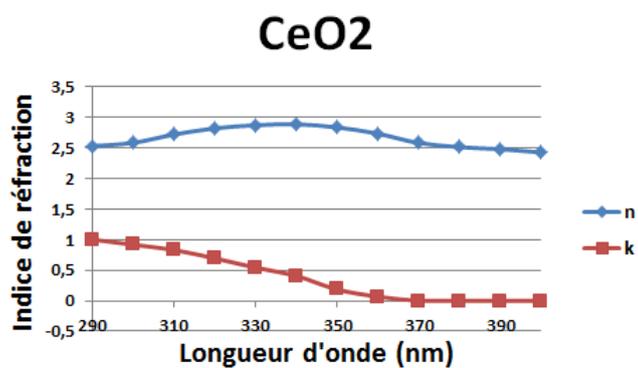


FIGURE 3.17: Indices de réfraction de CeO2 [108]

TiO2

Densité : 4.23

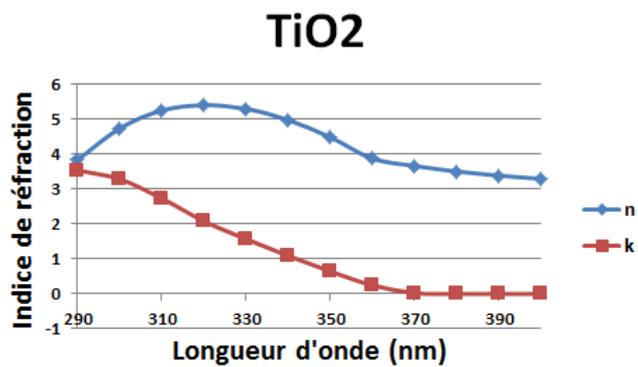


FIGURE 3.18: Indices de réfraction de TiO2 [53]

Au

Densité : 19.3

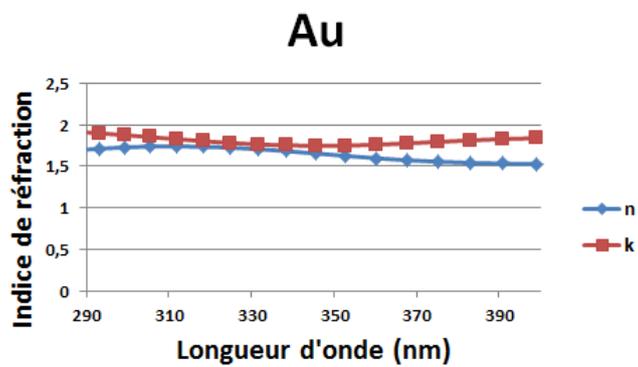


FIGURE 3.19: Indices de réfraction de l'or [107]

Alumine

Densité : 3.95

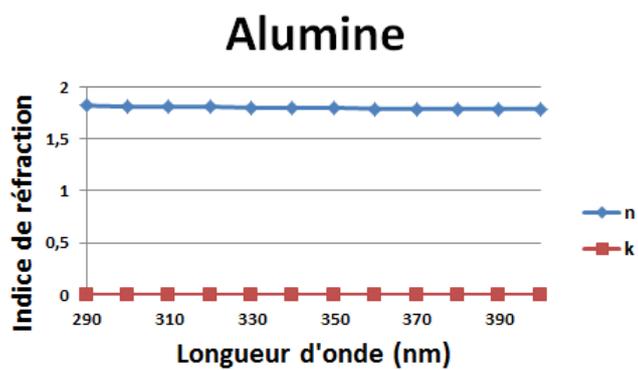


FIGURE 3.20: Indices de réfraction de l'alumine [109] [110]

ZrO2

Densité : 5.68

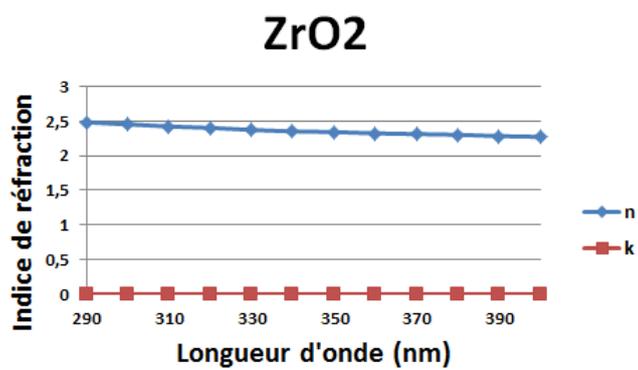


FIGURE 3.21: Indices de réfraction de ZrO2 [111]

Al

Densité : 2.7

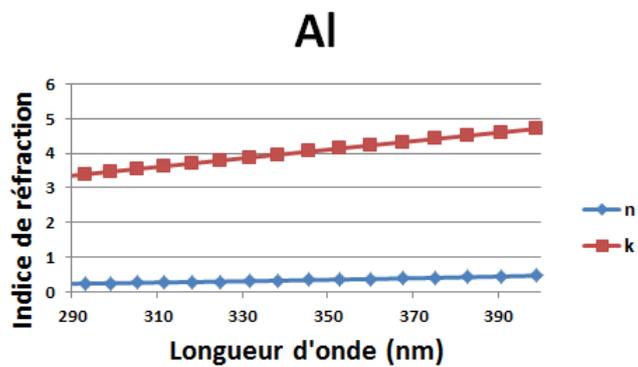


FIGURE 3.22: Indices de réfraction de l'aluminium [107]

SiO2

Densité : 2.65

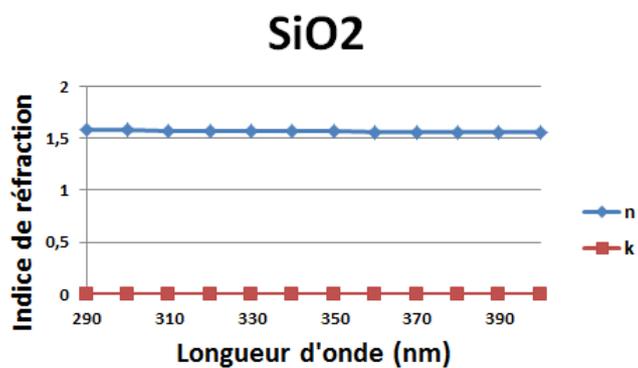


FIGURE 3.23: Indices de réfraction de SiO2 [90]

Fe₂O₃

Densité : 5.24

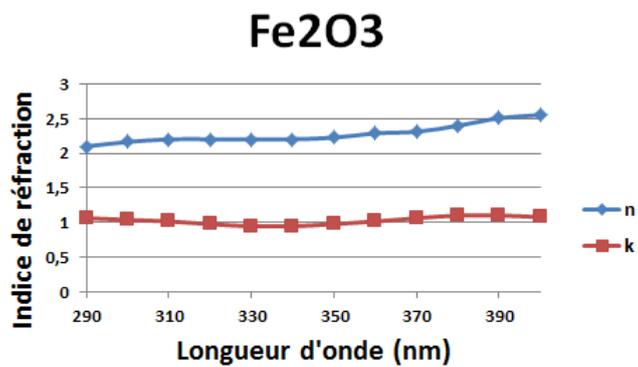


FIGURE 3.24: Indices de réfraction de Fe₂O₃ [112] [113]

Bibliographie

- [1] S. Brown. Sunscreen wipes out corals. *Nature*, 2008.
- [2] *Biomedical Photonics Handbook*. Tuan Vo-Dinh, 2003.
- [3] S.L. Jacques. Optical properties of biological tissues : a review. *Physics in Medicine and Biology*, 58(11), 2013.
- [4] Agence Nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail. Rayonnement ultraviolet. http://www.sante-environnement-travail.fr/IMG/pdf/17_rayonnements_ultraviolets_v3.pdf.
- [5] J.-L. Bourrain. Phototoxicité, photoallergie : diagnostic et prise en charge. Technical report, CHU de Grenoble.
- [6] A. Belot et al. Estimation nationale de l'incidence et de la mortalité par cancer en france entre 1980 et 2005. Technical report, Institut de veille sanitaire, 2008.
- [7] A.P. Popov, A.V. Priezzhev, J. Lademann, and R.Myllyla. Tio2 nanoparticles as an effective uv-b radiation skin-protective compound in sunscreens. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :2564 – 2570, 2005.
- [8] M. Pissavini, B. Diffey, S. Marguerie, T. Carayol, and O. Doucet. Predicting the efficacy of sunscreens *in vivo veritas*. *International Journal of Cosmetic Science*, 34 :44 – 48, 2012.
- [9] L.ARNAUD. *Diffraction et diffusion de la lumière : modélisation tridimensionnelle et application à la métrologie de la microélectronique et aux techniques d'imagerie sélective en milieu diffusant*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 2008.
- [10] Education Department of Health and Welfare. Usa : Sunscreen drug products for over-the-counter drugs : proposed safety, effective and labeling conditions. Technical report, Food and Drug Administration (FDA).
- [11] TB. Fitzpatrick. The validity and practicability of sun-reactive skin types i through vi. *Arch Dermatol.*, 124 :869 – 871, 1988.
- [12] S. Schalka and V. M. S. dos Reis. Sun protection factor : meaning and controversies. *An. Bras. Dermatol.*, 86(3), 2011.

- [13] Sun protection factor test method. Technical report, COLIPA, 1994.
- [14] A. McKinley A. and B.L. Diffey. A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. In Elsevier, editor, *Human Exposure to Ultraviolet Radiation : Risks and Regulations*, International Congress Series, pages 83–87, 1987.
- [15] Standard iso 17166 :1999/cie s007/e-1998 erythema reference action spectrum and standard erythema dose. Technical report, CIE (Commission Internationale de l’Eclairage), 1999.
- [16] B.L. Diffey and J. Robson. A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 40(3) :127 – 133, Mai/Juin 1989.
- [17] S. Brown and B. L. Diffey. The effect of applied thickness on sunscreen protection : in vivo and in vitro studies. *Photochemistry and Photobiology*, 44(4) :509–513, 1986.
- [18] C. Stenberg C and O. Larko. Sunscreen application and its importance for the sun protection factor. *Arch Dermatol.*, 121 :1400–2, 1985.
- [19] N. Bech-Thomsen and HC. Wulf. Sunbather’s application of sunscreen is probably inadequate to obtain the sun protection factor assigned to the preparation. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.*, 9 :242–4, 1992.
- [20] A. Gottlieb, TD. Bourget, and NJ. Lowe. *Lowe NJ, Shaath NA, Pathak MA. Sunscreens : Development, evaluation, and regulatory aspects.*, chapter Effects of amounts of application of sun protection factor., pages 583 – 9. Marcel Dekker, 1997.
- [21] RM. Azurdia, JA. Pagliaro, BL. Diffey, and LE. Rhodes. Sunscreen application by photosensitive patients is inadequate for protection. *Br J Dermatol.*, 140 :255–8, 1999.
- [22] P. Autier, M. Boniol, G. Severi, and JF. Dore. European organization for research and treatment of cancer melanoma co-operative group. quantity of sunscreen used by european students. *Br J Dermatol.*, 144 :288–91, 2001.
- [23] R. Neale, G. Williams, and A. Green. Application patterns among participants randomized to daily sunscreen use in a skin cancer prevention trial. *Arch Dermatol.*, 138 :1319–25, 2002.
- [24] Evic International. http://evichispania.com/DOCS/PDF/fra/38-FACTEUR_DE_PROTECTION_SOLAIRE+RESISTANCE_A_LIEAU%28FPS+WR%29.pdf.
- [25] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 25 :377–452, 1908.
- [26] Born and Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon, Oxford, 1980.

- [27] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley - Vch, 1983.
- [28] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, 1981.
- [29] L. Lorentz. Lysbevaegelsen og unden for en hal. *Der kongelige danske videnskabernes selskabs skrifter*, 6 :1–62, 1898.
- [30] P. Debye. Der lichtdruck auf kugeln von beliebigem material. *Annalen der Physik*, 30 :57–136, 1909.
- [31] P.VOARINO. *Lumière diffuse et microsphères multicouches : calculs et réalisations*. PhD thesis, Université d’Aix-Marseille III, 2004.
- [32] J.A. Stratton. *Electromagnetic theory*. Mc Graw-Hill Book Company, 1941.
- [33] S. Enoch and N. Bonod. *Plasmonics : From Basics to Advanced Topics*. Springer, 2012.
- [34] XMX Corporation. Encapsulated nanoparticles for the absorption of electromagnetic energy in ultraviolet range. Brevet WO 2005/023535 A2, 2005.
- [35] University of California. Semiconductor nanocrystal quantum dots and metallic nanocrystals as uv blockers and colorants for sunscreens and/or sunless tanning compositions. Brevet US2005/0265735 A1, 2005.
- [36] L’Oréal. Matériau composite comprenant des filtres uv et des particules plasmoniques et utilisation en protection solaire. Brevet FR 2 947 724-A1, 2009.
- [37] L’Oréal. Composition cosmétique comportant au moins un pigment interférentiel multicouche et au moins un pigment réfléchissant à reflet métallique. Brevet FR 2 908 641-A1, 2006.
- [38] L’Oréal. Composition photoprotectrice et agents de filtration pour une telle composition. Brevet FR 2 888 491-A1, 2005.
- [39] R. Petit. Diffraction d’une onde plane par un réseau métallique. *Rev. Opt.*, 45 :353–370, 1966.
- [40] G. Cerutti-Maori, R. Petit, and M. Cadilhac. Etude numérique du champ diffracté par un réseau. *CR Acad. Sci.*, 268 :1060–1063, 1969.
- [41] R.Petit, M. Cadilhac, D. Maystre, P. Vincent, M. Nevière, R.C. McPhedran, G.H. Derrick, and L.C. Botten. *Electromagnetic theory of gratings*. Springer-Verlag, 1980.
- [42] M. Neviere and E. Popov. *Light Propagation in Periodic Media : Differential Theory and Design*. Marcel Dekker, 2003.
- [43] L. Li. Formulation and comparison of two recursive matrix algorithms for modeling layered diffraction gratings. *Journal of the Optical Society of America A*, 13(5) :779–784, 1996.

- [44] D. Torricini. *Diffusion de la lumière par les empilements de couches minces : mesure et calculs dans un large domaine spectral (0,45 micromètre à 10,6 micromètre)*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 1991.
- [45] L. Bruel. *Etude comparative de méthode optique et mécanique pour caractériser les états de surface*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 1992.
- [46] C. Amra, D. Torricini, and P. Roche. Mutliwavelength (0.45-10.6 micrometers) angle-resolved scatterometer or how to extend the optical window. *Applied Optics*, 32 :5462–5474, 1993.
- [47] C. Deumié. *Ellipsométrie sur champ diffus et analyse multi-échelle de la microstructure des multicouches optiques*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 1997.
- [48] O. Gilbert. *Ellipsométrie sur champ spéculaire et diffus : théorie et expérience*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 2004.
- [49] M. Zerrad. *Nouveaux développements de la technique de diffusion lumineuse : substrats transparents, BRDF résolue spatialement, échantillons colorés*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, 2007.
- [50] O. Casadessus. *Etude de la transparence de greffons cornéens humains : imagerie OCT, analyse par diffusion et modélisation électromagnétique*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille, 2012.
- [51] *Handbook of Optics*, volume Vol. 2. McGraw-Hill, 1994.
- [52] D. Felbacq, G. Tayeb, and D. Maystre. Scattering by a random set of parallel cylinders. *J. Opt. Soc. Am.*, 11(9) :2526 – 2538, Septembre 1994.
- [53] Sopra database. Sopra sa. Technical report, <http://www.sspectra.com/sopra.html>.
- [54] B. Herzog. Prediction of sun protection factors by calculation of transmissions with a calibrated step film model. *J. Cosmet. Sci.*, 53 :11 – 26, 2002.
- [55] L. Ferrero, M. Pissavini, S. Marguerie, and L. Zastrow. Efficiency of a continuous height distribution model of sunscreen film geometry to predict a realistic sun protection factor. *J. Cosmet. Sci.*, 54 :463 – 481, 2003.
- [56] D. F. Tunstall. A mathematical approach for the analysis of in vitro sun protection factor measurements. *J. Cosmet. Sci.*, 51 :305 – 315, 2000.
- [57] J. O'Neill. Effect of film irregularities on sunscreen efficacy. *J. Pharm. Sci.*, 7 :888 – 891, 1983.
- [58] BASF. Sunscreen simulator. <http://www.sunscreensimulator.basf.com/>.

- [59] Alexey P. Popov, Andrei V. Zvyagin, Juergen Lademann, Michael S. Roberts, Washington Sanchez, Alexander V. Priezhev, and Risto Myllyla. Designing inorganic light-protective skin nanotechnology products. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 6 :432 – 451, 2010.
- [60] J. J. Escobar-Chávez, V. Merino-Sanjuán, M. López-Cervantes, Z. Urban-Morlan, E. Piñón-Segundo, D. Quintanar-Guerrero, and A. Ganem-Quintanar. The tape-stripping technique as a method for drug quantification in skin. *J Pharm Pharmaceut Sci*, 11(1) :104 – 130, 2008.
- [61] Elka Touitou, Victor M. Meidan, and Ehud Horwitz. Methods for quantitative determination of drug localized in the skin. *Journal of Controlled Release*, 56 :7 – 21, 1998.
- [62] Katrin Moser, Katrin Kriwet, Aarti Naik, Yogeshvar N. Kalia, and Richard H. Guy. Passive skin penetration enhancement and its quantification in vitro. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 52 :103 – 112, 2001.
- [63] J. Lademann, U. Jacobi, C. Surber, H.-J. Weigmann, and J.W. Fluhr. The tape stripping procedure evaluation of some critical parameters. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 72 :317 – 323, 2009.
- [64] Lademann J, Weigmann H-J, Rickmeyer C, Barthelmes H, Schaefer H, Mueller G, and Sterry W. Penetration of titanium dioxide microparticles in a sunscreen formulation into the horny layer and the follicular orifice. *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.*, 12 :247 – 56, 1999.
- [65] Audrey Gierden, Washington Sanchez, Andrei V. Zvyagin, Xin Zhao, Justin A. Ross, and Michael S. Roberts. Imaging of zinc oxide nanoparticle penetration in human skin in vitro and in vivo. *J. Biomed. Opt.*, 13(6), 2008.
- [66] P. Filipe, J.N. Silva, R. Silva, J.L. Cirne de Castro, M. Marques Gomes, L.C. Alves, c R. Santos, and T. Pinheiro. Stratum corneum is an effective barrier to tio₂ and zno nanoparticle percutaneous absorption. *Skin Pharmacol Physiol*, 22 :266 – 275, 2009.
- [67] Louis Ferrero, Marc Pissavini, and Olivier Doucet. How a calculated model of sunscreen film geometry can explain in vitro and in vivo spf variation. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 9 :540 – 551, 2010.
- [68] Gael Latour. *Les couches picturales stratifiées : analyses et modélisation de l'aspect visuel*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [69] A.D. Aguirre and J. G. Fujimoto. *Optical Coherenc Tomography : technology and applications*. Springer, 2008.

- [70] J. A. Izatt, R.H. Michael, G.M.Owen, E. A. Swanson, and J.G. Fujimoto. Optical coherence microscopy in scattering media. *Optics Letters*, 19 :590–592, 2004.
- [71] E. Beaurepaire, A. C. Boccara, M. Lebec, L. Blanchot, and H. Saint-Jalmes. Fullfield optical coherence microscopy. *Optics Letters*, 23 :244–246, 1998.
- [72] A. Dubois, G. Kate, G. Moneron, R. Lecaque, L. Vabre, and C.Boccara. Ultrahigh-resolution full-field optical coherence tomography. *Applied optics*, 43 :2874–2883, 2004.
- [73] K. S. Gordon and S.C. Chim. Mirau correlation microscope. *Applied Optics*, 29 :3775–3783, 1990.
- [74] E. Beaurepaire, A. C. Boccara, M. Lebec, L. Blanchot, and S.-J. H. Fullfield optical coherence tomography. *Optics Letters*, 23 :244 –246, 1998.
- [75] Elcometer. Bird modèle 3525/1. <http://www.elcometer.com/>.
- [76] Gabriele Vielhaber, Susanne Grether-Beck, Oskar Koch, William Johncockb, and Jean Krutmann. Sunscreens with an absorption maximum of ≥ 360 nm provide optimal protection against uva1-induced expression of matrix metalloproteinase-1, interleukin-1, and interleukin-6 in human dermal fibroblasts. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 5 :275 – 282, 2006.
- [77] Michael T. Sykes. Sunscreens : Their effectiveness in protecting against ultraviolet radiation. <http://msykes.com/things/sunscreen/>, Juillet 2011.
- [78] Opinion on phenylbenzimidazole sulfonic acid and its salts. Technical report, COLIPA, 2006.
- [79] C. Amra, C. Grèzes-Besset, and L. Bruel. Comparison of surface and bulk scattering in optical multilayers. *Appl. Opt.*, 32 :5492–5503, 1993.
- [80] C. Amra, J.H. Apfel, and E. Pelletier. Role of interface correlation in light scattering by a multilayer. *Appl. Opt.*, 31 :3134 – 3151, 1992.
- [81] R. Niesner, B. Peker, P. Schlüsche, K-H. Gericke, C. Hoffmann, D. Hahne, and C. Müller-Goymann. 3d-resolved investigation of the ph gradient in articial skin constructs by means of fluorescence lifetime imaging. *Pharm Res.*, 22 :1079–1087, 2005.
- [82] A.P. Popov, A. V. Zvyagin, J. Lademann, M.S. Roberts, W. Wanchez, A.P. Priezzhev, and R. Myllylä. Designing inorganic light-protective skin nanotechnology products. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 6 :1079–1087, 2012.
- [83] J.A. Bouwtra, A.de Graaff, G.S. Gooris, J. Nijssse, J. W. Wiechers, and A.C. van Aelst. Water distribution and related morphology in

- human stratum corneum at different hydratation levels. *The Journal of Investigative Dermatology*, 120 :750–758, 2003.
- [84] J.L. Solan and K.Lader. Factors affecting the penetration of light through stratum corneum. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28 :125–137, 1977.
- [85] D.W.Owens, J.M.Knox, H.T. Huson, and D.Troll. Influence of humidity on ultraviolet injury. *The Journal of Investigative Dermatology*, 64 :250–252, 1975.
- [86] E.A. Genina, A.A. Korobko, A.N. Bashkatov, V.V. Tuchin, I.V. Yaroslavsky, and G.B. Altshuler. Investigation of skin water loss and glycerol delivery through stratum corneum. *Proc. SPIE 6535*, pages 27 – 32, 2007.
- [87] M. Lécureux, C. Deumié, and S. Enoch. Sun protection and hydration of stratum corneum : a study by 2-d differential method. *International Journal of Cosmetic Science*, 36 :436–441, 2014.
- [88] Marie Lécureux, Stefan Enoch, Carole Deumié, and Gerard Tayeb. Electromagnetic sunscreen model : implementation and comparison between several methods : step-film model, differential method, mie scattering and scattering by a set of parallel cylinders. *Applied Optics*, 2014.
- [89] Anabela Da Silva. *Etude théorique et expérimentale de la diffusion de la lumière dans des milieux hétérogènes denses multicouches*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2001.
- [90] I. H. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *J. Opt. Soc. Am.*, 55 :1205–1208, 1965.
- [91] Nanomaterials, sunscreens and cosmetics : small ingredients, big risks. Technical report, Friends of the earth USA and Australie, 2006.
- [92] Olga N. Mileyeva-Biebesheimer, Amr Zaky, and Cyndee L. Gruden. Assessing the impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on bacteria using a fluorescent-based cell membrane integrity assay. *Environmental Engineering Science*, 27(4) :329–335, 2010.
- [93] R.A. Fisher. *The Design of Experiments*, publisher = Oliver and Boyd, year = 1935, OPTkey = ●, OPTvolume = ●, OPTnumber = ●, OPTseries = ●, OPTaddress = ●, OPTedition = ●, OPTmonth = ●, OPTnote = ●, OPTannotate = ●.
- [94] R.A. Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Oliver and Boyd, 1925.
- [95] H. Scheffé. Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society*, 20 :344 – 360, 1958.
- [96] J. Goupy. Modélisation par les plans d’expériences. Technical report, Techniques de l’Ingénieur, 2000.

- [97] J. Goupy. Plans d'expériences. Technical report, Techniques de l'Ingénieur, 1992.
- [98] J. Goupy. *Introduction aux plans d'expériences*. Dunod, 2013.
- [99] R. Fisher. The arrangement of field experiments. *Journal of the Ministry of Agriculture of Great Britain*, 33 :503–513, 1926.
- [100] T. Lundstedt. Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42 :3–40, 1998.
- [101] G. Saporta. *Probabilités, analyse des données et statistique*. TECHNIP.
- [102] H. Scheffé. Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 20 :344–360, 1958.
- [103] E. Marengo, M. C. Gennaro, and S. Angelino. Neural network and experimental design to investigate the effect of five factors in ion interaction high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 799 :47–55, 1998.
- [104] G. Mozzo. Plan quadratique gigogne. *Revue de statistique appliquée*, 38 :23–34, 1990.
- [105] *Handbook of Simulation : Principles, Methodology, Advances, Applications, and Practice*. Jerry Banks.
- [106] N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa, and T. Hattori. Optical constants of cubic boron nitride. *Phys. Rev. B*, 40(17) :12028–12029, 1989.
- [107] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, , and M. L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt.*, 27 :Appl. Opt., 1998.
- [108] D. Misra, D. Bauza, Z. Chen, T. Chikyow, H. Iwai Yaw, and Y. Obeng. *Dielectrics for nanosystems 4 : Materials science, processing, reliability, and manufacturing*, 2010.
- [109] I. H. Malitson and M. J. Dodge. Refractive index and birefringence of synthetic sapphire. *J. Opt. Soc. Am.*, 62, 1972.
- [110] M. J. Dodge. *Handbook of Laser Science and Technology, Volume IV, Optical Materials : Part 2*, chapter "Refractive Index", page 30. 1986.
- [111] D. L Wood and K. Nassau. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria. *Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria*, 21(16) :2978–2981, 1982.
- [112] James B. Gillespie and James D. Lindberg. Ultraviolet and visible imaginary refractive index of strongly absorbing atmospheric particulate matter. *APPLIED OPTICS*, 31(12) :2112 – 2115, 1992.
- [113] Marvin R. Querry. Optical constants. Technical report, University of Missouri, 1985.