



**HAL**  
open science

# Etude de l'influence des hétérogénéités sur l'écoulement volumique et surfacique des matériaux

Hanna Massaad

► **To cite this version:**

Hanna Massaad. Etude de l'influence des hétérogénéités sur l'écoulement volumique et surfacique des matériaux. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI116 . tel-04528964

**HAL Id: tel-04528964**

**<https://theses.hal.science/tel-04528964v1>**

Submitted on 2 Apr 2024

**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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : MEP - Mécanique des fluides Energétique, Procédés

Unité de recherche : Laboratoire Rhéologie et Procédés

**Etude de l'influence des hétérogénéités sur l'écoulement volumique et surfacique des matériaux**

**Study of the influence of heterogeneities on the volume and surface flow of materials**

Présentée par :

**Hanna MASSAAD**

Direction de thèse :

**Denis ROUX**  
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Rapporteurs :

**Lazhar BENYAHIA**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université du Mans

**Bernard LE JEUNE**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Brest-Bretagne Occidentale

Thèse soutenue publiquement le **20 décembre 2023**, devant le jury composé de :

**Frédéric BOSSARD,**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

**Denis ROUX,**  
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

**Lazhar BENYAHIA,**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université du Mans

Rapporteur

**Bernard LE JEUNE,**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Brest-Bretagne Occidentale

Rapporteur

Invités :

**Marguerite Rinaudo**  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Prof





---

*« Je sais calculer le mouvement des corps pesants,  
mais pas la folie des foules »* - Isaac Newton

*"Je dédie ce travail à mes chères tantes : Pauline, Laila, Rima, Randa, Najwa et Laudi"*

---



## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire « Rhéologie et Procédés », avec le soutien personnel du maire de ma ville natale, Dr Jean Maacaron. À la France ; mon deuxième pays qui m'a préservé de toute corruption et de toute menace, dans lequel j'ai toujours été considéré. Au terme de toutes ces années consacrées aux études supérieures, je suis honoré de me voir décerner le grade de Docteur de l'Université Grenoble Alpes.

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse Dr Denis C. D. Roux, pour sa patience, ses conseils et son soutien. J'ai énormément bénéficié de la richesse de vos connaissances et de vos révisions méticuleuses. Vous m'avez toujours poussé à donner le meilleur de moi-même.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au directeur du laboratoire Pr Frédéric Bos-sard et au directeur de l'école doctorale Pr Christophe Martin pour avoir suivi mon travail de thèse. Je suis extrêmement reconnaissant d'avoir maintenu la confiance en moi au fil des années.

Je remercie tous les membres de mon jury d'avoir accepté d'examiner mon travail, en particulier Pr Lazhar Benyahya et Pr Bernard Le Jeune pour avoir pris le temps de lire, commenter et évaluer ma thèse.

Je remercie l'équipe de « Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAM-STEC) », spécifiquement Dr Noriyuki Isobe et Pr Shigeru Deguchi qui m'ont attribué l'honneur de participer à leur travail.

Mes remerciements les plus sincères sont pour Dr Clément de Loubens, Dr Marc Leonetti et Dr Révaz Chachanidze, qui m'ont permis d'acquérir une vaste expertise scientifique dans le cadre de leur collaboration.

C'était un privilège de travailler avec madame Marguerite Rinaudo, qui m'a fait bénéficier de la richesse de son savoir. Nous ne sommes encore qu'une infime part dans son monde. Je remercie toute l'équipe de l'institut « Laue Paul Langevin, ILL » et plus spécialement Dr Sylvain Prévost pour son accueil, sa disponibilité et ses conseils.

En outre, je ne pourrai jamais oublier Pr Sabine Rolland Du Roscoat et Pr Yoshiharu Ni-shiyama qui ont suivi l'évolution de mes travaux de recherche, personnes en qui je suis infiniment redevable.

Toujours à l'écoute, Dr François Caton. Je tiens à souligner combien votre disponibilité et vos conseils sont précieux pour moi. Je n'ai jamais hésité à en profiter. Merci !

Ma gratitude et mes remerciements vont également au maire de ma ville natale, Dr Jean Maacaron, pour sa confiance et son soutien constant. Sans oublier les encouragements de notre voisin, Dr Charles El-Achi, ancien directeur du « Jet Propulsion Laboratory (JPL) de la NASA », qui ont marqué profondément les esprits depuis l'enfance.

J'adresse également mes remerciements aux membres du laboratoire « Rhéologie et Procédés » : les doctorants, les chercheurs, les stagiaires et le personnel administratif pour avoir créé une bonne ambiance de travail. Je remercie particulièrement Mme Nadia El-Kissi, ancienne directrice du laboratoire pour son accueil, Louise, Sylvie, François, Eric, Didier, William, Mohamed,

## Remerciements

---

Frederic et Vincent. Pour les discussions et les bons moments passés ensemble. Je ne peux pas oublier Hugues, Diégo, Révaz, Kaili, Alice, Candice, Essa, Mehdi, Elouise, Lydia, Mohamad, Mai, Younes, Teko et Saïid. Je suis reconnaissant de l'environnement de travail favorable et inclusif que vous avez créé. Votre gentillesse et votre respect font toute la différence.

Je remercie chaleureusement Pr Yann Legrand, directeur du laboratoire « OPTIMAG, Université De Bretagne Occidentale », Dr Sylvain Rivet et Dr Mathieu Dubreuil pour leur confiance et leur soutien.

Mes remerciements vont également à l'équipe du Pôle-Formation 58-89, une mention particulière accordée à Hélène Guipont, Anne Violet, Patrick Roigt, Charline Moreau, Halil Dertop, Isabelle Volat, Clément Yakar, Lyne Faure, Loïc Sainjon, Isabelle Meyniel, Olivier Lassausse, Sixto Rodriguez, Cendrine Maillet, Julie Buisson, Jean-Louis Gauthier, Frédérique André, Édita Kozar, Éric, Franck Viard, Océane Bousquet, Edouard Bonnet, Isabelle Kupreski, Jérôme Loriot, Sandrine Haghebaert, Franck Tounsi, Olivier Sévrin, Vanessa Turpin et Allan Fauvel. Un grand merci pour votre soutien indéfectible. Vos encouragements et votre positivité ont été une véritable motivation.

Du fond du cœur aux membres de l'association « AS Culture Neuvy/Loire » spécifiquement au président Rodolphe Schreier, Georges, Patrick, Alain, Danièle, Michel, Jean-François, Chantal, Jean-Claude, Lorenzo, Stéphane, Luc, Pascal, Fabrice, Julie, Max et Guenael qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

De même, je suis reconnaissant envers mes tantes : Pauline, Laila, Rima, Randa, Najwa et Laudi, dont l'amour et le soutien constant me permettent de rester motivé et confiant. Mes réalisations et mes succès sont dus au fait qu'elles ont cru en moi.

À Elias Saad, Yvon, Michelangelo et Geneviève.

Je remercie profondément mes cousins, spécialement Adison, Toni, Youssef, Roland, Giorgio, Fadi, Rémie, Gisèle, Laurie, Jean, Mickaël, Alexandra, Najwa, Antonella, Laurice, Marcelle, Dounia, Marie, Ghassan, Ramona et Rita qui font que je garde les pieds sur terre, me rappellent ce qui est important dans la vie et me soutiennent toujours dans mes aventures.

Par ailleurs, je tiens à remercier tout particulièrement mes amis Abdallah Ghaith, Jopseph Matta, Ali Yassine, Elias Abou Imad et Georges Ghandour qui m'ont appelé pour me soutenir et me consacrer du temps, ce qui m'a toujours donné de l'espoir et du courage.

Enfin, je dois ma plus profonde gratitude à mes oncles, Raymond, Georges et William. Je leur suis à jamais reconnaissant pour leur soutien inconditionnel tout au long du processus de cette thèse et au quotidien.





# Table des matières

Remerciements . . . . .	i
Table des matières . . . . .	iv
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Diffusion dynamique et statique de la lumière, caractérisation des matériels et validation des codes d'autocorrélation et de déplacement carré moyen</b>	<b>5</b>
1.1 Matériels et Méthodes . . . . .	7
1.1.1 Montage de diffusion dynamique et statique de la lumière . . . . .	7
1.1.2 Caractérisation du faisceau laser hélium-néon (Thorlabs) ayant une puissance de 35mw et une longueur d'onde de 632.8nm . . . . .	7
1.1.3 Caractérisation de la réponse de la caméra utilisée (Intensité-Niveau de gris)	9
1.2 Validation par une expérience de diffraction réelle de la fonction obtenue (intensité-niveau de gris) . . . . .	15
1.2.1 Diffraction de la lumière à travers une ouverture circulaire de $60 \mu m$ . . . . .	15
1.3 Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	22
1.3.1 Rappel théorique de la diffusion . . . . .	22
1.3.2 Diffusion en utilisant une source linéairement polarisée . . . . .	23
1.3.3 Calcul de la fonction de l'autocorrélation de l'intensité diffusée en fonction du retard temporel $\tau$ . . . . .	24
1.4 Expérience de diffusion dynamique de la lumière sur un échantillon de glycérol contenant des particules de 183nm . . . . .	27
1.5 Conclusion . . . . .	29
<b>2 Effet de la cellule contenant l'échantillon sur les expériences de diffusion de lumière</b>	<b>31</b>
2.1 Caractéristiques de l'échantillon utilisé pour calibrer les mesures de diffusion sur le système développé . . . . .	33
2.1.1 Caractéristiques des particules . . . . .	35
2.2 Diffusion dynamique de la lumière observée par une caméra . . . . .	36
2.3 Images de diffusion vue à $90^\circ$ pour l'échantillon de polyéthylène glycol avec des particules de 170nm . . . . .	37
2.3.1 Diffusion dans une cellule de section rectangulaire . . . . .	39
2.3.2 Expérience de diffusion dans une Géométrie de cellule de section rectangulaire . . . . .	40
2.3.3 Traitement des images de Speckle afin d'obtenir les fonctions d'autocorrélation correspondantes à l'échantillon pour plusieurs régions d'intérêt . . . . .	41
2.3.4 Diffusion dans un tube de section circulaire . . . . .	44
2.3.5 Expérience de diffusion dans une Géométrie de tube cylindrique . . . . .	45
2.3.6 Traitement des images pour le calcul de la fonction d'autocorrélation . . . . .	46
2.3.7 Effet du dioptre du tube cylindrique . . . . .	48
2.3.8 Variation angulaire causée par le tube . . . . .	49
2.3.9 Propositions qui permettent d'éviter l'effet du dioptre du tube . . . . .	51

2.3.10	Erreur relative sur le temps caractéristique mesuré . . . . .	53
2.4	Diffusion de la lumière observée par un photomultiplicateur . . . . .	54
2.4.1	Montage de diffusion en utilisant un photomultiplicateur . . . . .	54
2.4.2	Comparaison entre l'utilisation des deux géométries à 90° pour le cas d'un photomultiplicateur . . . . .	55
2.4.3	Comparaison des résultats de diffusion dynamique de la lumière obtenus à l'aide des deux outils de mesure (capteur CCD et photomultiplicateur) . . . . .	56
2.5	Traitement de la fonction d'autocorrélation . . . . .	58
2.5.1	Méthode des cumulants . . . . .	58
2.6	Particules dans l'eau . . . . .	61
2.6.1	Traitement des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les particules dans l'eau . . . . .	61
2.6.2	Détermination de l'histogramme de distribution des particules à partir du déplacement carré moyen . . . . .	62
2.6.3	Variation du rayon hydrodynamique en fonction de $\tau$ . . . . .	64
2.6.4	Histogrammes de tailles des particules . . . . .	65
2.7	Conclusion . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Influence du changement de l'angle de diffusion <math>\theta</math> sur le calcul de la fonction d'autocorrélation, du temps caractéristique et du vecteur d'onde.</b>	<b>68</b>
3.1	Temps caractéristique mesuré en diffusion dynamique en fonction de l'angle de diffusion formé par la direction du faisceau incident et la position du capteur . . . . .	70
3.1.1	Évolution du temps caractéristique de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle $\theta$ de diffusion formé par la direction du faisceau incident et la position de détection de l'intensité . . . . .	71
3.2	Expériences de validation de diffusion dynamique multi-angle . . . . .	72
3.2.1	Fonction d'autocorrélation mesurée à l'aide du photomultiplicateur, correspondante à l'échantillon de polyéthylène glycol dilué à 20% . . . . .	72
3.2.2	Particules dans l'eau (DLS multi-angle) . . . . .	73
3.3	Diffusion statique de la lumière . . . . .	74
3.4	Mesures de diffusion dynamique et statique de la lumière correspondant à la variation de la concentration des particules de 170nm dans l'eau pure. . . . .	75
3.5	Résultats de diffusion dynamique . . . . .	75
3.5.1	. . . . .	75
3.5.2	Résultats de la diffusion statique de la lumière . . . . .	76
3.6	Conclusion . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Impact de la polydispersité des particules sur la diffusion de la lumière : conséquences sur l'estimation des modules viscoélastiques obtenus en microrhéologie.</b>	<b>79</b>
4.1	Calcul théorique du module viscoélastique à partir du déplacement carré moyen obtenu en diffusion dynamique de la lumière . . . . .	81
4.1.1	Méthode appliquée qui se base sur le calcul théorique pour estimer ou obtenir les modules viscoélastiques à partir d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière . . . . .	81
4.2	Validation du traitement développé qui permet le passage aux modules viscoélastiques à partir du déplacement carré moyen sur des résultats déjà publiés . . . . .	83
4.2.1	Variation du module visqueux obtenu après le traitement du résultat de la diffusion dynamique correspondant à l'échantillon d'Emkarox contenant des particules de 170nm . . . . .	84

4.3	Modules viscoélastiques obtenus à partir des résultats de diffusion dynamique de la lumière pour les échantillons d'eau pure contenant chacun une distribution des particules. . . . .	85
4.4	Évolution des modules viscoélastiques en augmentant la polydispersité des particules dans l'échantillon . . . . .	87
4.4.1	Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 170nm et de 700nm	87
4.4.2	Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 60nm et de 700nm .	88
4.4.3	Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 60nm et de 1040nm	89
4.4.4	Comparaison des modules obtenus pour les différents mélanges de particules dans l'eau . . . . .	90
4.5	Simulation théorique de l'effet de la polydispersité en microrhéologie traitant un fluide newtonien quelconque . . . . .	91
4.5.1	Effet de la polydispersité sur la détermination des modules viscoélastiques relatifs à une distribution de taille unique . . . . .	92
4.6	Conclusion . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Gélification et porosité de l'agarose</b>	<b>95</b>
5.1	Avant-propos . . . . .	97
5.1.1	Préparation de l'agarose . . . . .	97
5.1.2	Principes de base de la détermination du point de gélification et du point de fusion . . . . .	99
5.1.3	Rhéologie . . . . .	100
5.1.4	Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	101
5.1.5	Effet de la vitesse de rampe de température sur la formation du gel d'agarose et sa fusion . . . . .	102
5.2	Mesure rhéométrique de la gélification de l'agarose en appliquant une rampe de température à $0.5^{\circ}C/min$ . . . . .	103
5.2.1	Cycle d'hystérésis obtenue en rhéométrie qui résume la gélification et la fusion de l'agarose pour différentes concentrations . . . . .	103
5.2.2	Caractérisation rhéométrique du gel d'agarose pour différentes concentrations . . . . .	104
5.2.3	Évolution du module élastique $G'$ (Pa) en fonction du temps d'attente après la formation du gel d'agarose . . . . .	105
5.3	Caractérisation de la gélification et la porosité de l'agarose avec et sans particules, au moyen de la diffusion dynamique de la lumière. . . . .	106
5.3.1	Formation du gel d'agarose 10g/l . . . . .	106
5.3.2	Gélification de l'agarose de 5g/l . . . . .	107
5.3.3	Gélification de l'agarose pour $C=3g/l$ . . . . .	109
5.3.4	Formation du gel d'agarose pour une faible concentration de 1g/l . . . . .	111
5.4	Discussion et analyses . . . . .	113
5.4.1	Comparaison des résultats à $15^{\circ}C$ après la gélification pour les différentes concentrations d'agarose avec et sans particules . . . . .	113
5.5	Traitement des fonctions d'autocorrélation, cycles d'hystérésis des temps caractéristiques correspondants . . . . .	114
5.5.1	Hystérèse représentant la variation des temps caractéristiques mesurés par la diffusion dynamique de lumière durant la rampe de température. . . . .	114
5.6	Déplacement carré moyen pendant la gélification de l'agarose . . . . .	116
5.6.1	Déplacement carré moyen de l'agarose 5g/l contenant des particules de 60 et 170nm . . . . .	116
5.6.2	Déplacement carré moyen de l'agarose 3 g/l contenant des particules de 60 et 170nm . . . . .	117

5.6.3	Déplacement carré moyen de l'agarose 1 g/l contenant des particules de 60 et 1040nm . . . . .	117
5.7	Modules viscoélastiques associés au fluide restant à l'intérieur des pores . . . . .	118
5.8	Conclusion . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Caractérisation de l'acide désoxyribonucléique dans un milieu aqueux ionique par diffusion dynamique et statique de la lumière.</b>	<b>121</b>
6.1	Avant-Propos . . . . .	123
6.1.1	Protocole . . . . .	124
6.2	Effet de la concentration en ADN, sous une concentration fixe de NaCl. . . . .	125
6.2.1	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-2}$ M de NaCl . . . . .	125
6.2.2	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-1}$ M de NaCl . . . . .	125
6.3	Vérification des résultats obtenus en mesures de DLS-SLS à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) » . . . . .	127
6.3.1	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-2}$ M de NaCl . . . . .	127
6.3.2	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-1}$ M de NaCl . . . . .	127
6.4	Traitement des fonctions d'autocorrélation . . . . .	128
6.4.1	Traitement des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les différents échantillons d'ADN aux différents solvants . . . . .	129
6.4.2	Discussion . . . . .	130
6.5	Résultats de diffusion dynamique et statique mesurée à plusieurs angles de diffusion $\theta \in [20^\circ; 150^\circ]$ . . . . .	131
6.5.1	Discussion . . . . .	132
6.6	Variation de la concentration du sel pour une concentration d'ADN fixe . . . . .	133
6.6.1	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ relative à la variation de la concentration du sel pour 0.4 g/l d'ADN. . . . .	133
6.6.2	Influence de la filtration sur les échantillons d'ADN hétérogène ayant deux tailles (populations existantes) . . . . .	134
6.7	Conclusion . . . . .	135
<b>7</b>	<b>Structuration continue mais majoritairement réversible de la gomme arabique en présence d'huile à l'interface</b>	<b>137</b>
<b>8</b>	<b>Caractérisation structurale de l'auto-assemblage interfacial de polyélectrolytes</b>	<b>149</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>165</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>I</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>XII</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>XXI</b>
<b>A</b>	<b>Annexe 1 : Algorithmes de traitements</b>	<b>XXIII</b>
A.1	Coordonnées d'un barycentre . . . . .	XXIII
A.2	Calcul de la fonction d'autocorrélation de l'intensité . . . . .	XXIV
A.3	Traitement de la fonction d'autocorrélation permettant de déterminer les temps caractéristiques, la distribution des rayons hydrodynamiques ainsi que celle des coefficients de diffusion. . . . .	XXV
A.4	Microrhéologie . . . . .	XXVIII

<b>B</b>	<b>Annexe 2 : Caractéristiques du matériel utilisée</b>	<b>XXIX</b>
B.1	Filtres . . . . .	XXIX
B.2	Distribution de tailles des particules utilisées . . . . .	XXX
<b>C</b>	<b>Annexe 3 : Simulation théorique qui visualise l'effet de la polydispersité sur le passage aux modules viscoélastiques en microrhéologie</b>	<b>XXXI</b>
C.1	Cas de particules parfaitement monodisperses . . . . .	XXXI
C.2	Particules polydisperses avec un écart-type faible . . . . .	XXXII
C.3	Particules polydisperses avec un écart-type plus élevé . . . . .	XXXIII
C.4	Cas de deux distributions séparées . . . . .	XXXIV
<b>D</b>	<b>Annexe 4 : Réglages et conditions d'expériences de gélification de l'agarose</b>	<b>XXXV</b>
D.1	Effet de la présence d'une couche d'huile sur l'échantillon . . . . .	XXXV
D.2	Domaine linéaire . . . . .	XXXVI
D.3	Rampe Température couette vérification . . . . .	XXXVII
D.4	Couple (mNm) mesuré à l'état liquide et gel d'un échantillon d'agarose de 10g/l . . . . .	XXXVIII
<b>E</b>	<b>Annexe 5 : Effet de la variation de la concentration du sel pour une concentration d'ADN fixe, ayant une masse molaire de 1 780 000 g/mol</b>	<b>XXXIX</b>
E.1	Facteur de forme $\rho = \frac{R_g}{R_h}$ . . . . .	XL



# Introduction générale

## *I*ntroduction générale

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à caractériser les matériaux hétérogènes à l'échelle microscopique en utilisant la technique de diffusion dynamique et statique de la lumière. Certains matériaux hétérogènes possèdent des propriétés complètement différentes, cela peut varier d'une façon spatiale ou temporelle, ce qui peut causer des changements considérables au niveau des caractéristiques rhéologiques de l'échantillon ainsi qu'au niveau de la taille de la matière qui constitue l'échantillon (particule, molécule, chaîne d'ADN, pores d'un gel, etc.). Sous l'effet de ces paramètres, le matériau peut s'agréger ou disposer de plusieurs tailles lorsque l'hétérogénéité est significative. Afin de pouvoir caractériser ce type de matériaux hétérogènes, il nous faut une technique ou un outil de mesure qui sera capable de répondre à nos besoins, notamment à l'échelle microscopique. Cela explique l'intérêt d'utiliser la technique de diffusion dynamique de la lumière [4] [21] qui constitue un dispositif de mesure basé essentiellement sur l'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique. [15] [34]. Cette interaction dépend principalement de la longueur d'onde de la source lumineuse, de la taille des particules qui interagissent avec les photons et des caractéristiques rhéologiques de l'échantillon. Lors du contact lumière-matière, les photons sont diffractés de manière aléatoire en dépendance du mouvement des particules. Il en résulte des interférences constructives et destructives affectant l'intensité diffusée, que l'on peut clairement observer dans les taches claires et sombres appelées grains de Speckle. De manière générale, on distingue deux cas de diffusion : lorsque les particules sont fixes dans un solide, les intensités diffusées sont temporellement stables ; en revanche, dans un liquide, le déplacement aléatoire des particules conduit à des intensités diffusées temporellement fluctuantes. Ce mouvement aléatoire, connu par le mouvement Brownien [14], dépend de la température du milieu, qui enrichit l'énergie cinétique des particules, de la viscosité dynamique de l'échantillon, qui peut ralentir ce mouvement si elle est élevée, de la taille des particules etc. Comme il existe une variation temporelle de l'intensité diffusée, il serait intéressant de calculer le produit de convolution de l'intensité diffusée en fonction du temps, afin de quantifier cette variation. Ce produit de convolution normalisé sera appelé après « fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée » ou  $G_2(\tau)$ . Cette fonction dépend du retard temporel  $\tau$  apparaissant lors du calcul de corrélation. Ce type d'expérience se résume à détecter l'intensité diffusée en utilisant un capteur « Charge-Coupled Device, CCD » ; « Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS » ou bien un photomultiplicateur (PM), qui sont souvent utilisés pour ce type d'expériences. Comme nous le verrons plus loin (chap.1 et chap.2), nous utilisons un capteur CCD et un photomultiplicateur, ce qui nous permet d'effectuer un traitement spatio-temporel simultané. C'est à partir du signal temporel collecté au cours du temps que l'on peut caractériser l'échantillon moyennant un traitement informatique (A.2) qui consiste à calculer une fonction d'autocorrélation de l'intensité. À partir de cette fonction, il est possible alors de déterminer : Dans le cas où il y aurait deux tailles de rayons sous plusieurs conditions, on est capable d'obtenir les deux rayons hydrodynamiques (A.3) des particules [23] qui interagissent avec le faisceau lumineux [31], et les proportions des deux tailles (en intensité, volume et nombre) ; Le déplacement carré moyen des particules en fonction du temps ; Le développement du traitement théorique qui aboutit à la détermination des modules viscoélas-

tiques (A.4) de l'échantillon en fonction de la fréquence est connu par la «micro-rhéologie». Cette partie sera abordée dans le quatrième chapitre (Ch.refch :3), qui étudie l'impact de la polydispersité des particules sur le calcul des modules viscoélastiques fondé sur la théorie de Stokes-Einstein. De plus, ce type d'expériences peut être utilisé comme un viscosimètre pour déterminer la viscosité dynamique d'un échantillon connaissant la taille des particules. L'intensité diffusée dépend de l'angle de détection  $\theta$ , à savoir l'angle formé entre la direction du faisceau incident et la position du capteur. Cette dernière dépend de la taille des particules, de leur forme, de la longueur d'onde du faisceau incident, ainsi que de la polarisation de ce dernier. En général, on identifie deux cas : la diffusion de Mie et de Rayleigh. Ces derniers englobent les cas où la taille des particules est largement inférieure à la longueur d'onde de la source, du même ordre que cette longueur d'onde ou supérieure à elle. L'étude de la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle est connue sous le nom de diffusion statique la lumière [27], où l'intensité est souvent représentée en fonction du vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Cette variation d'intensité en fonction de l'angle ou du vecteur d'onde est représentée souvent sous forme d'un diagramme de Zimm [95]. Ces travaux sont résumés par des expériences de diffusion statique [101] de la lumière qui peuvent caractériser essentiellement le rayon de giration des particules qui diffusent, la masse molaire de l'échantillon, le facteur de forme des particules, etc. De plus, connaissant la taille et la forme des particules, ce type d'expériences peut conduire à une mesure précise de la longueur d'onde de la source lumineuse utilisée. Dans ce contexte, le but principal de ce travail de recherche est de pouvoir caractériser certains matériaux hétérogènes qui seront détaillés dans la suite de ce rapport, une fois que le système de mesure de la diffusion dynamique et statique (Chap.1, Chap.2) aura été mis en place. Les résultats qu'on peut obtenir par des mesures de diffusion dynamique et statique de la lumière qui est théoriquement sensible à partir de 3-5nm à angles faibles sont assez importants. On est donc intéressé par la perspective de développer un système de mesure de recherche qui sera capable de nous fournir des mesures de diffusion dynamique de la lumière sous plusieurs angles de détection ; on pourra ainsi faire des mesures de diffusion statique en même temps. Cela nous permettra d'avoir un outil de mesure assez efficace, précis et sensible et qui, par conséquent, répondra aux exigences de la recherche. Ce gain en versatilité analytique permettra d'effectuer des mesures précises et de caractériser une sélection plus large d'échantillons. Les échantillons à ajouter à la gamme existante seront détaillés par la suite dans ce rapport et les modalités d'interprétation de ces résultats seront également présentées. Les modules viscoélastiques [39] qu'on peut déterminer à partir d'un résultat de diffusion dynamique de la lumière [38], fondé sur la théorie de Stokes-Einstein, peuvent aussi s'obtenir à l'aide d'une mesure rhéométrique classique en appliquant des oscillations mécaniques, avec un certain balayage de fréquence. L'avantage de la diffusion dynamique réside dans le fait qu'elle permet d'atteindre des fréquences très élevées. Toutefois, cela dépend de la fréquence d'acquisition du capteur utilisé, de l'ordre de plusieurs Mhz pour un photomultiplicateur et de quelques Khz pour une caméra classique à capteur CCD, ces derniers permettant des mesures rapides et efficaces [40] pour des produits ayant une faible viscosité dynamique de l'ordre de 1mPa.s. [36]. Néanmoins, la rhéométrie classique n'est pas très évidente d'effectuer des mesures à haute fréquence. Seule l'injection de particules de taille connue dans l'échantillon permet de déterminer en quelques secondes sa viscosité dynamique et ses modules viscoélastiques en fonction de la fréquence. La modification de la plage de variation de la fréquence dépend dans ce cas de la taille des particules, qui peut ralentir ou accélérer le mouvement aléatoire dans l'échantillon, étant donné que sa viscosité demeure constante. Il est préférable d'utiliser des particules monodisperses chap.4 pour ce type de traitement parce que L'effet de la polydispersité des particules sur le calcul des modules viscoélastiques n'est pas négligeable. Ce problème sera traité plus en détail dans le quatrième chapitre de la thèse. Ce type d'expérience de diffusion dynamique de la lumière se produit lors de l'interaction entre le rayonnement et la matière dans le volume de l'échantillon. Pour les matériaux qui représentent un cas parfaitement homogène, cela conduit au même résultat indépendamment de la position spatiale. L'enjeu dans ce cas est de pouvoir étudier la dépendance spatiale de matériaux hétérogènes, qui peuvent ainsi évoluer temporairement. Ce



type de traitement nécessite l'utilisation d'un capteur via lequel on aura accès à l'information spatiale et temporelle. Par exemple, on peut avoir recours à un capteur CCD ou un CMOS, les deux types de capteurs souvent utilisés en diffusion dynamique. Ces derniers ne sont pas exempts d'inconvénients, il faut tenir compte de certaines limites importantes : ils ne sont souvent pas capables d'acquérir des données à haute fréquence ( $F_{max}$  de l'ordre de 1000-3000Hz). L'acquisition est effectuée sous forme d'images numériques, qui sont traitées à l'aide d'algorithmes (A.2) développés au cours de la thèse pour obtenir les résultats nécessaires. L'utilisation de ce type de capteurs se limite aux échantillons dans lesquels on trouve des mouvements Browniens énormément rapides, ce qui dépasse la capacité d'acquisitions du capteur utilisé. Afin de résoudre ce problème d'acquisition, un photomultiplicateur capable d'effectuer des acquisitions à une très haute fréquence de l'ordre de  $10^7 Hz - 10^8 Hz$  sera utilisé. Son rôle se résume à collecter l'intensité diffusée sous une très haute fréquence. Cette information sera traitée en temps réel à l'aide d'un corrélateur qui nous calcule la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée en temps réel, en utilisant le PM et corrélateur, on peut faire une étude globale et uniquement temporelle, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons qui nécessitent une étude spatiale et temporelle. Dans ce contexte, l'objectif principal est de créer un système de mesure de la diffusion de la lumière dynamique et statique, qui intègre les deux types de capteurs dans une configuration qui permet de les utiliser simultanément. Moyennant cette configuration synergique, des mesures temporelles et spatiales peuvent être réalisées en même temps. Le premier chapitre présente et caractérise le matériel utilisé, ainsi que la technique de mesure. Par la suite, l'objectif principal est de valider les mesures de diffusion sur un échantillon tampon aux caractéristiques connues, et de comparer les résultats obtenus avec la théorie. Suite à cette validation, le deuxième aspect consistera à valider les mesures effectuées à l'aide des deux types de capteurs (CCD et PM), étant donné que l'échantillon est homogène, ce qui conduit, a priori, au même résultat quel que soit le capteur utilisé. Après validation complète des mesures du système développé, on cherche à détailler le passage aux modules viscoélastiques à partir d'une expérience de diffusion, intégrée à la micro-rhéologie. Dans le but d'identifier les cas où nous sommes en mesure de déterminer ces derniers, et de caractériser l'effet de la polydispersité qui dispose d'une influence considérable dans ce domaine. Après ces travaux, nous aborderons quatre sujets différents qui seront classés comme suit : La diffusion en volume, pour tout type d'expérience réalisée dans le volume de l'échantillon, comme la gélification de l'agarose, qui sera développée ultérieurement (Chap.5), la caractérisation de l'acide désoxyribonucléique en milieu ionique (Chap. 6), la structuration continue et principalement réversible de la gomme arabique en présence d'huile à l'interface (Ch.7) ; la diffusion interfaciale pour toute réaction ou évolution au niveau de l'interface entre deux fluides telle que la caractérisation structurale de l'auto-assemblage interfacial des polyélectrolytes (Ch.8).



# 1

## Diffusion dynamique et statique de la lumière, caractérisation des matériels et validation des codes d'autocorrélation et de déplacement carré moyen

---

*Dans ce chapitre, on se concentre sur la caractérisation de l'équipement nécessaire à la réalisation d'expériences de diffusion de la lumière. Deux types de mesures peuvent être effectuées : une mesure de diffusion dynamique et une mesure de diffusion statique de la lumière consistant à collecter l'intensité diffusée en fonction du temps et du vecteur d'onde. Pour cela, on a utilisé : une source laser (hélium-néon, 35mW, 632.8nm), un moteur qui permet de positionner à un angle donné le capteur enregistrant les images diffusées par l'échantillon qui est maintenu à une température constante. Le montage utilisé permet de collecter la lumière diffusée au moyen d'un capteur « Charge-Coupled Device, CCD » ou au moyen d'un photomultiplicateur. Ce dispositif permet de faire des mesures à une très basse fréquence de l'ordre de  $10^{-2}$  Hz et à une très haute fréquence de l'ordre de  $10^6$  Hz. L'utilisation d'un capteur CCD permet aussi d'effectuer un traitement spatio-temporel des images de diffusion. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les matériels ; à savoir : le banc de diffusion (fig.1.1) pour ensuite continuer par la caractérisation du faisceau incident avant de terminer par la caractérisation de la caméra utilisée. La validation et la maîtrise du montage laser-caméra a ensuite été testé par une expérience de diffraction au moyen d'une ouverture circulaire de  $60\mu\text{m}$  (fig.1.17). Cette technique est souvent utilisée pour quantifier la réponse fig.1.9 du capteur (Intensité-Niveau de gris). [1] Ensuite, le traitement des images de Speckle (fig.1.21) obtenues par la diffusion de particules de taille connues en suspension dans un fluide Newtonien a permis de valider l'ensemble de l'expérience (fig.1.22) , ainsi que le code de calcul permettant d'obtenir la viscosité dynamique lorsque l'on connaît la taille des particules et de façon réciproque.*

---

## Sommaire

---

<b>1.1 Matériels et Méthodes</b> . . . . .	<b>7</b>
1.1.1 Montage de diffusion dynamique et statique de la lumière . . . . .	7
1.1.2 Caractérisation du faisceau laser hélium-néon (Thorlabs) ayant une puissance de 35mw et une longueur d'onde de 632.8nm . . . . .	7
1.1.3 Caractérisation de la réponse de la caméra utilisée (Intensité-Niveau de gris) . . . . .	9
<b>1.2 Validation par une expérience de diffraction réelle de la fonction obtenue (intensité-niveau de gris)</b> . . . . .	<b>15</b>
1.2.1 Diffraction de la lumière à travers une ouverture circulaire de $60 \mu m$ . . . . .	15
<b>1.3 Diffusion dynamique de la lumière</b> . . . . .	<b>22</b>
1.3.1 Rappel théorique de la diffusion . . . . .	22
1.3.2 Diffusion en utilisant une source linéairement polarisée . . . . .	23
1.3.3 Calcul de la fonction de l'autocorrélation de l'intensité diffusée en fonction du retard temporel $\tau$ . . . . .	24
<b>1.4 Expérience de diffusion dynamique de la lumière sur un échantillon de glycérol contenant des particules de 183nm</b> . . . . .	<b>27</b>
<b>1.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>29</b>

---

## 1.1 Matériels et Méthodes

### 1.1.1 Montage de diffusion dynamique et statique de la lumière

L'expérience de diffusion schématisée sur la figure 1.1 est composée d'un échantillon positionné au centre de rotation d'un bras au bout duquel est disposé le capteur d'une caméra Basler acA640-100 gm ou photo multiplicateur (PM). L'échantillon est illuminé par un laser hélium-néon de 35mw (Thorlabs) qui diffuse la lumière dans l'espace clos l'environnant. Les lignes en pointillés représentent quelques directions de diffusion de lumière. Pour détecter la lumière diffusée sous plusieurs angles, un moteur pas à pas (Stepper Motor-57HS25) commandé par un système Arduino a été installé.

Le montage permet de balayer des angles allant de  $20^\circ$  à  $160^\circ$  par pas de  $1^\circ$  au minimum. En général, une variation angulaire par pas de  $5^\circ$  à  $10^\circ$  est appliquée pour une expérience de DLS multi-angles ou pour une mesure de diffusion statique de la lumière.

Sur la figure 1.1, le bras est positionné à un angle de diffusion  $90^\circ$ .

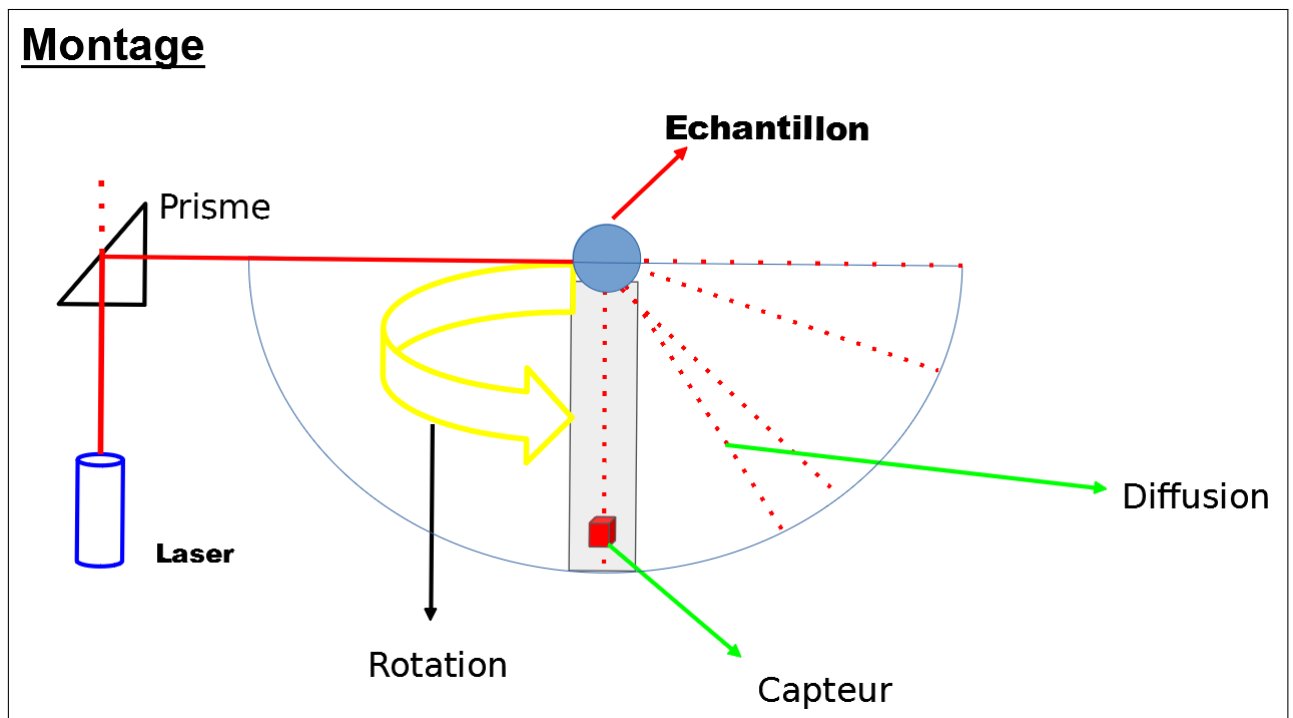


FIGURE 1.1 – Dessin du montage de diffusion dynamique de la lumière multi-angle.

### 1.1.2 Caractérisation du faisceau laser hélium-néon (Thorlabs) ayant une puissance de 35mw et une longueur d'onde de 632.8nm

Concernant le laser utilisé, il faut qu'il nous produise normalement un faisceau gaussien (une distribution d'intensité gaussienne dans le plan perpendiculaire au sens de propagation du faisceau émis). Le but est de confirmer si cette condition de grande importance est vérifiée. D'abord vous trouvez une image brute du faisceau laser qui a été prise à l'aide du capteur qui sera caractérisé dans la suite du rapport :

D'après cette photo, on peut facilement remarquer que le faisceau ne possède pas une distribution tout à fait gaussienne. Pour cela, on a proposé d'essayer une méthode d'épuration qui consiste à faire converger le faisceau à l'aide d'une lentille et à le passer à travers une ouverture circulaire de l'ordre de  $100\mu\text{m}$  qui correspond à la tache centrale du laser  $D = \frac{\lambda f}{r}$  tel que :

1. D : diamètre de l'ouverture circulaire

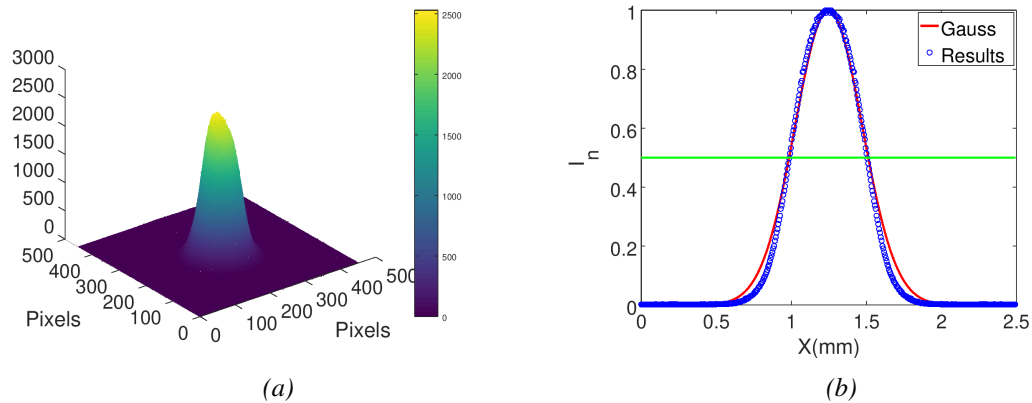


FIGURE 1.2 – Image brute du faisceau laser (fig.a) et la répartition spatiale de son intensité (fig.b).

2.  $\lambda$  : longueur d'onde de la source laser
3.  $f$  : distance focale de la lentille utilisée
4.  $r$  : rayon du faisceau d'entrée à  $1/e^2$

Une deuxième lentille convergente est utilisée pour rendre le faisceau parallèle. Le choix des distances focales des deux lentilles nous permet de changer le diamètre final du faisceau laser. Voici une figure qui résume la technique d'épuration :

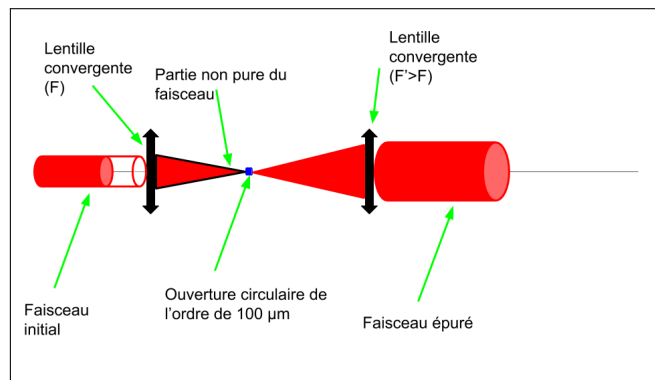


FIGURE 1.3 – Montage classique qui montre la technique d'épuration spatiale d'un faisceau laser

En se basant sur le calcul, une distance focale  $f=10\text{cm}$ , longueur d'onde  $\lambda=633\text{nm}$ , et  $r=1\text{mm}$ , révèlent que l'utilisation d'une ouverture circulaire de  $100\mu\text{m}$  est valable pour ces conditions. Une deuxième lentille ayant une distance focale de  $4\text{cm}$  est en disposition pour rendre le faisceau parallèle. Le choix de la distance focale de la deuxième lentille permet seulement de modifier le diamètre du faisceau. Voici le résultat obtenu après l'application de cette méthode d'épuration spatiale :

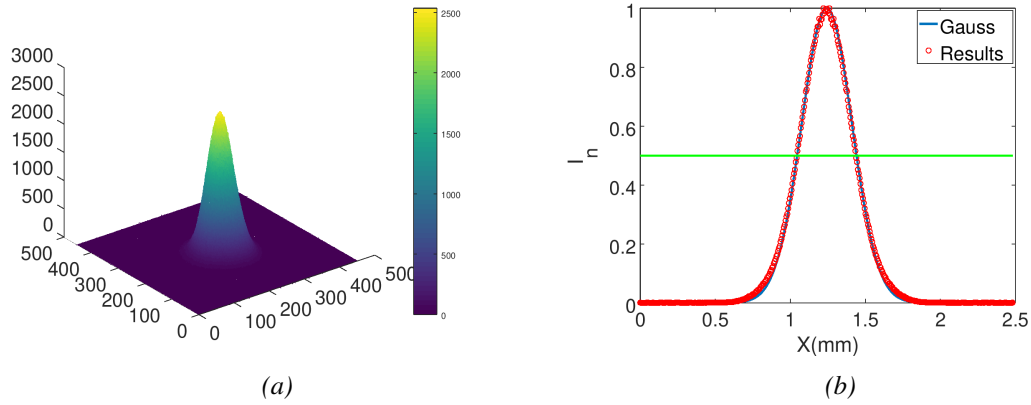


FIGURE 1.4 – Épuration spatiale du faisceau laser (fig.a) qui conduit à une distribution spatiale gaussienne (fig.b) de l'intensité diffusée.

On retombe bien à une distribution gaussienne d'intensité dans le plan, avec une taille inférieure à la taille initiale du faisceau due à l'utilisation de deux lentilles convergentes ayant respectivement comme distances focales 10cm et 4cm.

### 1.1.3 Caractérisation de la réponse de la caméra utilisée (Intensité-Niveau de gris)

On utilise une caméra (Basler acA640-100 gm) qui possède une fréquence d'acquisition maximale de 100 Hz en pleine résolution (659x494 pixels); (la dimension d'un pixel est de 5.6x5.6  $\mu\text{m}$ ), avec un temps d'exposition minimal de 4  $\mu\text{s}$ . Le fonctionnement de cette caméra est basé sur l'effet photoélectrique au niveau de ses pixels; le capteur permet d'associer pour chaque intensité relevée un niveau de gris correspondant entre le blanc et le noir. Ce niveau de gris dépend du temps d'exposition, de l'intensité reçue et du nombre de bits sur lesquels l'image est codée. Une image codée sur N bits possède  $2^N$  niveau de gris (entre le noir et le blanc) pour chaque pixel. Le capteur utilisé possède deux types de codage : 8 et 12 bits. Ils correspondent respectivement à [0-256] et [0-4096] comme valeurs de niveaux de gris possibles. Plusieurs questions se posent à propos du temps d'exposition concernant la réponse du capteur dans le noir et en pleine saturation ainsi que la relation entre l'intensité et le niveau de gris ( $I-N_g$ ). De plus, un système optique pourrait y être ajouté pour projeter l'image d'un objet sur le capteur.

NB : le temps d'exposition de la caméra est le temps durant lequel le capteur est exposé à la lumière, on a donc le nombre de photons  $N_1$  reçu à  $T_{e1}$  différent de celui reçu à  $T_{e2}$  avec :

$$N_1 T_{e2} = N_2 T_{e1} \quad (1.1)$$

L'effet photoélectrique est mis en jeu lors de l'interaction entre les photons et les pixels du capteur. On obtient des électrons arrachés qui nous transmettent l'information. On définit l'énergie d'un photon reçu par :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \longrightarrow N \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

Considérons une source lumineuse ayant une puissance stable  $P_o$ . Pour une même surface on a une intensité stable  $I_o = \frac{P_o}{S}$ . Au niveau du capteur, l'intensité reçue dépend de la surface et du temps durant lequel les pixels sont exposés au rayonnement lumineux (temps d'exposition). Il s'agit alors d'une intensité cumulée durant un certain temps d'exposition, on définit alors :

$$I(S, T_e) = \int_0^{T_e} \int_S I(s, t) dt ds \quad (1.3)$$

Avec :

1.  $s$  : surface totale de la zone de détection du capteur
2.  $ds$  : surface d'un pixel
3.  $T_e$  : temps d'exposition total

Prenons le cas d'une surface constante (par exemple un seul pixel) on obtient alors :

$$I(T_e) = \int_0^{T_e} I(t)dt \quad (1.4)$$

La surface est déjà fixe, alors dans ce cas, en changeant le temps d'exposition, on obtient :

$$I(nT_e) = \int_0^{nT_e} I(t)dt \quad (1.5)$$

$$\implies I(nT_e) = \int_0^{T_e} I(t)dt + \int_{T_e}^{2T_e} I(t)dt \dots + \int_{(n-1)T_e}^{nT_e} I(t)dt \quad (1.6)$$

D'où :

$$\boxed{I(nT_e) = nI(T_e)} \quad (1.7)$$

Dans ce chapitre, on caractérise le matériel utilisé pour le développement d'un système de mesure qui sera capable de réaliser des mesures. En résumé, le principe de fonctionnement du capteur est cumulatif. On cumule des électrons dans un paquet correspondant durant un temps d'exposition donné. Une fois le paquet est saturé, même si on augmente le temps d'exposition, on a toujours le même nombre d'électrons ; cela est équivalent à l'obtention du même niveau de gris pour deux intensités différentes. C'est ce qui nous a poussé à étudier cette réponse du capteur avant de l'utiliser était de savoir jusqu'à quelle gamme cette réponse reste fiable et de transformer les niveaux de gris donnés par le capteur en intensité. Cette étude a été exécutée au préalable car on a, normalement, dans ce type de capteurs une zone linéaire dans laquelle les niveaux de gris sont proportionnels à l'intensité. Pour réaliser ce montage, on utilise une source de lumière blanche collimatée, qui éclaire un papier calque et un objectif d'une caméra qui transmet l'image du papier sur le capteur. Ce test consiste à fixer l'ouverture de l'objectif et de changer le temps d'exposition du capteur d'une façon aléatoire jusqu'à la saturation du capteur. Voici un dessin du montage :

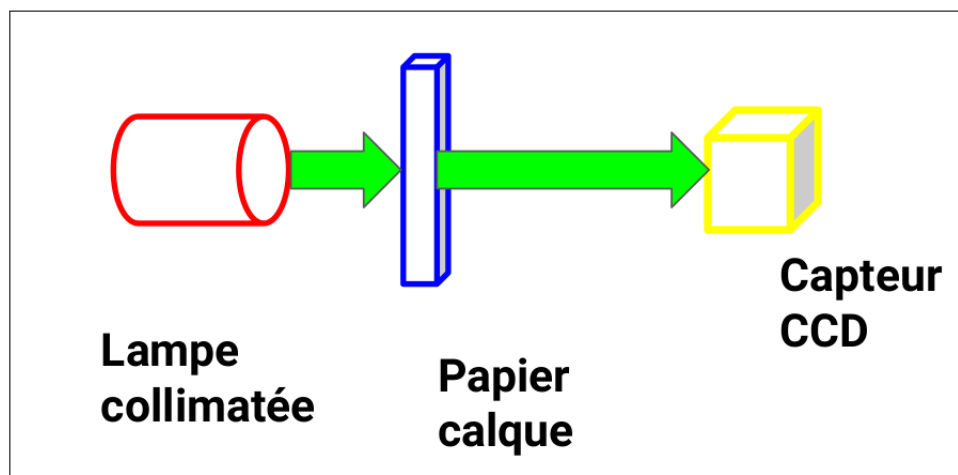


FIGURE 1.5 – Dessin du montage qui consiste à étudier la saturation du capteur



Voici quelques images obtenues avant et après la saturation :

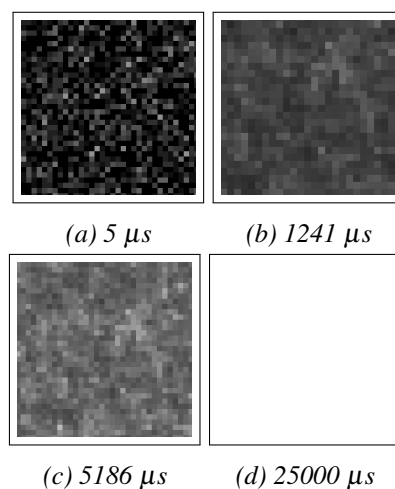


FIGURE 1.6 – Images du papier calque codées sur 12 bits pour différents temps d'exposition (a)  $5 \mu s$ , (b)  $1241 \mu s$ , (c)  $5186 \mu s$  et (d)  $25000 \mu s$

La première image représente le bruit du capteur car il s'agit d'un temps d'exposition minimal. Les images obtenues ne sont pas parfaitement homogènes mais elles restent quand même utilisables. L'idée consiste à calculer le niveau de gris moyen de chaque image et ensuite à tracer le niveau du gris en fonction du temps d'exposition. Cette relation nous permet d'identifier la zone saturée et la zone linéaire. À partir du temps d'exposition, on peut calculer l'intensité normalisée reçue sur le capteur, ce qui aboutit à la détermination de l'intensité (normalisée) à partir du niveau de gris donné par le capteur. Dans le graphique ci-dessous on trace le résultat obtenu :

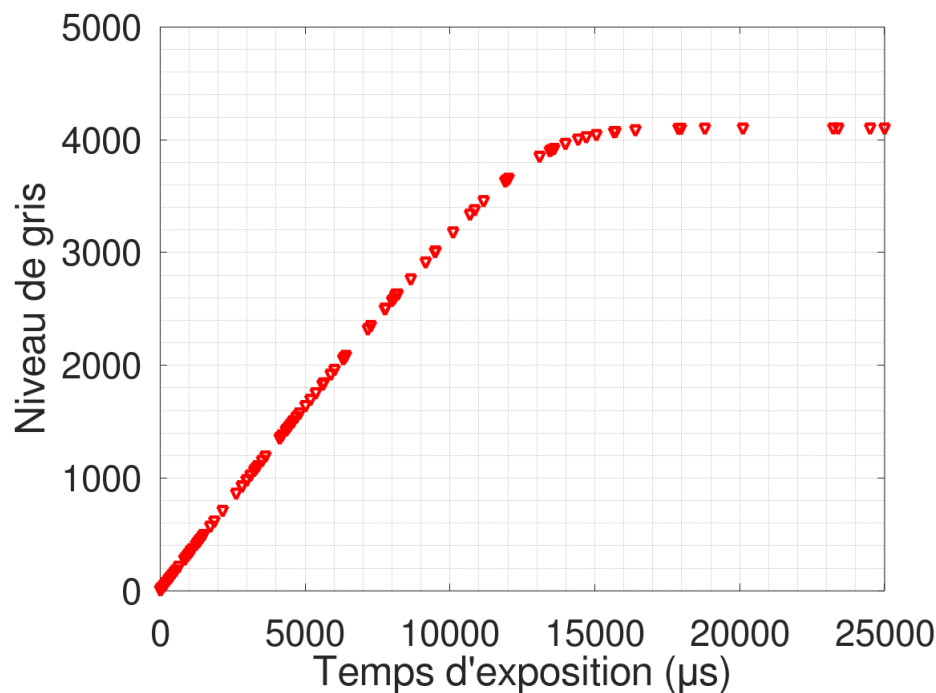


FIGURE 1.7 – Niveau de gris en fonction du temps d'exposition

On atteint la saturation au niveau du gris maximal de 4096. Au-delà de cette saturation, la ré-

ponse du capteur reste constante même en allongeant le temps d'exposition ; cela amène à augmenter le nombre de photons reçus (éq.1.1). Prenons par exemple deux temps d'expositions  $t_1=20000 \mu s$  et  $t_2=25000 \mu s$  pour lesquels on associe  $N_1$  et  $N_2$  comme nombre de photons reçus.

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{25}{20} \quad (1.8)$$

Par conséquent, on a besoin de préciser la variation linéaire là où la réponse du capteur est proportionnelle au temps d'exposition, c'est à dire proportionnelle à l'intensité reçue. Ensuite, on essaye de sortir de cette zone afin d'obtenir le seuil maximal. En utilisant un fit linéaire qui existe déjà sur octave "polyfit", le premier point de la courbe a été fixé (fig.1.7). Puis, à chaque fois qu'un point a été ajouté, l'ajustement linéaire en fonction des points existants a été appliqué. Ensuite, la moyenne de l'erreur relative entre l'ajustement obtenu et les résultats pour chaque cas a été calculé, afin de viser le cas où on aurait une erreur minimale, ce qui montre la limite de la zone linéaire. On trouve la variation de la moyenne de l'erreur en fonction du niveau de gris atteint après chaque pas dans l'image ci-dessous :

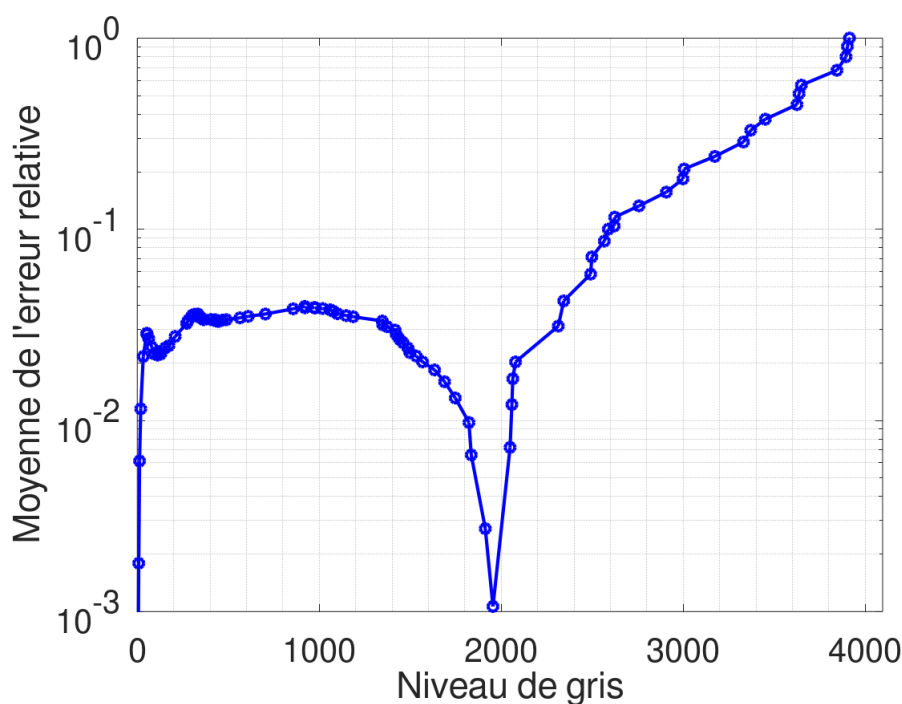


FIGURE 1.8 – Moyenne de l'erreur relative entre l'ajustement linéaire et l'augmentation du niveau de gris

Au début, on a une erreur minimale, ce qui est logique pour deux ou trois points pris en compte. Puis l'erreur grandit en augmentant le nombre de points. On tombe sur une erreur minimale de nouveau pour un niveau de gris égal à 1922. Nous remarquons que la zone linéaire la plus performante est de zéro jusqu'à 1922. En appliquant le fit obtenu sur l'intervalle [0-1922], on peut transformer tous les niveaux de gris qui appartiennent à cette zone en intensité normalisée en considérant qu'au temps d'exposition correspondant au niveau de gris égal à 1922, on a une intensité  $I_o=1$ .

On trace le fit obtenu sur la couche expérimentale, dans la figure ci-dessous :

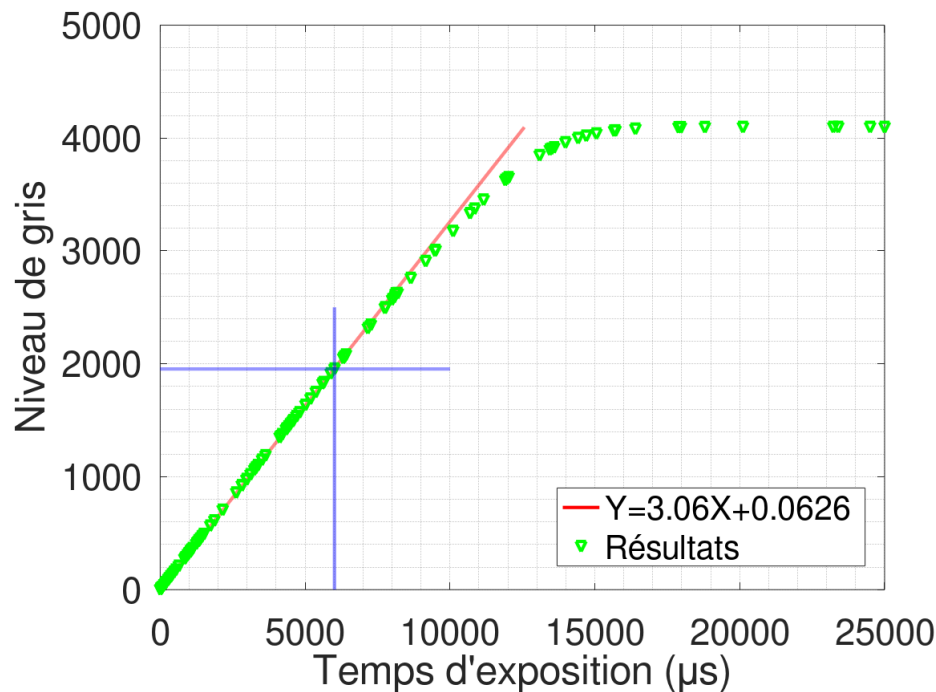


FIGURE 1.9 – Niveau du gris en fonction de la variation aléatoire du temps d'exposition de la caméra. On identifie bien la déviation de la réponse du capteur quand on sort de la zone linéaire

On remarque bien qu'en dépassant la zone linéaire, les niveaux de gris obtenus commencent à se dévier de la variation linéaire, ce qui implique qu'on a une faible réponse pour une forte variation d'intensité. Par ailleurs, cette réponse paraît diminuer jusqu'à la saturation du capteur. On obtient une variation nulle du niveau de gris pour différentes intensités reçues. Ces intensités reçues dépendent forcément du temps d'exposition et de la source lumineuse. Dans notre cas, on utilise une source cohérente, on peut alors stipuler :

$$I_n = \frac{I_o T_{en}}{T_{eo}} \longrightarrow \frac{I_n}{I_o} = \frac{T_{en}}{T_{eo}} \quad (1.9)$$

Avec :

1.  $I_n$  et  $T_{en}$  L'intensité pour un temps d'exposition quelconque.
2.  $I_o$  et  $T_{eo}$  L'intensité maximale pour le temps d'exposition maximal.

Après cette transformation on obtient la variation de l'intensité normalisée par rapport à  $I_o$  en fonction du niveau du gris.

Dans la figure suivante on trace cette variation :

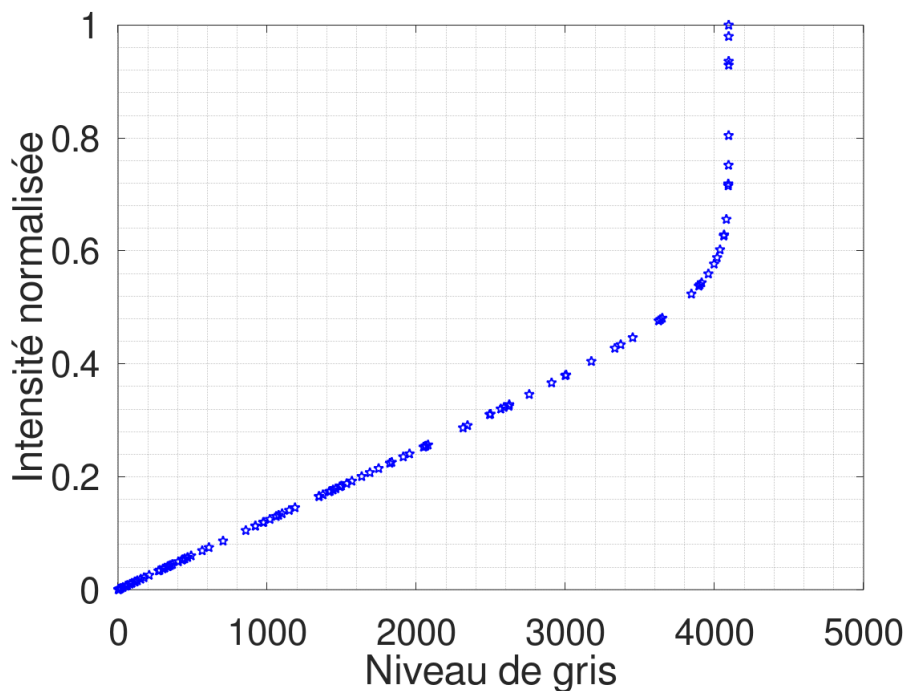


FIGURE 1.10 – *Intensité normalisée en fonction du niveau de gris correspondant au capteur utilisé*

**Remarque :** Pour le moment, on ne peut pas associer une intensité pour un niveau du gris en dehors de la zone linéaire. Il nous faut donc un autre ajustement pour les données (niveau du gris-temps d'exposition) et de plus un test pour valider le fonctionnement ainsi que la réponse du capteur en sortant de cette zone. Cette association ne sera plus valable une fois que le capteur est saturé. De plus, on peut appliquer la fonction "splinefit" qui décompose la courbe en plusieurs morceaux et associe un polynôme pour chaque partie. Dans ce cas on peut sortir de la zone linéaire et associer une intensité à chaque niveau du gris hors zone linéaire.

Voilà la courbe avec un ajustement global :

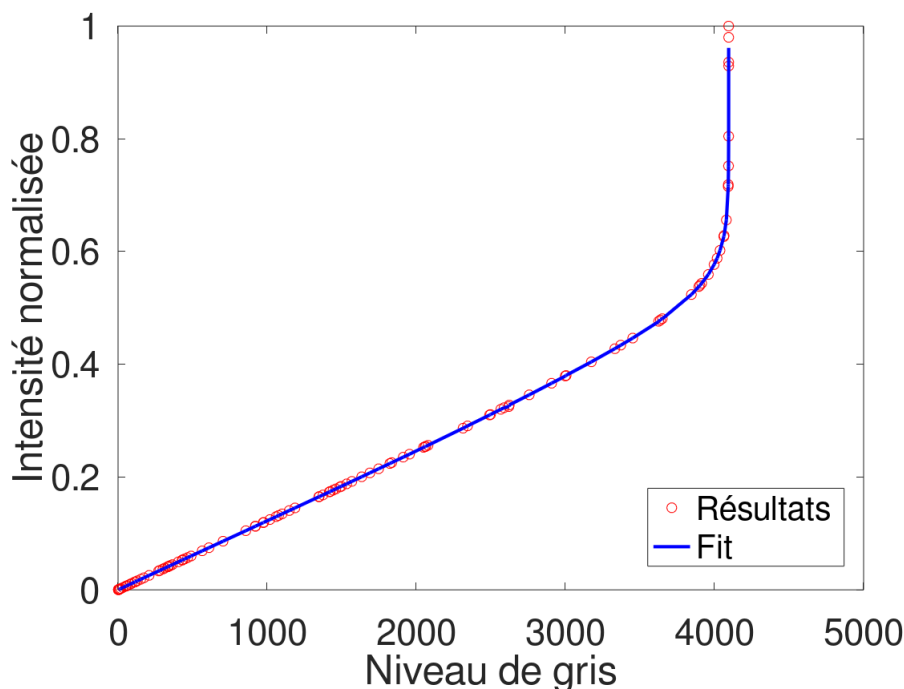


FIGURE 1.11 – Ajustement "Splinefit" sur les valeurs de l'intensité en fonction du niveau de gris.

La question qui se pose est de combien peut-on aller au-dessus de 1922, Est-ce que ce dépassement reste toujours valable même si on est hors zone linéaire ? Pour répondre à toutes ces questions, on a décidé de tester un phénomène physique simple avant de faire la diffusion afin de savoir ce qui se passe. Pour cela, on a décidé de tester la diffraction de la lumière à travers une ouverture circulaire. Dans ce cas on sera capable d'identifier la réponse du capteur (théorie-expérience), et ainsi de savoir de combien on peut dépasser la zone linéaire.

## 1.2 Validation par une expérience de diffraction réelle de la fonction obtenue (intensité-niveau de gris)

### 1.2.1 Diffraction de la lumière à travers une ouverture circulaire de $60 \mu m$

Un laser hélium-néon de longueur d'onde  $\lambda=633 \text{ nm}$ , qui nous génère un faisceau monochromatique polarisé linéairement de puissance  $P=35 \text{ mw}$ , est utilisé pour pouvoir tester la diffraction de la lumière à travers une ouverture circulaire de diamètre  $60 \mu m$ . Notre capteur est donc en position pour nous transmettre les informations de cette diffraction. Le but dans cette partie est de mettre au point la bande optique et de valider la relation de niveau de gris-intensité(fig.1.10)

#### Distribution spatiale de l'intensité diffractée après le passage à travers l'ouverture circulaire (rappel théorique)

En général, la diffraction d'un faisceau lumineux (monochromatique de distribution gaussienne) à travers une ouverture circulaire dépend des dimensions et de l'ordre de la longueur

d'onde de la source. Le faisceau sera diffracté, en plaçant un écran ou un capteur dans le plan perpendiculaire au sens de propagation de la lumière utilisée à une distance du trou. La distribution d'intensité lumineuse dans le plan est sous forme d'une fonction de Bessel du premier ordre [11], voici l'équation mathématique discrète de cette fonction :

$$J_1(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!(1+p)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{(2p+1)} \quad (1.10)$$

Pour le cas d'une diffraction à travers un trou circulaire, dans l'expression de Bessel, on remplace x par :

$$x = \frac{2\pi R \sin(\phi)}{\lambda} \quad (1.11)$$

avec :

1.  $\lambda$  : longueur d'onde de la source lumineuse
2. R : rayon de l'ouverture circulaire
3.  $\phi$  : angle de diffraction telle que  $\tan(\phi) = \frac{d}{D}$

D : distance ouverture-capteur

d : l'éloignement du barycentre

Avec :

$$\frac{I(x)}{I_0} = \left(\frac{2J_1(x)}{x}\right)^2 \quad (1.12)$$

### Méthode expérimentale de diffraction

Voici un schéma du montage :

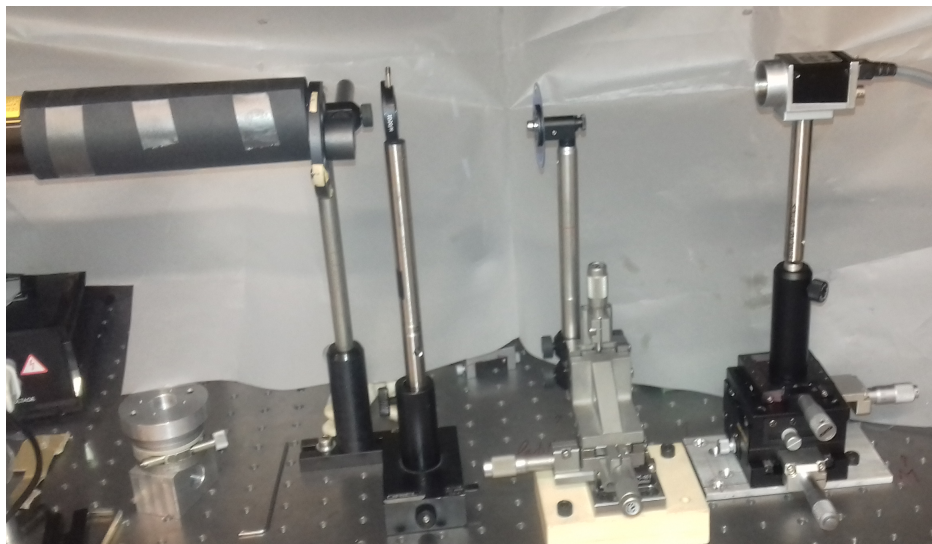


FIGURE 1.12 – Montage réel de diffraction utilisé dans lequel on identifie le capteur CCD, l'ouverture circulaire ainsi que la source laser utilisée.

L'expérience consiste à fixer la caméra à une distance D (capteur-trou) et à prendre une figure de la diffraction pour l'analyser et la comparer à la théorie qui correspond aux paramètres de l'expérience. Mais comment choisir le temps d'exposition correspondant ? Puisque l'intensité maximale de la diffraction est dans la première tache lumineuse on identifie alors deux cas :

1. Le choix d'un temps d'exposition de façon à ce que le niveau de gris maximal de l'image obtenue ne dépasse pas la zone linéaire [0-1922]. Dans ce cas, on perd l'information concernant les positions éloignées du centre à cause de la diminution de l'intensité diffractée.

2. L'augmentation du temps d'exposition pour capter les niveaux de gris correspondant aux positions éloignées du centre de la diffraction. Mais dans ce cas, survient un problème concernant la lecture des niveaux de gris qui correspondent à la tache centrale de la diffraction, car le capteur sera saturé dans la zone centrale de l'image.

En conclusion, on ne peut pas avoir d'informations précises pour toute l'image de diffraction, pour cela on a décidé de prendre comme exemple : deux ou plusieurs images pour des temps différents et regrouper les résultats afin d'obtenir une finalité correspondant à une image totale. La méthode de regroupement des images consiste à éliminer celles qui correspondent à des niveaux de gris supérieurs à 1922 et à prendre en compte seulement les niveaux de gris qui appartiennent à la zone linéaire du capteur.

### Résultats bruts de diffraction obtenue sous forme d'images numériques à l'aide du capteur CCD utilisé

Une fois tous les matériels sont fixés, on a pris une photo avec un temps d'exposition de  $550 \mu s$  à une distance capteur-ouverture de  $D=3cm$ , Voici la figure obtenue :

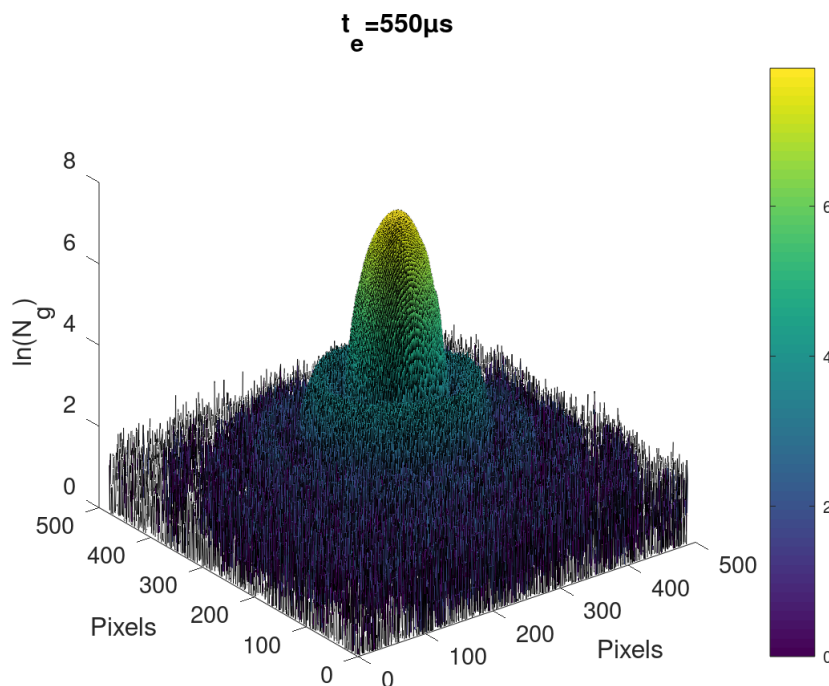


FIGURE 1.13 – Image de diffraction à travers une ouverture circulaire de  $60 \mu m$  pour une distance capteur-ouverture de  $3cm$  obtenue pour un temps d'exposition  $T_e = 550 \mu s$ . Résultats obtenus par ajustement linéaire (fig. a) et par adaptation "Splinefit" (fig. b).

On a un niveau de gris maximal qui dépasse la zone linéaire déjà précisée et on est donc capable de tester les deux ajustements supposés (fig.1.9,1.11) pour la zone linéaire et en dépassant la zone sans la saturation du capteur.

Dans la figure ci-dessus, on a pour chaque pixel un niveau de gris associé par le capteur. L'analyse de l'image obtenue sur octave se décompose en plusieurs étapes pour obtenir les résultats. Elle consiste dans les étapes suivantes :

1. D'abord, on lit l'image en stockant les niveaux de gris dans une matrice ayant la même dimension que l'image ( $450 \times 450$ ).

2. Puis, on calcule les coordonnées du barycentre de l'image.
3. Ensuite, on fait un balayage du barycentre vers l'extrémité maximale de l'image (pixel par pixel). Pour chaque cas, on calcule la moyenne des niveaux de gris de tous les pixels qui sont équidistants du barycentre.
4. Enfin, on sélectionne l'intervalle linéaire du capteur (fig.1.9) et on applique le fit pour transformer le niveau de gris en intensité normalisée par rapport à l'intensité maximale de l'image qui est présumée,  $I_0=1$ .

Voici les résultats obtenus en ne prenant en compte que la zone linéaire (fig.1.9). De plus, en prenant toute l'image pour le cas de "splinefit" (fig.1.11) et en traçant la courbe théorique qui correspond aux paramètres de l'expérience (distance capteur-trou de 3cm ;ouverture de  $60\mu\text{m}$ ), on obtient :

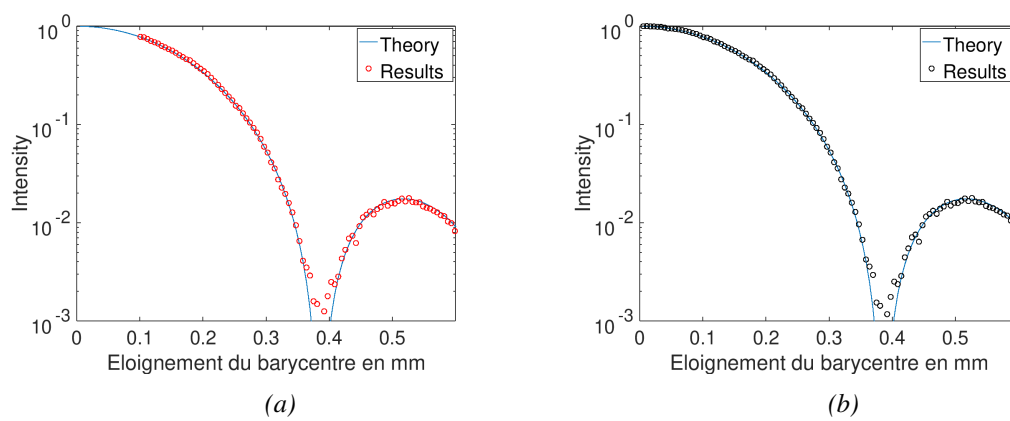


FIGURE 1.14 – Intensité normalisée  $I_n$ , obtenue en utilisant l'ajustement linéaire (fig.a) et en sortant de cette zone (fig.b), en fonction du rayon du barycentre de la distribution d'intensité diffractée.

On a représenté les résultats en fonction de l'éloignement du barycentre de l'image en millimètres connaissant la dimension d'un pixel du capteur de  $5.6 \times 5.6 \mu\text{m}$   
NB : On a une erreur de  $\pm 1$  pixel pour la précision du barycentre suivant les deux axes de l'image.



Voici l'erreur relative en pourcentage entre les résultats obtenus et la courbe théorique en fonction de l'éloignement du barycentre de l'image :

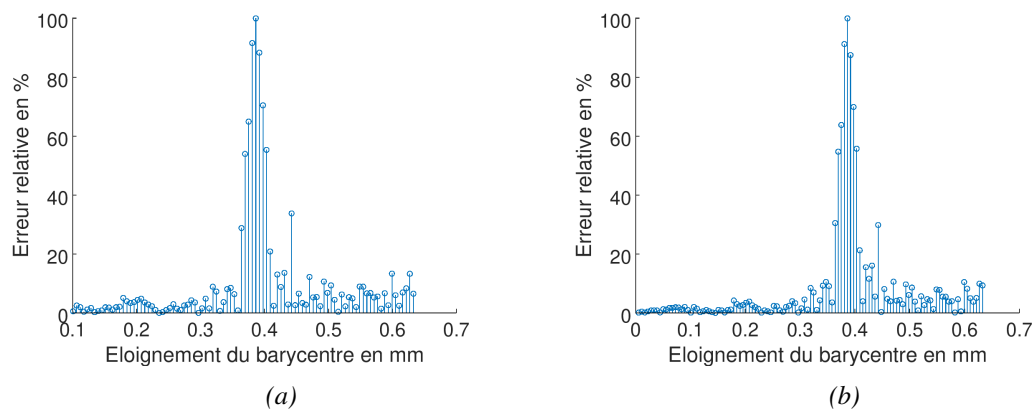


FIGURE 1.15 – *Erreur relative des résultats par rapport à la courbe théorique pour les ajustements linéaires (fig.a) et non linéaires (fig.b).*

Remarque : pour la distance entre [0.35-0.45]mm, on a une erreur maximale car dans la courbe théorique les valeurs descendent vers l'ordre de  $10^{-7}$  ; ce qu'on ne peut pas adéquatement relever en utilisant notre capteur. En effet, le bruit est déjà considérablement supérieur à  $10^{-7}$  pour un temps d'exposition de  $550\mu\text{s}$ . Concrètement, sur cette figure, la première tache de diffraction est à peine visible. Pour aller plus loin, il suffit d'augmenter le temps d'exposition du capteur pour mieux distinguer les anneaux. Cela nous indiquera quel niveau de gris peut être atteint en dehors de la zone linéaire.

Voici les images prises en augmentant le temps d'exposition du capteur :

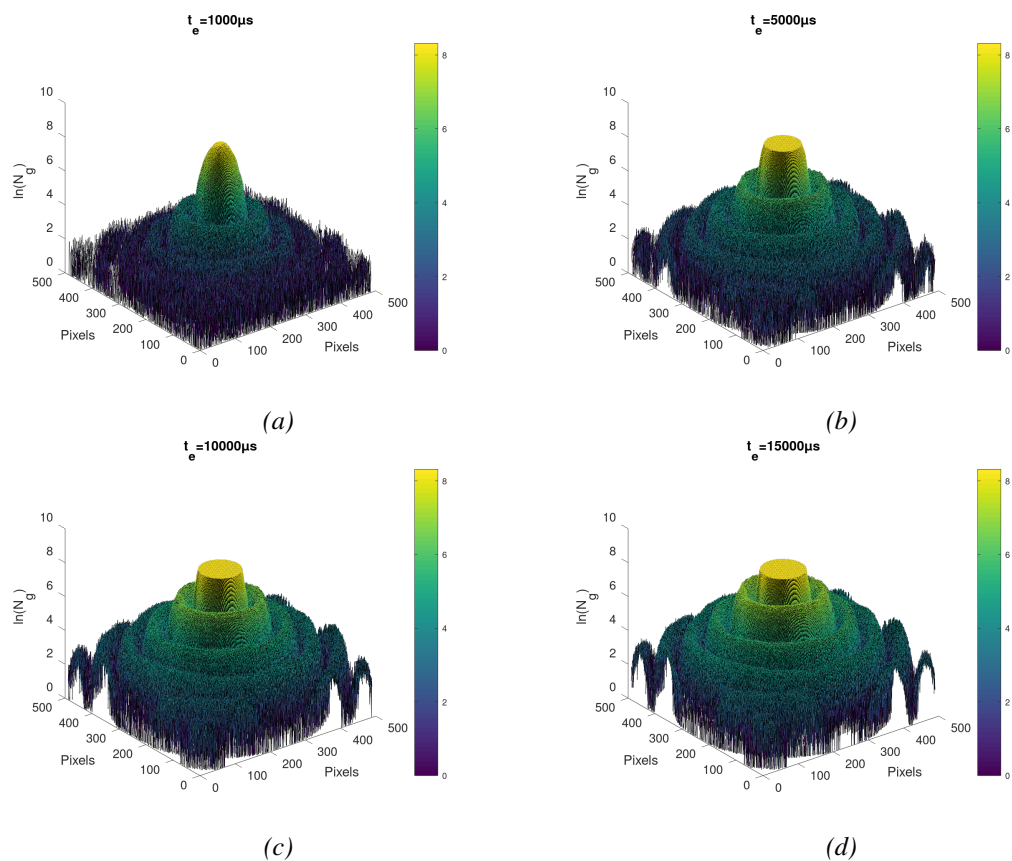


FIGURE 1.16 – Images de diffraction à travers une ouverture circulaire de  $60\mu m$  pour une distance capteur-ouverture de  $3cm$  obtenue pour plusieurs temps d'exposition :  $1000\mu s$  (fig.a),  $5000\mu s$  (fig.b),  $10000\mu s$  (fig.c) et  $15000\mu s$  (fig.d).

Dans ce cas, on reprend le même calcul pour chaque image. Ensuite, en utilisant "splinefit", on a pu pousser (fig. 1.11) jusqu'à 3500 le niveau de gris maximal hors zone linéaire. Après cette valeur, la réponse du capteur devient faible et on commence à obtenir le plateau de saturation par rapport au changement d'intensité. Cela indique le début de la saturation du capteur. Au-delà de 3500, le plateau de saturation commence à apparaître dans les résultats. Au niveau du barycentre des images, les pixels sont totalement saturés, donc l'analyse commence à la distance pour laquelle le niveau de gris sera inférieur à 4000. Pour cela, on récupère les informations pour les distances périphériques tandis que pour la première tache, on a déjà les résultats grâce à la première image (fig.1.13). Enfin, on regroupe tous les résultats sur une même figure.

Le résultat global des cinq images prises, en sortant de la zone linéaire du capteur jusqu'à 4000 niveaux de gris est le suivant :

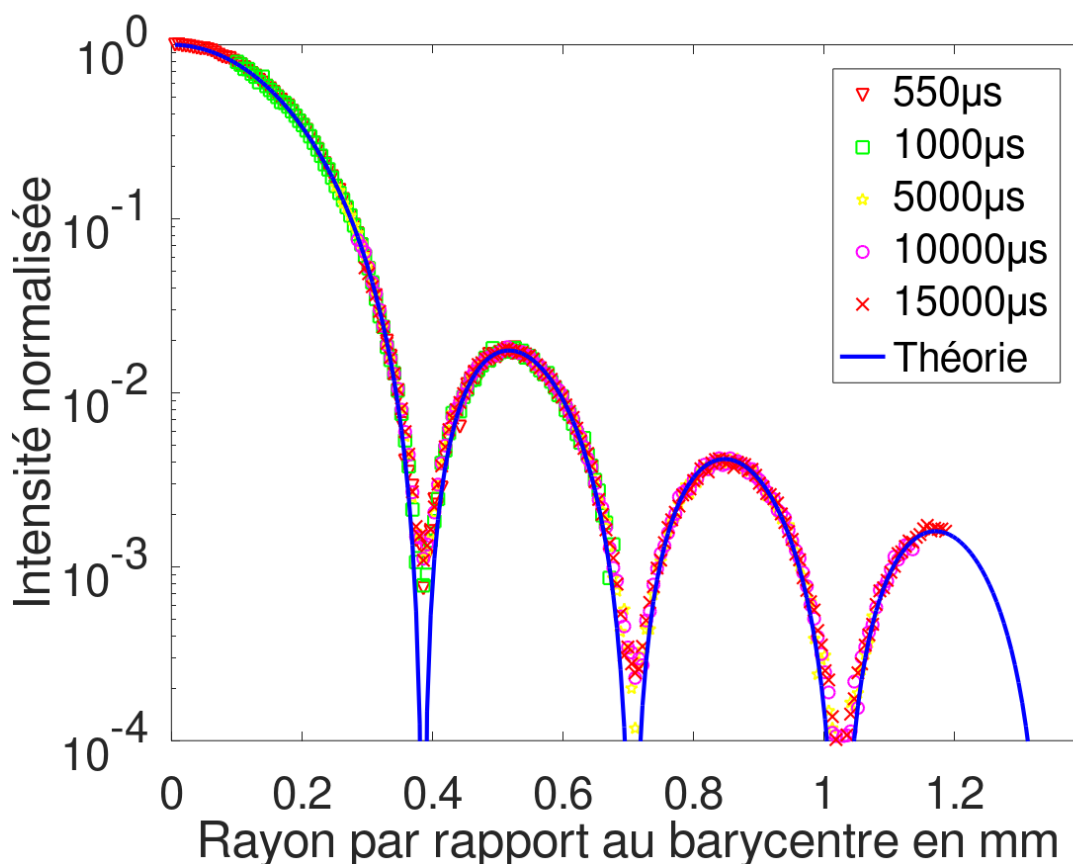


FIGURE 1.17 – Intensité normalisée diffractée à travers l'ouverture circulaire en fonction du rayon par rapport au barycentre de l'image

L'intérêt de ce travail était de bien préciser la réponse linéaire du capteur et de la dépasser pour pouvoir récolter le maximum d'informations possibles dans une expérience physique en respectant une bonne conformité entre l'expérience et la théorie. Pratiquement, comme on le remarque dans le résultat obtenu, on a pu arriver jusqu'à 4000 comme niveau de gris maximal, ce qui n'est pas mal par rapport à la limite de la zone linéaire. Au-delà de 4000, les points commencent à être décalés de la courbe théorique. En effet, dans un cas parfait, on pourrait atteindre 4095 comme niveau de gris maximal, cela dépend de l'homogénéité des images du papier calque utilisé. Cette fonction est donc utilisable pour transformer les niveaux de gris entre zéro et 4000 en intensité normalisée, ce qui représente presque la totalité de la réponse du capteur avant la saturation totale. Après avoir caractérisé les outils utilisés, on peut donc se servir sans aucun problème du capteur et du laser pour les expériences de diffusion dynamique de la lumière. De plus, ce capteur peut donner une fréquence d'acquisition maximale de (780Hz) d'images (pour une seule ligne de pixels et un temps d'exposition de l'ordre de  $200\mu s$ ), pour un nombre maximal de 600 000 images. Pour ce cas, en diminuant la fréquence d'acquisition, le nombre total d'images qu'on peut sauvegarder augmente et sera limité par la taille du disque de l'ordinateur. Ce type d'acquisition est basé sur la création d'un espace intermédiaire dans la mémoire vive du PC que l'on vide au fur et à mesure durant l'acquisition d'images. Une fois que cet espace est saturé, il faut arrêter l'acquisition car dans ce cas on commence à perdre des images.

## 1.3 Diffusion dynamique de la lumière

### 1.3.1 Rappel théorique de la diffusion

Lors de l'interaction d'une lumière avec des particules, des molécules, ou des fibres ayant des tailles de l'ordre de la longueur d'onde de la source utilisée, la lumière sera diffusée dans tous les sens. On a donc un changement au niveau du vecteur d'onde initiale du faisceau lumineux. Ce changement du vecteur d'onde est la base de ce phénomène et dépend forcément de la position dans laquelle la diffusion est détectée.

#### Mouvement Brownien

En général, des particules injectées dans une solution (liquide) ne sont pas fixes. On a un mouvement aléatoire qui est connu sous le nom de mouvement Brownien. En effet, la température d'un milieu enrichit les particules d'une énergie cinétique qui provoque un mouvement aléatoire de ces particules dans le milieu. Durant ce mouvement, on aura des chocs entre les particules qui génèreront un échange d'énergie cinétique entre elles. Les caractéristiques de cette agitation thermique dépendent de la température, de la pression, de la masse et de la dimension des particules. On définit donc l'énergie cinétique reçue de chaque particule pour une température  $T$  :

$$E_c = \frac{3K_bT}{2} \quad (1.13)$$

De plus la viscosité de la solution utilisée possède un rôle très important concernant ce mouvement vu qu'elle crée des forces d'amortissement (très importantes) du mouvement qui sont déterminées par la loi de Stokes. En guise d'exemple, lorsqu'il s'agit d'un régime laminaire, on a :

$$f = 6\pi R\eta V \quad (1.14)$$

Avec :

1.  $f$  : force de frottement (N)
2.  $R$  : le rayon d'une particule (m)
3.  $\eta$  : la viscosité dynamique de la solution (Pa.s)
4.  $V$  : la vitesse des particules (m/s)

Connaissant la viscosité dynamique, la diffusion peut nous donner une idée sur le rayon hydrodynamique des particules.

### 1.3.2 Diffusion en utilisant une source linéairement polarisée

$$E(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(k\vec{r} - \omega t)} \quad (1.15)$$

On définit la différence entre les vecteurs d'onde avant et après la diffusion par :

$$\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad (1.16)$$

Avec :  $\vec{k}_1$  le vecteur d'onde avant la diffusion  $\vec{k}_2$  celui après la diffusion.

Pour un angle  $\alpha$  entre  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  donné on obtient :

$$q(\theta) = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.17)$$

L'intensité diffusée dépend alors de  $\vec{q}$  et du temps. En raison du mouvement des particules dans la solution, on a une intensité diffusée variable et cette variabilité temporelle est causée par ce mouvement. On a alors :

$$I(\vec{q}, t) \neq I(\vec{q}, t + \tau) \quad (1.18)$$

Avec  $\tau$  un décalage temporel.

Puisque l'intensité est variable durant les manipulations (pour un  $\vec{q}$  fixe), on s'intéresse à calculer la fonction d'autocorrélation de l'intensité reçue au niveau du capteur.

En général le produit de convolution pour une intensité est défini par :

$$I(\vec{q}, t) * I(\vec{q}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) dt \quad (1.19)$$

En réalité on ne peut jamais atteindre l'infinité dans les expériences et on n'a jamais des temps négatifs. Alors les bornes de l'intégrale sont modifiées de la façon suivante :

$$I(\vec{q}, t) * I(\vec{q}, t) = \int_0^T I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) dt \quad (1.20)$$

Avec : T le temps total de l'expérience.

Pour obtenir la fonction d'auto corrélation  $G_2(\vec{q}, \tau)$ , il suffit de calculer la moyenne du produit de convolution et de diviser par le carré de la moyenne temporelle totale de l'intensité :

$$G_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle_t}{\langle I(\vec{q}, t) \rangle_t^2} \quad (1.21)$$

Avec :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} G_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I^2(\vec{q}, t) \rangle_t}{\langle I(\vec{q}, t) \rangle_t^2} \quad (1.22)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G_2(\vec{q}, \tau) = 1 \quad (1.23)$$

De même, on définit la fonction qui est basée sur le produit de convolution du champ électrique diffusé  $G_1(\vec{q}, \tau)$  telle que :

$$G_2(\vec{q}, \tau) = 1 + G_1^2(\vec{q}, \tau) \quad (1.24)$$

Avec :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} G_1 = 1 \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} G_1 = 0 \quad (1.25)$$

On a par la suite :

$$G_1(\tau) = \beta_1 e^{\left(\frac{-\tau}{\tau_c}\right)}; \quad G_2(\tau) = 1 + \beta_2 e^{\left(\frac{-2\tau}{\tau_c}\right)} \quad (1.26)$$

Avec  $\tau_c$  le temps caractéristique de la solution. Le point le plus important dans toute étude est de déterminer le bon temps caractéristique car en utilisant ce temps on peut calculer ce dont on a besoin par exemple, on a :

$$\tau_c = \frac{1}{Dq^2} \quad (1.27)$$

Avec :

1.  $D$  : le coefficient de diffusion
2.  $q$  : la différence entre les vecteurs d'onde avant et après la diffusion

En général,  $q$  est connu, alors connaissant le temps caractéristique, on pourra déterminer le coefficient de diffusion. De plus, le rayon hydrodynamique des particules est déterminé à partir du coefficient de diffusion connaissant la viscosité dynamique de la solution ;

$$R_h = \frac{K_b T}{6\pi\eta D} \quad (1.28)$$

Ensuite on a le déplacement carré moyen des particules qui dépend du coefficient de diffusion et de  $\tau$  :

$$\langle \delta r^2(\tau) \rangle_t = 6D\tau = \frac{3}{q^2} \ln\left(\frac{G_2(\tau) - 1}{\beta}\right) \quad (1.29)$$

### 1.3.3 Calcul de la fonction de l'autocorrélation de l'intensité diffusée en fonction du retard temporel $\tau$

Après avoir acquis assez de conclusions cohérentes concernant les images données par le capteur (niveau du gris, zone linéaire, etc.) (fig.1.9), on respecte les mêmes conditions prises dans les tests de diffraction. Pour les expériences de DLS, plusieurs questions se posent concernant le traitement des images obtenues. Le but est de calculer à partir de ces images la fonction d'autocorrélation  $G_2(\vec{q}, \tau)$  (éq.1.21); cette fonction pourrait être calculée manuellement en appliquant directement l'expression mathématique (éq.1.21). Cette méthode nécessite beaucoup de temps. Pour cela on pense à utiliser la transformée de Fourier qui nous modifie le produit de convolution(éq.1.19) en un produit simple. L'utilisation de la fonction "fft" [12] qui existe déjà sur octave ne donne pas exactement les mêmes résultats obtenus par la méthode analytique du produit de convolution. Voici un exemple pour un pixel quelconque par les deux méthodes :

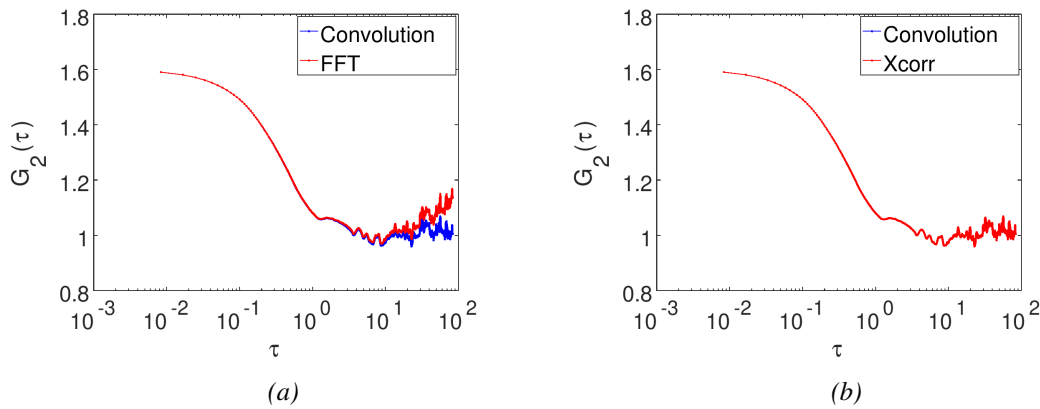


FIGURE 1.18 – Comparaison de la fonction d'autocorrélation obtenue en traitant un pixel d'une série d'images de diffusion en utilisant la transformée de Fourier rapide "fft" (fig.a) et la fonction "xcorr" (fig.b) par rapport à celle obtenue en appliquant l'équation directe du produit de convolution classique.

On a une certaine différence entre les deux méthodes, mais on est sûr que la méthode d'application directe de la formule de  $G_2$  (éq.1.21) est correcte. On a donc décidé de tester une fonction "xcorr" qui est basée sur la fonction de transformée de Fourier rapide "fft". On a exactement les mêmes valeurs dans les deux méthodes, de plus on a un vecteur de corrélation de dimension  $2n-1$  en supposant que  $n$  est la dimension du vecteur à corrélérer, ce qui respecte les conditions mathématiques. Mais dans les expériences on suppose qu'à  $\tau=0$  on a tous les éléments à corrélérer. On s'intéressera donc à la deuxième partie de l'autocorrélation obtenue qui est de  $n$  jusqu'à  $2n-1$ . Après cette vérification du calcul, on peut développer un programme qui se base sur ce principe pour traiter les images de diffusion. Voici le déroulement du programme :

1. On stocke les données (niveau de gris) de chaque image dans une matrice.
2. On met le niveau du gris de chaque pixel en fonction du temps dans un vecteur.
3. On élimine chaque pixel qui dépasse au moins une fois durant le temps de l'expérience le seuil voulu (par exemple la zone linéaire déjà précisée dans la première partie du rapport) (fig.1.7).
4. On transforme le niveau du gris en intensité normalisée en utilisant le fit qui est déjà testé sur la diffraction (fig.1.9).

Voici une figure qui explique le déroulement de cette étape du traitement :

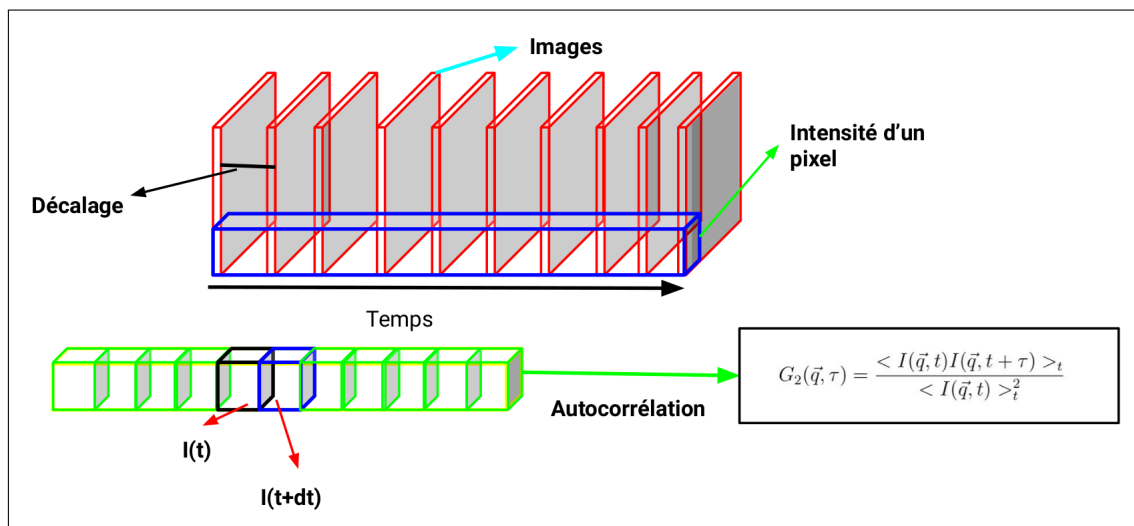


FIGURE 1.19 – Schéma qui représente l'acquisition et la méthode de traitement des images suite à une expérience de diffusion dynamique de la lumière.

On obtient pour chaque pixel qui ne dépasse pas la zone linéaire ou "3500" un vecteur contenant la variation de son intensité en fonction du temps de l'expérience et on visualise ce vecteur dans la figure ci-dessus en couleur verte. Ensuite, on calcule la fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau)$  en utilisant "xcorr" ou en appliquant l'expression analytique (éq.1.21) pour chaque pixel à part; cela nous donne plusieurs fonctions d'autocorrélations pour tous les pixels de l'image qui seront utilisés pour le calcul de la fonction d'autocorrélation globale de l'expérience. Enfin, en calculant la moyenne des fonctions d'autocorrélation de tous les pixels pour chaque décalage  $\tau$ , on aboutit à la fonction d'autocorrélation globale :

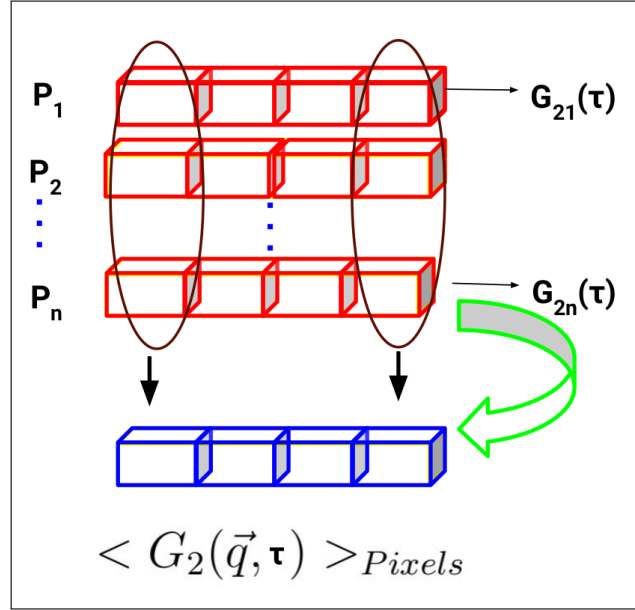


FIGURE 1.20 – Calcul de la fonctions d'autocorrélation globale des images à partir de celles obtenues pour chaque pixel.

En utilisant cette méthode de traitement, on évite le problème d'homogénéité des images et on sera capable d'éliminer les pixels qui causent des problèmes dans le calcul (pixels saturés). La distribution d'intensité reçue sur l'échantillon n'est pas la même. Pour cela, on n'a pas la même intensité sur les pixels de l'image. En effet, les résultats obtenus sont indépendants de la distribution d'intensité sur les pixels de l'image (l'homogénéité). On obtient donc les mêmes résultats pour des images homogènes ou non homogènes. Prenons par exemple deux pixels qui reçoivent  $I_0$  et  $2I_0$ , on obtient alors :

$$G_{21}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I_0(\vec{q}, t)I_0(\vec{q}, t + \tau) \rangle_t}{\langle I_0(\vec{q}, t) \rangle_t^2} \quad (1.30)$$

$$G_{22}(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle 4I_0(\vec{q}, t)I_0(\vec{q}, t + \tau) \rangle_t}{\langle 2I_0(\vec{q}, t) \rangle_t^2} \quad (1.31)$$

$$G_{22}(\vec{q}, \tau) = \frac{4 \langle I_0(\vec{q}, t)I_0(\vec{q}, t + \tau) \rangle_t}{4 \langle I_0(\vec{q}, t) \rangle_t^2} \quad (1.32)$$

$$\Rightarrow G_{22} = G_{21} \quad (1.33)$$

On obtient le même résultat pour les deux cas. Donc, dans une image de Speckle, si on a deux pixels consécutifs ou dans différentes parties de l'image qui ne reçoivent pas la même intensité, cela ne change rien dans le résultat. Il serait intéressant de ne prendre en compte que les pixels qui sont dans la zone déjà précisée. En effet, chaque pixel est considéré comme un capteur à part, ce qui explique bien le traitement de chaque pixel durant le calcul de  $G_2$ . Après qu'on ait calculé la fonction d'autocorrélation de chaque pixel, on effectue une estimation globale en calculant la moyenne de toutes les fonctions d'autocorrélation obtenues. La bonne fonction d'autocorrélation est obtenue en prenant un temps de mesure infiniment grand par rapport au temps caractéristique de l'échantillon étudié ( $T_{manip} > 1000\tau_c$ ), une fois qu'on a la fonction  $G_2 - 1$ , le déplacement carré moyen des particules est calculé par :

$$\langle \delta r^2(\tau) \rangle_t = \frac{-3}{q^2} \log\left(\frac{G_2(\tau) - 1}{\beta}\right) \quad (1.34)$$



Ce déplacement est utilisé pour calculer les modules viscoélastiques en le remplaçant dans l'équation 4.1, page 85.

## 1.4 Expérience de diffusion dynamique de la lumière sur un échantillon de glycérol contenant des particules de 183nm

Pour une solution de Glycérol contenant des particules de 183nm, ayant une viscosité dynamique de l'ordre de 0.4 Pa.s, le capteur est fixé sous un angle de  $90^\circ$ , la fréquence d'acquisition durant l'expérience est de 150Hz. Voici une image parmi les images de Speckle traitées :

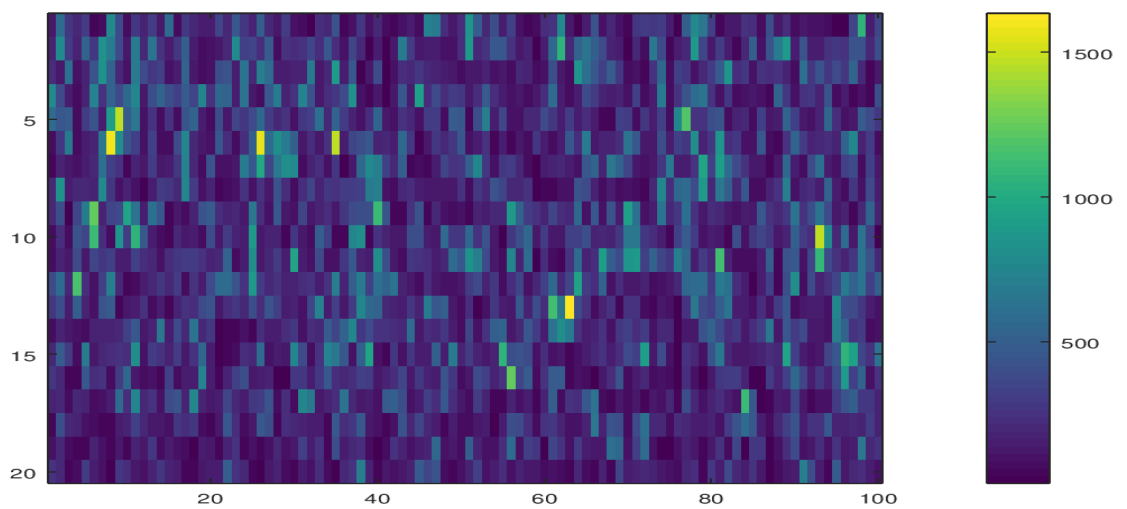


FIGURE 1.21 – Image globale Speckle qui représente une distribution aléatoire des taches d'intensité diffusée.

Il s'agit d'images de 20x100 pixels. Durant la manipulation, on était toujours au-dessous de 1 922 (niveau de gris maximal). Par ailleurs, même si on dépasse les 4000, les données capturées peuvent être ajustées via l'ajustement par morceau (fig.1.17).

Voici la courbe d'autocorrélation  $G_2-1$  obtenue en traçant avec une exponentielle théorique :

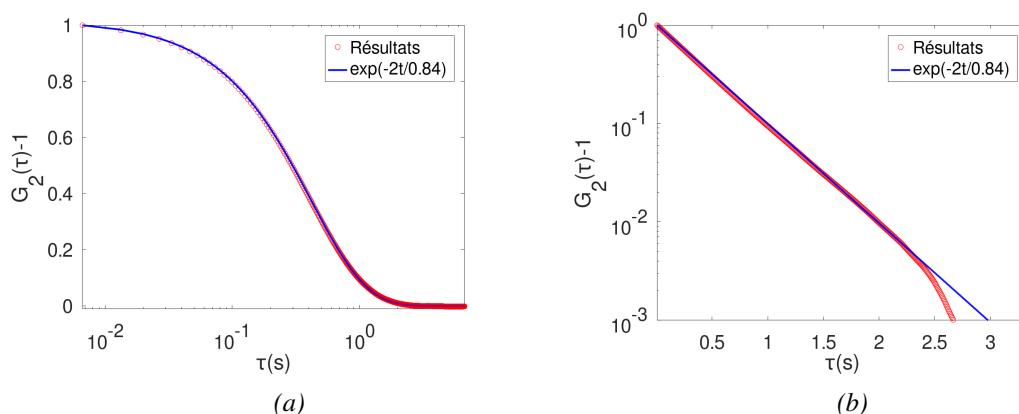


FIGURE 1.22 – Fonction d'autocorrélation  $G_2-1$  obtenue après traitement des images ; l'ajuste-ment exponentiel est tracé en bleu sur le résultat obtenu représenté en semilogx (fig.a) et semilogy (fig.b).

Le temps caractéristique obtenu est de 0.84 secondes. Pour ce temps, on obtient un rayon hydrodynamique moyen de 180nm, ce qui correspond bien au rayon moyen théorique. Le déplacement carré moyen obtenu à partir de la fonction d'autocorrélation obtenue à la suite de l'expérience est représenté dans le graphique ci-dessous :

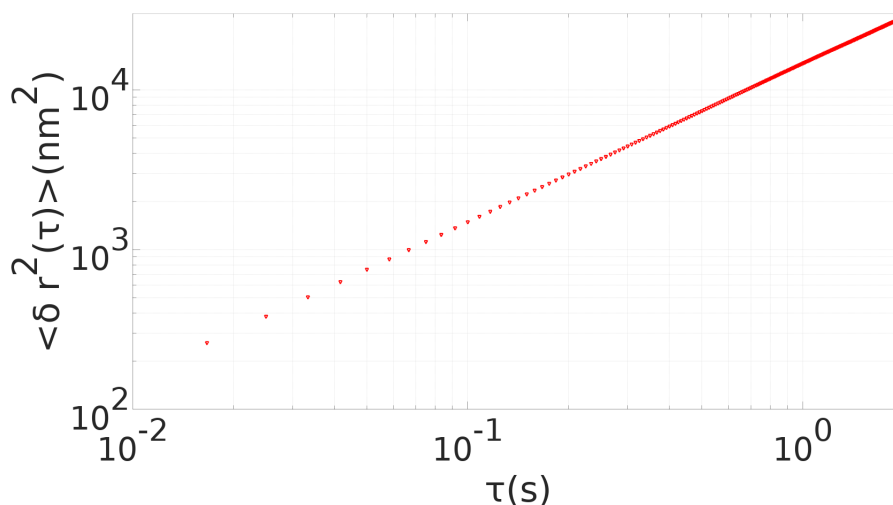


FIGURE 1.23 – Déplacement carré moyen des particules calculé en fonction du décalage temporel  $\tau$  à partir de la fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau)-1$  obtenu de l'expérience.

On a bien une variation linéaire (droite de pente  $\simeq 1$ ) ce qui correspond au cas d'un fluide Newtonien.

## 1.5 Conclusion

Une caractérisation globale du matériel a été réalisée ; l'épuration du faisceau laser est importante lorsque ce dernier n'est pas propre au niveau de sa distribution d'intensité spatiale ; l'épuration permet dans ce cadre de modifier sa taille si besoin. Le point le plus important était au niveau de la sensibilité du capteur CCD (intensité-niveau de gris). Il faudrait absolument tenir compte de l'effet de la saturation du capteur en respectant sa zone linéaire, ainsi l'ajustement. Cet ajustement est pratiquement valable jusqu'à 4000 comme niveau de gris maximal avant la saturation, une fois qu'on dépasse la linéarité. Il est vraiment important de respecter cet ajustement ; le cas échéant, cela causerait des perturbations directes au temps caractéristique obtenu ce qui changera tout paramètre déterminé à partir de ce temps. Durant le traitement des images de diffusion, s'il arrive que l'intensité d'un pixel dépasse la valeur maximale qu'on peut traiter, on écarte le pixel fautif définitivement du traitement ; cela nous permet de bien sélectionner les intensités à traiter d'éviter toute saturation du capteur ainsi que le bruit. Le traitement consiste à tirer une fonction d'autocorrélation pour chaque pixel d'une façon indépendante, ce qui aboutit à plusieurs fonctions d'autocorrélation [20] qui fluctuent autour d'une courbe moyenne qui sera notre  $G_2(\tau) - 1$  final. Le traitement de cette fonction ( $G_2(\tau) - 1$ ) nous permet de caractériser les éléments qui interagissent avec la lumière (particules), et d'avoir une estimation des modules viscoélastiques correspondant à l'échantillon. L'étape suivante du travail consistera à valider les mesures avec les deux types de capteurs utilisés à  $90^\circ$  (chap.2), ainsi que les mesures à angles multiples (chap.3).



# 2

## Effet de la cellule contenant l'échantillon sur les expériences de diffusion de lumière

---

*Après avoir détaillé la diffusion dynamique de la lumière, caractérisé le fonctionnement du capteur CCD, l'acquisition des images et le calcul de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $G_2(\tau) - 1$ , le but de ce chapitre est de pouvoir mesurer les fonctions d'autocorrélation pour plusieurs angles de diffusion. Ces mesures sont possibles dans le cas de l'utilisation de tubes cylindriques (LSinstruments) de 10mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur. L'utilisation d'une section circulaire entraîne une déviation des rayons incidents et diffusés, ce qui conduit à une erreur dans l'évaluation des temps caractéristiques dérivés des calculs de la fonction d'autocorrélation.. Pour quantifier les erreurs liées au dioptre formé par le tube, nous avons choisi de travailler sur un fluide Newtonien contenant des particules de taille connue et de comparer le modèle de diffusion aux expériences. Dans un premier temps, nous avons caractérisé la diffusion de la lumière à un angle  $\theta = 90^\circ$  et visualisé les faisceaux traversant le milieu au moyen d'une caméra munie d'un objectif faisant l'image du faisceau sur le capteur CCD dans le cas d'un échantillon contenu dans une cellule rectangulaire (fig.2.8) et du même échantillon contenu dans une cellule cylindrique. Le découpage et l'analyse (fig.2.10) des images obtenues en région d'intérêts (ROI : region of interest) nous a permis de calculer la fonction de corrélation résolue spatialement. L'évolution du temps caractéristique résolue spatialement dans le tube cylindrique a été ensuite corrigée et a été attribuée à la variation de direction de vecteur d'onde considéré lors de nos mesures. L'ajout d'une lentille et d'un diaphragme a permis de ramener les incertitudes (fig.2.24) relatives des temps caractéristiques à environ 0.5% maximum dans le cas d'une diffusion observée à  $90^\circ$  par rapport à la direction du faisceau incident. L'analyse de diffusion en utilisant un capteur photomultiplicateur a montré que le montage utilisé permettait d'obtenir une fonction d'autocorrélation sur une gamme de temps allant de  $10^{-6}$ s à  $10^2$ s et plus avec un excellent accord. L'exploitation des fonctions d'autocorrélation est étendue à la détermination des rayons hydrodynamiques par la méthode des cumulants [23]. La détermination de ces rayons a été aussi obtenue en fonction du temps de retard  $\tau$ , au moyen du déplacement carré moyen obtenu à partir de la fonction d'autocorrélation et de son lien avec le coefficient de diffusion des objets diffusant la lumière.*

---

## Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Caractéristiques de l'échantillon utilisé pour calibrer les mesures de diffusion sur le système développé</b>	<b>33</b>
2.1.1	Caractéristiques des particules	35
<b>2.2</b>	<b>Diffusion dynamique de la lumière observée par une caméra</b>	<b>36</b>
<b>2.3</b>	<b>Images de diffusion vue à 90° pour l'échantillon de polyéthylène glycol avec des particules de 170nm</b>	<b>37</b>
2.3.1	Diffusion dans une cellule de section rectangulaire	39
2.3.2	Expérience de diffusion dans une Géométrie de cellule de section rectangulaire	40
2.3.3	Traitement des images de Speckle afin d'obtenir les fonctions d'autocorrélation correspondantes à l'échantillon pour plusieurs régions d'intérêt	41
2.3.4	Diffusion dans un tube de section circulaire	44
2.3.5	Expérience de diffusion dans une Géométrie de tube cylindrique	45
2.3.6	Traitement des images pour le calcul de la fonction d'autocorrélation	46
2.3.7	Effet du dioptre du tube cylindrique	48
2.3.8	Variation angulaire causée par le tube	49
2.3.9	Propositions qui permettent d'éviter l'effet du dioptre du tube	51
2.3.10	Erreur relative sur le temps caractéristique mesuré	53
<b>2.4</b>	<b>Diffusion de la lumière observée par un photomultiplicateur</b>	<b>54</b>
2.4.1	Montage de diffusion en utilisant un photomultiplicateur	54
2.4.2	Comparaison entre l'utilisation des deux géométries à 90° pour le cas d'un photomultiplicateur	55
2.4.3	Comparaison des résultats de diffusion dynamique de la lumière obtenus à l'aide des deux outils de mesure (capteur CCD et photomultiplicateur)	56
<b>2.5</b>	<b>Traitement de la fonction d'autocorrélation</b>	<b>58</b>
2.5.1	Méthode des cumulants	58
<b>2.6</b>	<b>Particules dans l'eau</b>	<b>61</b>
2.6.1	Traitement des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les particules dans l'eau	61
2.6.2	Détermination de l'histogramme de distribution des particules à partir du déplacement carré moyen	62
2.6.3	Variation du rayon hydrodynamique en fonction de $\tau$	64
2.6.4	Histogrammes de tailles des particules	65
<b>2.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>66</b>

---

## 2.1 Caractéristiques de l'échantillon utilisé pour calibrer les mesures de diffusion sur le système développé

Afin de créer une diffusion dynamique, on a besoin d'un produit liquide contenant des particules qui interagissent avec la lumière. Il nous faut alors :

1. Un produit stable qui ne change pas ses caractéristiques avec le temps ;
2. Viser la même masse volumique pour le produit et les particules afin d'éviter la sédimentation qui peut causer des perturbations sur les mesures liées à ce mouvement vertical supplémentaire au mouvement Brownien ;
3. Éviter toute réaction chimique possible entre les particules et le produit pour éviter toute agrégation et toute modification de la taille des particules et des propriétés du produit.

Pour cela, on a décidé d'utiliser une solution de polyéthylène glycol (Emkarox VG-130) ayant une viscosité cinématique de  $152\text{mm}^2/\text{s}$  à  $40^\circ\text{C}$ , dans laquelle on injecte des particules latex polystyrène. Avant tout, on a besoin de connaître sa viscosité entre 20 et  $25^\circ$ , car les expériences au début seront dans cette gamme de température. Pour cela, on a mesuré sa viscosité et sa densité par rapport à l'eau à l'aide du LOVIS, afin de bien caractériser le produit et de comparer la valeur donnée par le fournisseur à  $40^\circ$  avec les valeurs mesurées à cette température. Voici la variation de la viscosité cinématique en fonction de la température mesurée :

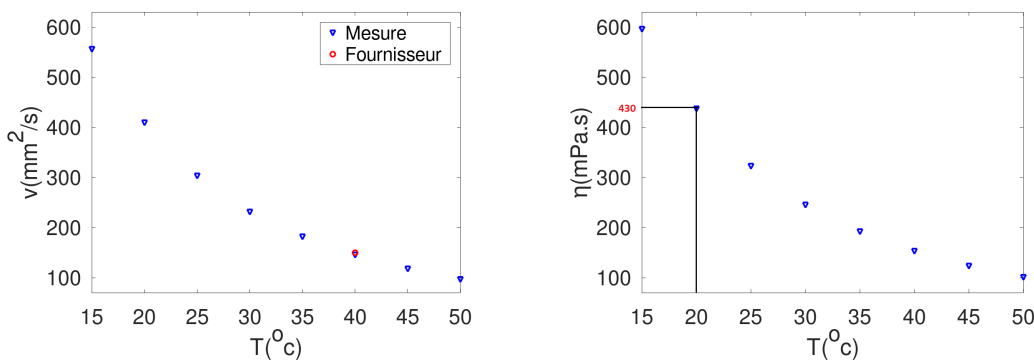


FIGURE 2.1 – Dans le graphique de gauche on trouve la variation de la viscosité cinématique  $v(\text{mm}^2/\text{s})$  en fonction de la température d'une solution de polyéthylène glycol VG-130 pure. À  $40^\circ$ , on trouve la valeur donnée par le fournisseur et en bleu les résultats de nos mesures. La figure de droite montre la viscosité dynamique  $\eta(\text{mPa.s})$  obtenue en fonction de la température.

Une faible différence inférieure à 2% entre la valeur donnée par le fournisseur et celle mesurée à  $40^\circ$  nous permet de valider la mesure et d'utiliser les données mesurées pour les calculs dans les expériences dans lesquelles on utilise ce produit.

De même voici le résultat obtenu au niveau de la variation de la densité en fonction de la température :

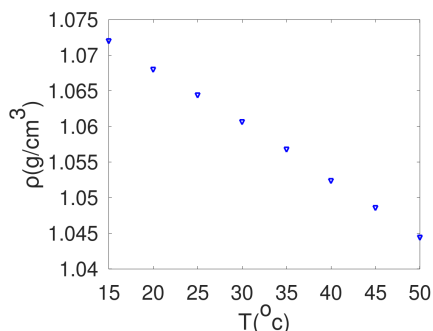


FIGURE 2.2 – Variation de la masse volumique  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) en fonction de la température d'une solution de polyéthylène glycol VG-130 pure.

On retrouve bien le bon résultat à 40° ; les données de cette mesure peuvent donc être utilisées dans le traitement des expériences qui correspondent à cet échantillon. Concernant les particules, celles utilisées sont en polystyrène de densité  $d=1.05$  à 20° par rapport à l'eau. En prenant les données du graphique précédent, on trouve que la densité de l'emkarox utilisée correspond bien à celle des particules, donc on peut négliger l'effet de sédimentation des particules dans la solution durant une expérience de diffusion. Voici d'abord une image pour la solution de polyéthylène glycol VG-130 pure, sans particule filtrée à  $0.2\mu m$  dans les deux géométries qui seront utilisées dans les expériences qui suivent présentées dans ce chapitre.

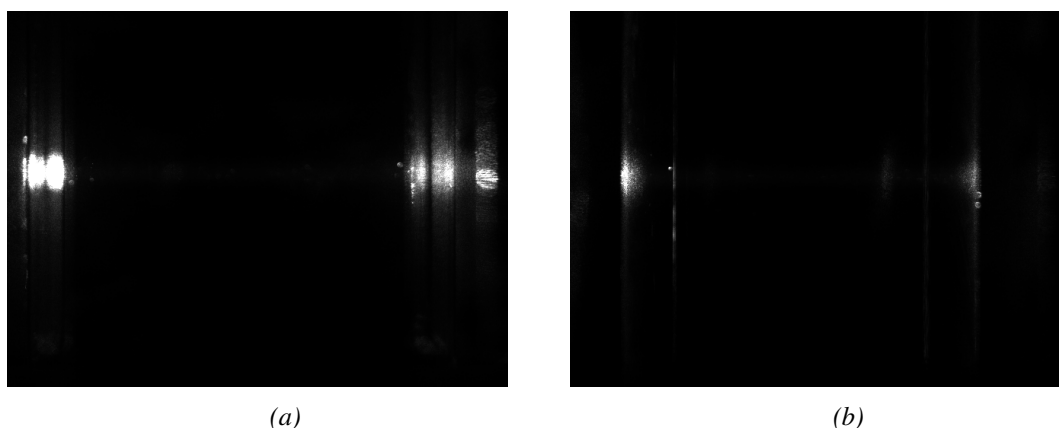


FIGURE 2.3 – Image globale de la solution de polyéthylène glycol pur filtré à  $0.22\mu m$  sans particule prise à 90° prise par le capteur CCD pour un temps d'exposition  $T_e = 5000\mu s$ . Le faisceau laser passe de gauche à droite pour les deux cas de géométries utilisées (cellule rectangulaire (a) et tube circulaire (b)).



### 2.1.1 Caractéristiques des particules

On a à disposition des particules en polystyrène de quatre tailles (60, 170, 700 et 1040nm). Il s'agit d'une polydispersité autour d'une valeur moyenne. Prenons les particules de 170nm; voici l'histogramme de distribution des particules données par le fabricant :

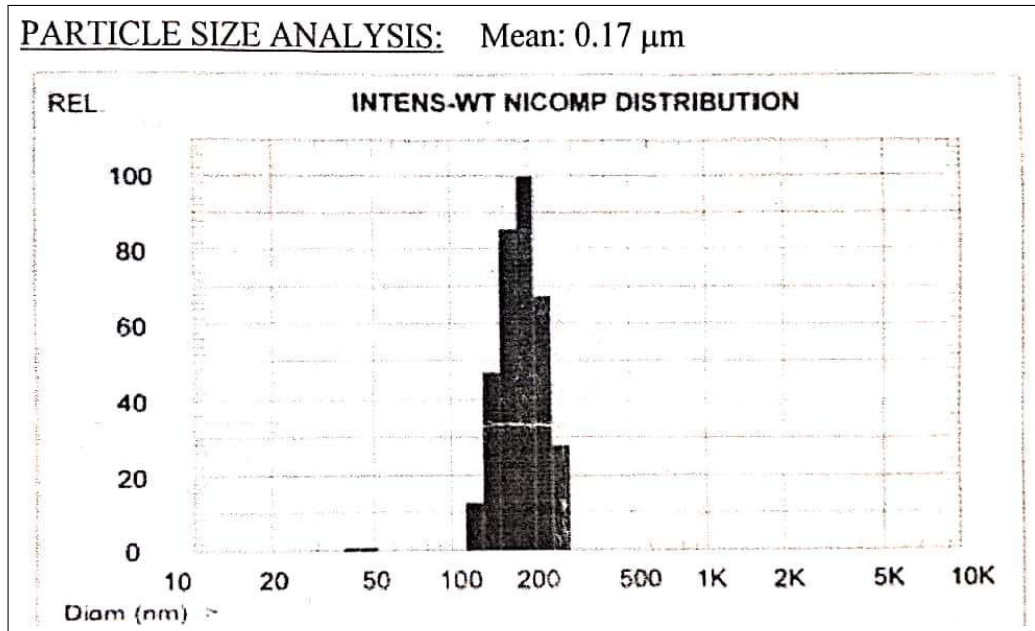


FIGURE 2.4 – Distribution des tailles des particules en polystyrène données par le fournisseur.

Par conséquent, prenons l'échantillon de polyéthylène glycol pur de viscosité dynamique  $\eta = 0.43 Pa.s$  à  $20^\circ$  et les particules de 170nm. On obtient pour ces conditions un temps caractéristique théorique :  $\tau_c = 0.3s$  pour un angle de diffusion de  $90^\circ$ . On est capable de mesurer ce temps en utilisant le capteur CCD qui peut aller jusqu'à  $780Hz$  comme fréquence maximale. On a bien  $\frac{1}{\tau_c} = 3.3Hz$ , ce qui est faible par rapport aux fréquences d'acquisition qu'on peut atteindre avec le capteur. Les caractéristiques pertinentes de ce système sont donc facilement mesurables.

## 2.2 Diffusion dynamique de la lumière observée par une caméra

Après avoir détaillé la partie théorique concernant la diffusion dynamique de la lumière dans le premier chapitre, nous étudierons dans cette partie, la diffusion avec plusieurs angles différents de  $90^\circ$ . Dans ce cas, on suppose que si on conserve le même échantillon et les mêmes conditions de manipulation, il faut obtenir le même coefficient de diffusion qui dépend essentiellement des propriétés physiques de l'échantillon indépendamment de l'angle de diffusion choisi. L'utilisation d'une cellule carrée ne peut servir que dans le cas perpendiculaire ( $90^\circ$ ). Pour pouvoir changer l'angle d'une façon plus avancée afin d'obtenir un récipient qui possède la même paroi pour toutes les positions, on a pensé utiliser un tube cylindrique qui pourrait nous aider à réaliser le montage. Le tube utilisé est un tube en verre de 10mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur (LSinstruments). Le capteur CCD utilisé est maintenant à disposition pour nous caractériser spatialement ce qui se passe dans les deux géométries. Ensuite, le photomultiplicateur sera utilisé après l'obtention du même résultat en utilisant le capteur CCD ou le PM. Par ailleurs, l'avantage du PM c'est qu'on peut aller effectivement vers  $10^{-7}$  secondes, ce qui n'est pas le cas pour le capteur CCD. Une solution de polyéthylène glycol pure vg-130 de viscosité dynamique  $\eta=0.34\text{Pa}\cdot\text{s}$  à  $22^\circ$  qui contient des particules en polystyrène de 170nm est préparée pour caractériser les deux géométries. Dans la suite du rapport, on commencera d'abord la comparaison de résultats concernant les deux géométries à  $90^\circ$  et ensuite on traitera d'autres positions. Voici un schéma du montage :

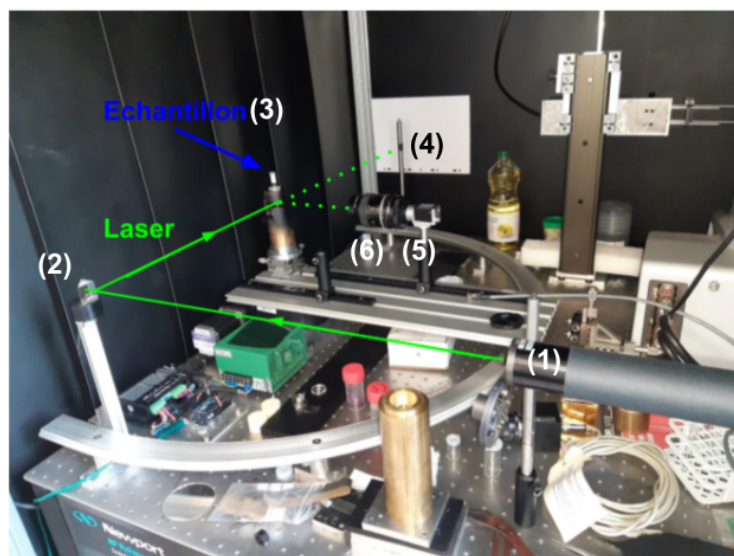


FIGURE 2.5 – Photographie de l'expérience de diffusion. Les lignes continues et discontinues vertes symbolisent le faisceau laser qui est dévié à l'aide d'un prisme(2) avant d'arriver sur l'échantillon. La ligne pointillée verte non déviée symbolise le faisceau non dévié arrivant sur la barre métallique(4) verticale qui contrôle l'alignement du faisceau avec l'échantillon(3). La seconde ligne pointillée verte à  $90^\circ$  symbolise la partie diffusée de l'intensité collectée par l'objectif(5) sur la caméra(6).

### 2.3 Images de diffusion vue à $90^\circ$ pour l'échantillon de polyéthylène glycol avec des particules de 170nm

Puisque la source laser utilisée est linéairement polarisée, on identifie deux cas : le premier est d'envoyer la polarisation horizontale (perpendiculaire à la longueur de la géométrie utilisée), ou bien d'envoyer le faisceau avec une polarisation verticale (parallèle à la longueur de la géométrie utilisée). Dans les figures ci-dessous, on montre les résultats obtenus pour les deux géométries utilisées :

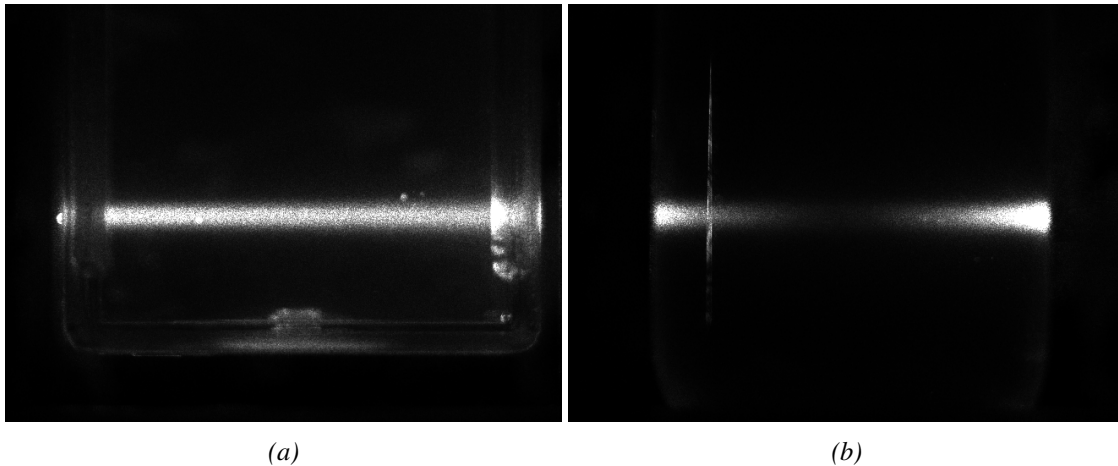


FIGURE 2.6 – Images de diffusion vue à  $90^\circ$ , pour une polarisation horizontale (perpendiculaire à la longueur de la géométrie utilisée). (a) cellule rectangulaire ; (b) tube cylindrique.

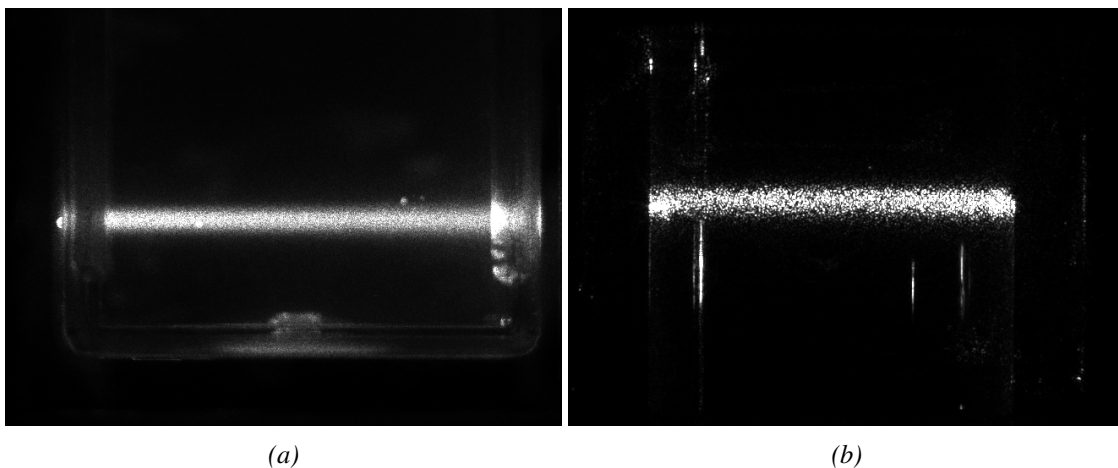


FIGURE 2.7 – Image de diffusion vue à  $90^\circ$ , pour une polarisation verticale (parallèle à la longueur de la géométrie utilisée). (a) cellule rectangulaire ; (b) tube cylindrique.

L'utilisation d'une géométrie rectangulaire ne montre aucun problème avec les deux cas de polarisation, vu que lors du contact du faisceau incident et du côté de la géométrie, ce dernier était plat et perpendiculaire à la direction la polarisation ; En raison de cela, des perturbations n'ont pas été engendrées. Ces dernières auraient concerné le faisceau laser, la polarisation, ainsi que l'intensité diffusée observée par la caméra. Par contre, le cas du tube cylindrique montre une perturbation de l'intensité diffusée dans le cas où la polarisation serai perpendiculaire à la longueur du tube (fig.2.7b). On trouve une intensité maximale diffusée aux deux bornes du tube tandis qu'elle est minimale au centre du tube, sachant que le faisceau laser se propage d'une façon uniforme à

l'intérieur du tube. Mais le fait que la polarisation est perpendiculaire à la géométrie du tube a causé ce problème remarquable sur la figure observée à  $90^\circ$ . Pour aller plus loin, pour le cas où la polarisation serait parallèle à la longueur du tube (fig.2.7b), on n'observe pas le même problème. Puisqu'on veut utiliser le système de diffusion dynamique pour faire des mesures à des angles différents afin qu'on puisse faire de la DLS multi-angle et de la diffusion statique, on a intérêt à utiliser la géométrie du tube cylindrique au lieu de la cellule rectangulaire qui représente un cas particulier limité presque à  $90^\circ$ . Dans ce cas-là, on décide d'envoyer la polarisation verticale du faisceau incident verticale qui sera parallèle à la géométrie du tube cylindrique. On évite à ce moment-là le phénomène de perturbation observé dans la fig.2.6, causé par la géométrie du tube lorsque la polarisation est perpendiculaire à la longueur du cylindre. De plus, ce problème sera résolu pour les cas qui représentent un tube ayant un diamètre largement supérieur à la taille du faisceau laser utilisé, ce qui rend ce problème négligeable. La solution proposée pour éviter ce type de problème, c'est d'immerger le tube contenant l'échantillon dans un autre tube de diamètre de l'ordre de 10cm contenant un liquide qui possède le même indice que le verre afin de matcher l'indice de réfraction. Cela évitera les réflexions lors du contact faisceau-tube et va résoudre cette perturbation dans le cas où la polarisation serait horizontale (perpendiculaire à la longueur du tube cylindrique).Après avoir observé la diffusion à  $90^\circ$  dans les deux géométries, la deuxième étape consistera à pouvoir comparer l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la distance parcourue dans l'échantillon qui doit diminuer légèrement en fonction de la distance parcourue, vu qu'il existe une perte au niveau de l'intensité en fonction de la position. Cette perte dépend de la concentration des particules qui interagissent avec le faisceau incident. On a connecté, via une concentration volumique très faible de l'ordre de  $10^{-3}\%$ , des particules pour qu'on soit dans un régime dilué, ce qui évitera la diffusion multiple et les chocs entre les particules dans la solution qui provoquent une perturbation au niveau des mesures de diffusion dynamique de la lumière. La variation de la concentration des particules sera traitée à la fin de ce chapitre. Le but est de pouvoir obtenir le même résultat indépendamment de la position dans l'échantillon, car on a par hypothèse un échantillon homogène, c'est-à-dire que les particules ont bien été mélangées dedans d'une façon aléatoire et homogène ; de plus, le produit qu'on utilise représente un milieu homogène, Newtonien stable, qui n'interagit pas avec les particules.

### 2.3.1 Diffusion dans une cellule de section rectangulaire

Traçons d'abord le schéma du montage correspondant à l'utilisation d'une cellule rectangulaire à  $90^\circ$  :

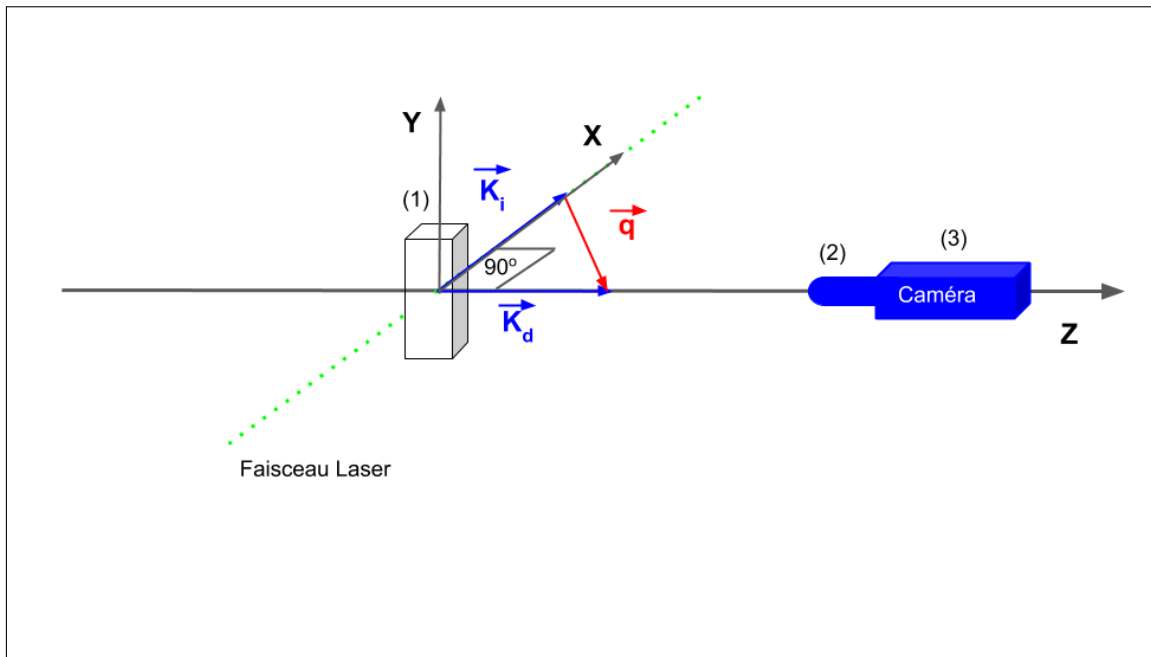


FIGURE 2.8 – Schéma de diffusion à  $90^\circ$  pour le cas d'une cellule rectangulaire(1). On identifie les vecteurs d'onde incident et diffusés par  $\vec{K}_i$  et  $\vec{K}_d$ .  $\vec{q}$  la différence tels que  $\vec{q} = \vec{K}_i - \vec{K}_d$ . L'objectif(2) et la caméra(3) sont à disposition pour l'analyse.

L'idée est de faire l'image du faisceau laser sur le capteur pour un grossissement  $G=0.3$ , afin de visualiser complètement toute la partie du faisceau à l'intérieur de la cellule, ce qui nous permettra d'analyser la diffusion obtenue pour différents endroits dans la cellule. Une acquisition d'images sera faite pour une fréquence correspondante à la solution; elle nous permettra de calculer la fonction d'autocorrélation de l'échantillon.

### 2.3.2 Expérience de diffusion dans une Géométrie de cellule de section rectangulaire

Voici d'abord l'image du faisceau à  $90^\circ$  pour le cas d'utilisation d'une cellule rectangulaire :

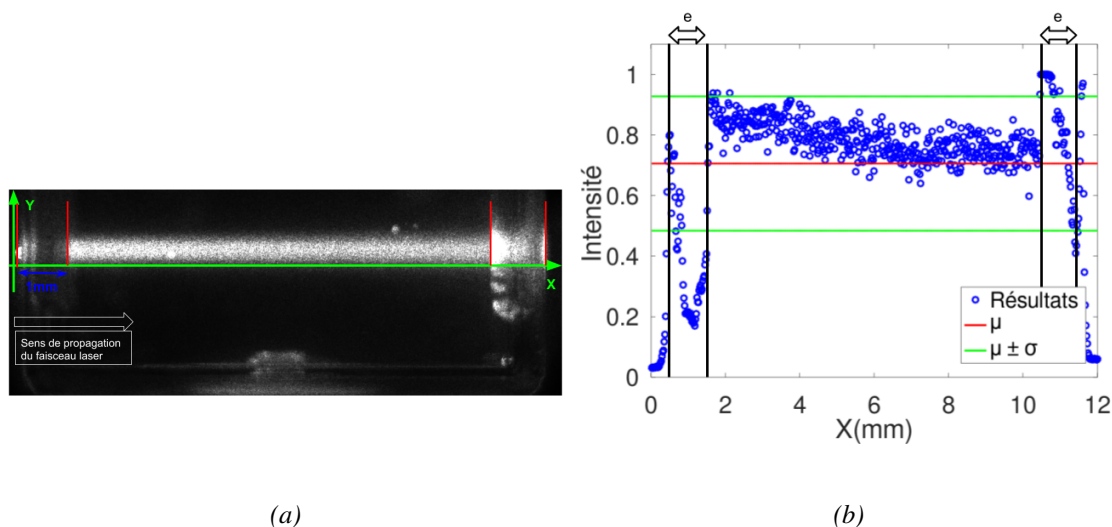


FIGURE 2.9 – Fig.a : Image globale du faisceau qui se propage de gauche à droite, dans la cellule rectangulaire à  $90^\circ$ . On identifie les bords gauche et droit de la cellule. La propagation du faisceau dans la solution montre une intensité qui décroît. Les taches observées dans le faisceau correspondent aux grains de Speckle causés par la diffusion. Le repère  $(O, X, Y)$  nous permet de déterminer la position de chaque pixel de l'image. Fig.b : Intensité normalisée de l'image globale en fonction de  $X(\text{mm})$ . On identifie les deux bords de la cellule ainsi que la diminution de l'intensité diffusée entre les bords en fonction de  $X(\text{mm})$ .  $\langle I \rangle$  est la moyenne de l'intensité globale de l'image

On a obtenu l'image à l'aide de l'objectif pour un grossissement  $G=0.3$  afin de visualiser totalement la cellule sur les pixels de la caméra. Dans la deuxième partie, on ne sélectionne que ce que l'image diffuse afin de faire une acquisition qui nous permet de calculer la fonction d'autocorrélation correspondante. Concernant la figure ci-dessus, on peut déjà tracer la variation de l'intensité diffusée en fonction de la position dans l'image, une diminution d'intensité est remarquable en fonction de la propagation du laser dans l'échantillon, ce qui explique une perte d'énergie due à la diffusion des photons. On identifie de nouveau les extrémités de la cellule là où on a une intensité presque nulle au début et à la fin du graphe. Ensuite, une intensité maximale lors de la sortie du faisceau, et au milieu l'intensité correspondante à l'interaction entre le faisceau laser et les particules dans la solution (l'intensité diffusée). On remarque que l'intensité diminue en fonction de la distance parcourue dans l'échantillon.

### 2.3.3 Traitement des images de Speckle afin d'obtenir les fonctions d'autocorrélation correspondantes à l'échantillon pour plusieurs régions d'intérêt

Le principe est de calculer la fonction d'autocorrélation pour différents endroits dans la cellule. Puisqu'on a une solution homogène, il faut qu'on obtienne les mêmes résultats indépendamment de la position de la diffusion dans l'échantillon. On a donc décidé de diviser la partie qui diffuse de l'image en 4 zones ; la dimension de chaque ROI étant de 125 pixels, ce qui correspond à 2.5mm de la partie qui diffuse.

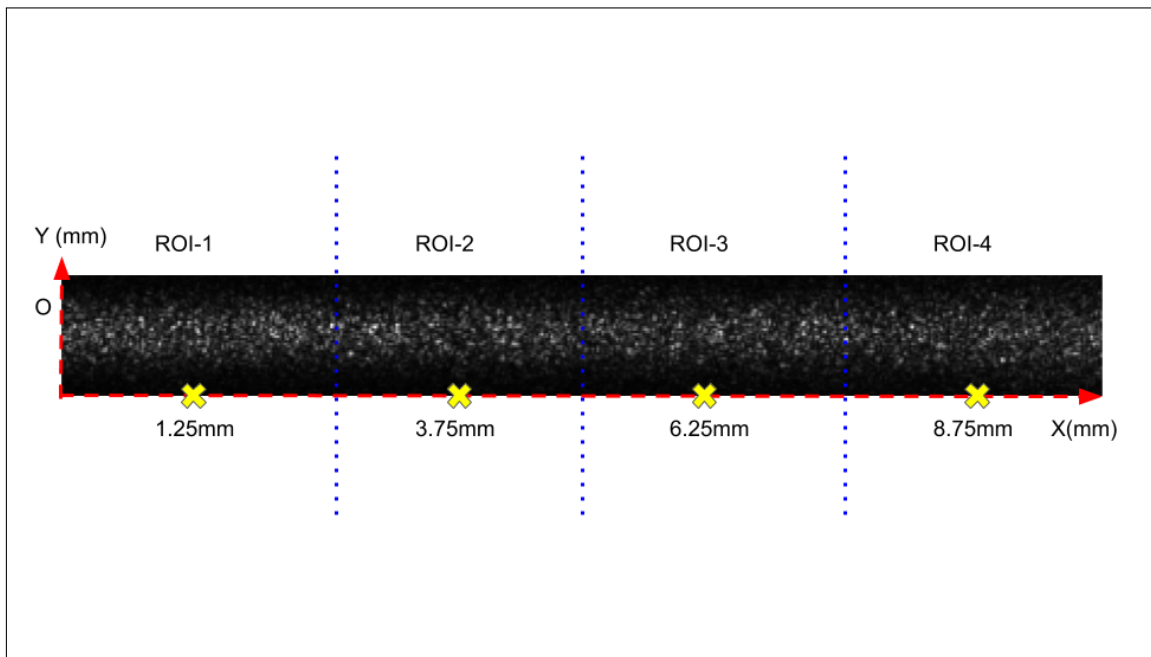


FIGURE 2.10 – Intensité normalisée de l'intensité diffusée à  $90^\circ$  en fonction de  $X(\text{mm})$ . L'image est découpée en quatre régions d'observation d'intérêt (ROI) repérées par les croix jaunes qui représentent leurs positions centrales. Il s'agit d'une image de  $440 \times 50$  pixels

On identifie sur l'image de la fig. les quatre régions d'intérêt ( $X=1.25-3.75$ -etc.). La partie centrale du faisceau dans chaque région ( $20 \times 125$  Pixels) est sélectionnée pour le calcul de la fonction d'autocorrélation, afin de comparer les résultats de chaque ROI par rapport à la courbe théorique qui correspond à l'échantillon.

Avant de faire une acquisition, on peut déjà tracer la variation de l'intensité de diffusion en fonction de la position X dans la cellule. Voici la variation de l'intensité en fonction de la position X(mm) ainsi que la distribution de l'intensité :

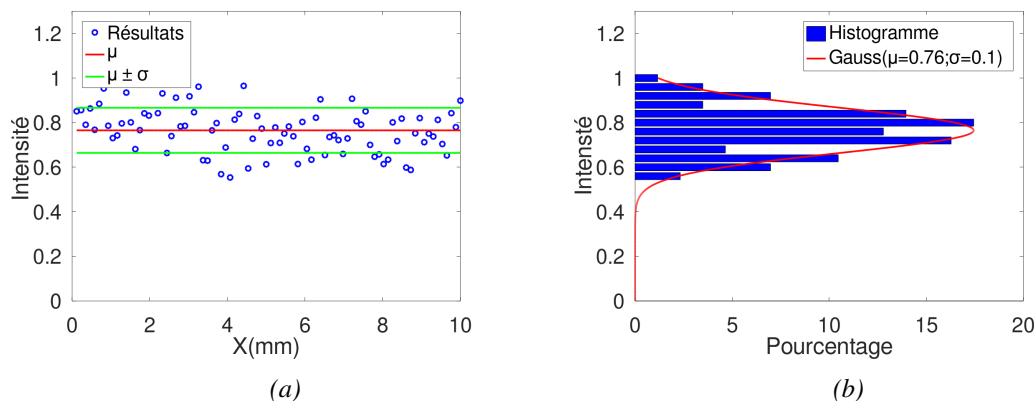


FIGURE 2.11 – Variation de l'intensité diffusée (fig.a) en fonction de la distance parcourue à l'intérieur de l'échantillon pour le cas d'une cellule rectangulaire ainsi que son histogramme (fig.b) de distribution.

On retrouve de nouveau une diminution de l'intensité diffusée en fonction de X(mm) qui est déjà remarquée (fig.2.9). L'histogramme de droite nous montre la distribution de l'intensité obtenue de l'image qui représente une gaussienne de moyenne  $\mu = 0.58$  et d'un écart-type  $\sigma = 0.08$ . Une hauteur de 20 pixels suivant l'axe (OY) est sélectionnée du centre du faisceau, cela nous permet de prendre la partie intense qui diffuse, suivant (OX) on a sélectionné toute la région entre les deux bords. L'acquisition des images est faite pour une fréquence de 500 Hz. Ensuite, les images sont coupées en quatre parties, chaque partie de 20x125 pixels correspondant à la dimension et aux positions des ROI déjà précisés (fig.2.10). Cela nous permettra de traiter chaque ROI à part pour comparer les résultats obtenus en fonction de la position dans la cellule. Le traitement des images consiste à calculer la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $G_2(\tau) - 1$  pour chaque pixel à part indépendamment des autres pixels de l'image. Ensuite, cette fonction sera moyennée sur tous les pixels qui appartiennent à la même région d'intérêt. Ce traitement se fait après la transformation des niveaux de gris en intensité normalisée tout en respectant le travail qui a été fait sur la réponse du capteur dans le premier chapitre (zone linéaire et ajustement). L'échantillon de polyéthylène glycol VG-130 pur possède une viscosité dynamique de 430mPa.s à 20°C, contenant des particules de 170nm, pour une longueur d'onde de 532nm correspondante à la source utilisée, pour un angle de détection de l'intensité  $\theta = 90^\circ$ . On a un temps caractéristique théorique correspondant de  $\tau_c=0.3$ s, ce qui implique que la fonction d'autocorrélation théorique de l'échantillon est :

$$G_2(\tau) - 1 = e^{-\frac{2\tau}{0.3}} \quad (2.1)$$



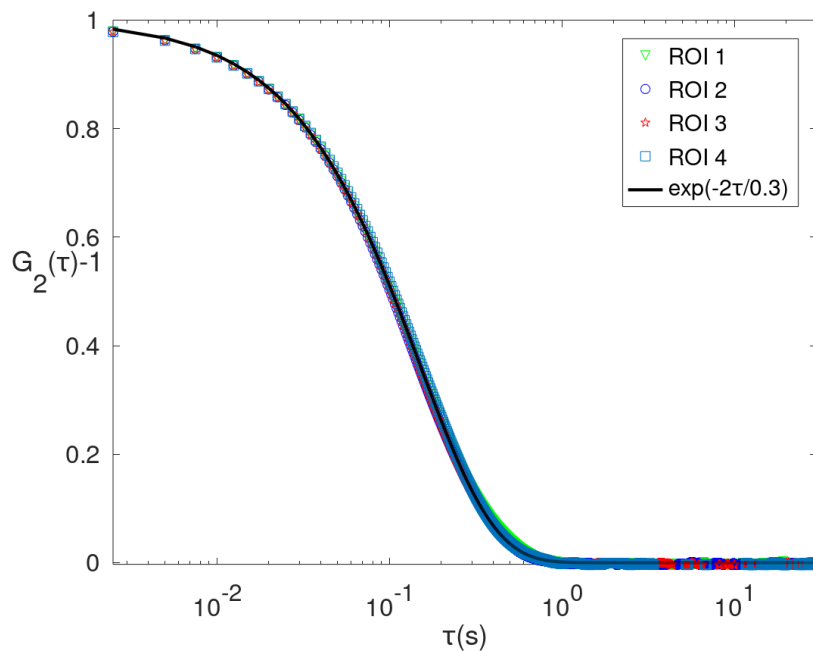


FIGURE 2.12 – Fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  calculée après l'acquisition des images pour les quatre régions d'intérêt traitées de la cellule rectangulaire à  $90^\circ$ . Une exponentielle théorique tracée dessus correspond au temps caractéristique théorique de l'échantillon.

Relativement à la courbe exponentielle théorique, on trouve bien ce qu'on attend pour les quatre zones de diffusion. Ce résultat montre une différence entre les courbes inférieures à 2% ce qui nous permet de valider l'utilisation d'une cellule rectangulaire à  $90^\circ$ . Mais dans ce cas, on est limité en une seule position d'acquisition ( $90^\circ$ ). D'où l'intérêt d'utiliser un tube cylindrique afin de faire des acquisitions pour plusieurs positions différentes de  $90^\circ$ . De plus, on peut déjà comparer les temps caractéristiques obtenus pour chaque région traitée de la cellule. Il serait intéressant de comparer les temps caractéristiques obtenus pour chaque ROI entre eux et par rapport au temps théorique correspondant aux spécificités de la solution. Voici la comparaison dans la figure ci-dessous :

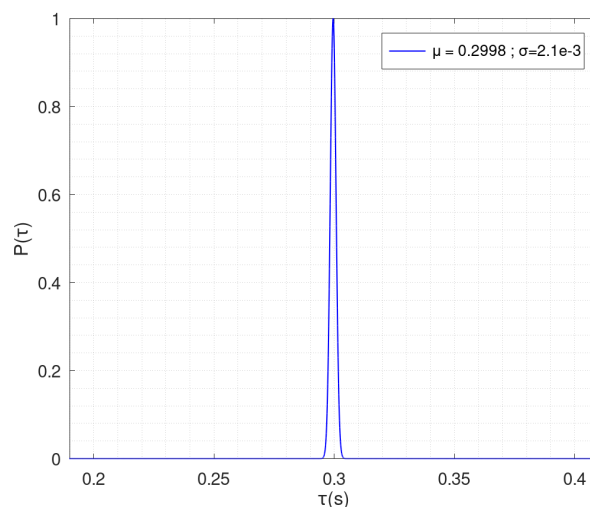


FIGURE 2.13 – temps caractéristique moyen obtenu pour tous les ROI. On note par  $(P)$  la densité de probabilité normalisée et respectivement  $\mu$  et  $\sigma$  la valeur moyenne et l'écart-type des résultats.

Un décalage inférieur à 2% existe entre les  $\tau_c$  obtenus et  $\tau_c$  théoriques, ce qui est acceptable dans les mesures. On a toujours un décalage maximal lorsqu'on s'approche des bords de la cellule pour les ROI 1 et 4. Bref, une petite hétérogénéité ou impureté dans la solution peut causer un certain décalage au niveau du temps caractéristique. Ce résultat reste fiable, indépendant de la position dans la cellule rectangulaire ; il correspond bien à la courbe théorique et confirme que l'échantillon est à 98% homogène. Un temps caractéristique est obtenu pour les quatre régions d'intérêt ; il est égal en moyenne à 0.2998s, soit 0.3s. Cela montre bien la précision des mesures et reflète qu'une telle expérience peut déterminer un rayon hydrodynamique à haute précision surtout en utilisant un capteur qui peut nous faire des acquisitions à très hautes fréquences. L'utilisation de ce capteur se limite à des échantillons ayant des temps caractéristiques de l'ordre de 0.1s.

### 2.3.4 Diffusion dans un tube de section circulaire

Dans la figure ci-dessous on montre le même montage mais avec l'utilisation d'un tube cylindrique :

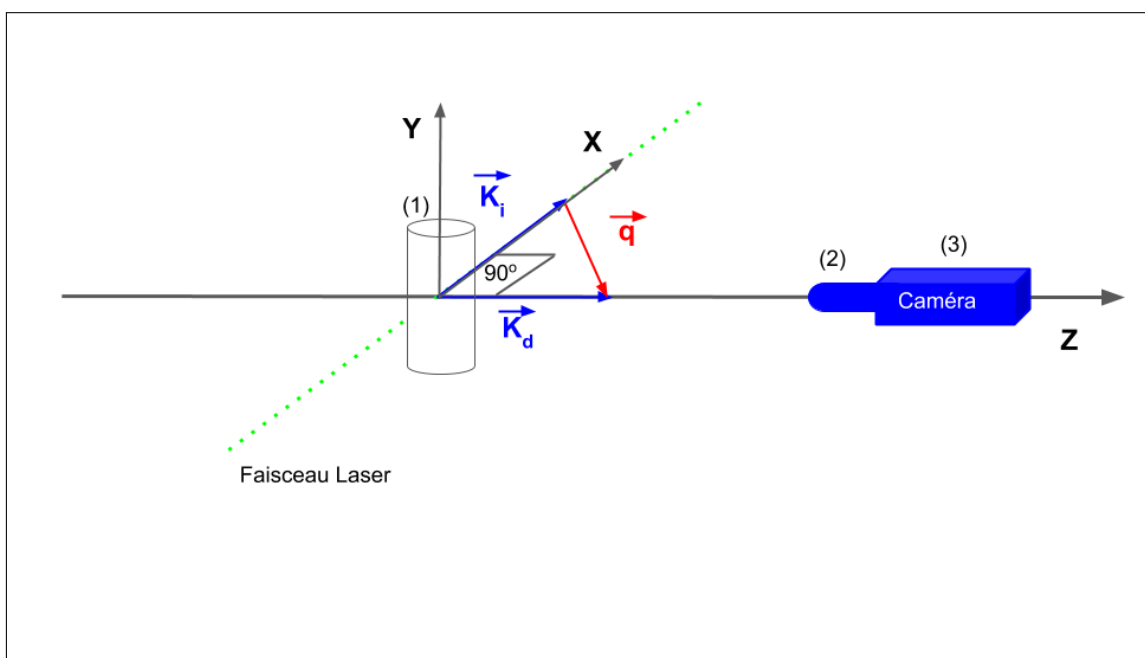


FIGURE 2.14 – Schéma de diffusion à  $90^\circ$  pour le cas d'un tube(1) cylindrique. On identifie les vecteurs d'onde incidents et diffusés par  $\vec{K}_i$  et  $\vec{K}_d$  ainsi que par  $\vec{q}$  comme déjà indiqué dans la fig.2.8. L'objectif(2) et la caméra(3) sont à disposition pour l'analyse.

On a toujours les mêmes conditions correspondant au cas de la cellule rectangulaire. La seule différence est qu'on a simplement remplacé la cellule par un tube cylindrique. L'objectif nous permet d'obtenir l'image du faisceau dans le tube afin de pouvoir analyser la diffusion dans différentes régions, et donc de comparer les résultats entre l'utilisation d'un tube cylindrique et d'une cellule rectangulaire. On suppose que, pour les mêmes conditions et en gardant le même échantillon dans les deux géométries, on obtient le même résultat.

### 2.3.5 Expérience de diffusion dans une Géométrie de tube cylindrique

Voici l'image obtenue pour la même solution dans le tube cylindrique à  $90^\circ$  :

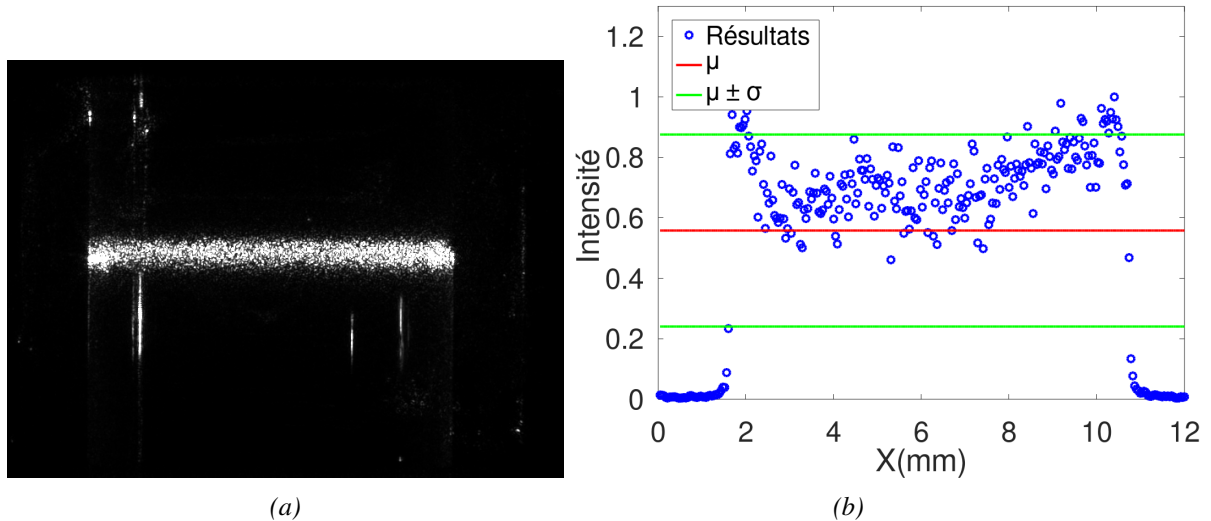


FIGURE 2.15 – Fig.a : image de diffusion à  $90^\circ$  pour le cas d'un tube cylindrique. On remarque bien les bords du tube, ainsi que les grains de Speckle; le sens de propagation du faisceau est toujours de gauche à droite. Fig.b : Variation de l'intensité en fonction de la position X(mm).

De même, on a la propagation du faisceau laser dans le sens de gauche à droite. On a exactement les mêmes conditions qu'avant, rien n'a changé, on a simplement remplacé la cellule par le tube cylindrique contenant la même solution. Ce qui est étonnant c'est qu'on remarque une augmentation d'intensité en fonction de la propagation du faisceau ce qui n'était pas du tout le cas pour la cellule rectangulaire; il s'agit probablement d'un changement au niveau du vecteur d'onde collectée sur le capteur qui a causé cette augmentation d'intensité. On peut commencer à tracer la variation d'intensité en fonction de la position dans le tube afin de valider numériquement cette augmentation. Ensuite, l'idée est de prendre quatre régions d'intérêts comme pour le cas de la cellule déjà traitée.

### 2.3.6 Traitement des images pour le calcul de la fonction d'autocorrélation

Voici la figure de Speckle observée dans le tube à  $90^\circ$  :

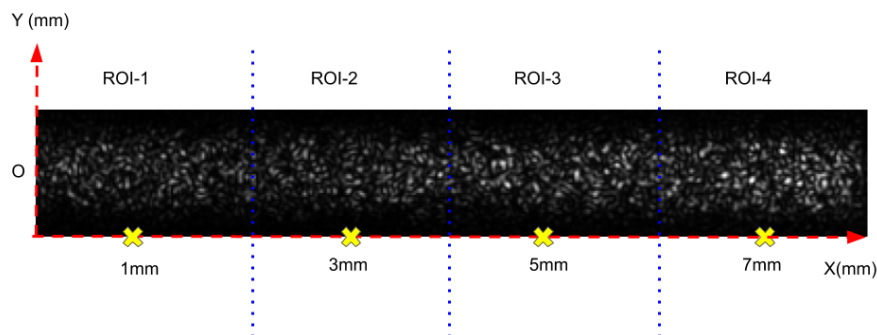
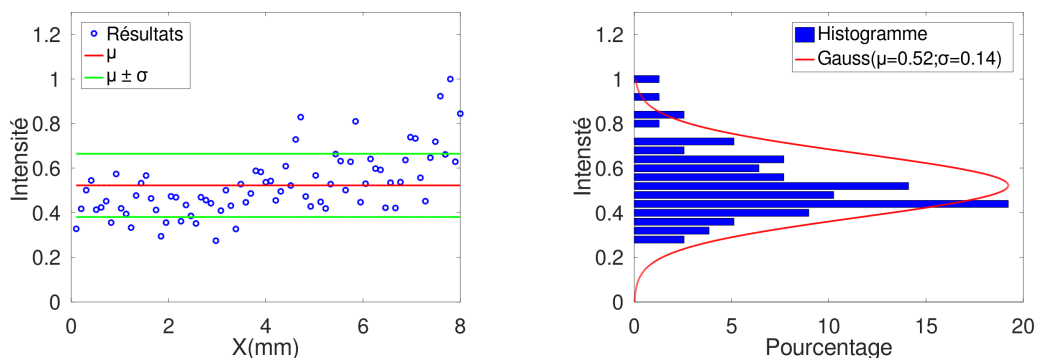


FIGURE 2.16 – Image de Speckle vue à  $90^\circ$  pour le cas du tube cylindrique. Le repère  $(O, X, Y)$  nous permet de caractériser les quatre régions d'observation de l'image et les croix jaunes représentent l'abscisse de chaque ROI.

De même, on trouve les quatre zones de l'image traitées pour comparer les fonctions d'autocorrélation entre les ROI et par rapport à l'exponentielle théorique attendue, ce qui n'était pas le cas dans la cellule. On peut commencer d'abord par tracer la variation d'intensité en fonction de  $X(\text{mm})$  avant de faire une acquisition d'images pour le calcul de la fonction d'autocorrélation. Voici la variation de l'intensité normalisée en fonction de  $X(\text{mm})$  ainsi que son histogramme :



(a) Variation de l'intensité diffusée en fonction de  $X(\text{mm})$  (b) Histogramme de distribution de l'intensité diffusée

On vérifie bien que l'intensité normalisée fluctue entre 0.2 pour les deux premiers millimètres à l'entrée du faisceau et augmente au fur et à mesure pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0.6 vers la sortie du tube ; ce qui valide bien une augmentation d'intensité en fonction de la propagation du faisceau. Au niveau de l'histogramme, on n'a pas une bonne variation gaussienne car les valeurs de l'intensité augmentent et ne fluctuent pas autour d'une moyenne ; un écart type est évidemment supérieur à celui obtenu pour la distribution d'intensité pour le cas de la cellule. L'étape suivante consiste à calculer la fonction d'autocorrélation pour chaque région d'intérêt déjà sélectionnée, afin de comparer les résultats et de savoir si cette variation d'intensité impose un changement au niveau des résultats ou non.

Dans la figure ci-dessous, on trouve la comparaison des résultats obtenus pour le cas du tube :

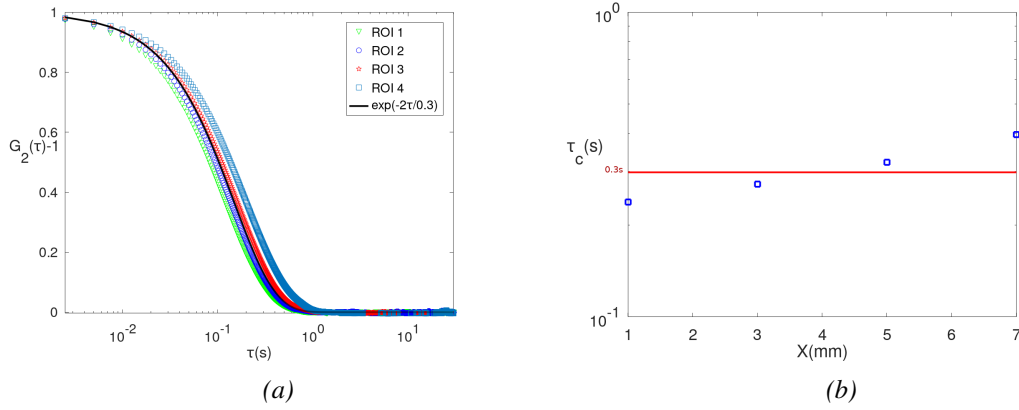


FIGURE 2.18 – Fig.a : Fonctions d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  pour les quatre régions traitées du tube cylindrique à  $90^\circ$  en fonction du décalage du temps  $\tau(s)$ . La fonction exponentielle théorique attendue est de plus tracée. Fig.b : Variation du temps caractéristique obtenue pour chaque ROI en fonction de sa position dans le tube cylindrique  $X(mm)$ . Le trait horizontal représente le temps caractéristique théorique correspondant à l'échantillon.

On trouve un décalage ordonné entre les courbes par rapport à la position de la zone traitée dans le tube. Comme nous disposons d'une distribution unique de la taille des particules, nous pouvons confirmer que nous recevons différents vecteurs d'ondes correspondant aux angles autour de  $90^\circ$ . Ces ondes nous donnent des temps caractéristiques inférieurs au temps attendu pour les ROI 1 et 2 et supérieurs pour les autres. On a bien la courbe attendue au centre du tube. Cela implique l'existence d'une perturbation à ce niveau, liée à la géométrie circulaire du tube, qui est responsable de cette déviation. Cela sera exposé dans la suite de ce chapitre. Il existe une différence considérable entre les résultats par rapport au temps caractéristique théorique correspondant à la solution, ce qui n'était pas le cas pour la cellule rectangulaire. On remarque que plus un éloignement du centre a lieu, plus le décalage de la valeur théorique est prononcé. À gauche, à l'entrée du faisceau laser, on a un  $\tau_c$  mesuré inférieur à  $\tau_c$  théorique, ce qui implique que le mouvement des Speckle est plus rapide tandis qu'à droite, le mouvement sera plus lent et  $\tau_c$  mesuré augmente. Pour une solution identique homogène, on mesure un mouvement rapide qui ralentit spécialement en fonction de la position. On identifie trois cas :

1.  $\tau_{cexp} < \tau_{cth}$  pour  $X \in ]0-4[$
2.  $\tau_{cexp} = \tau_{cth}$  pour  $X=4mm$
3.  $\tau_{cexp} > \tau_{cth}$  pour  $X \in [4-8[$

Cela implique qu'on a forcément un changement au niveau du vecteur d'onde qui cause cet effet car le temps caractéristique dépend essentiellement du vecteur d'onde  $\vec{q}$  et de la solution. Mais ici, on a une solution homogène indépendamment de la position sélectionnée dans le tube ; ce qui nous a poussé à détailler géométriquement ce qui se passe au niveau du tube pour les rayons diffusés.

### 2.3.7 Effet du dioptre du tube cylindrique

Rien n'a changé dans les conditions de la géométrie ; on constate qu'on a un problème lors de la sortie des rayons diffusés du tube : il s'agit d'une surface circulaire qui est totalement différente de la surface plate de la cellule. Pour cela, on a tracé le cas du tube sur OptGéo afin de savoir ce qui se passe :

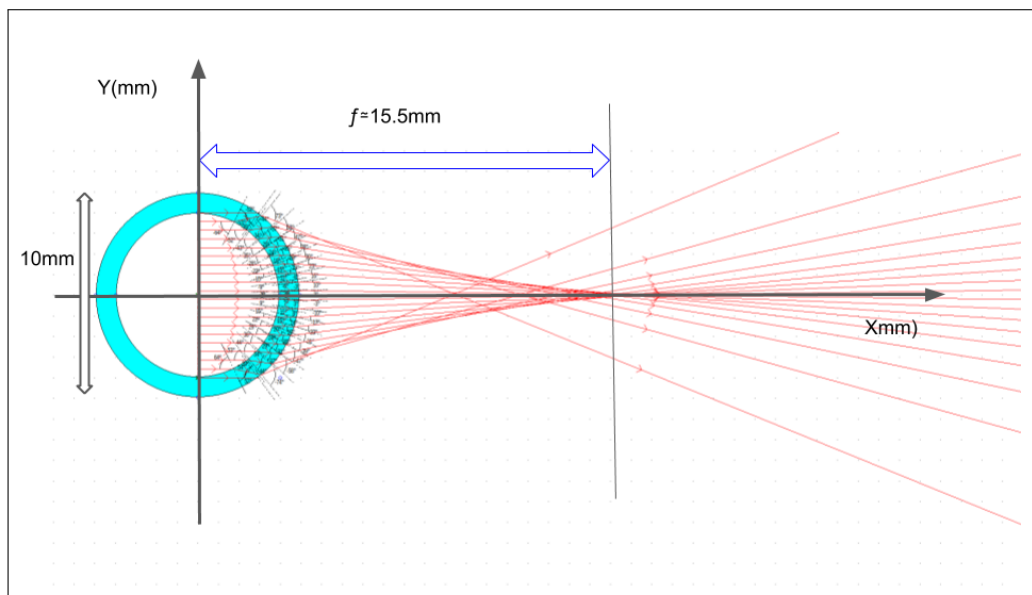


FIGURE 2.19 – Schéma obtenu à partir d'Opt-Géo représentant le cas des rayons diffusés à  $90^\circ$ , en considérant un faisceau incident selon l'axe Y. Une lentille convergente d'une distance focale de 15,5 mm déterminée par cette simulation, provoquée par la courbure des bords du tube.

On constate que le tube impose une lentille convergente de 1.55cm. En effet, cela cause une déviation au niveau des trajectoires des rayons diffusés qui n'appartiennent pas au cas de  $90^\circ$ , ce qui entraîne le retour au capteur. Cela nous a poussé à quantifier l'effet du dioptre du tube afin de trouver une solution. Le problème pourrait être causé dans ce cas si, par exemple on a des rayons diffusés pour des angles de diffusion différents de  $90^\circ$  et seront réfractés ou déviés par le dioptre du tube vers le capteur. Afin de traiter ce problème, un programme sur Octave est développé afin de quantifier le problème et de valider cette hypothèse.

### 2.3.8 Variation angulaire causée par le tube

Voici alors un dessin géométrique qui tient compte de tous les paramètres (dimensions du tube, indices optiques, etc.) :

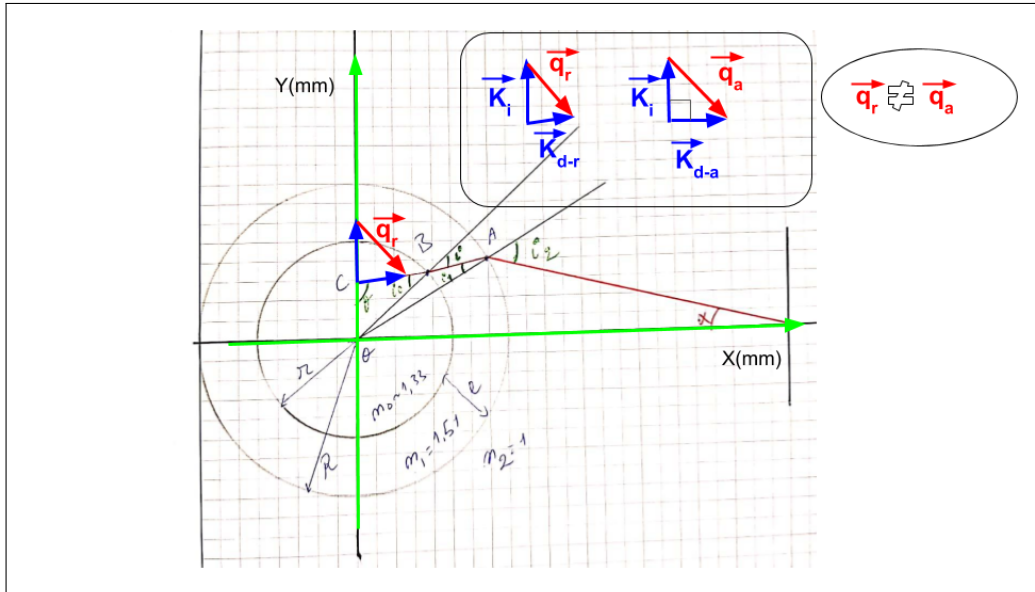


FIGURE 2.20 – Schéma géométrique qui explique la différence entre les deux vecteurs d'onde de diffusion  $\vec{q}_r$  et  $\vec{q}_a$

Le but est de trouver la variation de l'angle de diffusion en fonction de la position dans le tube de façon à ce que les rayons diffusés appartenant à cette variation d'angle puissent atteindre le capteur. Pour commencer on suppose un balayage d'un angle  $\alpha$  tel que :

$$\tan(\alpha_{max}) = \frac{R}{D} \quad (2.2)$$

Avec : R le rayon du tube et D la distance du capteur au tube. La variation de  $\alpha$  est de pouvoir traiter toute la taille du tube vue de la position du capteur.

Puis on calcule l'angle de réfraction  $i_2$  :

$$i_2 = \arctan\left(\frac{Y_a}{X_a}\right) + \alpha \quad (2.3)$$

Ensuite on détermine l'angle de réfraction  $i_1$  par :

$$i_1 = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1} \sin(i_2)\right) \quad (2.4)$$

De même pour les angles  $i$  et  $i_o$  : on obtient enfin la valeur de l'angle  $\theta$  qui est l'angle de diffusion (l'angle entre la propagation du faisceau laser et le rayon diffusé), et  $Y_c$  nous donne la position dans le tube. Cela nous permet de quantifier la distribution d'angles de diffusion en fonction de la position dans le tube. Par exemple, un faisceau diffusé qui n'appartient pas à 90° peut atteindre le capteur s'il suit la trajectoire, suivant les points :

C → B → A → Capteur.

Le calcul est développé sur Octave afin de connaître l'angle et la position de l'origine des faisceaux diffusés qui peuvent atteindre le capteur pour le cas différent de  $90^\circ$ .

Voici un schéma qui représente la variation d'angles obtenus en fonction de la position dans le tube :

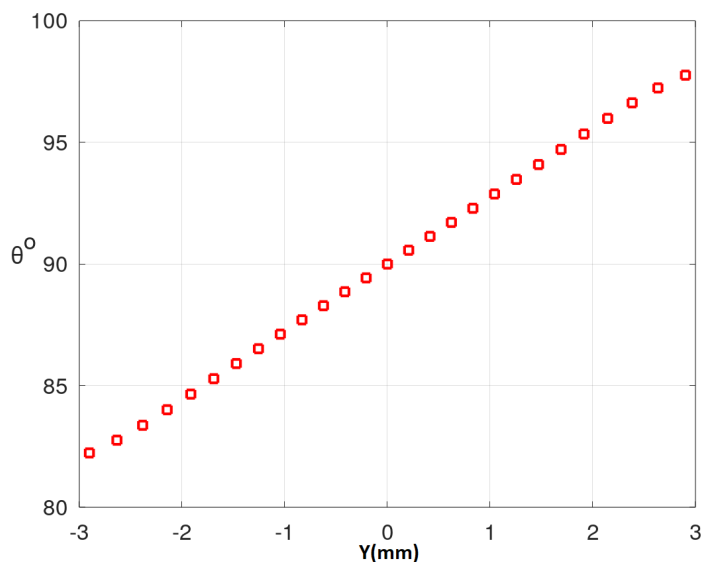


FIGURE 2.21 – Variation de l'angle de diffusion, en fonction de la position du point diffusant dans le tube  $X(mm)$ , le centre du tube est pour ( $X=0$ ;  $\theta = 90^\circ$ )

On obtient une variation maximale de  $\pm 10^\circ$  aux extrémités du tube, en cohérence avec les résultats de la fig.2.18, tandis qu'au centre on obtient exactement les rayons diffusés qui correspondent à  $90^\circ$  (à la position réelle du capteur). Pour résoudre ce problème, il faut traiter la partie centrale du tube, ce qui évite cette variation au niveau du vecteur d'onde et nous permet d'obtenir une section centrale correcte. On propose donc d'ajouter un système optique contenant une lentille convergente de distance focale de 5cm, et un diaphragme. Le rôle de la lentille est d'appliquer un grossissement de l'ordre de 4 afin d'éliminer le traitement des régions distantes du centre du tube. Pour ce grossissement, on obtient une partie du centre du tube de  $\pm 0.25mm$  exposée sur toute la taille du capteur. Dans ce cas n'importe quelle région traitée sur le capteur sera incluse dans les  $\pm 0.25mm$  du centre du tube. Et on fixe le diaphragme pour filtrer de plus les faisceaux dont l'angle de diffusion est différent de  $90^\circ$  et peut atteindre le capteur même après le grossissement.

En analysant la figure ci-dessus on retrouve une variation d'angle de  $\pm 10^\circ$  autour de  $90^\circ$ . De même on a :

1.  $90^\circ < \theta < 100^\circ$  pour la région entre l'entrée du faisceau et le centre.
2.  $\theta = 90^\circ$  pour le centre
3.  $80^\circ < \theta < 90^\circ$  pour la partie entre le centre et la sortie du faisceau.

Cela explique la variation du temps caractéristique obtenu pour les différentes régions d'intérêt déjà traitées dans le tube (fig.2.18). En effet  $\tau_c$  varie inversement proportionnel à l'angle de diffusion.



### 2.3.9 Propositions qui permettent d'éviter l'effet du dioptre du tube

#### Augmentation du diamètre du tube en utilisant un tube de diamètre supérieur et de l'huile d'immersion

Plusieurs solutions peuvent résoudre le problème de déviation vers le capteur des faisceaux diffusés qui n'appartiennent pas au vecteur d'onde réel correspondant à la position du capteur.

La première solution est de mettre le tube qui contient l'échantillon dans un autre tube de diamètre de l'ordre de 10cm, et entre ces deux tubes, on ajoute de l'huile d'immersion afin de matcher l'indice du verre entre les deux. Cela diminue l'effet de cette déviation des faisceaux diffusés et augmente la partie centrale dans laquelle on a les faisceaux qui appartiennent au vecteur d'onde réel. On a réalisé une petite expérience pour valider cette méthode en immergeant le tube contenant l'échantillon dans un tube de rayon de diamètre de 2cm, avec entre les deux tubes l'huile d'immersion d'indice optique  $n=1.51$ , ce qui nous aide à matcher les indices. Ensuite, on a repris l'acquisition des images de speckle et voici le résultat pour les différentes zones du tube :

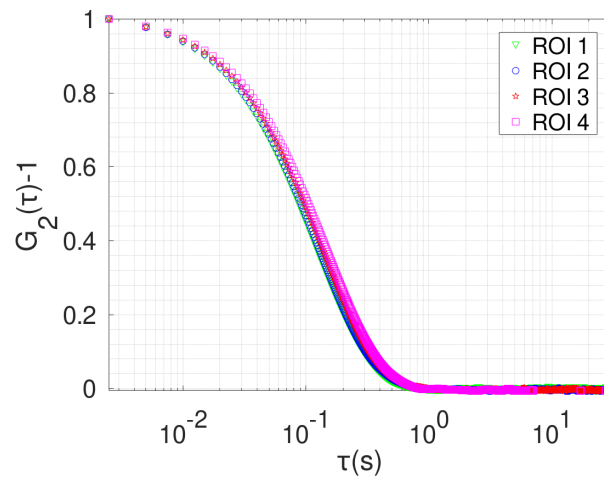


FIGURE 2.22 – Fonction d'autocorrélation correspondant à la solution de polyéthylène glycol VG-130 contenant des particules de 170nm pour plusieurs zones dans le tube qui contient la solution pour le cas de l'immersion du tube dans un tube de 2cm de diamètre

En comparant ce résultat avec celui du tube seul fig.2.18, on trouve que les courbes sont plus rapprochées après l'immersion du tube dans un tube de 2cm, mais il existe toujours une différence entre les courbes qui cause des problèmes (ce n'est pas comme le cas de la cellule de section rectangulaire fig.2.12. Bref, pour obtenir un résultat presque parfait comme celui de la cellule nous faut un tube largement supérieur, par exemple de 10-15cm. Cette méthode exige du temps pour mettre à disposition un tube de 10-15cm sur le système et cause des problèmes lorsque l'huile d'immersion dans le gros tube devient sale. Ces impuretés peuvent introduire des diffusions supplémentaires, rendant par conséquent une filtration de l'huile d'immersion avant utilisation strictement nécessaire.

Cela nous a poussé à appliquer une solution optique qui consiste à sélectionner la partie centrale du tube qu'on utilise directement à l'aide d'une lentille convergente de 5cm et d'un diaphragme optique.

### Application d'un grossissement de la partie centrale du tube à l'aide d'un système optique

Dans le schéma ci-dessous on représente une simulation du tube utilisé sur Octave qui permet d'indiquer les points de la trajectoire optique des faisceaux diffusés du centre du tube qui peuvent atteindre le capteur situé à 31.5cm du tube.

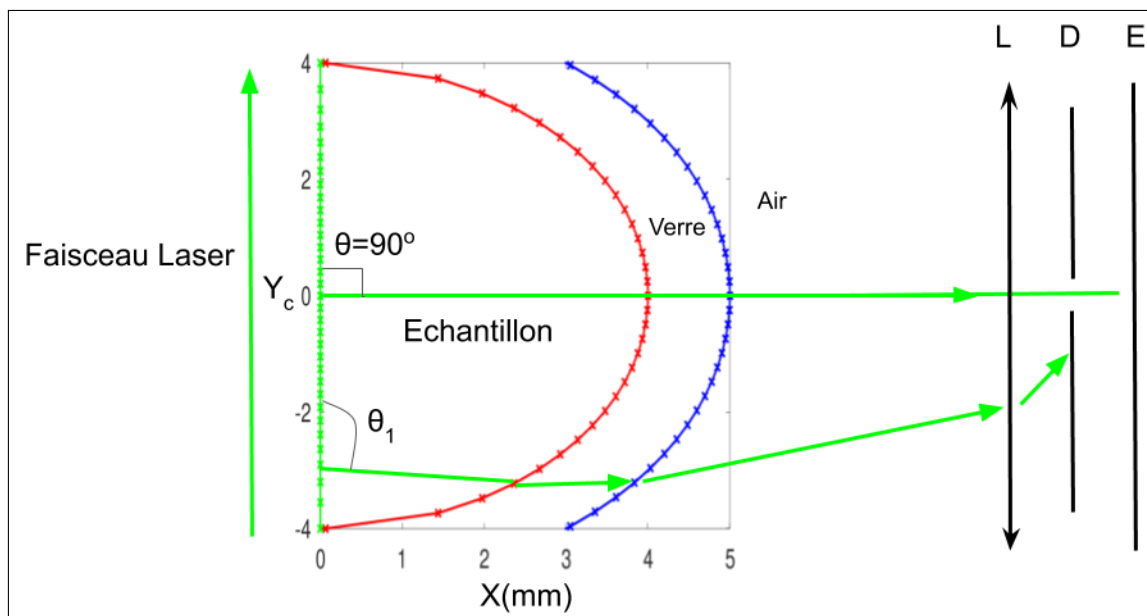


FIGURE 2.23 – Figure géométrique qui représente la trajectoire des faisceaux diffusés lors du premier contact avec le rayon interne du tube ; ce dernier est tracé en rouge et le rayon externe en bleu. De plus, on a la lentille et le diaphragme qui sont ajoutés devant le capteur.

On représente respectivement en rouge et bleu les deux extrémités intérieures et extérieures du tube ainsi qu'en vert le faisceau, le sens et la direction de propagation du faisceau laser. Si on relie les points par ordre, on obtient exactement la trajectoire optique réelle des faisceaux diffusés pour le cas de la position du capteur à  $90^\circ$ . Par exemple, on commence par le point central qui diffuse, il continue vers le point central en rouge et en bleu des deux extrémités puis vers le capteur. Ensuite, prenons le point correspondant à  $\theta_1$  sur la figure, on remarque bien sa trajectoire. Globalement, on constate bien l'importance du système optique qui est composé d'une lentille et d'un diaphragme, pour une distance de 5.5cm du centre du tube ; on obtient l'image du centre diffusant sur le capteur à une distance de 31.5cm selon les calculs (en tenant compte de la lentille supplémentaire causée par la courbure du tube utilisé) (fig.2.19) avec un grossissement  $\times 4$ . Cela projette sur la partie totale du capteur une section de  $\pm 0.25\text{mm}$  du centre du tube utilisé, et toute autre partie sera déviée à l'extérieur du capteur ou bien filtrée par le diaphragme supplémentaire. Afin de quantifier l'erreur de notre système sur le temps caractéristique mesuré après l'application de ce système optique, il nous faut un calcul détaillé de l'erreur sur  $\tau_c$  mesuré, car une fois  $\tau_c$  bien mesuré, on obtient les bonnes valeurs au niveau du rayon hydrodynamique correspondant.

### 2.3.10 Erreur relative sur le temps caractéristique mesuré

Pour quantifier et caractériser la méthode du grossissement il faut calculer l'erreur causée par le traitement de la partie centrale de  $\pm 0.25mm$  afin de savoir la fiabilité et la précision obtenues en appliquant cette méthode.

Le temps caractéristique dépend essentiellement du vecteur d'onde et du coefficient de diffusion ; le coefficient de diffusion est supposé être constant dépendamment de l'échantillon. On a alors :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right); \quad D = \frac{K_b T}{6\pi\eta R_h}; \quad \tau_c = \frac{1}{2Dq^2} \quad (2.5)$$

L'incertitude sur  $\tau_c$  dépend forcément de l'incertitude sur l'angle de diffusion  $d\theta$ , en développant le calcul on obtient :

$$\tau_c(\theta) = \frac{\lambda^2}{32\pi^2 n^2 D} \sin^{-2}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.6)$$

Supposons que  $C = \frac{\lambda^2}{32\pi^2 n^2 D}$  on obtient alors :

$$\frac{d\tau_c}{d\theta} = C \frac{d}{d\theta} \left[ \sin^{-2}\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow d\tau_c = C \left| \left[ -\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin^{-3}\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta \right] \right| \quad (2.8)$$

L'erreur sur le temps caractéristique pour une différence d'angle est donnée par :

$$\Rightarrow d\tau_c = C \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin^{-3}\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta \quad (2.9)$$

En prenant  $d\theta = \pm 0.25^\circ$ , (cette valeur correspond à la variation de l'angle de diffusion autour du centre du tube après l'application du système optique), on obtient la variation de l'erreur relative en fonction de la position du capteur autour du tube (l'angle de diffusion  $\theta$ ) :

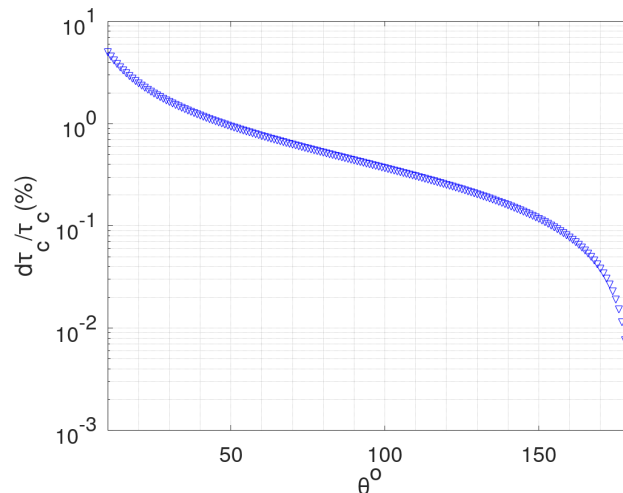


FIGURE 2.24 – Erreur relative de  $\tau_c$  en pourcentage après la mise en place du système optique. Pour le cas où  $\theta = 90^\circ$ , on a une erreur de 0.43%

L'erreur globale constatée est inférieure à 4% pour toutes les positions à partir de  $10^\circ$ , ce qui est acceptable comme outil de mesure sur le temps caractéristique.

## 2.4 Diffusion de la lumière observée par un photomultiplicateur

### 2.4.1 Montage de diffusion en utilisant un photomultiplicateur

Voici d'abord une image de la lentille qui transmet l'intensité sur le PM :

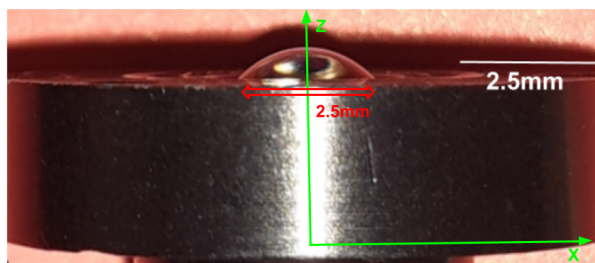


FIGURE 2.25 – Lentille chargée de collecter l'intensité diffusée, transmise par une fibre optique au photomultiplicateur.

Il s'agit d'une taille de 2.5mm au total, ce qui correspond à une réception de  $\pm 0.25\text{mm}$  du centre du tube après l'application du grossissement optique. Cette lentille focalise l'intensité diffusée sur une fibre optique qui transmet les photons sur le photomultiplicateur (SPCM-AQR-13, Excelitas 31 Technologies, USA) dans lequel on a une diode avalanche. Cette dernière transmet l'information en un signal électrique. Ensuite ce signal sera traité par un corrélateur (Flex03-LQ-1, Correlator.com, USA) qui nous calcule la fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau)$ ) de l'intensité reçue en temps réel de l'expérience. Ce photomultiplicateur sera placé à la même position que le capteur CCD (fig.2.14), (fig.3.2), soit en remplaçant ce dernier par le photomultiplicateur, soit en utilisant un cube séparateur d'intensité "Beam Splitters". Ce dernier pourrait être placé afin de pouvoir faire une mesure simultanée en utilisant les deux capteurs.

### 2.4.2 Comparaison entre l'utilisation des deux géométries à $90^\circ$ pour le cas d'un photomultiplicateur

Dans cette partie du travail, on reprend les expériences sur le même échantillon de la première partie mais on utilise le photomultiplicateur et le corrélateur à la place du capteur CCD. Pour commencer, voici les résultats pour les premières manipulations dans les deux géométries déjà traitées dans la première partie de ce chapitre :

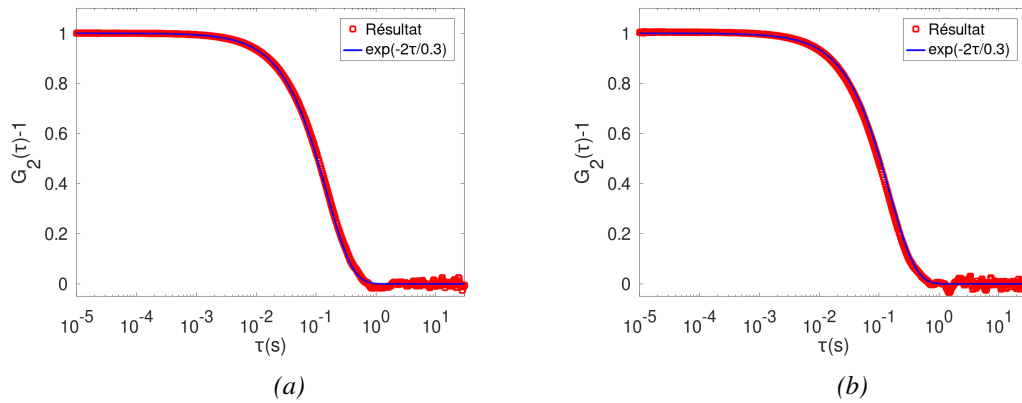


FIGURE 2.26 – Fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  de l'intensité diffusée à  $90^\circ$  obtenue en utilisant le système de mesure (photomultiplicateur + corrélateur) pour l'échantillon de polyéthylène glycol VG-130 à  $20^\circ\text{C}$  dans une cellule rectangulaire (fig.a) et cylindrique (fig.b).

On retombe autour de la courbe exponentielle théorique correspondante à l'échantillon pour les deux géométries utilisées car en utilisant le photomultiplicateur, on sélectionne déjà la partie centrale du tube. Une étude précise spatiale comparable à celle effectuée en utilisant le capteur CCD ne peut être réalisée en cette instance. En tout cas, un beau plateau obtenu au début de la courbe montre bien que la fréquence de la mesure est très supérieure à celle de l'échantillon ( $\frac{1}{\tau_c}$ ). Maintenant, on peut comparer les résultats obtenus par le corrélateur et le capteur CCD pour les deux géométries, ce qui conduit à une validation des mesures pour ces deux outils au niveau de la fonction d'autocorrélation d'intensité.

### 2.4.3 Comparaison des résultats de diffusion dynamique de la lumière obtenus à l'aide des deux outils de mesure (capteur CCD et photomultiplicateur)

Voici la comparaison de tous les résultats pour les deux outils de mesure (PM-CCD) et les deux géométries :

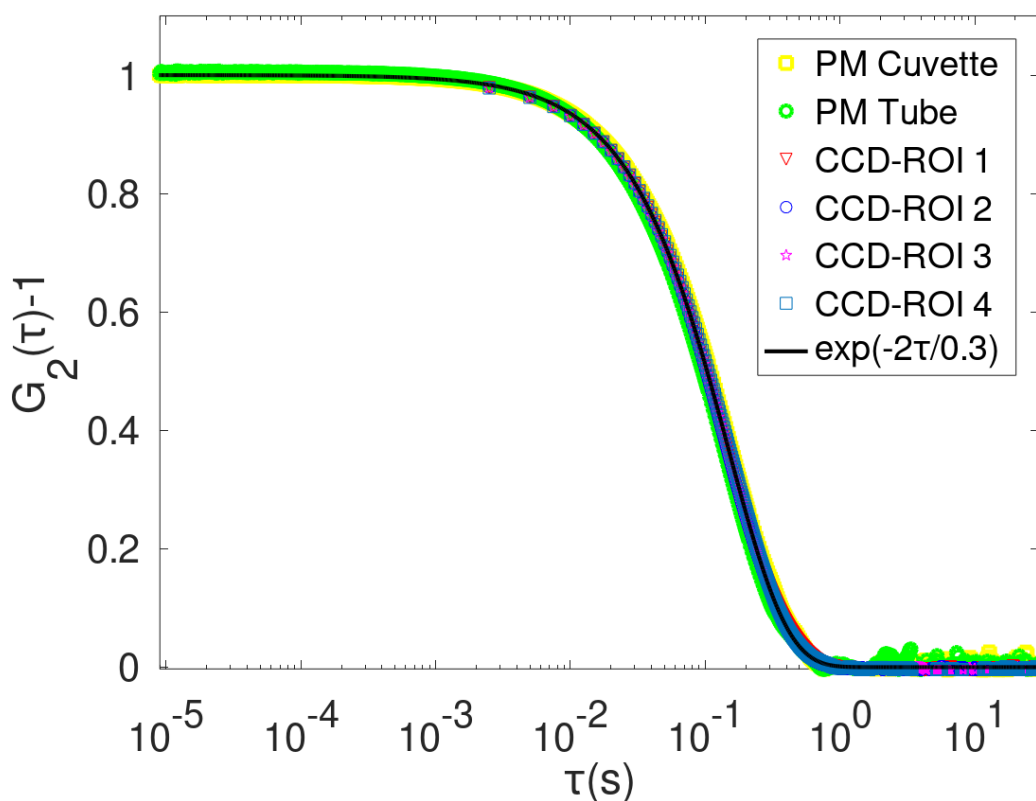


FIGURE 2.27 – Validation des résultats de diffusion dynamique avec les deux outils de mesure (capteur CCD et photomultiplicateur). Pour l'échantillon de polyéthylène glycol VG-130 pur ( $\eta = 430\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) contenant des particules de 170nm, angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$  et une température  $T = 20^\circ\text{C}$

Une réponse presque parfaite est obtenue entre les deux outils de mesure (PM-CCD), entre les deux géométries utilisées, et par rapport à la courbe exponentielle théorique correspondant à l'échantillon. La seule différence est que pour le photomultiplicateur, on peut aller plus loin au niveau des temps rapides. On peut donc mesurer des mouvements rapides, ce qu'on ne peut pas faire facilement par le capteur CCD utilisé. De plus pour les échantillons qui possèdent un temps caractéristique très élevé de l'ordre de 200 secondes ou supérieur, dans ce cas le photomultiplicateur ne peut plus nous donner la courbe complète sur le long terme. On sera obligé d'utiliser le capteur CCD pour les expériences nécessitant des temps assez importants, par exemple, une manip de 24h.

### Comparaison PM-CCD pour les mouvements Browniens rapides qui représentent des temps caractéristiques courts.

En général, le capteur CCD ne peut pas nous fournir une fréquence d'acquisition très élevée, ( $F_{mas}$  650 – 750Hz); cela dépend du nombre de lignes de pixels qu'on sélectionne. Tandis que pour le système photomultiplicateur corrélateur, la fréquence d'acquisition du signal est largement plus élevée de l'ordre de 100MHz. Dans les expériences précédentes pour la solution de polyéthylène glycol VG-130 pure on remarque bien la différence entre les deux mais cette solution reste quand-même mesurable avec les deux outils. Afin de bien visualiser la différence, on a décidé de diluer la solution à 20%, ce qui réduit sa viscosité dynamique jusqu'à 6mPa.s et qui diminue énormément son temps caractéristique qui est déterminé par les calculs ( $\tau_c = 4ms$ ). Pour ce temps-là on reste capable d'obtenir la fonction d'autocorrélation correspondante à l'aide du PM. En revanche, cela sera difficile pour le capteur CCD. Voici la comparaison des deux résultats obtenus dans la figure ci-dessous :

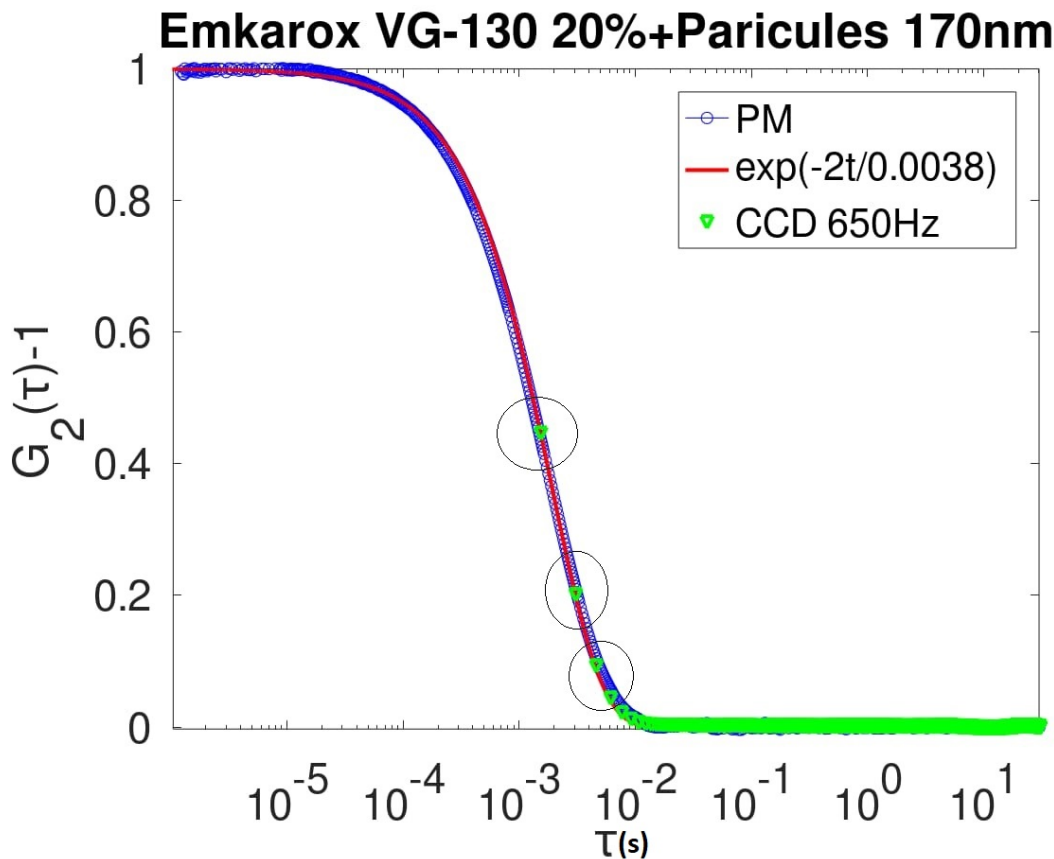


FIGURE 2.28 –  $G_2(\tau) - 1$  donné par le PM (angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ ,  $T=20^\circ C$ ) et le capteur CCD pour le cas d'une solution aqueuse de polyéthylène glycol VG-130 diluée à 20% ( $\eta = 3.15$  mPa.s) contenant des particules de 170nm.

On remarque bien la correspondance du résultat obtenu et la courbe exponentielle théorique. Néanmoins, pour le résultat obtenu à l'aide du capteur CCD, on a à peine obtenu 1/4 de la fonction d'autocorrélation ce qui n'est pas du tout suffisant pour obtenir les informations et déterminer les caractéristiques de l'échantillon. Mais cela reste quand même sur les deux courbes. Une deuxième comparaison entre le capteur CCD et le photomultiplicateur sur une solution d'eau pure qui contient des particules de 1040nm, montre bien l'intérêt de l'utilisation du PM

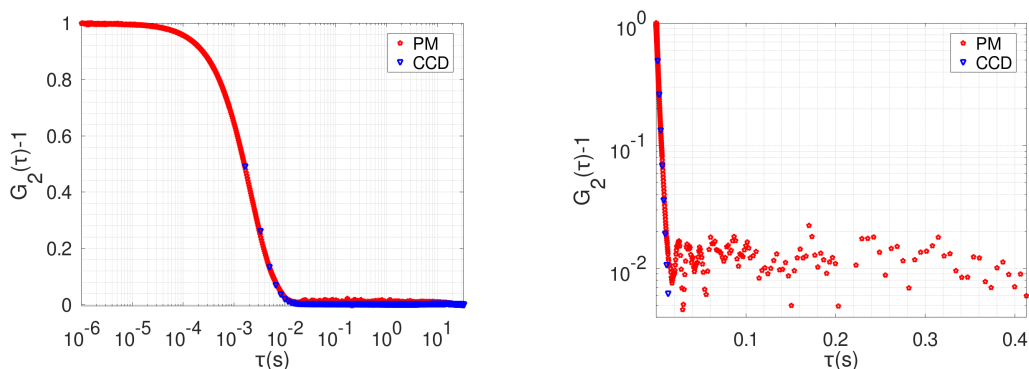


FIGURE 2.29 –  $G_2(\tau) - 1$  donné par le PM et le capteur CCD pour le cas d'une solution d'eau pure contenant des particules de 1040nm.

De même pour cette expérience, on ne peut pas obtenir la partie initiale avec la caméra mais plus facilement avec le photomultiplicateur. Le point le plus intéressant c'est que la réponse du capteur reste sur la courbe obtenue avec le corrélateur mais les données du capteur dans ce cas ne suffisent pas pour le traitement. Le traitement de la fonction d'autocorrélation nous donne le temps caractéristique de l'échantillon, son coefficient de diffusion, les modules viscoélastiques et plusieurs caractéristiques de l'échantillon. Donc le plus intéressant c'est d'obtenir une mesure au niveau de la fonction d'autocorrélation correspondante à l'échantillon tout en respectant les conditions expérimentales. En outre, toutes les étapes qui suivent cette fonction d'autocorrélation, seront considérées comme un développement théorique du calcul qui sera programmé sur n'importe quel logiciel informatique comme Matlab, Octave, C++, Python, etc.

## 2.5 Traitement de la fonction d'autocorrélation

Le traitement de la fonction d'autocorrélation obtenue après une expérience de DLS, consiste à déterminer en général le rayon hydrodynamique moyen [23], le coefficient de diffusion moyen et le temps caractéristique correspondant à l'échantillon étudié. Il s'agit plus précisément de déterminer la distribution des particules lorsqu'on tombe dans un cas de polydispersité des particules. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées.

### 2.5.1 Méthode des cumulants

Cette méthode consiste à calculer  $\ln(G_2(\tau) - 1)$ , puis à faire un ajustement du second degré sur le "log" de la fonction d'autocorrélation ce qui nous permet d'identifier les coefficients du polynôme :

$$\ln(G_2(\tau) - 1) = a\tau^2 + b\tau + c \quad (2.10)$$

On identifie alors deux cas :

1. Distribution monodisperse des particules lorsqu'on obtient  $a=0$ .
2. Dans le cas où  $a \neq 0$ , on est dans un cas polydisperse

En résumé c'est un développement de Taylor limité au deuxième ordre pour des temps faibles



de la fonction d'autocorrélation obtenue :

$$\ln(G_2(\tau)) = -\gamma_1 \tau + \frac{\gamma_2}{2!} \tau^2 + o(\tau^3) \quad (2.11)$$

On définit alors le coefficient de polydispersité qui dépend des deux coefficients de ce développement :

$$\sigma^2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (2.12)$$

On considère une distribution monodisperse pour un coefficient de polydispersité faible ( $\sigma^2 < 0.05^2$ ).

Avec  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  la première et la deuxième dérivée de  $\ln(G_2(\tau))$  :

$$\gamma_1 = \frac{\overline{D}q^2}{2} \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \frac{\overline{D}^2 - \overline{D}^2}{\overline{D}^2} \gamma_1 \quad (2.13)$$

En conclusion, la première dérivée nous permet d'obtenir le coefficient de diffusion moyen ainsi que le rayon hydrodynamique moyen. Et la deuxième dérivée permet de calculer l'écart-type de la distribution, dans le cas où elle serait nulle, on a un écart type nul, ce qui indique que les particules sont mono-disperses.

#### Application de la méthode des cumulants sur le résultat obtenu

Après avoir superposé les résultats obtenus à  $90^\circ$  de la solution de polyéthylène glycol VG-130 pur contenant des particules de 170nm dans les deux géométries et les deux outils de mesure (Caméra-PM), traçons d'abord le log de la fonction d'autocorrélation :

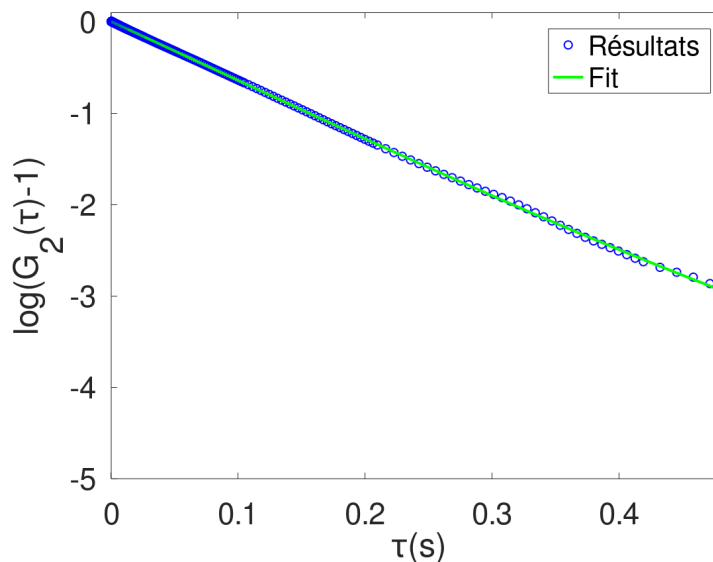


FIGURE 2.30 –  $\ln(G_2(\tau) - 1)$  donné par le PM pour le cas de la cellule à  $90^\circ$ , on représente par des cercles bleus les résultats et l'ajustement des résultats en vert.

On remarque que la variation du  $\ln(G_2(\tau) - 1)$  n'est pas linéaire ce qui implique l'existence d'une polydispersité importante des particules et donc d'un facteur  $\gamma_2 \neq 0$ . L'historgramme de la dispersion des particules étant donné par le fournisseur, on peut donc continuer le calcul de la méthode des cumulants et tracer nos résultats en les comparant à la vraie distribution des particules.

Voici le résultat final obtenu avec la méthode des cumulants de la solution de polyéthylène glycol étudiée :

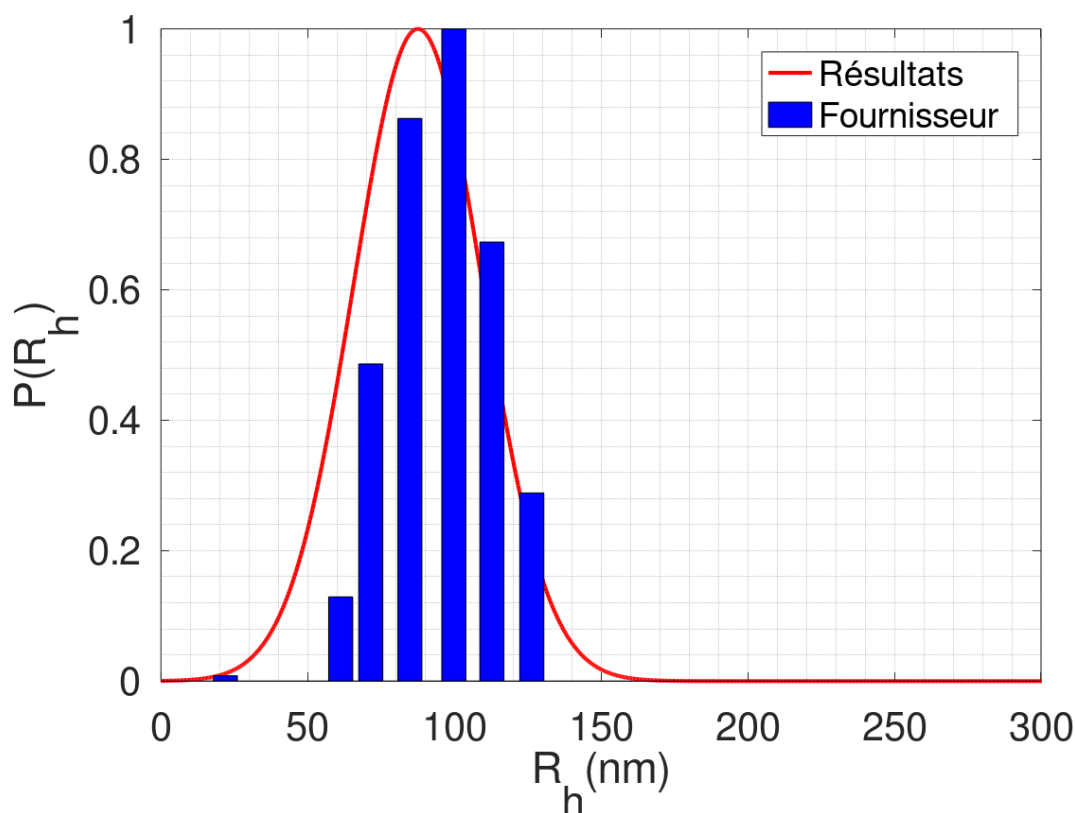


FIGURE 2.31 – Distribution des rayons hydrodynamiques de particules obtenue sur la base de la distribution Normale, après traitement des résultats par la méthode du cumul (en rouge), ainsi que la répartition réelle donnée par le fournisseur de particules (en bleu).

Le résultat obtenu est très fiable au niveau du rayon hydrodynamique moyen déterminé par rapport à celui donné par le fournisseur. En effet, on a 86.9nm comme rayon hydrodynamique moyen avec un écart type pour la distribution de  $\pm 25nm$  au niveau du rayon. En ce qui concerne le fabricant des particules, cela nous donne un  $R_h = 85nm$  ce qui correspond à nos mesures avec une incertitude inférieure à 5% ainsi que pour la distribution de la taille des particules qui est tracée en vert et en bleu sur nos résultats. Bref, cette méthode est donc utilisable pour les durées de temps assez modestes. De plus, on se fie aux mesures concernant l'obtention de la fonction d'autocorrélation, pour une erreur inférieure à 4% pour  $10^\circ < \theta < 160^\circ$ . Remarque : une fois qu'on a bien la distribution des  $R_h$ , on détermine la bonne distribution au niveau du coefficient de diffusion et vice-versa.

## 2.6 Particules dans l'eau

Prenons simplement de l'eau pure. Des expériences peuvent être menées facilement sur plusieurs tailles de particules. On a quatre tailles polydispersées de 60,170,700 et 1040nm, ce qui nous permet de faire une variation au niveau du temps caractéristique de la solution simplement en changeant la taille des particules. Dans les figures ci-dessous on montre le résultat obtenu à l'aide du photomultiplicateur à  $90^\circ$  :

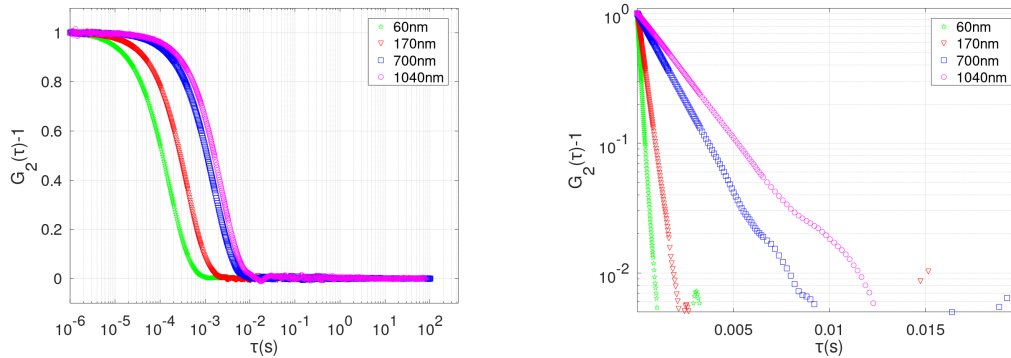


FIGURE 2.32 – Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée; plusieurs échantillons d'eau pure contenant des tailles différentes de particules (60;170;700 et 1040nm)

Globalement, le décalage régulier entre les courbes de la figure(a) reflète l'augmentation du temps caractéristique en augmentant la taille des particules dans la solution. Cela est traduit par un changement de la pente des courbes de la figure(b). De plus on peut viser le déplacement carré moyen :

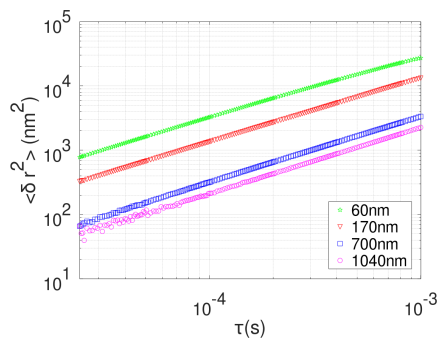


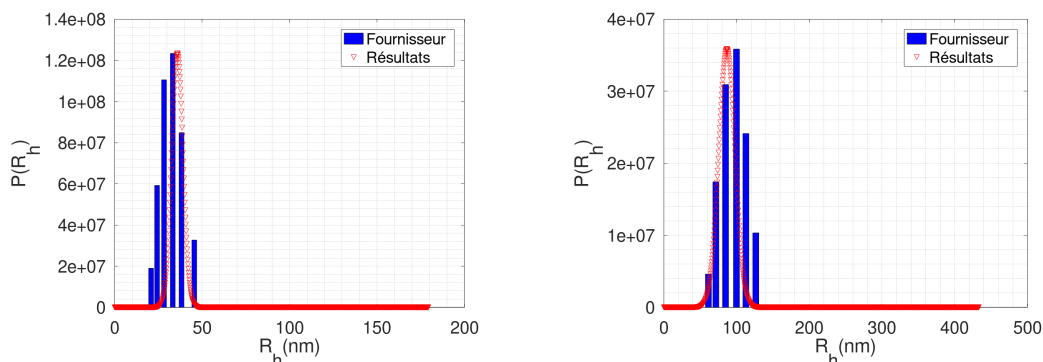
FIGURE 2.33 – Déplacement carré moyen en fonction du retard temporel calculé à partir des fonctions d'autocorrélation pour les échantillons d'eau pure qui contiennent des tailles différentes de particules

On a bien une variation linéaire de pente de l'ordre de l'unité ce qui traduit le cas d'un fluide Newtonien pour tous les échantillons tandis que ce mouvement augmente en diminuant la taille des particules et conserve sa variation linéaire.

### 2.6.1 Traitement des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les particules dans l'eau

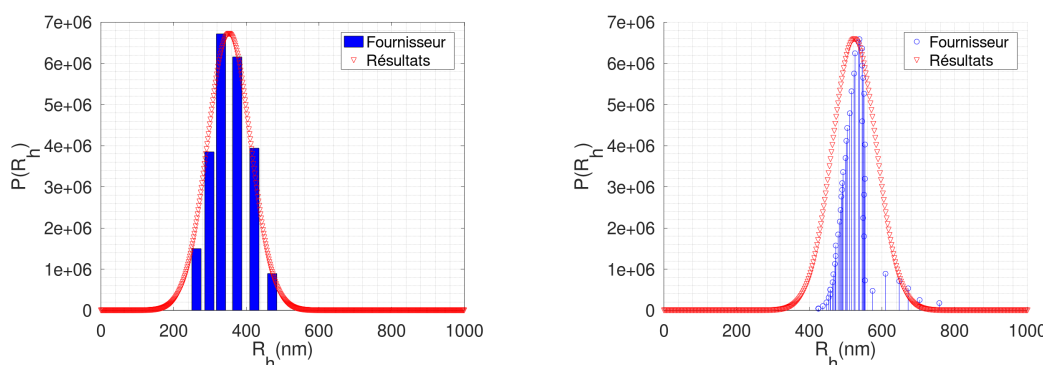
On peut maintenant traiter les résultats obtenus dans la fig.2.32 en utilisant la méthode des cumulants et comparer la distribution obtenue avec celle donnée par le fournisseur des particules.

Voici la comparaison des résultats obtenus avec cette méthode :



(a) distribution des  $R_h$  obtenue pour le cas de 30nm (b) distribution des  $R_h$  obtenue pour le cas de 85nm

FIGURE 2.34 – Comparaison des distributions des rayons hydrodynamiques obtenus par rapport à celles du fournisseur (30 et 85nm)



(a) distribution des  $R_h$  obtenue pour le cas de 350nm (b) distribution des  $R_h$  obtenue pour le cas de 520nm

FIGURE 2.35 – Comparaison de la distribution des rayons hydrodynamique obtenue après le traitement des résultats de DLS par rapport à celle donnée par le fournisseur (350 et 520nm).

Un résultat presque parfait est obtenu au niveau des valeurs moyennes et des écart types obtenus; cela est facilement remarquable sur les histogrammes ci-dessus. Une nouvelle validation de mesure du système permet de déterminer la distribution des tailles d'un échantillon par la méthode des cumulants.

## 2.6.2 Détermination de l'histogramme de distribution des particules à partir du déplacement carré moyen

On peut développer le calcul d'une autre façon. Prenons un cas idéal : on a la fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$ , on peut alors calculer le déplacement carré moyen  $\langle \delta r^2(\tau) \rangle$  (éq.1.29); ce qui conduit à la variation du coefficient de diffusion mesuré en fonction du temps. En effet, on a  $\langle \delta r^2(\tau) \rangle = 6D\tau$ . Finalement, à partir des coefficients de diffusion, on peut déterminer la variation des rayons hydrodynamiques mesurés en fonction de  $\tau$ . Cette méthode, que nous avons développée sur la base de relations théoriques, permet de visualiser instantanément les rayons hydrodynamiques mesurés. Voici un exemple d'un cas idéal :

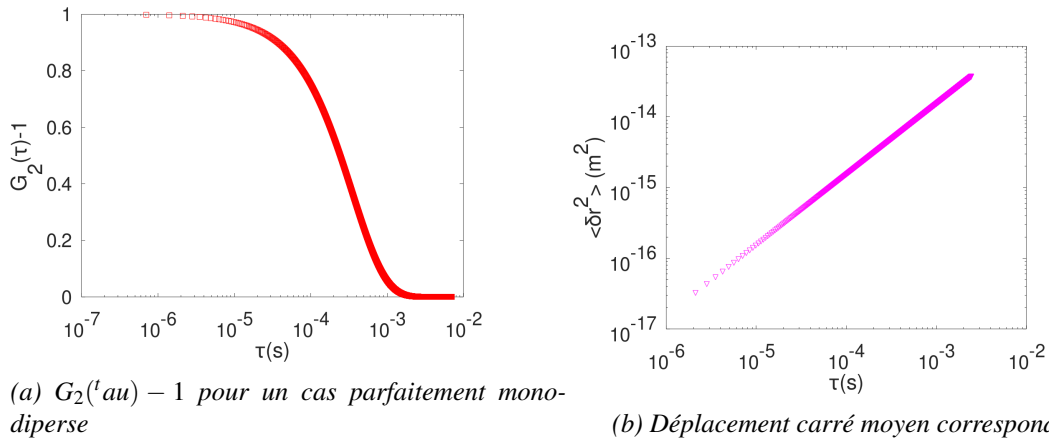


FIGURE 2.36 – Simulation des résultats d'une mesure de diffusion dynamique correspondant à une distribution de particules parfaitement mono-disperse

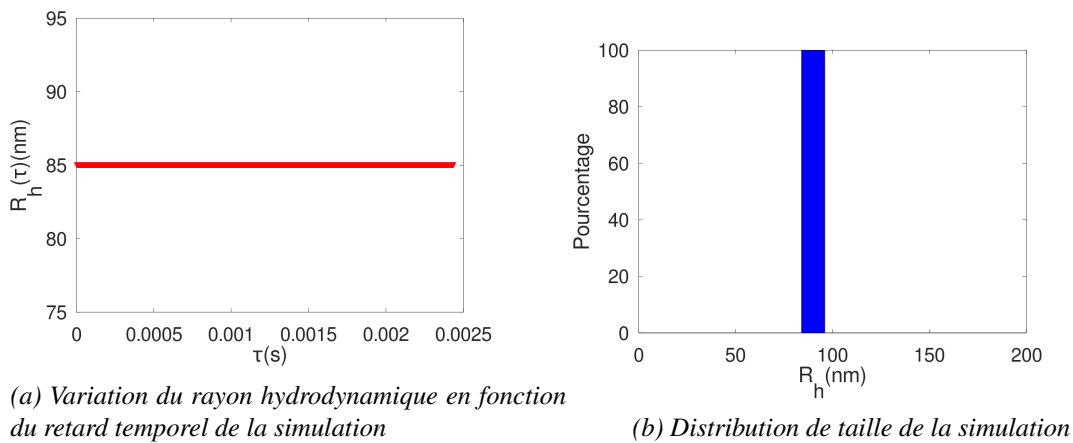


FIGURE 2.37 – Résultats de la simulation qui correspond à un rayon unique de 85nm

Pour ce cas théorique, on trouve exactement le même rayon indépendamment du temps et dont l'histogramme se résume par un seul pic. On peut alors appliquer ce calcul sur les résultats précédents.

### Application de la détermination de l'histogramme de distribution des particules à partir du déplacement carré moyen

Voici l'application de ce calcul sur les fonctions d'autocorrélation obtenues (fig.2.32) qui nous montre bien la variation des rayons mesurés en fonction de  $\tau$  :

#### 2.6.3 Variation du rayon hydrodynamique en fonction de $\tau$

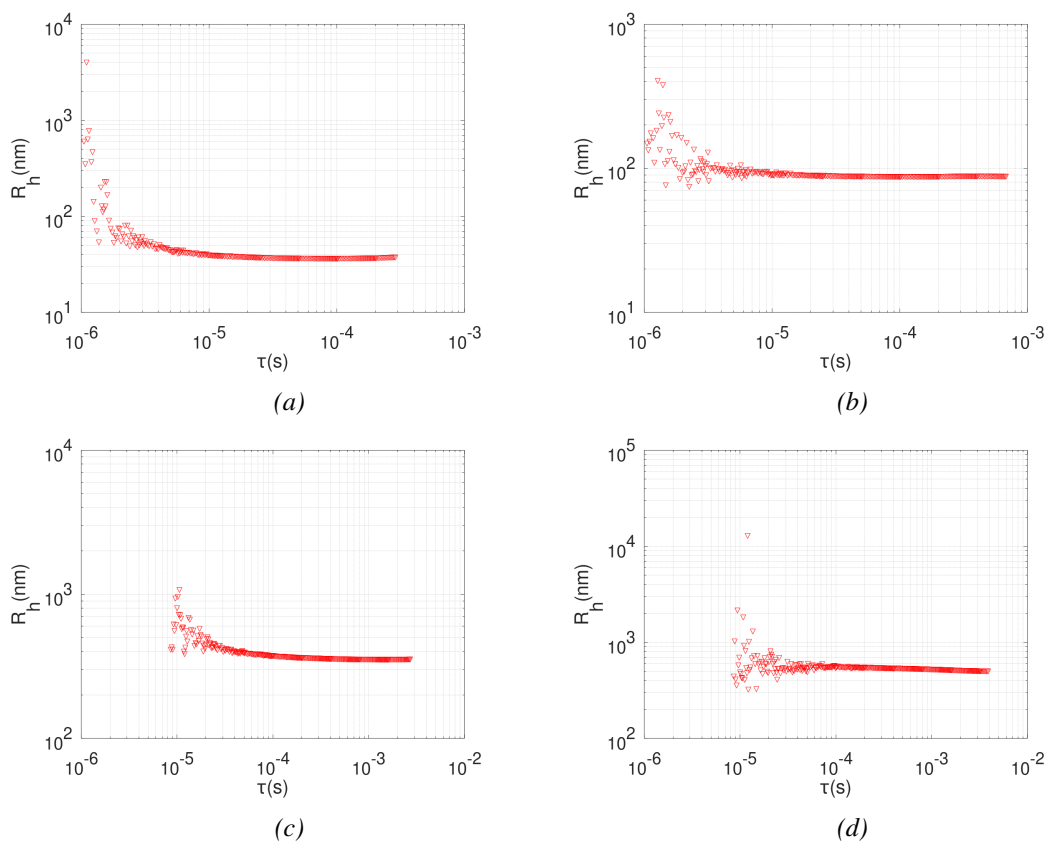


FIGURE 2.38 – Variation du rayon hydrodynamique mesuré en fonction du retard  $\tau$  pour les deux cas 30nm (fig.a), 85nm (fig.b) 350nm (c) et 520nm (d).

Les perturbations observées sont causées par le bruit des expériences aux temps courts ( $10^{-6}$ ;  $10^{-5}$ ) seconde ; après, les mesures se stabilisent autour d'une valeur moyenne car on n'est pas dans un cas parfaitement monodisperse. Par la suite, on peut aussi déterminer l'histogramme de distribution des rayons mesurés et de comparer les distributions obtenues avec celles du fournisseur.

### 2.6.4 Histogrammes de tailles des particules

Voici la comparaison des distributions calculées avec celles du fournisseur :

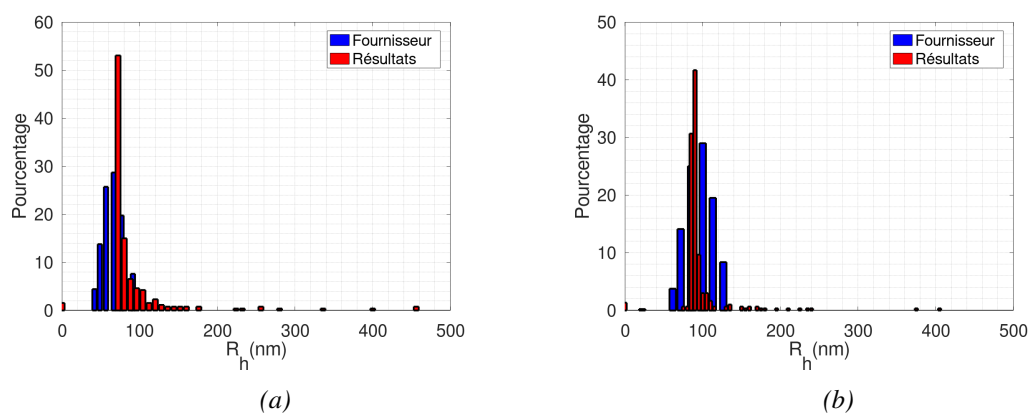


FIGURE 2.39 – comparaison des histogrammes de distribution de tailles estimées en DLS avec celles du fournisseur pour les cas de 30nm (a) et 85nm (b)

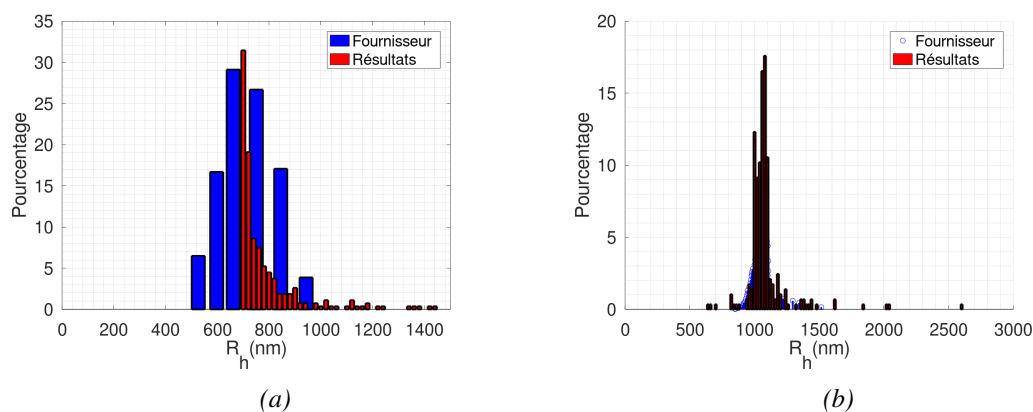


FIGURE 2.40 – comparaison des histogrammes de distribution de tailles estimées en DLS avec celles du fournisseur pour les cas de 350nm (a) et 520nm (b)

Globalement, on retombe bien à la valeur moyenne de chaque distribution ce qui n'est pas négligeable. Par la suite si on calcule l'écart type et qu'on associe une gaussienne on revient au résultat obtenu à l'aide de la méthode des cumulants.

## 2.7 Conclusion

En conclusion, après avoir traité la diffusion dynamique à  $90^\circ$ , dans les différentes géométries (tube cylindrique et cellule rectangulaire), on a réussi à réaliser le but principal à savoir pouvoir prendre des mesures en utilisant les deux outils de mesure (Photomultiplicateur-corrélateur ; capteur CCD), ainsi que faire le traitement qui permet d'avoir une idée au niveau de la taille des particules qui interagissent avec le faisceau laser. Le problème d'optique géométrique au niveau du dioptré du tube est résolu après avoir appliqué le grandissement optique, qui permet de sélectionner le centre du tube et d'éviter toute diffusion perturbatrice qui ne correspond pas à la position réelle du capteur. En effet, il était conseillé d'immerger le tube contenant l'échantillon dans un autre tube de diamètre de l'ordre de 10cm, contenant du toluène ; cela permet de résoudre ce problème et d'éviter les réflexions perturbantes surtout aux angles faibles afin d'obtenir des mesures propres concernant la diffusion statique. Cette méthode est souvent utilisée par les fabricants (LS-Instruments, ALV.). La mise en place de ce tube était compliquée aux niveaux technique et temporel. Suite à ce travail, pour  $\theta = 90^\circ$ , une variation de l'angle de diffusion paraît importante afin qu'on puisse connaître pratiquement la limite du système et de pouvoir faire des mesures de diffusion statique (SLS). Ce travail sera traité dans le chapitre suivant (chap.3).





# 3

## Influence du changement de l'angle de diffusion $\theta$ sur le calcul de la fonction d'autocorrélation, du temps caractéristique et du vecteur d'onde.

---

*Dans cette section, nous entrons dans le vif du sujet de diffusion dynamique et statique multi-angle, après avoir effectué le contrôle de toutes les géométries utilisées, les calculs et le traitement des données sur des solutions de polyéthylène glycol pur et d'eau, à  $90^\circ$ . Le but principal est de pouvoir valider les mesures des fonctions d'autocorrélation pour des positions différentes de  $90^\circ$ . Le moteur pas-à-pas commandé sur Arduino nous permet d'appliquer une rotation précise ( $d\theta = \pm 0.01^\circ$ ) autour de l'échantillon qui sera mis dans le tube cylindrique. La première partie de ce travail consiste à montrer la différence entre l'utilisation du tube cylindrique (fig.3.2) et la sélection de la partie centrale en utilisant une solution de polyéthylène glycol diluée à 20%,  $\eta = 3.15\text{mpa.s}$ , contenant des particules de 170nm. Connaissant les caractéristiques de l'échantillon, nous pouvons valider la réponse du système en diffusion dynamique multi-angle. L'avantage c'est qu'en faisant les mesures pour différents angles, on récupère la variation de l'intensité diffusée en fonction du temps de l'expérience, ce qui nous permet de calculer sa moyenne pour chaque position et de tracer son évolution en fonction du vecteur d'onde correspondant. IL s'agit donc de faire la diffusion dynamique et statique en même temps, la diffusion statique n'est qu'un petit développement du calcul au niveau de l'intensité en fonction du vecteur d'onde qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre. Beaucoup d'applications scientifiques peuvent être effectuées sur ce type d'expériences de diffusion. Dans la dernière expérience et après toutes les validations, on présente les résultats obtenus pour quelques échantillons qui consistent essentiellement à suivre l'évolution des agrégations en fonction de la concentration des électrolytes dans la solution.*

---

---

## Sommaire

---

<b>3.1 Temps caractéristique mesuré en diffusion dynamique en fonction de l'angle de diffusion formée par la direction du faisceau incident et la position du capteur</b> . . . . .	<b>70</b>
3.1.1 Évolution du temps caractéristique de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle $\theta$ de diffusion formé par la direction du faisceau incident et la position de détection de l'intensité .	71
<b>3.2 Expériences de validation de diffusion dynamique multi-angle</b> . . . . .	<b>72</b>
3.2.1 Fonction d'autocorrélation mesurée à l'aide du photomultiplicateur, correspondante à l'échantillon de polyéthylène glycol dilué à 20% . . . . .	72
3.2.2 Particules dans l'eau (DLS multi-angle) . . . . .	73
<b>3.3 Diffusion statique de la lumière</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>3.4 Mesures de diffusion dynamique et statique de la lumière correspondant à la variation de la concentration des particules de 170nm dans l'eau pure.</b> .	<b>75</b>
<b>3.5 Résultats de diffusion dynamique</b> . . . . .	<b>75</b>
3.5.1 . . . . .	75
3.5.2 Résultats de la diffusion statique de la lumière . . . . .	76
<b>3.6 Conclusion</b> . . . . .	<b>77</b>

---

### 3.1 Temps caractéristique mesuré en diffusion dynamique en fonction de l'angle de diffusion formée par la direction du faisceau incident et la position du capteur

Lors du changement de l'angle  $\theta$  de détection de l'intensité (l'angle entre le capteur et la sortie du laser de l'échantillon), il ya eu une modification du vecteur d'onde. On rappelle :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.1)$$

Dans ce cas, si une modification a lieu au niveau de tous les paramètres de diffusion qui dépendent principalement du vecteur d'onde, cela affectera le temps caractéristique  $\tau_c$  de l'échantillon qui dépend de ce vecteur d'onde et du coefficient de diffusion. On a :

$$\tau_c = \frac{1}{Dq^2} \quad (3.2)$$

Le coefficient de diffusion ne dépend que des caractéristiques de l'échantillon qui est défini par l'expression suivante :

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta R_h} \quad (3.3)$$

Avec :

1.  $K_b$  : la constante de Boltzman
2.  $T$  : la température du milieu
3.  $\eta$  : la viscosité dynamique de l'échantillon
4.  $R_h$  : le rayon hydrodynamique de la population qui existe dans le produit

La diminution du vecteur d'onde aux faibles angles de diffusion nous permet de détecter les petites particules qui possèdent un temps caractéristique tellement court qu'on ne peut pas mesurer aux grands angles de diffusion par exemple ( $90^\circ - 135^\circ - 150^\circ$ ). Dans ce cas-là, le changement de l'angle de diffusion joue un rôle très important surtout si par exemple un produit contient plusieurs populations de tailles qu'on ne peut pas totalement les détecter aux angles de diffusion élevés. En résumé, on est pratiquement sensible à partir de 3-5nm aux faibles angles de diffusion. Puisque le coefficient de diffusion dépend de l'échantillon, on suppose qu'on est dans un cas parfait là où on a une solution homogène parfaite. On considère que ce coefficient est une constante, dans ce cas le temps caractéristique varie inversement proportionnel au carré du vecteur d'onde indépendamment du coefficient de diffusion, ce qui permet d'obtenir la variation du temps caractéristique directement en fonction de l'angle de diffusion :

$$\tau_c = \frac{\lambda^2}{16\pi^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) D} \quad (3.4)$$

### 3.1.1 Évolution du temps caractéristique de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle $\theta$ de diffusion formé par la direction du faisceau incident et la position de détection de l'intensité

Traçons d'abord l'évolution du temps caractéristique en fonction de l'angle de diffusion qui décroît et se stabilise vers des valeurs très faibles quand  $\theta \rightarrow 180^\circ$ , comme on le visualise dans le graphique (a) ci-dessous. L'hypothèse est de multiplier  $\tau_c$  par le carré du vecteur d'onde. Dans un cas idéal, on doit tomber à une constante égale à l'inverse du coefficient de diffusion ( $\frac{1}{D}$ ), de même la validation de cette supposition est tracée dans la courbe de la fig.(b) suivante :

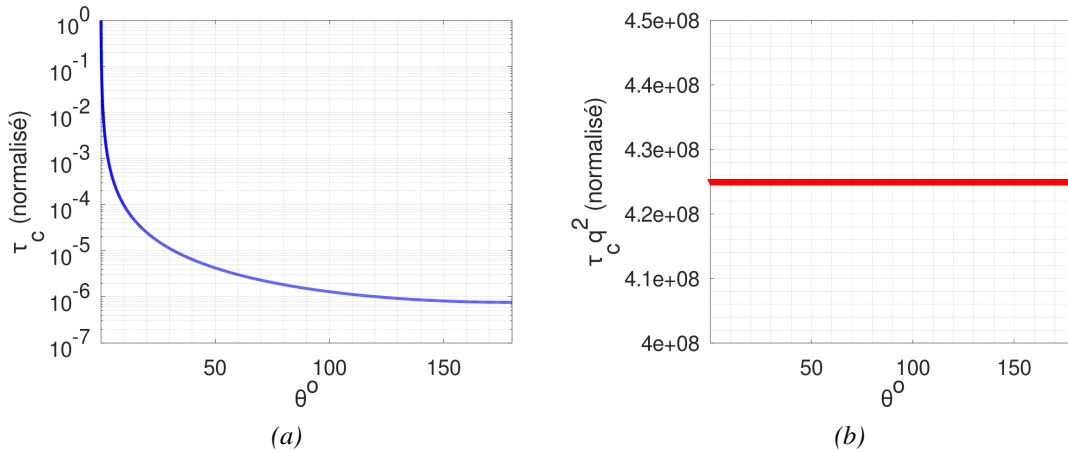


FIGURE 3.1 – (a) : simulation théorique d'une évolution du temps caractéristique  $\tau_c$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  formé entre la direction du faisceau incident et la position du capteur. (b) : variation de  $\tau_c q^2$  en fonction de l'angle de diffusion

En se basant sur cette hypothèse, on peut valider les mesures données par le système pour une solution modèle dont on connaît déjà toutes les caractéristiques comme dans le chapitre précédent avec la solution de polyéthylène glycol qui représente un fluide Newtonien. D'une autre façon, on peut dire que l'utilisation de cette hypothèse sur les fonctions d'autocorrélation mesurées pour différents angles de diffusion consiste à multiplier le temps de corrélation par le carré du vecteur d'onde et à tracer les courbes d'autocorrélation en fonction de  $\tau q^2$ , ce qui rend les courbes superposées dans un cas idéal. Le deuxième avantage de la variation de l'angle de diffusion nous permet non seulement de faire la diffusion dynamique multi-angle, mais de faire la diffusion statique en même temps. Il suffit d'obtenir l'intensité moyenne diffusée de chaque position et de traiter ces informations, ce qui nous permet d'obtenir le rayon de giration des populations qui existent dans l'échantillon et plusieurs autres caractéristiques qui seront détaillées dans la suite de ce rapport.

## 3.2 Expériences de validation de diffusion dynamique multi-angle

### 3.2.1 Fonction d'autocorrélation mesurée à l'aide du photomultiplicateur, correspondante à l'échantillon de polyéthylène glycol dilué à 20%

Prenons d'abord la solution de polyéthylène glycol diluée à 20% ayant une viscosité dynamique  $\eta = 3.15\text{mPa.s}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , contenant des particules en polystyrène de 170nm, filtrées à  $0.22\mu\text{m}$ . On rappelle bien que l'utilisation directe du tube cylindrique cause des problèmes au niveau du vecteur d'onde détecté qu'on a bien détaillé dans le chapitre précédent (chap. 2), et qu'avec un système de correction optique, on peut sélectionner le vecteur d'onde qui correspond à la position réelle du capteur. Commençons d'abord par le tube seul puis ensuite par les mêmes manipulations pour les mêmes conditions en appliquant le grossissement du système optique. Ci-dessous les résultats obtenus.

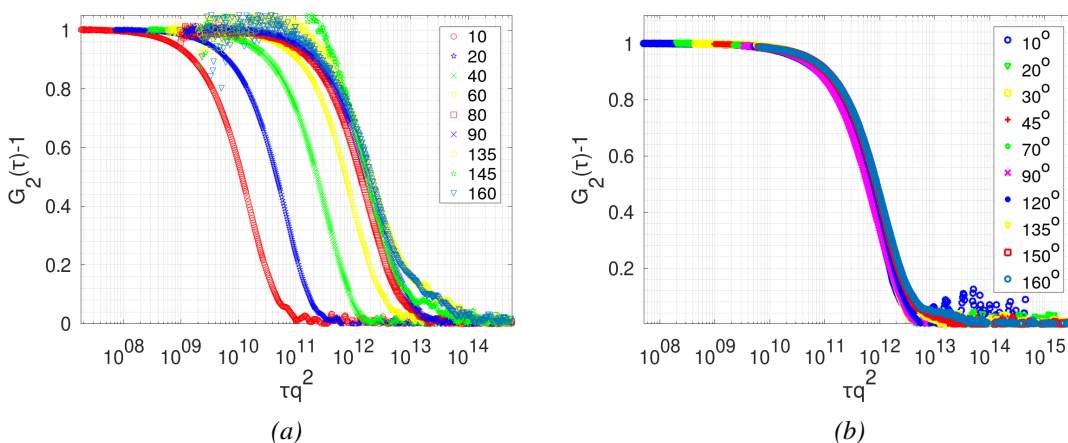


FIGURE 3.2 – Comparaison des fonctions d'autocorrélation mesurées à l'aide du dispositif (photomultiplicateur + corrélateur) avec (fig.b) et sans (fig.a) l'utilisation du système optique (.). Échantillon aqueux de polyéthylène glycol, 20%,  $\eta = 3.15\text{mPa.s}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , contenant des particules de 170nm

Une différence est remarquée entre les deux résultats, d'où l'importance de la sélection du bon vecteur d'onde qui conduit à un résultat fiable et valide l'hypothèse (fig.3.1) supposée au début de ce chapitre qui se résume par l'obtention d'un résultat identique indépendamment de l'angle de diffusion. On n'obtient jamais exactement le même résultat car le cas parfait des particules mono-disperses n'existe pas à 100%. L'évolution de  $\tau_c q^2$  (fig.3.3) en fonction de l'angle de diffusion sera tracée par la suite du traitement. Ce résultat valide les mesures de diffusion dynamique multi-angle entre  $10^\circ$  et  $160^\circ$ ; théoriquement (sec.3.1.1), il faut obtenir le même résultat en fonction de  $\tau q^2$  indépendamment de l'angle de diffusion lorsqu'il s'agit d'une solution contenant des particules mono-disperses. Nos particules possèdent une distribution (fig.2.4) autour d'une valeur moyenne de 170nm. Cette distribution provoque une variation au niveau des courbes en fonction de l'angle de diffusion car l'intensité diffusée varie en fonction de la taille des particules et en fonction de l'angle de diffusion ce qui peut causer cette variation au niveau des courbes obtenues. On a en moyenne une taille de 170nm pour toutes les mesures (de  $10^\circ$  jusqu'à  $160^\circ$ ).

Voici la variation de  $\tau_c q^2$  en fonction de l'angle de diffusion pour les deux expériences précédentes avec et sans le système optique :

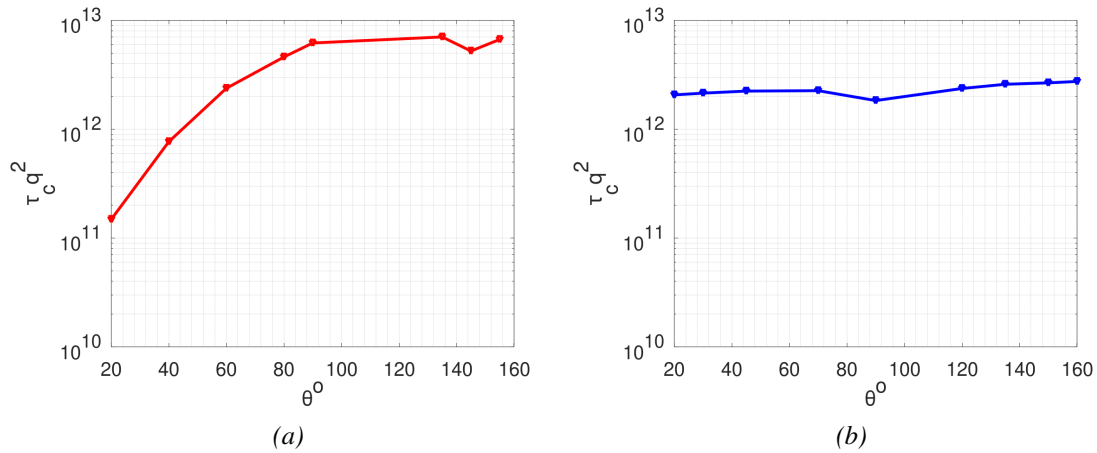


FIGURE 3.3 – Comparaison de l'évolution de  $\tau_c q^2$  en fonction de l'angle de diffusion sans (a) et avec (b) l'utilisation du système optique

Pour la fig.3.3.a, on peut dire qu'on mesure à chaque fois un produit différent ou une taille différente, ce qui n'est pas le cas réel. Ce problème est causé par les vecteurs d'onde supplémentaires qui atteignent le capteur dû à l'effet de courbure du tube. Toutefois, pour le deuxième graphique fig.3.3.b, on a des valeurs autour d'une moyenne constante comme on a montré dans l'exemple théorique (fig.3.1). La polydispersité des particules joue un rôle très important pour ce cas ; cela cause une légère variation en fonction de l'angle de diffusion.

### 3.2.2 Particules dans l'eau (DLS multi-angle)

Voici une deuxième validation pour les mêmes particules mises dans l'eau pure filtrée à  $0.2\mu\text{m}$  :

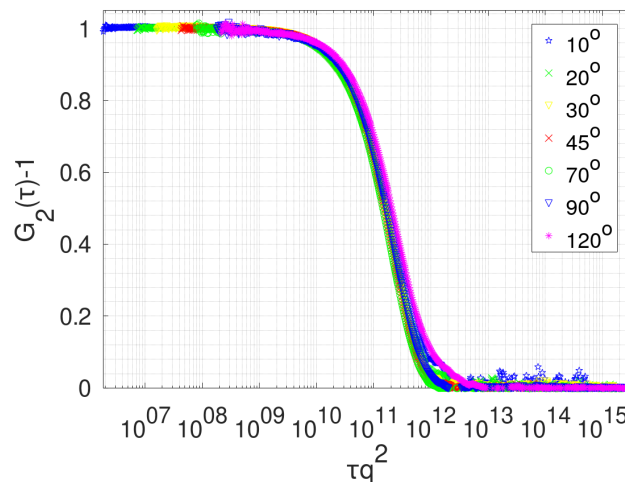


FIGURE 3.4 – Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $G_2(\tau^2)-1$  pour les particules de  $170\text{nm}$  dans l'eau ( $T=20^\circ, \eta = 1\text{mPa.s}$ ) pour différents angles de diffusion

Dans l'ensemble, le même résultat est obtenu quel que soit l'angle de diffusion en traçant les courbes en fonction de  $\tau q^2$  ce qui confirme bien l'hypothèse d'avoir la même réponse indépendamment de l'angle de diffusion (fig.3.1) et qui valide les mesures de diffusion dynamique multi-angle. De même on trouve une taille moyenne de toutes les mesures égale à 170nm avec toujours une petite variation entre les courbes ; cela est essentiellement causé par la polydispersité des particules qui provoque une augmentation ou une diminution de l'intensité diffusée de certaines tailles par rapport aux autres en changeant l'angle de diffusion.

### 3.3 Diffusion statique de la lumière

La diffusion statique de la lumière n'étudie pas le mouvement thermique des particules dans une solution, la base est connue par la diffusion de Rayleigh et de Mie pour les particules inférieures ou supérieures à la longueur d'onde de la source lumineuse. Il s'agit d'étudier comment l'intensité diffusée est distribuée dans l'espace ou dans le plan d'observation ; on a donc un comportement très différent au niveau de cette distribution d'intensité en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ , la position à partir de laquelle l'intensité est détectée. Les principaux paramètres de dépendance de ce phénomène sont :

1. La longueur d'onde de la source lumineuse ;
2. La taille des particules qui interagissent avec la source lumineuse ;
3. Le vecteur d'onde et l'angle de diffusion.

En résumé, la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde nous permet d'obtenir le rayon de giration correspondant à l'échantillon (Domaine de Guinier) et de déterminer les caractéristiques géométriques des particules qui provoquent cette diffusion (Domaine de Porod). Commençons par un cas sphérique homogène idéal. On peut écrire l'expression de l'intensité (normalisée) diffusée en fonction du vecteur d'onde et de la taille des sphères :

$$I(q) = \left[ \frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \quad (3.5)$$

Cette expression est valable pour les deux domaines de Guinier et de Porod. Ces derniers, se séparent lorsque  $q_l = \frac{\pi}{R}$ . Concernant le domaine de Guinier qui existe aux faibles vecteurs d'onde c'est-à-dire avant  $q_l$  le développement limité de l'expression de l'intensité dans ce domaine sera sous forme d'une exponentielle décroissante qui dépend du vecteur d'onde et du rayon :

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R^2}{5}} \quad (3.6)$$

De même, pour un cas théorique, on aura une variation linéaire dans ce domaine pour  $\ln\left(\frac{I(q)}{I(0)}\right)$ , ce qui nous permet d'obtenir la taille des particules à partir de la pente de cette variation. Après la validation de la diffusion dynamique multi-angle, on peut détailler de nouveau la diffusion statique et la gamme de détection de notre système qui sera limitée par le domaine de Guinier pour les particules de rayon inférieur à 200nm. Les résultats de diffusion statique sont souvent représentés sous forme d'un diagramme qui montre les résultats en fonction du vecteur d'onde ou de l'angle de diffusion pour différentes concentrations de l'échantillon, par exemple, la concentration des particules dans l'eau ; ce qui permet de voir lisiblement les résultats et de déterminer essentiellement le rayon de giration et la masse molaire correspondant à l'échantillon. À partir de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde, nous nous intéressons à la représentation de ces résultats



3.4. Mesures de diffusion dynamique et statique de la lumière correspondant à la variation de la concentration des particules de 170nm dans l'eau pure.

selon la théorie de Zimm [95], qui se résume par l'équation ci-dessous :

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta, c)} = M_w \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + 2A_2 c \quad (3.7)$$

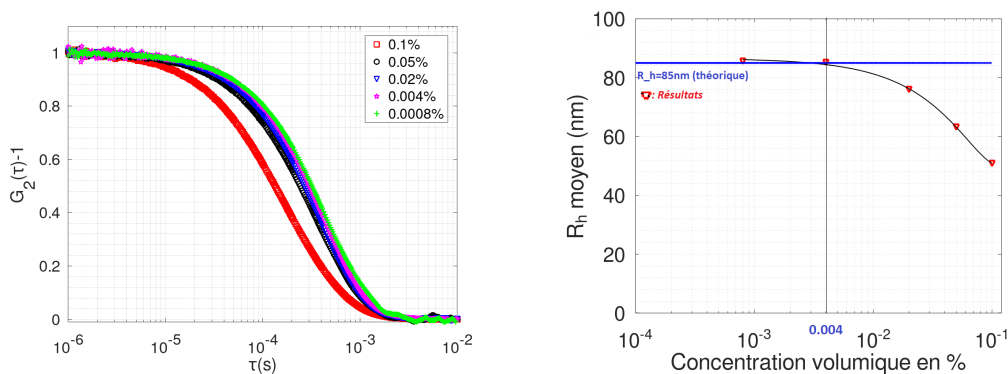
Cela nous permet de déterminer le rayon de giration  $R_g$  en traitant la pente de cette variation en fonction du vecteur d'onde, ainsi que la masse molaire  $M_w$  dont la valeur sera déterminée par l'ordonnée à l'origine à une concentration et un angle nuls.

### 3.4 Mesures de diffusion dynamique et statique de la lumière correspondant à la variation de la concentration des particules de 170nm dans l'eau pure.

### 3.5 Résultats de diffusion dynamique

L'augmentation de la concentration des particules provoque des chocs entre les particules lors de leur mouvement Brownien, et ce type de chocs ne sera pas négligeable pour les concentrations élevées ce qui conduit à une diffusion et une diffraction multiples [24]. Cela conduit également à des échanges d'énergie cinétique entre les particules, et cause plusieurs diffusions supplémentaires au niveau de l'intensité diffusée après sa première diffusion, et durant sa trajectoire interne vers le capteur. Pour étudier l'effet d'augmentation de la concentration sur la fonction d'autocorrélation, on a fait une gamme de concentration des particules de 170nm dans l'eau pure. Dans les figures ci-dessous, on trace les résultats obtenus :

#### 3.5.1



(a)  $G_2(\tau) - 1$  eau + particules de 170nm pour plusieurs concentration de particules (b)  $\langle R_h(\text{nm}) \rangle$  en fonction de la concentration des particules dans l'échantillon

FIGURE 3.5 – Fonction d'autocorrélation mesurée à  $90^\circ$  (a) pour le cas de la variation de la concentration des particules de 170nm dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$ , ainsi que la variation du rayon hydrodynamique (b) mesurée en fonction de la concentration des particules

On remarque bien la différence entre les courbes en augmentant la concentration des particules dans l'échantillon, ce qui implique un changement au niveau du mouvement aléatoire des parti-

cules et affecte directement le temps caractéristique [24] déterminé après la mesure de diffusion qui est expliquée par le décalage entre les courbes de la figure ci-dessus. Pour les faibles concentrations, les courbes sont presque superposées, ce qui indique qu'on mesure bien le rayon hydrodynamique moyen correspondant à la théorie à  $\pm 3\text{nm}$  caractéristique et effectivement en moyenne la même taille des particules. En revanche, lorsqu'il s'agit de concentrations importantes, le traitement des résultats se limite aux temps caractéristiques et aux coefficients de diffusion apparents. Cependant, le passage aux rayons hydrodynamiques ne sera plus valable.

### 3.5.2 Résultats de la diffusion statique de la lumière

En traitant l'intensité moyenne diffusée en fonction de l'angle de diffusion des particules de rayon 85nm dans l'eau (fig.3.5), on peut tracer le diagramme de Zimm correspondant aux résultats en fonction de l'angle de diffusion. Voici le résultat obtenu :

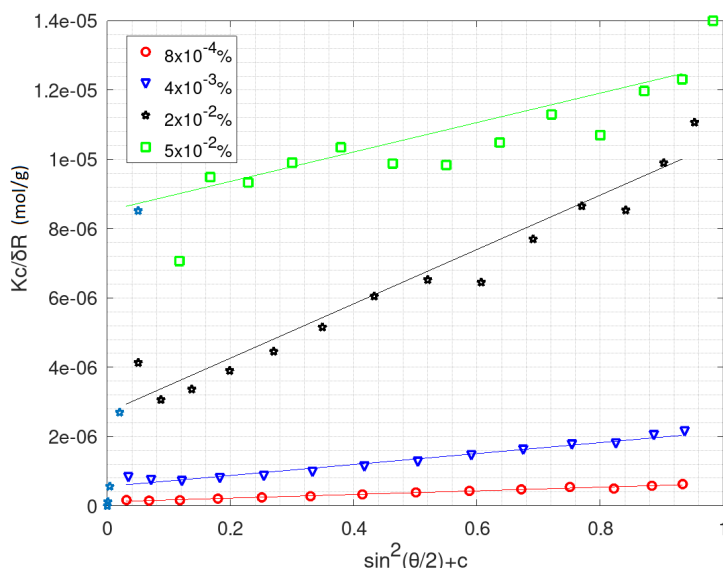


FIGURE 3.6 –  $\frac{Kc}{\Delta R(\theta,c)}$  tracé en fonction du sinus carré de la moitié de l'angle de diffusion dans le cas de plusieurs concentrations de particules de 170 nm dans l'eau pure. Les étoiles bleues correspondent à la projection des résultats à angle nul.

Pour ce résultat, on trouve un rayon de giration moyen de l'ordre de 90nm ( $R_g=90\text{nm}$ ), ce qui correspond bien au rayon réel donné par le fournisseur des particules avec une incertitude inférieure à 5%. En effet, on a en moyenne un rayon de 85nm. En général les valeurs obtenues dépendent essentiellement de la forme des particules : lorsqu'il s'agit d'un cas parfaitement sphérique on aura une égalité entre le rayon de giration, le rayon hydrodynamique et le rayon réel des particules. Pour notre cas, une différence de 5nm entre deux rayons mesurés en diffusion dynamique et statique est acceptable surtout lorsqu'il s'agit d'une distribution de tailles de particules (fig.2.4). Pour aller plus loin, on remarque bien le changement de la pente des droites en augmentant la concentration des particules dans l'échantillon ce qui conduit à un rayon de giration apparent qui ne correspond pas du tout aux valeurs réelles. La diffusion statique sera facilement perturbé par des rayons parasites qui peuvent atteindre le capteur surtout aux angles faibles. Lorsqu'il s'agit d'une faible intensité diffusée, un meilleur recours serait d'immerger l'échantillon dans un tube de 10cm contenant un liquide pour matcher l'indice du verre comme le toluène qui est souvent utilisé pour ce type d'expérience, ce qui permet d'éviter les réflexions et le problème du dioptre du tube qui seront non négligeables aux angles faibles.

## 3.6 Conclusion

Par conséquent, après ces deux expériences de validation au niveau de la diffusion dynamique multi-angle, on peut constater que la plus faible position qu'on a réussi à obtenir, c'est un résultat compatible pour  $\theta = 10^\circ$  (fig.3.4). Cet angle reste un cas difficile surtout lorsqu'il s'agit d'une faible intensité détectée. On considère pratiquement qu'à partir de  $20^\circ$  on évite toute perturbation causée par les réflexions aux angles faibles [8]. L'augmentation de l'angle de diffusion est limitée par la géométrie du système à  $160^\circ$ , ce qui confère une large gamme de mesures en diffusion dynamique et statique, qui sont en pratique limités à des rayons hydrodynamiques compris entre 10 et 2500nm. On peut faire plusieurs études, par exemple, suivre l'évolution des agrégations, suivre une gélification, d'une façon temporelle, spatiale ou en fonction de la température. Lorsqu'il s'agit d'une variation de température, un bain thermostaté sera utilisé pour pouvoir faire une rampe précise de température qui peut aider à suivre une gélification et toute mesure qui aura besoin d'un changement de température. L'avantage est que le système contient deux outils de mesure : le photomultiplicateur et le capteur CCD qui peuvent nous fournir une bonne résolution spatiale et temporelle, et qui sont capables d'aller le plus loin possible pour les manipulations qui demandent un temps d'acquisition prolongé (produits très visqueux). Le photo multiplicateur peut détecter facilement les petites tailles dans l'eau c'est-à-dire les faibles temps caractéristiques qui dépassent la limite d'acquisition ( $f_{max} = 780Hz$ ) du capteur CCD au niveau de sa fréquence d'acquisition. Un traitement développé à part sera utilisable pour traiter les résultats et pour déterminer la distribution de tailles de particules surtout lorsqu'il s'agit de deux tailles qui diffusent dans l'échantillon ; cela permet de quantifier les mesures et de déterminer la proportion de chaque taille par rapport à l'autre.



# 4

## Impact de la polydispersité des particules sur la diffusion de la lumière : conséquences sur l'estimation des modules viscoélastiques obtenus en microrhéologie.

---

*L'intérêt de l'utilisation de la diffusion dynamique de la lumière sur les matériaux ne se limite pas à la détermination des coefficients de diffusion, et dans des limites très restreintes, des tailles monométriques des particules ou agrégats diffusant, il est aussi possible d'exploiter la diffusion afin de déterminer les caractéristiques visqueuses et élastiques de ces derniers [36]. Cette information est rendue possible par l'évaluation du déplacement carré moyen [39] des particules diffusantes obtenues à partir de la fonction d'autocorrélation qui, via l'équation phénoménologique généralisée de Stokes-Einstein [46], et avec une hypothèse d'égalité de viscoélasticité à petite échelle égale à la viscoélasticité macroscopique, et l'utilisation d'outil mathématique de transformation de Laplace ou de Fourier (Mason-2000), donne les modules visqueux  $G''$  et élastique  $G'$ . Tout d'abord en début de chapitre, le travail de Mason et al (Mason-2000) [40] est repris afin de valider l'algorithme de calcul des modules viscoélastiques [37] [43]. Ensuite, pour différentes tailles de particules en suspension dans de l'eau, en régime dilué, est évaluée la capacité à obtenir les modules viscoélastiques [38] [49]. À partir de cette base, un mélange contrôlé de tailles de particules est utilisé pour remonter aux modules viscoélastiques que nous confrontons à des spectres viscoélastiques obtenus en simulation.*

---

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Calcul théorique du module viscoélastique à partir du déplacement carré moyen obtenu en diffusion dynamique de la lumière</b> . . . . .	<b>81</b>
4.1.1	Méthode appliquée qui se base sur le calcul théorique pour estimer ou obtenir les modules viscoélastiques à partir d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière . . . . .	81
<b>4.2</b>	<b>Validation du traitement développé qui permet le passage aux modules viscoélastiques à partir du déplacement carré moyen sur des résultats déjà publiés</b> . . . . .	<b>83</b>
4.2.1	Variation du module visqueux obtenu après le traitement du résultat de la diffusion dynamique correspondant à l'échantillon d'Emkarox contenant des particules de 170nm . . . . .	84
<b>4.3</b>	<b>Modules viscoélastiques obtenus à partir des résultats de diffusion dynamique de la lumière pour les échantillons d'eau pure contenant chacun une distribution des particules.</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>4.4</b>	<b>Évolution des modules viscoélastiques en augmentant la polydispersité des particules dans l'échantillon</b> . . . . .	<b>87</b>
4.4.1	Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 170nm et de 700nm	87
4.4.2	Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 60nm et de 700nm	88
4.4.3	Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 60nm et de 1040nm	89
4.4.4	Comparaison des modules obtenus pour les différents mélanges de particules dans l'eau . . . . .	90
<b>4.5</b>	<b>Simulation théorique de l'effet de la polydispersité en microrhéologie traitant un fluide newtonien quelconque</b> . . . . .	<b>91</b>
4.5.1	Effet de la polydispersité sur la détermination des modules viscoélastiques relatifs à une distribution de taille unique . . . . .	92
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>93</b>

---

## 4.1 Calcul théorique du module viscoélastique à partir du déplacement carré moyen obtenu en diffusion dynamique de la lumière

Une fois on obtient le déplacement carré moyen, on peut calculer les modules viscoélastiques. La relation de Stokes-Einstein nous donne l'expression du module viscoélastique  $G^*(\omega)$  en fonction du déplacement carré moyen et la fréquence :

$$G^*(\omega) = \frac{k_b T}{i\pi R_h w \langle \delta r^{*2}(\omega) \rangle_t} \quad (4.1)$$

Avec :

1.  $\langle \delta r^{*2}(w) \rangle$  la transformée de Fourier du déplacement carré moyen
2.  $w = \frac{1}{\tau}(Hz)$
3.  $R_h$  : Rayon hydrodynamique
4.  $T$  et  $K_b$  sont respectivement la température du milieu et la constante de Boltzmann

En décomposant le module viscoélastique en partie réelle et imaginaire, on aura :

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.2)$$

Avec :

1.  $G'$  : Module élastique ;
2.  $G''$  : Module visqueux.

### 4.1.1 Méthode appliquée qui se base sur le calcul théorique pour estimer ou obtenir les modules viscoélastiques à partir d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière

À partir de la relation de Stokes-Einstein on peut confirmer qu'il suffit de calculer la transformée de Fourier du déplacement carré moyen pour qu'on détermine le module  $G^*(\omega)$  ensuite  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ . Une méthode est proposée pour calculer le module viscoélastique par Mason (2000) [40] qui suppose une estimation du module viscoélastique sans le passage direct par la transformée de Fourier du déplacement carré moyen obtenu.

Voici le déroulement de la méthode :

On calcule d'abord la dérivée logarithmique de ce déplacement [7] :

$$\alpha(w) = \frac{\partial \log(\langle \delta r^2(\tau) \rangle_t)}{\partial \log(\tau)} \quad (4.3)$$

Puis, on calcule un facteur  $\gamma$  (proposé par l'étude Mason-2000 [7]) à partir de  $\alpha$  :

$$\gamma(1 + \alpha) = 0.457(1 + \alpha)^2 - 1.36(1 + \alpha) + 1.9 \quad (4.4)$$

Enfin, on détermine le module viscoélastique par :

$$G^*(w) = \frac{k_b T}{\pi R_h \langle \delta r^2(\tau) \rangle_t \gamma(1 + \alpha)} \quad (4.5)$$

En décomposant  $G^*(\omega)$  en deux parties réelles et imaginaires, on obtient le module visqueux  $G''(\omega)$  et le module élastique  $G'(\omega)$  [7]. En effet, on a :

$$G'' = G(w) \sin\left(\pi \frac{\alpha(w)}{2}\right) \quad G' = G(w) \cos\left(\pi \frac{\alpha(w)}{2}\right) \quad (4.6)$$

### Déplacement carré moyen

En résumé, la variation de la pente du déplacement carré moyen affecte directement les modules viscoélastiques mesurés. Pour une variation linéaire ayant une pente de l'ordre de l'unité. Cela aboutit à une valeur nulle du module élastique mesurée et une variation linéaire en fonction de  $\omega$  du module visqueux qui sera linéairement proportionnelle à la viscosité dynamique de l'échantillon. En effet, on a dans ce cas :

$$G''(\omega) = \eta \omega \quad (4.7)$$

Et pour un cas intermédiaire là où on a une variation de la pente du déplacement carré moyen, on obtient une variation au niveau des deux modules viscoélastiques mesurés en fonction de la fréquence ce qui indique qu'on est dans un cas viscoélastique. Dans la figure ci-dessous, on trace la variation du déplacement carré moyen en fonction de  $\tau$  pour les trois cas précédents :

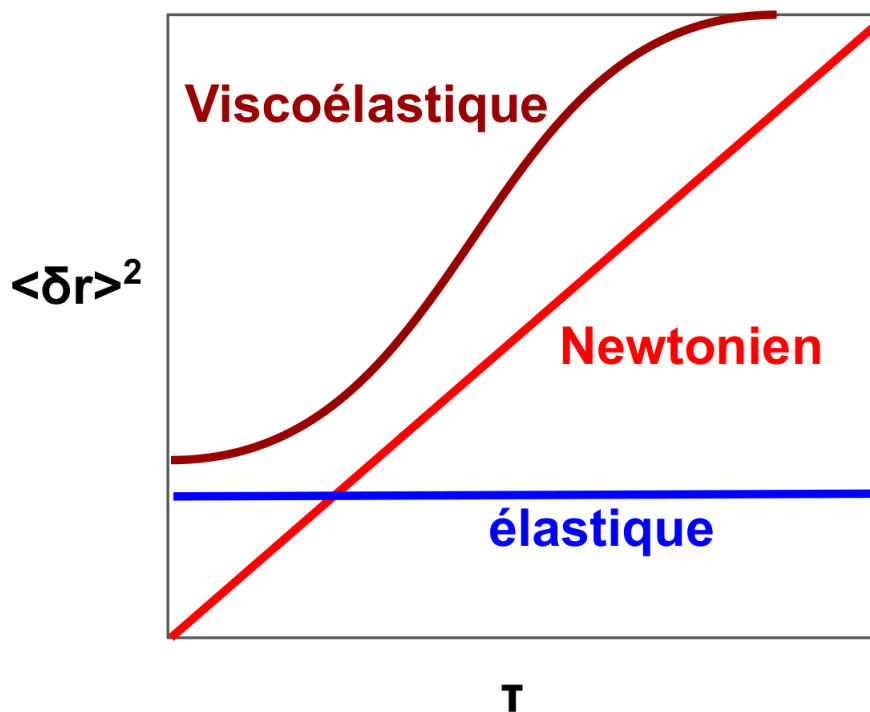


FIGURE 4.1 – Allure du déplacement carré moyen en fonction du retard temporel  $\tau$  pour différents types de fluides.



## 4.2 Validation du traitement développé qui permet le passage aux modules viscoélastiques à partir du déplacement carré moyen sur des résultats déjà publiés

Lorsque la pente du déplacement carré moyen est proche ou égale à 1, on néglige  $G'$  par rapport à  $G''$ , ce qui indique qu'on est dans le cas d'un fluide Newtonien. Enfin, on a utilisé le déplacement carré moyen de l'article de Mason (2000) [39] afin de valider notre algorithme de traitement qui calcule les modules à partir du déplacement carré moyen obtenu en se basant sur la théorie et la méthode [40] détaillée dans l'article. Voici le déplacement carré moyen obtenu dans l'article :

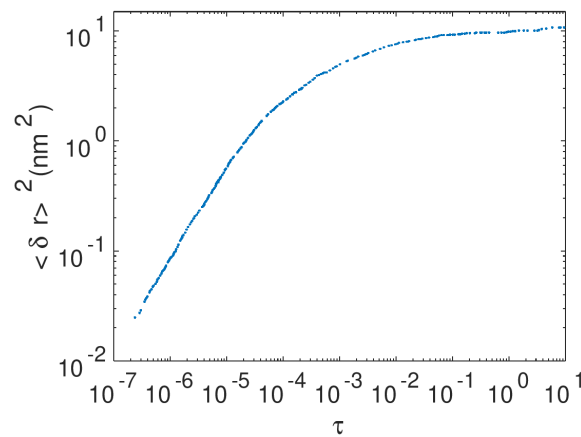


FIGURE 4.2 – Déplacement carré moyen de la référence en fonction du retard temporel  $\tau$  (Mason-2000) [7]

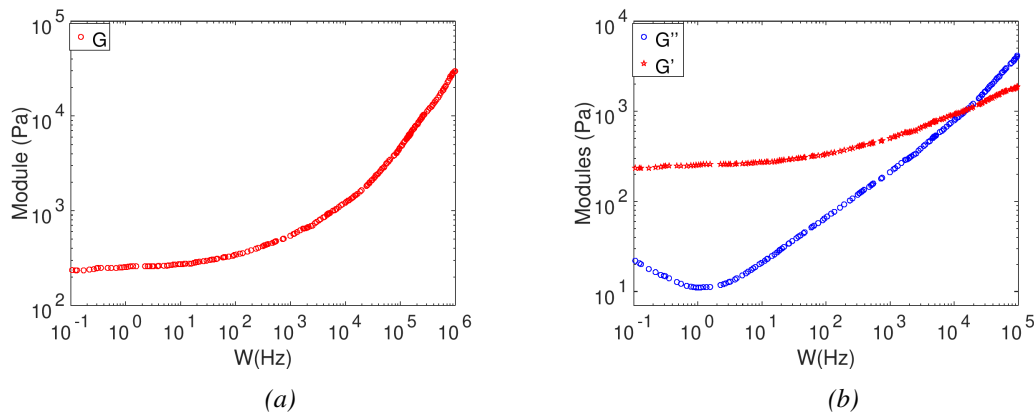


FIGURE 4.3 – Modules viscoélastiques  $G^*(\omega)$  (fig.a)  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  (fig.b) [7] en fonction de la fréquence  $\omega$  (Hz) calculée à l'aide de l'algorithme développé.

Nous retrouvons les mêmes résultats que ceux obtenus dans l'article, ce qui valide le traitement que nous avons développé. Après la première et la deuxième partie, on est capable de déclencher les expériences de diffusion, de bien calculer la fonction d'autocorrélation, le déplacement carré moyen et estimer les modules viscoélastiques en se basant sur cette méthode déjà vérifiée.

### 4.2.1 Variation du module visqueux obtenu après le traitement du résultat de la diffusion dynamique correspondant à l'échantillon d'Emkarox contenant des particules de 170nm

On utilise les résultats de diffusion dynamique (fig.2.27) correspondant à l'Emkarox VG- 130, contenant des particules de 170nm, un angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ , une température ambiante de  $20^\circ C$ . Pour ces conditions, l'échantillon possède une viscosité dynamique  $\eta = 430$  mPa.s, déjà mesurée par le viscosimètre LOVIS, et vérifiée par la DLS. On s'intéresse à tracer le module visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence, vu qu'il s'agit d'un fluide Newtonien, ce qui annule l'effet du module élastique ( $G'$ ). Théoriquement parlant, on s'attend à obtenir une variation linéaire du module visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence. En effet,  $G''(f) = \eta f$ , avec  $\eta$  la viscosité dynamique de l'échantillon et  $f$  la fréquence en  $Hz$ , on obtient  $G''(f) = 0.43f$ . Dans la figure ci-dessous, on représente les résultats obtenus du traitement ainsi que la courbe théorique attendue.

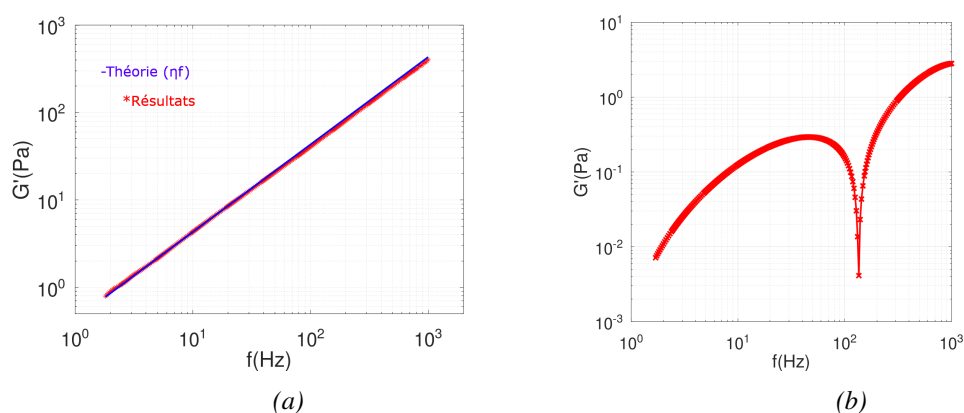


FIGURE 4.4 – Résultats obtenus concernant le module visqueux  $G''$  (fig.a) et le module élastique  $G'$  (fig.b) correspondant à l'échantillon d'Emkarox VG-130 contenant des particules de 170nm. La courbe théorique est tracée en bleu, ( $G''(f)=\eta f$ )

#### Discussion

On obtient une variation linéaire du module visqueux  $G''$  en fonction de la fréquence, et une pente obtenue de l'ordre de 0.43, ce qui correspond bien à la courbe théorique attendue qui est tracée en bleu sur les résultats du traitement. Si on observe le module élastique  $G'$ , on déduit qu'en fonction de la fréquence, on obtient toujours des fluctuations faibles (négligeables) du module élastique. À signaler que l'échantillon correspond bien à un fluide Newtonien qui est clair au niveau des résultats de diffusion. L'enjeu sera de savoir pourquoi on obtient ces fluctuations, mêmes si elles sont négligeables ? En réalité, le module élastique devrait être nul pour ces conditions. En effet, ces fluctuations observées reflètent que le déplacement carré moyen n'est pas à 100% une droite linéaire de pente égale à l'unité, mais à des valeurs très proches de l'unité de l'ordre de 0.99. Cela n'annule jamais le cosinus correspondant à la partie réelle du module viscoélastique et donc à  $G'$ , ce qui est normal, car en réalité, on n'obtient jamais une pente égale exactement à 1. Il s'agit donc d'un changement faible au niveau du déplacement carré moyen qui cause ces fluctuations négligeables. La cause de cette perturbation du déplacement carré moyen est liée soit à une impureté dans l'échantillon (au niveau du fluide), soit à la polydispersité des particules. Pour notre cas, c'est plutôt la polydispersité des particules qui est responsable, et non pas l'impureté du fluide car l'Emkarox a été bien filtré à  $0.22\mu m$ , dégazé avant toute utilisation. On considère que la polydispersité des particules cause ces perturbations. Lorsqu'il s'agit de particules polydispersées dans un fluide, l'interaction laser-particules a tendance à compromettre les résultats en

#### 4.3. Modules viscoélastiques obtenus à partir des résultats de diffusion dynamique de la lumière pour les échantillons d'eau pure contenant chacun une distribution des particules.

raison d'une difficulté liée à leur séparation. En réalité, on capte un déplacement qui correspond à plusieurs tailles en même temps, et qui correspond à la taille moyenne, ce qui explique les fluctuations au niveau de  $G'$ . Dès lors, pour répondre à cette problématique, on a préparé des échantillons contenant uniquement de l'eau pure et une seule distribution de particules. Ensuite on a mélangé les particules afin qu'on puisse augmenter la polydispersité, et donc l'écart-type des distributions, pour savoir si ces fluctuations vont évoluer et pour bien confirmer que c'est lié à la polydispersité des particules. Une simulation théorique (Annexe.C) a déjà été faite avant de faire les expériences qui confirment l'hypothèse. Elle a montré que lorsqu'il s'agit d'une taille unique on n'aura rien au niveau du module élastique  $G'$ , en conservant toujours le cas d'un fluide Newtonien.

### 4.3 Modules viscoélastiques obtenus à partir des résultats de diffusion dynamique de la lumière pour les échantillons d'eau pure contenant chacun une distribution des particules.

Prenons le résultat de diffusion dynamique de la lumière du deuxième chapitre correspondant aux particules dans l'eau. On peut traiter ces résultats afin d'obtenir la variation des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence. Voici les résultats obtenus :

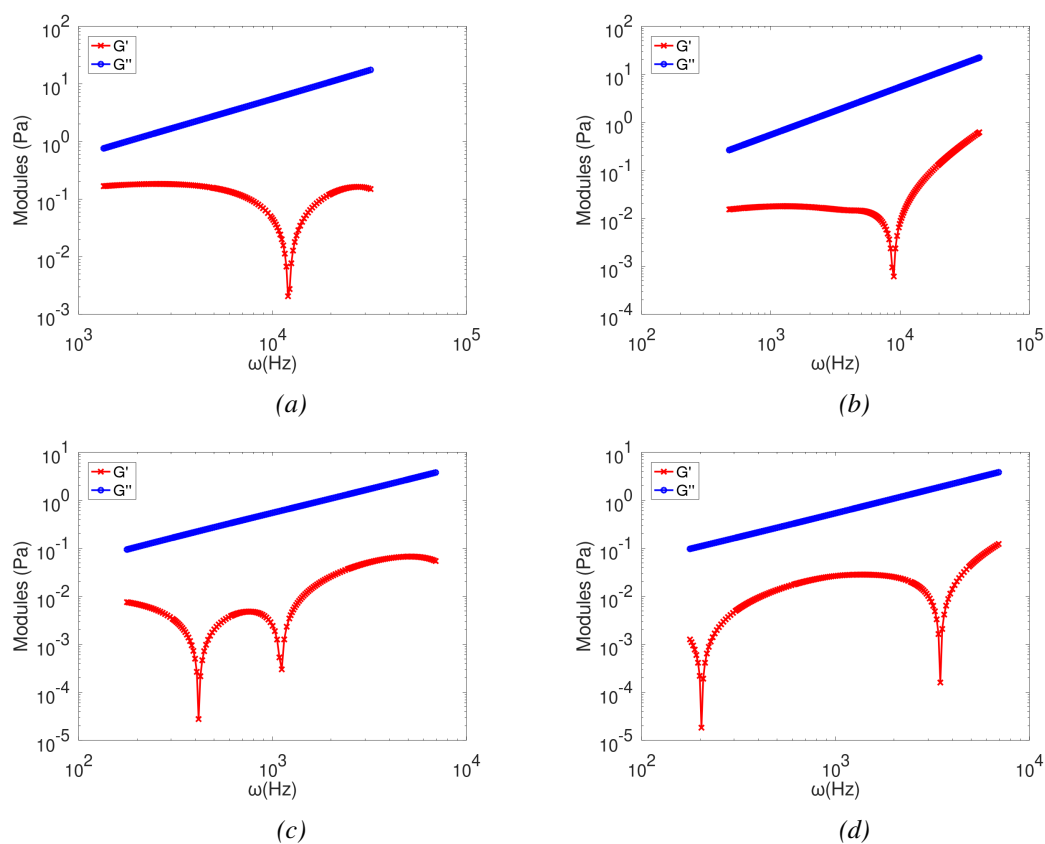


FIGURE 4.5 – Modules viscoélastiques obtenus pour le cas d'un échantillon d'eau qui contient une distribution de taille de 60 nm (fig.a), 170 nm (fig.b), 700 nm (fig.c) et 1040 nm (fig.d).

De même pour les particules dans l'eau, on a toujours la même variation linéaire du module

visqueux  $G''$  en fonction de la fréquence pour toutes les quatre tailles des particules. Les fluctuations faibles du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence existent, sachant qu'en réalité l'élasticité est nulle pour un fluide typique Newtonien comme l'eau pure, qui doit donner une décroissance parfaitement mono-exponentielle dans un cas d'une distribution de particules parfaitement mono-disperses. Cela aboutit à un module élastique qui est égal à zéro et donc n'existe pas dans ce cas-là. Toutefois, les particules qu'on utilise ne sont pas à 100% mono-disperses (déjà le cas parfait d'une taille unique n'existe pas). La polydispersité des particules cause des perturbations au niveau de la fonction d'autocorrélation car on est en train de corrélérer plusieurs mouvements aléatoires qui appartiennent à la distribution des tailles, ce qui modifie la fonction d'autocorrélation mesurée ainsi que le déplacement carré moyen calculé à partir de cette fonction. Cela explique l'obtention des fluctuations qui n'existent pas en réalité au niveau de la variation du module élastique  $G'$  en fonction de la fréquence. Bien davantage, on peut supposer que plus la polydispersité augmente, plus on obtient des perturbations au niveau de la détermination des modules viscoélastiques. Ce traitement ne sera plus valable dans les cas où la polydispersité est assez aiguë. Afin de valider cette discussion, on a fait une simulation d'un cas parfaitement mono-disperse [C.1](#) qui montre bien que le module élastique n'existe pas (des fluctuations de l'ordre de  $10^{-18}$  au niveau de l'élasticité obtenue liée à la simulation). De plus, une deuxième simulation [C](#) d'un cas de particules polydispersées ayant une distribution autour d'une valeur moyenne représente le cas réel de nos particules. Les résultats de la deuxième simulation montrent bien les mêmes fluctuations observées dans les résultats des expériences au niveau de l'élasticité ce qui valide que la polydispersité est responsable de ce type de perturbations au niveau du travail de microrhéologie. Pour aller plus loin on a pensé à mélanger les particules dans l'eau afin d'augmenter la polydispersité dans l'échantillon pour savoir si cette perturbation au niveau des modules va évoluer, ou pas, avec l'augmentation de la polydispersité.

## 4.4 Évolution des modules viscoélastiques en augmentant la polydispersité des particules dans l'échantillon

Afin de bien valider que c'est un effet de polydispersité des particules, on a décidé de mélanger dans la même solution deux distributions de tailles pour augmenter le taux de polydispersité par rapport à ce qu'on a fait avant chaque distribution à part. Cela pour modifier le déplacement carré moyen mesuré qui possède un rôle important lors de la détermination des modules.

### 4.4.1 Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 170nm et de 700nm

Commençons par le premier mélange des particules de 170nm-700nm de pourcentage volumique égal pour les deux tailles (50% – 50%). Voici la fonction d'autocorrélation obtenue ainsi que le déplacement carré moyen :

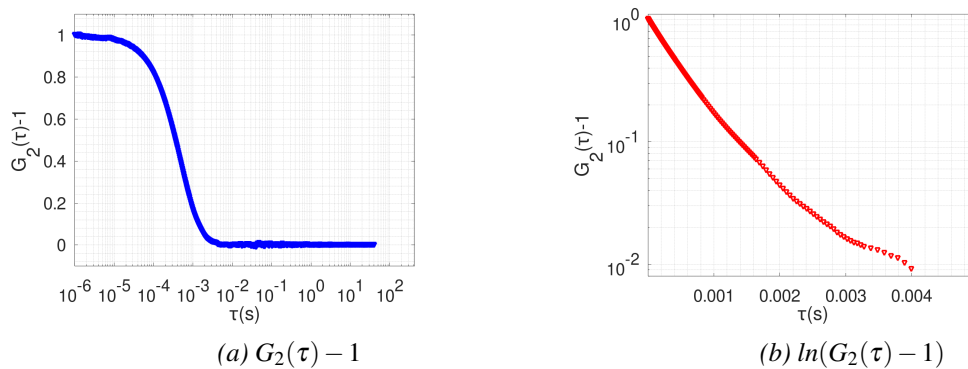


FIGURE 4.6 – Fonction d'autocorrélation mesurée correspondant à l'échantillon d'eau contenant deux distributions de particules de 170 et de 700nm

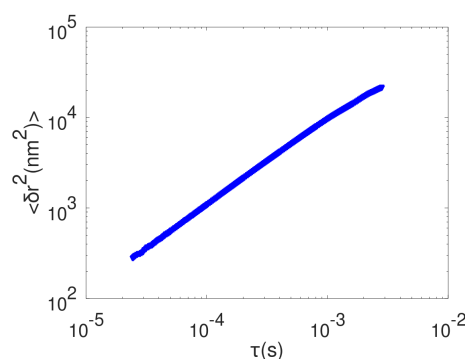


FIGURE 4.7 – Déplacement carré moyen calculé correspondant à l'échantillon d'eau contenant deux distributions de particules de 170 et de 700nm

On observe une petite déviation du déplacement carré moyen qui n'est pas parfaitement linéaire; le plus remarquable est dans la fig.b. La variation de  $\ln(G_2(\tau) - 1)$  n'est pas linéaire, ce qui confirme un changement du déplacement carré moyen par rapport à celui obtenu pour une seule distribution dans l'eau.

#### 4.4.2 Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 60nm et de 700nm

En augmentant la différence entre les deux distributions, on reprend la même expérience pour les mêmes pourcentages des deux populations de 60 nm-700 nm (50% – 50%). Voici les résultats obtenus :

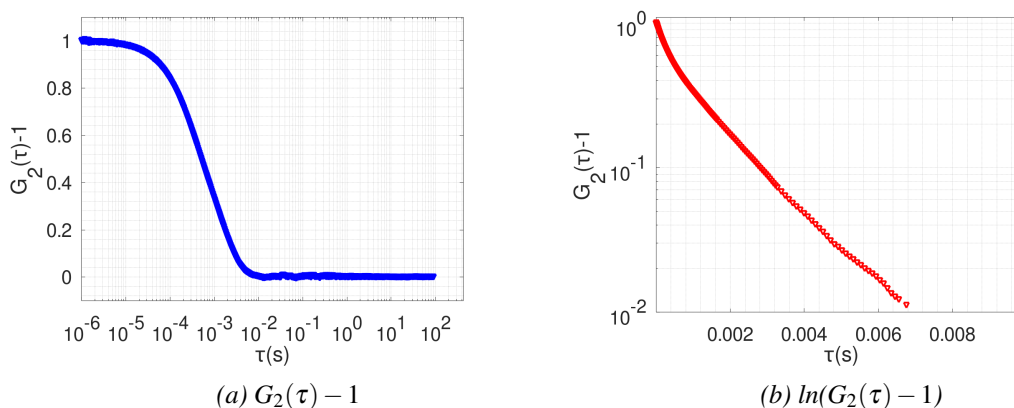


FIGURE 4.8 – Résultats d'autocorrélation du mélange des particules de 60nm-700nm

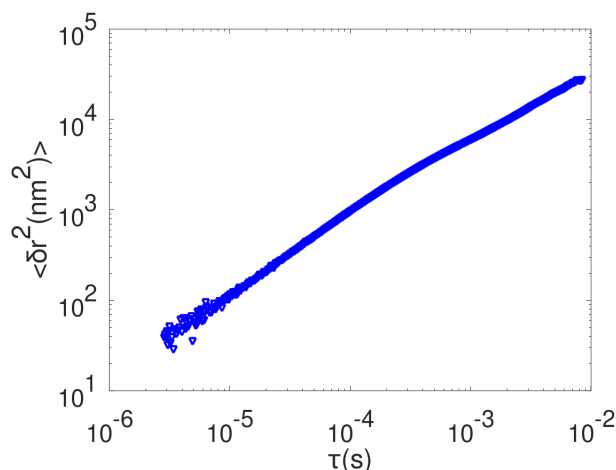


FIGURE 4.9 – Déplacement carré moyen du mélange des particules de 60nm-700nm

Pour le cas de la fig.b, on est arrivé à diviser deux variations linéaires de  $\ln(G_2(\tau) - 1)$  qui correspondent aux deux populations existantes, ce qui a modifié énormément le déplacement carré moyen surtout lors de la transition entre les deux parties linéaires pour  $\tau = 1\text{ms}$ . Ce déplacement carré moyen obtenu ne représente pas un fluide Newtonien et augmente les problèmes lors du calcul des modules viscoélastiques.

### 4.4.3 Cas d'une solution d'eau contenant des particules de 60nm et de 1040nm

En allant plus loin, pour un mélange de 60nm-1040nm (50% – 50%), pour les mêmes conditions d'expérience, voici le résultat obtenu :

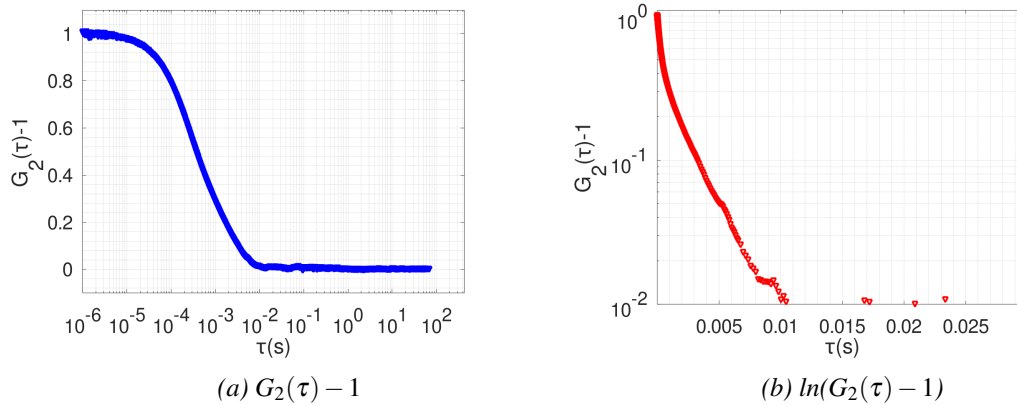


FIGURE 4.10 – Résultats d'autocorrélation du mélange des particules de 60nm-1040nm

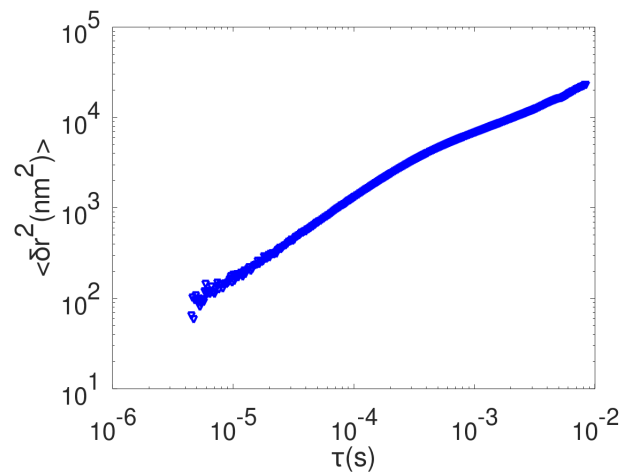


FIGURE 4.11 – Déplacement carré moyen obtenu du mélange de particules de 60-1040nm

Concernant la fig.b, on identifie bien les deux variations linéaires par rapport aux autres cas. Le déplacement carré moyen obtenu pour ce cas est totalement modifié par rapport aux cas quand on avait à 100% une seule distribution de 60nm ou de 1040nm. En effet, on peut déjà remarquer la différence et l'évolution pour ces trois exemples avant de calculer les modules viscoélastiques.

#### 4.4.4 Comparaison des modules obtenus pour les différents mélanges de particules dans l'eau

Après avoir calculé tous les déplacements carrés moyens pour les mélanges de distribution, on peut comparer les modules viscoélastiques obtenus pour chaque cas en comparant par rapport aux modules obtenus pour une seule distribution :

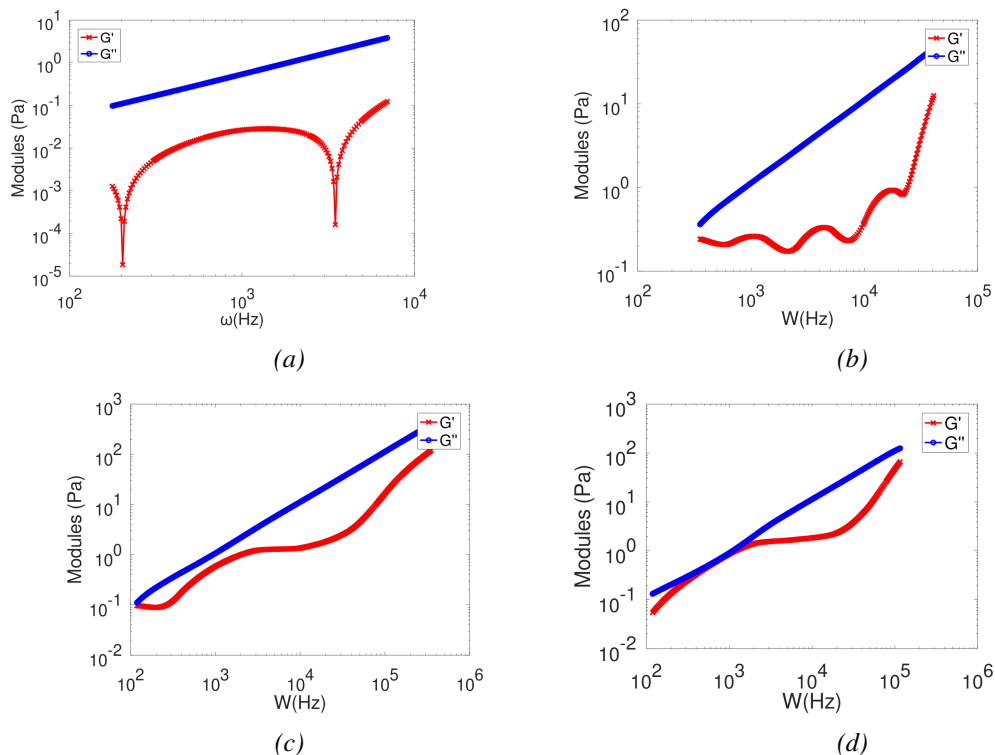


FIGURE 4.12 – Modules viscoélastiques de la solution d'eau contenant des particules de 1040nm (fig.a), 170-700nm (fig.b), 60-700nm (fig.c) et 60-1040nm (fig.d).

**Discussion** Concernant l'échantillon qui contient une seule distribution, on a de faibles fluctuations du le module élastique qui n'existent pas dans le cas réel pour un fluide newtonien. En effet, le cas monodisperse parfait n'existe pas pour obtenir une mono exponentielle parfaite d'où les faibles fluctuations des particules. En allant de la fig.4.12a vers la fig.4.12d, on remarque qu'en augmentant l'écart entre les deux populations dans la solution ce qui fait augmenter la polydispersité, on commence à obtenir une modification au niveau des modules obtenus, traduits par une augmentation de l'élasticité, qui n'existe pas réellement et par de petites modifications au niveau de la variation de la viscosité en fonction de la fréquence. Une énorme différence existe entre la fig.4.12a et la fig.4.12d. Dans la première, il s'agit d'un fluide newtonien et la dernière représente une variation viscoélastique, ce qui n'est pas du tout le cas car on conserve toujours le même fluide. Ce problème de polydispersité est simulé dans l'annexe C à la fin de ce chapitre.



## 4.5 Simulation théorique de l'effet de la polydispersité en microrhéologie traitant un fluide newtonien quelconque

Voici une simulation théorique pour visualiser et valider l'effet observé au niveau des manips.

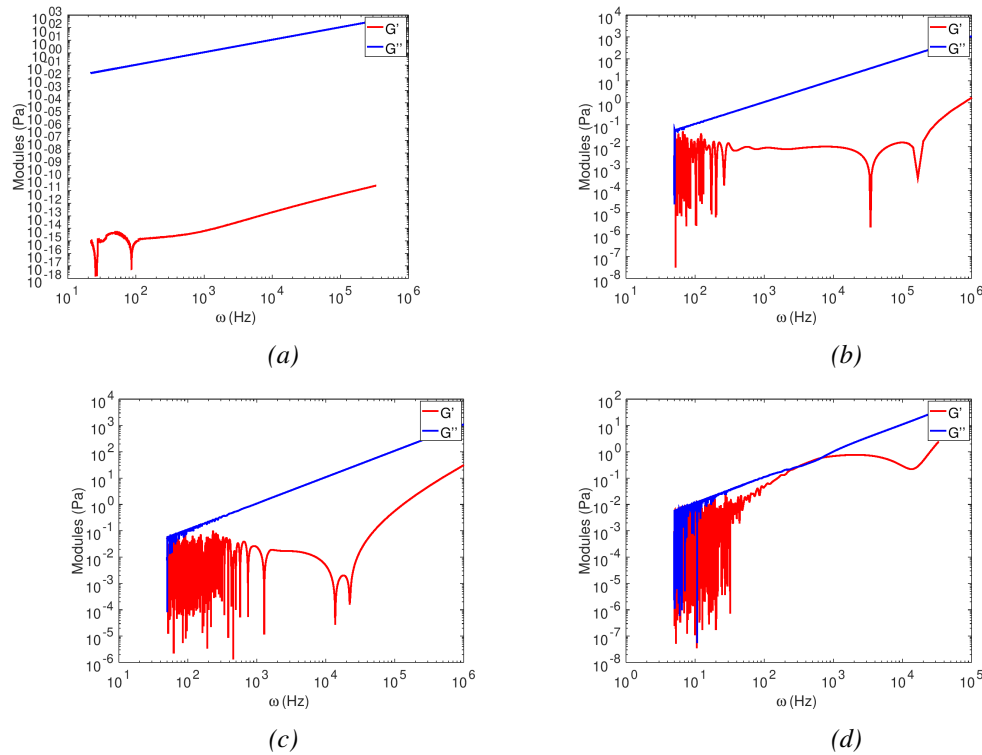


FIGURE 4.13 – Simulation d'un fluide quelconque contenant une taille parfaitement monodispersée (fig.a) et augmentant la polydispersité en mélangeant plusieurs tailles successivement (fig.b; fig.c et fig.d).

### Discussion

La polydispersité est un facteur très important lors de la détermination des modules viscoélastiques, un comportement similaire est observé pour les modules déterminés expérimentalement. Cela valide notre hypothèse et répond à la problématique de ce chapitre qui a pour but d'expliquer les fluctuations observées dans la détermination des modules viscoélastiques. Pour quantifier le travail, une simulation supplémentaire a été réalisée pour traiter le cas d'une distribution de taille associée à plusieurs écarts-types différents.

### 4.5.1 Effet de la polydispersité sur la détermination des modules viscoélastiques relatifs à une distribution de taille unique

Afin de savoir à partir de quel niveau de polydispersité le passage aux modules viscoélastiques n'est plus optimal. Les figures ci-dessous montrent les résultats d'une simulation théorique basée sur le cas d'un fluide newtonien quelconque contenant des particules d'un rayon hydrodynamique de 100nm.

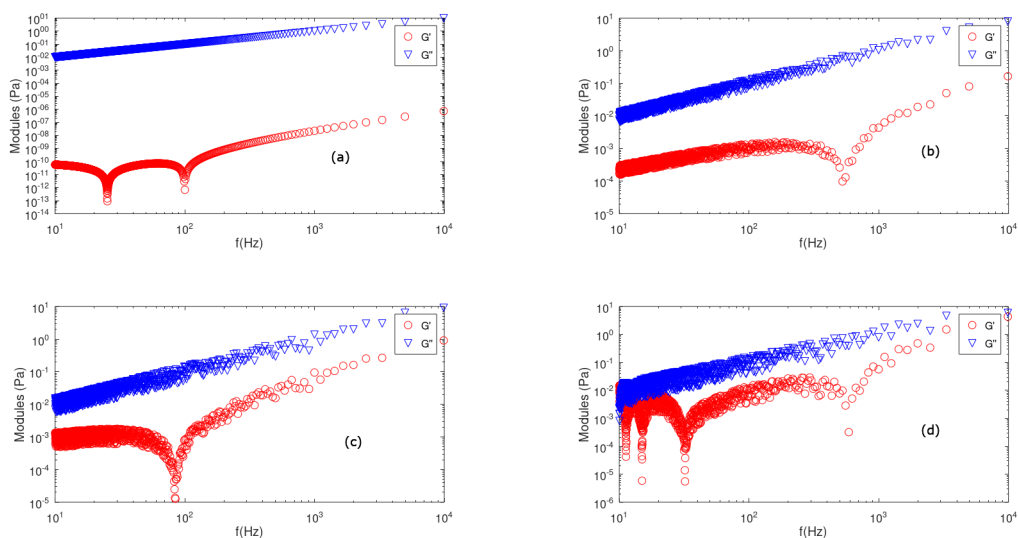


FIGURE 4.14 – Simulation de modules viscoélastiques obtenus à partir d'une distribution de tailles simulé, de valeur moyenne  $R_h = 100\text{nm}$ .  $\sigma = 1.510^{-12}\%$  (a), 19% (b), 29% (c) et 38% (d)

Comme on peut le constater, les fluctuations des modules viscoélastiques augmentent au fur et à mesure que l'écart-type des distributions augmente. Pour un écart-type supérieur à 20% du rayon hydrodynamique moyen, les perturbations, notamment au niveau du module élastique  $G'$  (qui n'existe pas dans le cas d'un fluide newtonien), augmentent de manière non négligeable, ce qui a pour conséquence de ne plus favoriser le passage à des modules viscoélastiques.

## 4.6 Conclusion

On peut conclure que lorsqu'il s'agit d'un fluide quelconque, le passage aux modules viscoélastiques est valable lorsque les éléments qui interagissent avec la lumière sont mono-disperses, ou bien sont à un degré de polydispersité acceptable, Il est insinué de par cela qu'ils présentent un écart-type raisonnable indépendamment si le fluide est Newtonien ou non. Sinon, le traitement classique qui permet l'obtention des modules viscoélastiques ne sera plus utilisable, sachant que le déplacement carré-moyen ne correspond plus à une taille mais à un mélange de tailles qui interagissent simultanément avec la lumière; cela conduit à un module viscoélastique apparent, qui ne correspond pas au module viscoélastique réel du fluide, et affecte aussi la détermination de la viscosité dynamique  $\eta$ . Dans le cas où on a deux tailles mono-disperses, une proportion volumique des deux populations correspond à une intensité diffusée de façon qu'on puisse bien séparer les temps caractéristiques correspondants. Dans ce cas-là, le passage aux modules viscoélastiques sera applicable pour chaque taille à part; la zone intermédiaire ne sera pas traitable avec la méthode classique car elle correspond à un mouvement apparent causé lors du passage entre les deux temps caractéristiques. Notre but était de bien caractériser cet effet lorsqu'il s'agit d'une polydispersité qui n'est pas séparée au niveau de l'intensité diffusée. Nous remarquons une bonne correspondance entre les résultats et la simulation théorique d'un fluide Newtonien quelconque, avec des particules; cela confirme l'hypothèse et répond à la problématique. On a pensé à trouver une solution qui aboutit à la détermination correcte des modules viscoélastiques; on a alors mis le rayon hydrodynamique instantané (fig.2.37), mesuré en fonction de  $\tau$  durant l'expérience (fig.2.38). Cela a normalement permis de tenir compte des rayons qui interagissent en fonction du décalage temporel et a généralisé le calcul. L'idée de mettre un rayon hydrodynamique moyen sera un cas particulier lorsqu'on a un cas parfaitement mono-disperse. On constate que l'application directe de cette méthode n'a pas amélioré le passage aux modules viscoélastiques pour les cas hétérogènes surtout qu'on a un mélange complexe de tailles (Annexe C) qui ne permet pas d'identifier chaque rayon hydrodynamique d'une façon bien séparée et à un instant  $\tau$  bien précis. Bien davantage, il est préférable d'éviter la polydispersité lors du travail en microrhéologie; cette dernière étant une méthode de mesure bien précise et pratique.



# 5

## Gélification et porosité de l'agarose

---

*L'agarose est un polysaccharide non-ramifié, électriquement neutre, soluble dans l'eau à une température de l'ordre de 80°C. Une fois ce polymère totalement dissout, le retour à la température ambiante conduit à une gélification de l'échantillon. Si l'on réchauffe l'échantillon pour atteindre 80°C, on obtient de nouveau une solution translucide. Ce changement d'état de liquide à gel est réversible [51]. Toutefois, les températures de gélification et de fusion lors de ces cycles n'étant pas superposées, les changements d'état liquide-gel et gel-liquide suivent une boucle d'hystérese. L'allure de cette boucle dépend de la concentration en agarose, de la vitesse des rampes de température de chauffage ou de refroidissement et de la structure moléculaire, et finalement du temps d'attente à la température de l'état de gel. Les gels d'agarose sont couramment utilisés en électrophorèse [55] pour caractériser certains échantillons comme l'ADN, pour lesquels la taille des pores dans lesquels les macromolécules diffusent est déterminante. Pour une concentration de l'ordre de 10g/l, la taille des pores [62] est de l'ordre de 300 à 400nm [69]. Au fur et à mesure que la concentration en polymères diminue, la taille des pores [88] augmente, jusqu'à une concentration critique  $C_{gel}^*$  qui ne permet plus d'obtenir un gel continu. En fonction de la provenance de l'agarose cette concentration varie entre 0.5 et 1g/l. Le moyen le plus utilisé pour suivre en température la gélification des gels d'agarose est la rhéométrie [57]. Par exemple, en suivant l'évolution des modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence pour différentes températures, il est possible de visualiser le passage d'un état de fluide viscoélastique à un gel comme l'ont montré Winter et Chambon [59]. La diffusion dynamique de la lumière permet de suivre le processus de diffusion de particules aussi bien dans un fluide visco-élastique [65] que dans un gel, bien que cela soit bien plus difficile dans ce dernier cas [72]. C'est au moyen de la fonction d'autocorrélation des intensités diffusées qu'un temps caractéristique  $\tau_c$  est déterminé. Dans le cas de solutions fluides, la loi de Stokes-Einstein [40] [81] permet de déduire la viscosité dynamique de l'échantillon connaissant la viscosité et le rayon hydrodynamique de la particule diffusante. L'information la plus couramment obtenue des expériences de diffusion dynamique de la lumière est la fonction d'autocorrélation en intensité, lorsqu'elle est effectuée pour chaque température, elle permet de suivre le processus de gélification durant les transitions liquide-gel et gel-liquide. Dans le présent chapitre, on se propose d'étudier le gel en fonction des paramètres de concentration au moyen des deux techniques que sont la rhéométrie et la diffusion dynamique de la lumière avec pour objectif de comprendre comment la structure du gel agit sur les caractéristiques macroscopiques et microscopiques de ce dernier. À cet effet, on utilise des particules de polystyrène calibrées qui ne présentent aucune interaction avec l'agarose, constituant ainsi un bon marqueur.*

---

## Sommaire

<b>5.1</b>	<b>Avant-propos</b>	<b>97</b>
5.1.1	Préparation de l'agarose	97
5.1.2	Principes de base de la détermination du point de gélification et du point de fusion	99
5.1.3	Rhéologie	100
5.1.4	Diffusion dynamique de la lumière	101
5.1.5	Effet de la vitesse de rampe de température sur la formation du gel d'agarose et sa fusion	102
<b>5.2</b>	<b>Mesure rhéométrique de la gélification de l'agarose en appliquant une rampe de température à 0.5°C/min</b>	<b>103</b>
5.2.1	Cycle d'hystérésis obtenue en rhéométrie qui résume la gélification et la fusion de l'agarose pour différentes concentrations	103
5.2.2	Caractérisation rhéométrique du gel d'agarose pour différentes concentrations	104
5.2.3	Évolution du module élastique $G'$ (Pa) en fonction du temps d'attente après la formation du gel d'agarose	105
<b>5.3</b>	<b>Caractérisation de la gélification et la porosité de l'agarose avec et sans particules, au moyen de la diffusion dynamique de la lumière.</b>	<b>106</b>
5.3.1	Formation du gel d'agarose 10g/l	106
5.3.2	Gélification de l'agarose de 5g/l	107
5.3.3	Gélification de l'agarose pour $C=3g/l$	109
5.3.4	Formation du gel d'agarose pour une faible concentration de 1g/l	111
<b>5.4</b>	<b>Discussion et analyses</b>	<b>113</b>
5.4.1	Comparaison des résultats à 15°C après la gélification pour les différentes concentrations d'agarose avec et sans particules	113
<b>5.5</b>	<b>Traitement des fonctions d'autocorrélation, cycles d'hystérésis des temps caractéristiques correspondants</b>	<b>114</b>
5.5.1	Hystérèse représentant la variation des temps caractéristiques mesurés par la diffusion dynamique de lumière durant la rampe de température.	114
<b>5.6</b>	<b>Déplacement carré moyen pendant la gélification de l'agarose</b>	<b>116</b>
5.6.1	Déplacement carré moyen de l'agarose 5g/l contenant des particules de 60 et 170nm	116
5.6.2	Déplacement carré moyen de l'agarose 3 g/l contenant des particules de 60 et 170nm	117
5.6.3	Déplacement carré moyen de l'agarose 1 g/l contenant des particules de 60 et 1040nm	117
<b>5.7</b>	<b>Modules viscoélastiques associés au fluide restant à l'intérieur des pores</b>	<b>118</b>
<b>5.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>

---

## 5.1 Avant-propos

### 5.1.1 Préparation de l'agarose

Pour effectuer cette étude, nous utilisons un échantillon [13] d'agarose [60] Kalys-6 (Kalys Biothech). La préparation des échantillons consiste à dissoudre le polymère dans de l'eau ultra pure (filtrée sur place) à  $80^{\circ}\text{C}$ . Après avoir pesé la quantité nécessaire d'agarose pour un volume d'eau de 100ml, l'eau est versée après filtration à  $0.22\mu\text{m}$  dans une fiole. La poudre d'agarose est ajoutée à la solution à température ambiante. Cette fiole est immergée dans un cristalliseur contenant de l'eau qui permet d'ajuster la température à  $80^{\circ}\text{C}$  pour l'ensemble de l'échantillon (fig.5.1). Au bout de 2h de maintien à  $80^{\circ}\text{C}$ , l'agarose est bien dissout dans l'eau et nous obtenons une solution homogène ; 3ml de cette solution seront prélevés directement pour les mesures rhéométriques, 3ml pour les mesures de diffusion dynamique de la lumière.

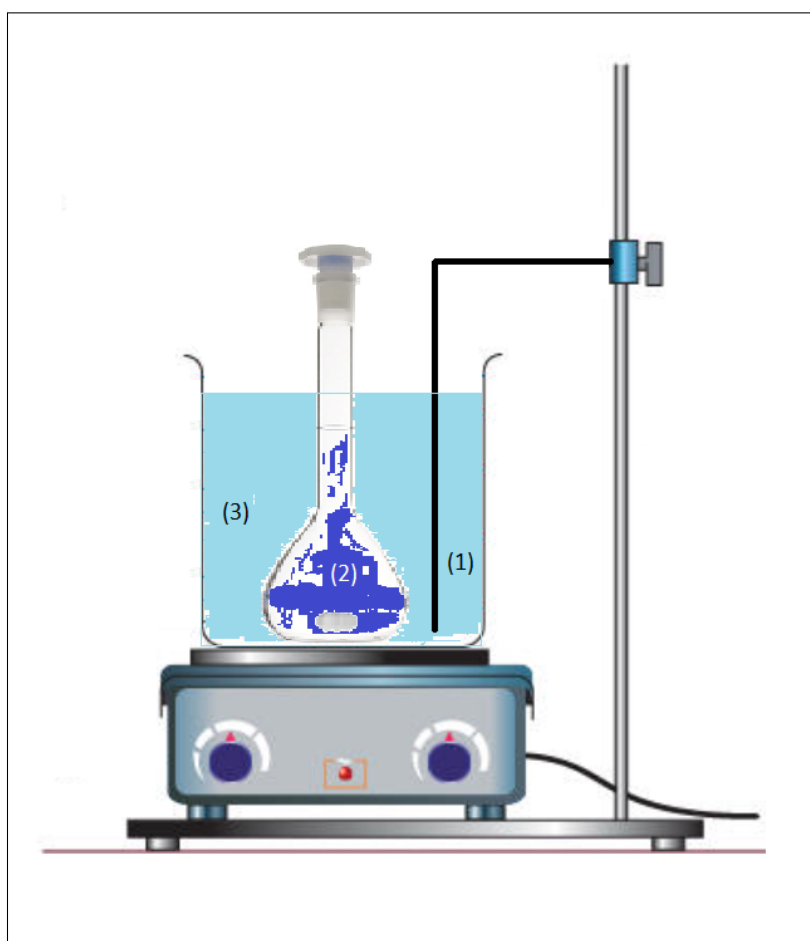


FIGURE 5.1 – Méthode de préparation de l'agarose qui consiste à immerger l'échantillon (2), dans un cristalliseur (3) contenant de l'eau, sur une plaque chauffante à température réglable (1).

Les deux systèmes de mesure (DLS et Rhéométrie) ont été confrontés à une rampe de température similaire, de manière à pouvoir combiner les résultats. Selon la littérature, plusieurs mesures de gélification de l'agarose ont été réalisées avec des rampes de températures  $0.2^{\circ}/\text{min}$ ,  $1^{\circ}/\text{min}$ ,  $5^{\circ}/\text{min}$  etc. [48] [58] [66] [64] [70]. Dans ce contexte, l'intérêt d'utiliser les deux systèmes de mesure est de pouvoir suivre la gélification à l'échelle macroscopique en utilisant la rhéométrie classique ainsi qu'à l'échelle microscopique en adoptant la technique de la diffusion dynamique de la lumière. La vitesse de la rampe (fig.5.7) a été choisie de manière à éviter tout effet d'iner-

tie, en particulier à basse et haute température. Cette variation de température est vérifiée à l'aide d'un échantillon de l'eau pure (solvant) ; ces vérifications seront détaillées dans la suite de ce chapitre. Les manipulations se déroulent en laissant tout d'abord l'échantillon à une température de  $80^{\circ}\text{C}$  pour une durée de 15-20 minutes, puis nous démarrons une rampe de température linéaire de  $0,5^{\circ}/\text{min}$ , partant de  $80^{\circ}\text{C}$  pour atteindre  $15^{\circ}\text{C}$ . En résumé, le déroulement des expériences se résume dans la liste suivante :

1. Attente de 20minutes à  $80^{\circ}\text{C}$ , afin que la température de l'échantillon se stabilise à  $80^{\circ}\text{C}$  après son prélèvement.
2. Rampe descendante  $80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}$ , ( $0,5^{\circ}/\text{min}$ ), (Oscillations  $1\text{Hz}, 1\%$ )
3. Attente de 2h25min à  $15^{\circ}\text{C}$  (Oscillations  $1\text{Hz}, 1\%$ ), dans le but de suivre l'évolution de l'échantillon directement après sa gélification.
4. Rampe ascendante  $15^{\circ}\text{C} \rightarrow 80^{\circ}\text{C}$ , ( $0,5^{\circ}/\text{min}$ ), (Oscillations  $1\text{Hz}, 1\%$ )

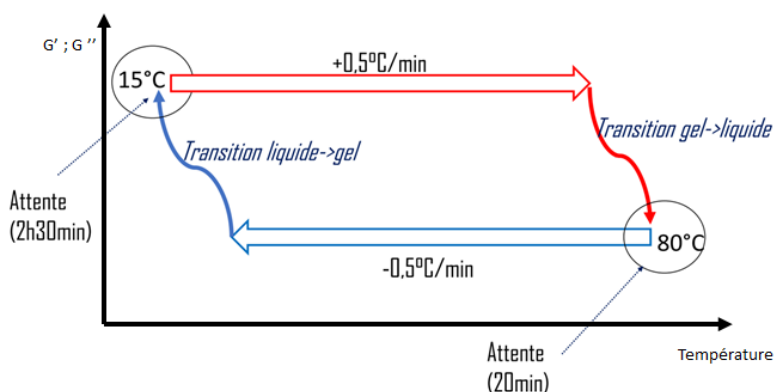


FIGURE 5.2 – Représentation explicative relative au cycle d'hystérésis de la gélification de l'agarose.

Les acquisitions en cours du cycle de température nous montrent l'hystérésis correspondant à l'échantillon ainsi que certains paramètres caractérisant ce dernier. Ci-dessous se trouve une explication de l'objectif principal des mesures :

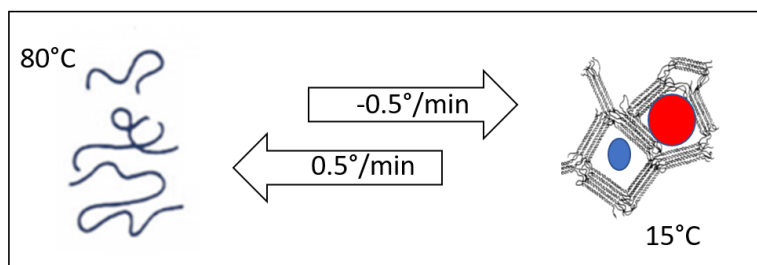


FIGURE 5.3 – Schéma explicatif de la gélification de l'agarose sous l'effet de la température. On identifie le cas de particules libres à l'intérieur des pores (en bleu) et de particules bloquées dans le gel (en rouge).

L'assemblage réversible de chaînes libres de polymères d'agarose se fait en diminuant la température, ce qui conduit à la formation de doubles hélices qui aboutissent à la formation d'un gel. Ce dernier présente un réseau de pores dont la taille dépend de plusieurs facteurs, principalement la



concentration et la température du milieu. L'injection de particules manométriques permet d'identifier les deux cas où elles sont soit bloquées dans le gel, soit en mouvement libre à l'intérieur des pores.

### 5.1.2 Principes de base de la détermination du point de gélification et du point de fusion

Les points de gélification et de fusion sont déterminés lorsque  $G' = G''$  indépendamment de la fréquence, [59]. Le graphique ci-dessous illustre ces deux points de gélification et de fusion.

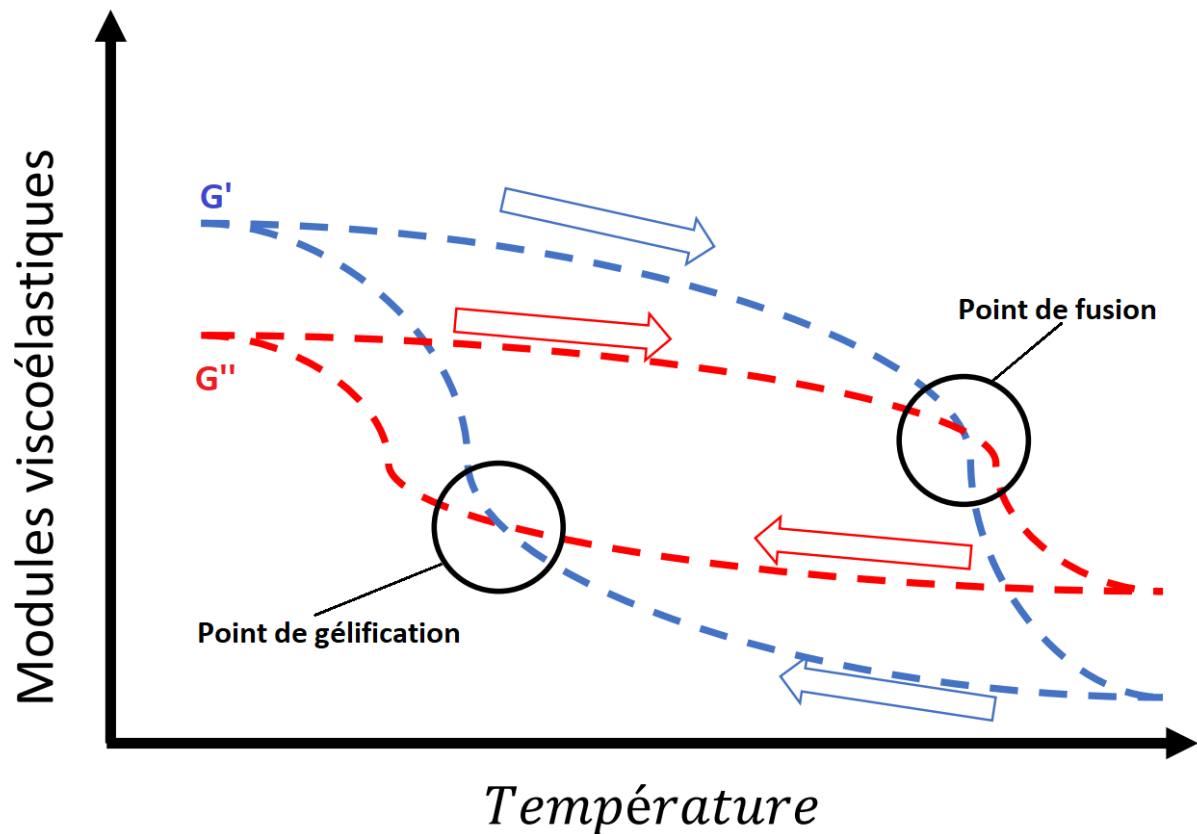


FIGURE 5.4 – Boucle d'hystérésis des modules visqueux et élastiques en fonction de la température, indiquant les points de gélification et de fusion.

En outre, cette température de gélification est également qualifiée par une forte augmentation du module élastique par rapport au module visqueux se produit, à savoir lorsque les changements de  $G'$  par unité de température atteignent  $\Delta 2Pa/C$  (Sakie Noda-2007 [56]) [50], [52].

### 5.1.3 Rhéologie

Afin de réaliser les expériences, on utilise une géométrie de type Couette Mooney-Ewart 21 (ME-21), l'utilisation de cette dernière réduit davantage le glissement [56] entre l'échantillon et la géométrie comparativement aux autres (par exemple, plan-plan, cône-plan) où les effets de bords sont [67] susceptibles de perturber les mesures. [53] (diamètre de la coupe : 22.93 mm, diamètre du rotor : 21.01 mm, angle :  $4^\circ$ , entrefer de  $153\mu\text{m}$ , AntonPaar, sur un appareil MCR301 [79]. L'agarose liquide à  $80^\circ\text{C}$  est versé dans la géométrie dont la température est déjà à  $80^\circ\text{C}$ . Une attente de 20min avant de démarrer le cycle de mesure est importante de manière à stabiliser la température de départ de l'échantillon qui peut se varier après son prélèvement de la fiole et son injection dans la géométrie (fig.D.3). Durant la rampe de température, on applique des oscillations sous une fréquence de  $1\text{Hz}$  avec une déformation de 1% afin d'avoir le module visqueux et le module élastique en fonction de la température. Le choix d'une déformation de 1% est confirmé après la vérification de la réponse linéaire (fig.D.2) de l'échantillon. Cette procédure nous permet d'avoir la variation des modules viscoélastiques sur la totalité du cycle ainsi que son évolution à  $15^\circ\text{C}$ , ce qui rend envisageable la caractérisation de l'échantillon de manière macroscopique. Une couche fine de l'huile d'immersion ayant une densité inférieure à celle de l'échantillon, avec un capotage, a été utilisée pour éviter l'évaporation. Dans la première phase de la rampe ( $80^\circ\text{C}$  jusqu'à  $15^\circ\text{C}$ ), le couple était très faible (fig.D.4), de l'ordre de la sensibilité minimale de l'appareil qui est de l'ordre de  $0.1 - 0.2\mu\text{Nm}$  [54]. Cela nous permet de considérer la partie d'hystérésis correspondante comme un signal trop bruité et non traitable.

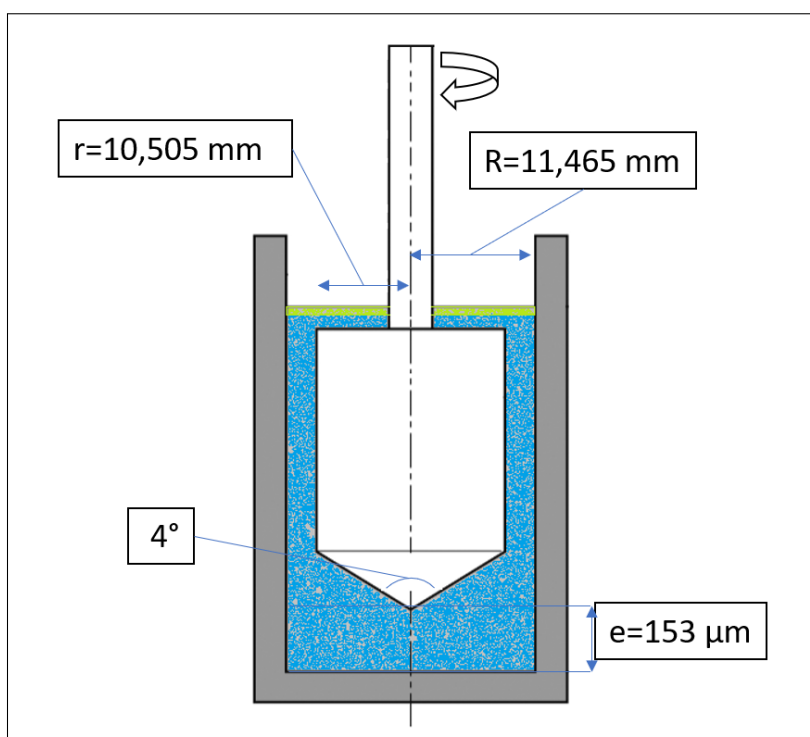


FIGURE 5.5 – Dessin explicatif de la géométrie utilisée (ME-21 diamètre de la coupe : 22.93 mm, diamètre du rotor : 21.01 mm, angle :  $4^\circ$ , entrefer de  $153\mu\text{m}$ , AntonPaar ; l'échantillon est représenté en bleu, la couche d'huile en jaune verdâtre.

Aucune différence n'a été relevée dans les mesures (fig.D.1), sans et avec l'ajout d'une fine couche d'huile.

### 5.1.4 Diffusion dynamique de la lumière

Les expériences de diffusion de la lumière ont été effectuées en utilisant le système de mesure développé dans cette thèse (chap.2) à un angle de diffusion de  $\theta = 90^\circ$ . L'intensité diffusée a été collectée à l'aide d'un photomultiplicateur relié à un corrélateur qui calcule la fonction d'auto-corrélation  $G_2(\tau) - 1$  en temps réel. Une rampe linéaire de température montante ou descendante comprise entre  $80^\circ\text{C}$  et  $15^\circ\text{C}$ , de vitesse de température fixe  $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  a été appliquée. Pendant cette rampe, à chaque intervalle de  $2^\circ\text{C}$ , la mesure de l'intensité diffusée était de 10 secondes ; c'est un temps d'acquisition largement suffisant pour l'obtention des fonctions d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  pour des temps de retard  $\tau$  allant  $10^{-6}$  à 10 secondes. Après la dissolution de l'agarose dans de l'eau ultra pure, cette dernière est versée dans un tube en verre cylindrique adapté à la diffusion de la lumière et positionné au centre d'un système de régulation thermique constitué d'un serpentin en cuivre, de 3mm de diamètre, partiellement interrompu pour permettre le passage de la lumière comme l'illustre la fig.5.6. La régulation de température a été assurée par un bain thermostaté (JULABO-Cryostats à circulation) et la conduction thermique entre le serpentin et le tube a été améliorée par l'ajout d'une pâte thermique utilisée pour l'échange de chaleur entre les microprocesseurs et les radiateurs des ordinateurs.

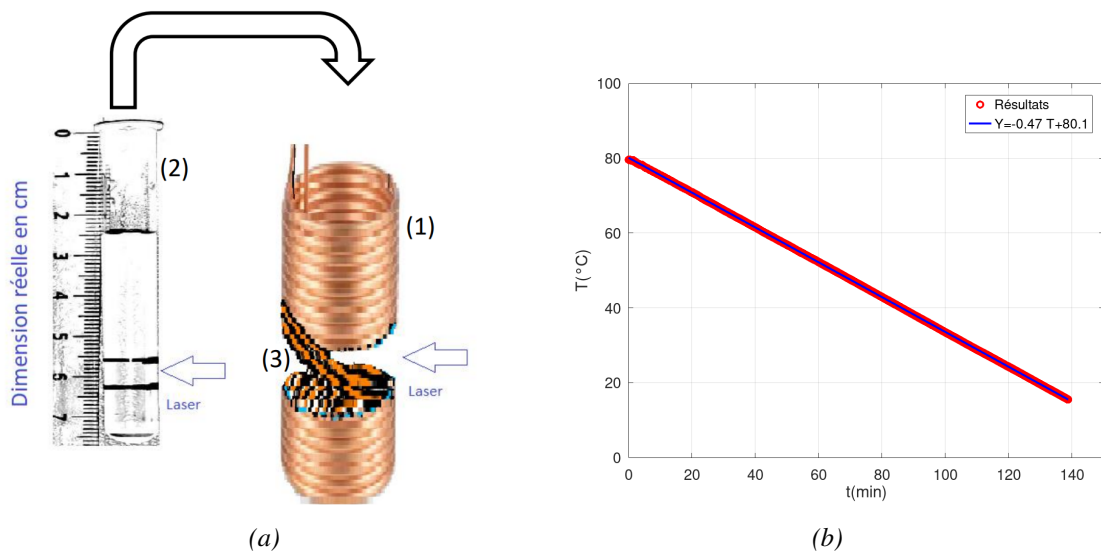


FIGURE 5.6 – Schéma représentant (1) le serpentin en cuivre interrompu (3) afin de permettre le passage du faisceau laser dans le tube (2) contenant l'échantillon. A gauche du tube une règle graduée a été positionnée afin de donner les dimensions de l'ensemble. La flèche en bas à droite du tube montre la zone de passage des faisceaux lumineux. Mesure de la température de l'eau contenue dans un tube de diffusion de lumière lors d'une rampe descendante à  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $80^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$ . La ligne continue représente l'ajustement de la température par une fonction linéaire.

Sur la figure 5.6, la température en fonction du temps mesurée au moyen d'un thermocouple de type T plongé dans de l'eau contenue dans un tube de diffusion, est représentée lors de l'application d'une rampe descendante de  $80^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$  à vitesse fixe imposée de  $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0.5^\circ/\text{min}$ . La courbe continue bleue représente l'ajustement des points de mesure au moyen d'une régression linéaire. L'ensemble des mesures de diffusion de lumière a été réalisé tout d'abord après stabilisation à  $80^\circ\text{C}$  puis lors de la rampe descendante en température jusqu'à l'atteinte d'une température de  $15^\circ\text{C}$ .

### 5.1.5 Effet de la vitesse de rampe de température sur la formation du gel d'agarose et sa fusion

Un échantillon d'agarose de 10g/l est préparé pour les mesures. Pour choisir une rampe de température, on a fait trois manipulations de rhéométrie (MCR301) en utilisant une géométrie de type Couette ME21, pendant la rampe de température des oscillations appliquées sous une fréquence de 1Hz et une déformation de 1%. Cela nous permet surtout de suivre le module élastique en fonction de la rampe de température qui a été modifiée pour chaque expérience : respectivement  $V_1 = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  ;  $v_2 = 1^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $v_3 = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  ; cela nous permet d'identifier l'effet de la variation de la vitesse de rampe sur l'hystérèse de gélification de l'agarose. Une attente de 2h25min à  $15^\circ$  a eu lieu après chaque gélification qui était nécessaire pour caractériser l'évolution de l'échantillon après la rampe. Voici la comparaison des résultats dans la figure ci-dessous :

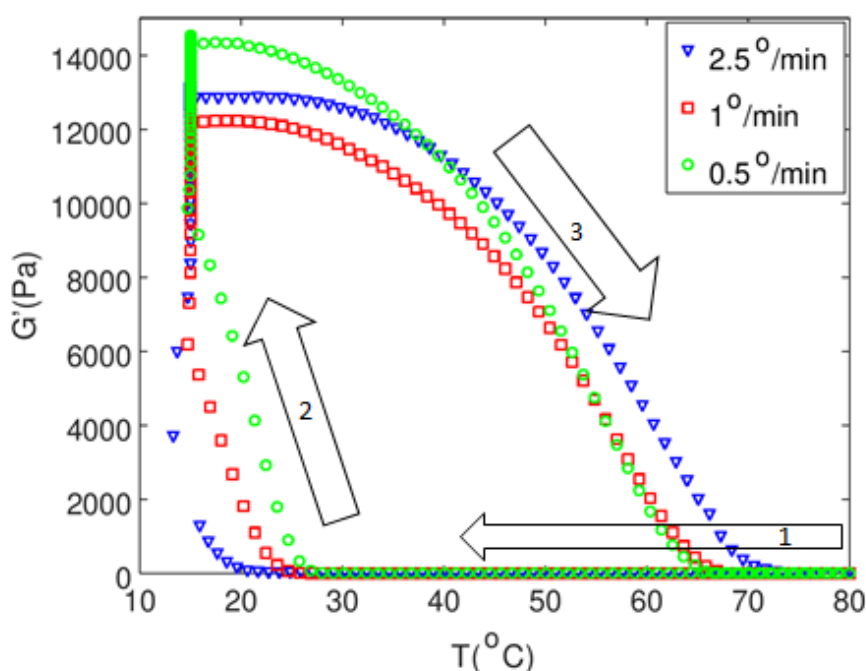


FIGURE 5.7 – Module élastique en fonction de la température mesurée durant l'hystérèse pour une fréquence de 1Hz et une déformation de 1% pour des différentes vitesses de température.

Une différence considérable au niveau de la température de gélification entre les courbes, pour le cas de  $0.5^\circ/\text{min}$ . On commence à faire le gel plus tôt que les autres cas car on a plus de temps d'attente pour passer d'une température à une autre, ce qui favorise l'évolution du gel pendant la rampe surtout lors de la formation du gel  $15^\circ\text{C} < T < 30^\circ\text{C}$ . Cependant, pour la phase de fusion qui s'est produite pour les trois rampes de températures entre  $60^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ .

## 5.2 Mesure rhéométrique de la gélification de l'agarose en appliquant une rampe de température à $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

### 5.2.1 Cycle d'hystérésis obtenue en rhéométrie qui résume la gélification et la fusion de l'agarose pour différentes concentrations

Après avoir caractérisé les modules viscoélastiques pour le gel à  $15^{\circ}\text{C}$ , et avoir obtenu une idée de l'effet de la variation de vitesse de la rampe de température, on a fixé une vitesse de  $0.5^{\circ}/\text{min}$  pour toutes les concentrations. L'expérience consiste à commencer la rampe de température de  $80^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $15^{\circ}\text{C}$  puis attendre 2h25min à  $15^{\circ}\text{C}$  et ensuite à continuer la rampe de  $15^{\circ}\text{C}$  vers  $80^{\circ}\text{C}$ , tout en respectant la même vitesse de température et en appliquant des oscillations de  $1\text{Hz}$  durant le cycle.

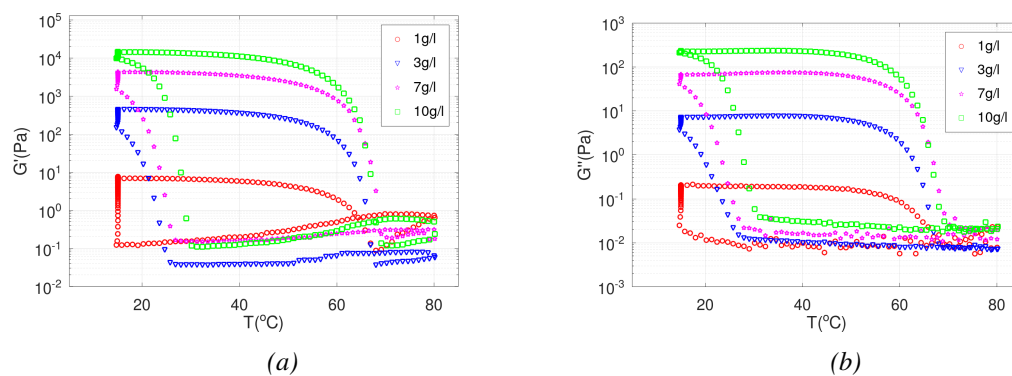


FIGURE 5.8 – Cycle d'hystérésis ( $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) du module visqueux (fig.b)  $G''$  et élastique  $G'$  (fig.a), mesurée en appliquant des oscillations ( $f=1\text{Hz}$ ,  $\gamma = 1\%$ ) en fonction de la température pour différentes concentrations d'agarose (1, 3, 7 et  $10\text{g/l}$ ).

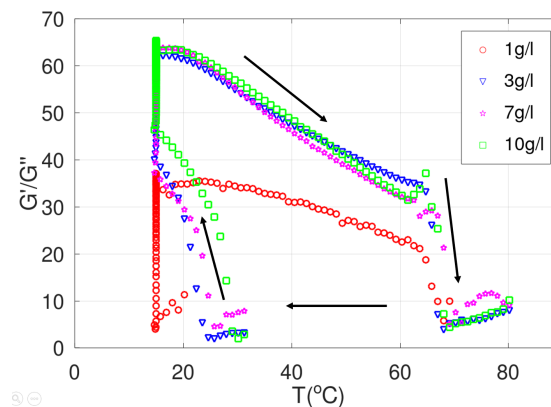


FIGURE 5.9 –  $\frac{G'}{G''}$ , calculé en fonction de la température pour différentes concentrations d'agarose

Concernant la partie (transition liquide-gel, attendue à  $15^{\circ}$  et transition gel-liquide), on peut comparer les résultats des différentes concentrations sur la figure ci-dessus : le  $10\text{g/l}$  commence sa gélification en avance par rapport à d'autres concentrations pour des températures de l'ordre de  $30 - 32^{\circ}\text{C}$ ; ensuite, on a le  $7\text{g/l}$  et ainsi de suite. Cependant, pour la transition gel-liquide, on a d'abord le  $1\text{g/l}$  vers les  $62^{\circ}\text{C}$ , ensuite  $3\text{g/l}$   $63^{\circ}\text{C} - 64^{\circ}\text{C}$ . On a la même réponse au niveau des transitions liquide-gel et gel-liquide. Cependant, dans le cas où l'échantillon est gélifié ( $T=15^{\circ}\text{C}$ ), le module élastique  $G'$  est largement supérieur au module visqueux  $G''$ .

Après avoir visualiser ce résultat, nous pouvons déterminer les températures de gélification obtenues au moment d'une forte augmentation ou diminution du module d'élasticité par rapport au module visqueux [56] [50], [52], récapitulées dans le tableau ci-dessous :

$C(g/l)$ \ $T^{\circ}C$	$T_{gel}$	$T_{liq}$
10g/l	29°C	69°C
7g/l	27°C	69°C
3g/l	26°C	69°C
1g/l	< 15°C	65°C

TABLEAU 5.1 – Températures de gélification estimés et de fusion pour différentes concentrations d'agarose

En conséquence, la concentration n'a pas d'influence sur la température de fusion, bien que la température de gélification en dépende.

### 5.2.2 Caractérisation rhéométrique du gel d'agarose pour différentes concentrations

Dans la figure ci-dessous, on observe le module élastique du gel d'agarose après l'attente de 2h25min pour différentes concentrations :

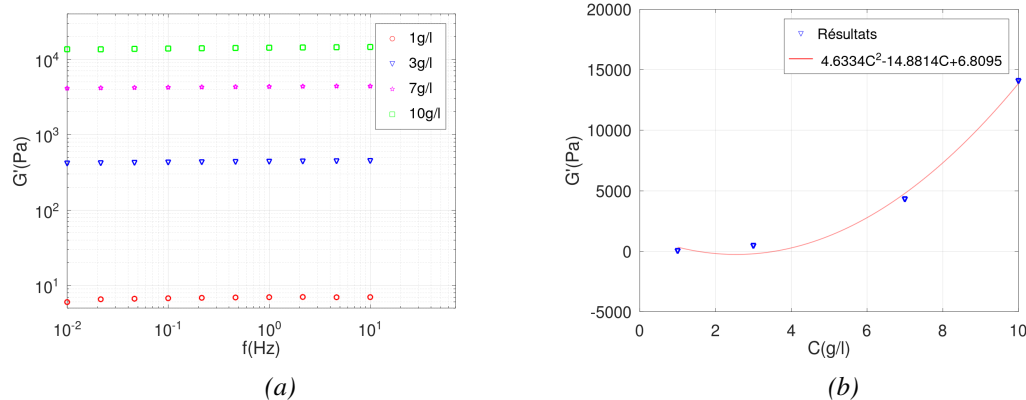


FIGURE 5.10 – Module élastique  $G'$ (Pa) en fonction de la fréquence (fig.a) et en fonction de la concentration (fig.b) pour une déformation de cisaillement  $\gamma = 1\%$ , à une température de 15°C, après le temps d'attente (2h25), pour les concentrations d'agarose de 10, 7, et 3 g/l et 1g/l.

Une augmentation du module élastique de l'agarose est observable en élevant sa concentration : pour le 1g/l à peine on atteint les 10Pa. Tandis que pour le 10g/l, il s'agit d'un module élastique énormément supérieur (de l'ordre de  $10^4 Pa$ ), trois décades de différence entre 1 et 10g/l. On mesure bien un module élastique constant en fonction de la fréquence, ce qui implique qu'on a un gel. La variation du module élastique est proportionnelle à  $C^2$ , confortant la signature d'un gel physique.

### 5.2.3 Évolution du module élastique $G'$ (Pa) en fonction du temps d'attente après la formation du gel d'agarose

Voici l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction du temps d'attente directement après la formation du gel (fig.5.8a) à  $15^{\circ}\text{C}$  pour les concentrations de 3, 7 et 10g/l, et à  $10^{\circ}\text{C}$  pour  $C=1\text{g/l}$  :

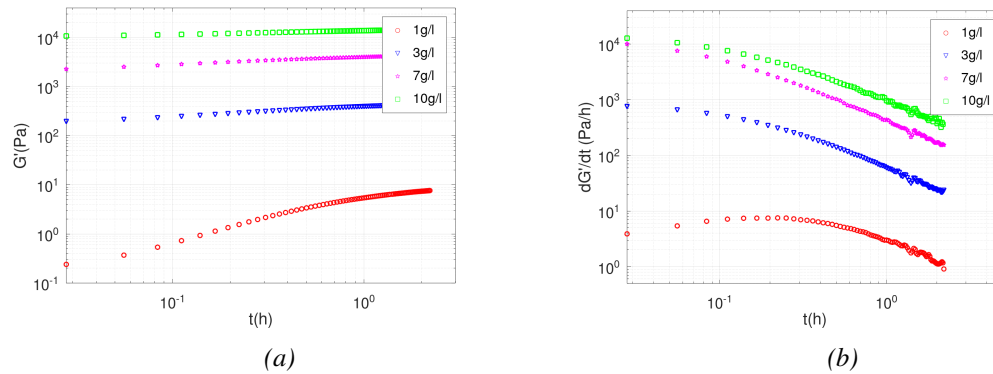


FIGURE 5.11 – Évolution du module élastique (fig.a) et de sa dérivée (fig.b) en fonction du temps après la rampe de température, pour différentes concentrations d'agarose (3, 7 et 10g/l à  $15^{\circ}\text{C}$ ) et 1g/l à  $10^{\circ}\text{C}$ .

Une évolution importante du module élastique pour les concentrations faibles (1-3g/l) tend vers un plateau de saturation (lorsque le temps d'attente tend vers l'infini, on atteint pratiquement cette saturation) après des temps d'attente infiniment supérieurs à 2h25min. La dérivée, qui représente le taux de cette augmentation en Pa/h, diminue en fonction du temps pour les concentrations supérieures à 1g/l. Cependant, pour une concentration de 1g/l, une augmentation de la dérivée est clairement visible pendant les 30 premières minutes d'attente.

### 5.3 Caractérisation de la gélification et la porosité de l'agarose avec et sans particules, au moyen de la diffusion dynamique de la lumière.

#### 5.3.1 Formation du gel d'agarose 10g/l

Voici les fonctions d'autocorrélation correspondant à la formation du gel d'agarose de 10g/l avec et sans particules :

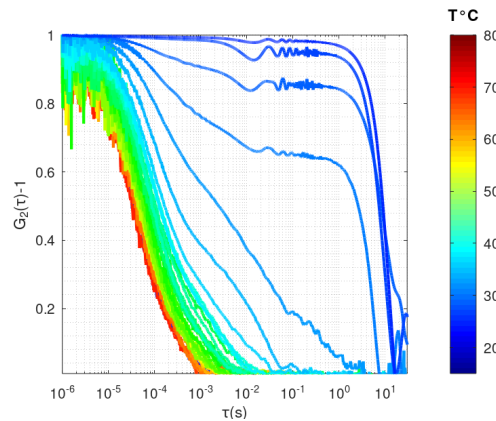


FIGURE 5.12 – Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesurée en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ) pendant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ,  $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour une concentration de 10g/l sans particules.

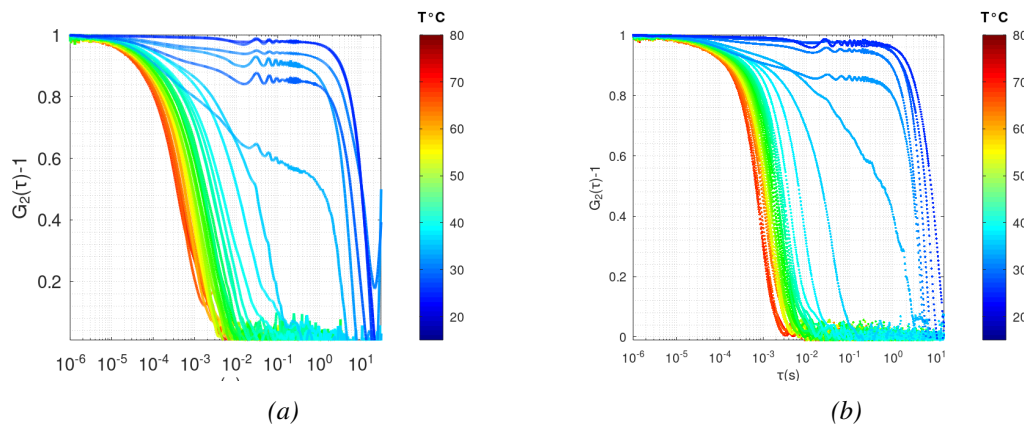


FIGURE 5.13 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ) durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ,  $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 10g/l+particules 1040nm (fig.b), et le cas avec des particules de 60nm (fig.a). Concentration volumique des particules :  $C_{particules} = 8 \times 10^{-4}\%$

Une certaine différence a été remarquée au niveau des temps caractéristiques à  $80^\circ\text{C}$  pour les cas liés aux tailles des particules et au polymère qui sera visualiser dans la suite de ce travail (fig.5.25a); autrement, on a la même évolution globale durant la rampe pour les trois cas. Au niveau des particules, elles sont en mouvement aléatoire tant qu'on a un état liquide; elles commencent à se bloquer lors de la transition liquide-gel. Puis, des oscillations apparaissent durant la transition, liées à des parasites externes sur l'ensemble : ces derniers sont détectés lorsqu'on mesure des temps caractéristiques élevés, au moment où les oscillations apparaissent sur les fonctions d'autocorrélation. Et pour  $T = 15^\circ\text{C}$ , on bloque les deux tailles de particules complètement dans le



gel vu qu'on mesure un seul temps caractéristique à  $15^{\circ}\text{C}$  qui correspond au temps caractéristique du gel estimé pour une courte acquisition.

### 5.3.2 Gélification de l'agarose de 5g/l

Voici les résultats obtenus pour les échantillons d'agarose 5g/l avec et sans particules :

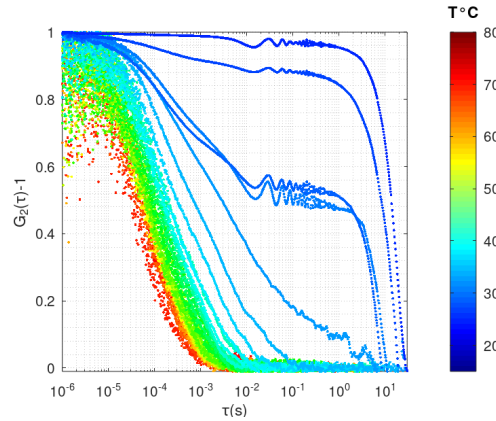


FIGURE 5.14 – Fonction d'autocorrélation  $(G_2(\tau) - 1)$  mesurée en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion  $(\theta = 90^{\circ})$ , pendant la rampe de température  $(80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}, -0.5^{\circ}\text{C}/\text{min})$  pour une concentration de 5g/l sans particules.

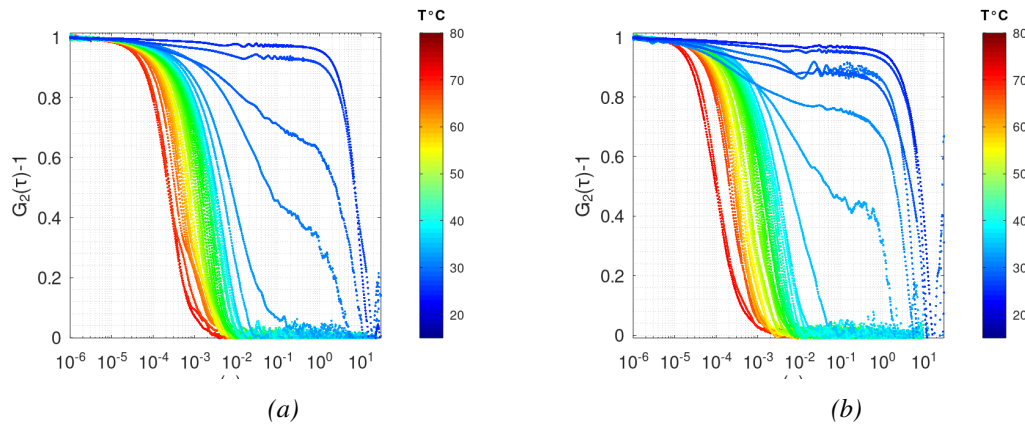


FIGURE 5.15 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion  $(\theta = 90^{\circ})$ , durant la rampe de température  $(80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}, -0.5^{\circ}\text{C}/\text{min})$  pour l'agarose de 5g/l+particules de 700nm (fig.b), et le cas avec des particules de 1040nm (fig.a). Concentration volumique des particules :  $C_{particules} = 8 \times 10^{-4}\%$

Pour le cas des particules de 1040 et 700nm, on a la même réponse à  $15^{\circ}\text{C}$  qui correspond au cas du gel sans particules ; ce qui confirme que les particules sont bloqués dans la structure du gel. Pour aller plus loin, il suffit de diminuer la taille des particules.

Concernant le cas du 5g/l contenant des particules de 170 ou 60nm, après la gélification, on a deux temps caractéristiques bien séparés, ce qui confirme que les particules sont en mouvement aléatoire libre à l'intérieur des pores indépendamment du gel, aucune interaction chimique n'a lieu entre les particules de polystyrène et les chaînes d'agarose.

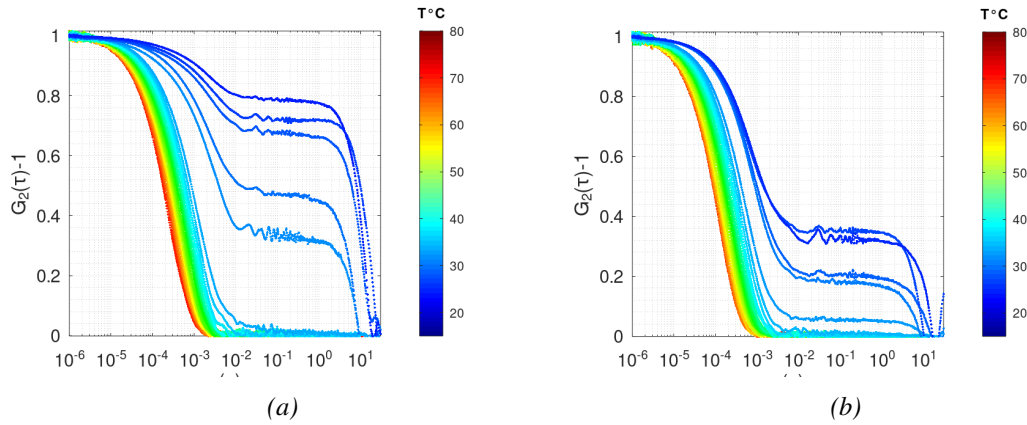


FIGURE 5.16 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ,  $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 5g/l+particules 170nm (a) et de 60nm (b)

On montre que, par rapport à un gel de 10g/l, la probabilité d'obtenir un signal correspondant à des particules après gélification est plus importante. Ceci est dû au fait que la taille des pores augmente lorsque la concentration d'agarose diminue. À partir de la fonction d'autocorrélation concernant la partie qui correspond aux particules, on est capable de calculer la viscosité dynamique du liquide restant à l'intérieur des pores du gel, le coefficient de diffusion ainsi que les modules viscoélastiques correspondants (chap.4); cela en connaissant le rayon hydrodynamique des particules et sachant que notre cas contient une population des particules. Pour les concentrations élevées, le traitement se limite par le calcul des temps caractéristiques correspondants (chap.3).

### 5.3.3 Gélification de l'agarose pour $C=3g/l$

De même, dans les figures ci-dessous, on présente les résultats correspondant à l'agarose 3gl, sans et avec particules :

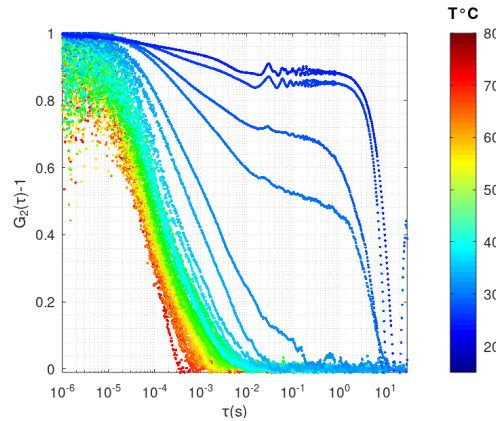


FIGURE 5.17 – Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ) pendant la rampe de température ( $80^\circ C \rightarrow 15^\circ C$ ,  $-0.5^\circ C/min$ ) pour une concentration de 3g/l sans particules.

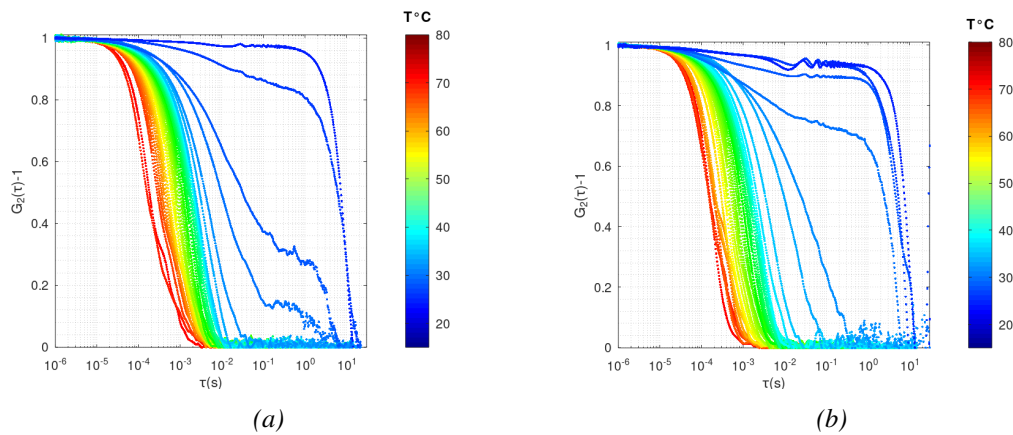


FIGURE 5.18 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ C \rightarrow 15^\circ C$ ,  $-0.5^\circ C/min$ ) pour l'agarose de 3g/l+particules 1040nm (a) et de 700nm (b)

Pour les cas des particules de 1040 et 700nm, le signal des particules + gel domine celui du gel. Les particules de 1040 sont complètement bloquées dans la structure du gel, tandis que pour les particules de 700nm, on a une petite partie qui correspond à la mobilité des particules dans les pores du gel; on est donc presque dans le même ordre que la taille des pores. D'une manière générale, à l'échelle microscopique, le plateau observé au niveau de la fonction d'autocorrélation ne correspond pas à un gel parfait formé directement après la rampe de la température.

Concernant le gel contenant des particules de 170-60nm, on peut facilement distinguer deux temps caractéristiques représentant le mouvement des particules libres à l'intérieur du gel. Voici les résultats correspondants :

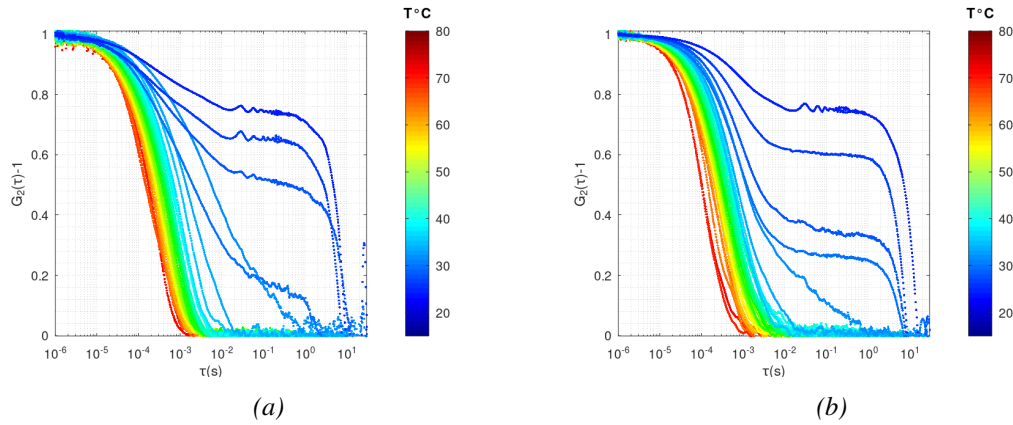


FIGURE 5.19 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ,  $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de  $3\text{g/l} + \text{particules } 170\text{nm}$  (a) et de  $60\text{nm}$  (b)

La concentration du  $3\text{g/l}$  est à la limite de la concentration critique  $C^*$  du gel vu qu'on n'a pas uniquement la réponse d'un gel à l'échelle microscopique ; les particules de  $700\text{nm}$  sont à la limite de la taille des pores puisqu'un mouvement résiduel est détecté, celui-ci disparaît après le temps d'attente à  $15^\circ$ .

### 5.3.4 Formation du gel d'agarose pour une faible concentration de 1g/l

Concernant la concentration de 1g/l, à l'échelle microscopique, on a un simple mouvement d'un polymère dans l'eau pendant la rampe de température totale :

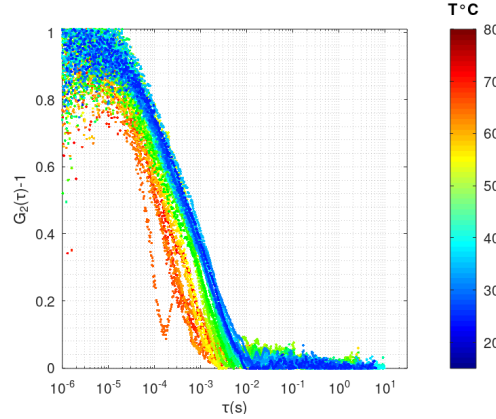


FIGURE 5.20 – Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesurée en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), pendant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ,  $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour une concentration de 1g/l sans particules.

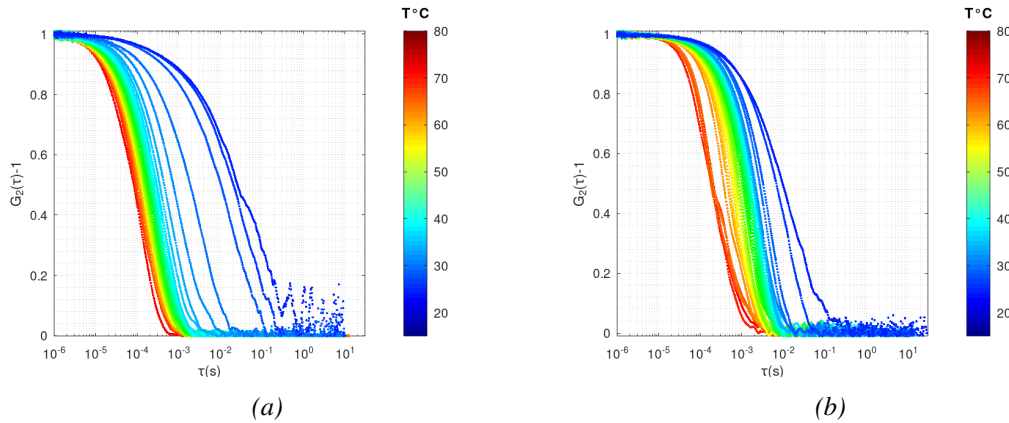


FIGURE 5.21 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ,  $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 1g/l+particules 60nm (a) et de 1040nm(b)

On constate bien que même les particules de 1040 sont en mouvement aléatoire libre indépendant du gel car il ne s'agit pas d'un gel parfaitement formé pendant la rampe de température ; tandis qu'après 2h25min d'attente à  $15^\circ\text{C}$ , l'état du gel a évolué fig.5.22). Le décalage des courbes montre une légère augmentation du temps caractéristique due au fait que la viscosité dynamique de l'échantillon augmente lorsque la température du milieu diminue. Pour rappel, on a :

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta R_h}; \tau_c = \frac{1}{Dq^2} \quad (5.1)$$

### Évolution de l'agarose 1g/l à 15°C

Dans la figure ci-dessous, on remarque bien l'apparition du signal du gel après l'attente à 15°C en comparant la courbe obtenue dès qu'on atteint la température de 15°C. Cependant, deux temps caractéristiques sont toujours présents, représentés par la première et la deuxième partie de la fonction d'autocorrélation (courbe en bleue entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$  s;  $10^{-1}$  et  $10^1$ ). Pour les autres concentrations, on ne peut plus suivre l'évolution du gel à 15°C en DLS comme la concentration est beaucoup plus élevée et que le gel se forme plus rapidement (fig.5.13), ses temps caractéristiques sont trop longs pour étudier son évolution dans des conditions raisonnables.

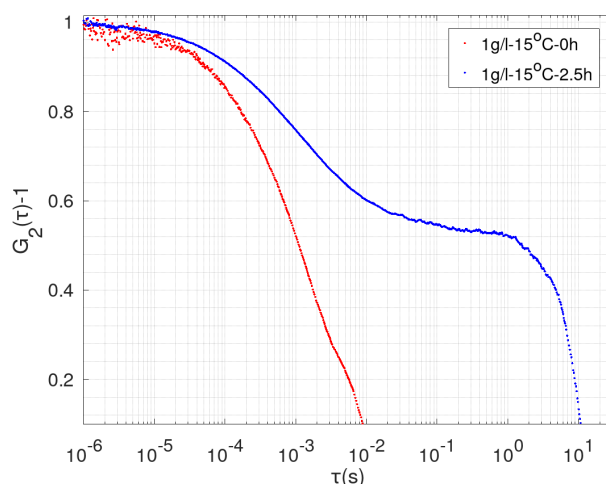


FIGURE 5.22 –  $G_2(\tau) - 1$  mesuré pour l'agarose 1g/l sans particules à 15°C directement à la fin de la rampe et après 2h25 d'attente.

En conclusion, en dessous de 3g/l pour une température de 15°C, on n'a jamais un gel parfait. Concernant les particules, on peut dire :

C(g/l)	Taille (nm)			
	60	170	700	1040
10g/l	0	0	0	0
5g/l	1	1	0	0
3g/l	1	1	0	0
1g/l	1	1	1	1

TABLEAU 5.2 – Mobilité des particules à l'intérieur des pores du gel d'agarose après le temps d'attente à 15°C. On représente par "1" les particules en mouvement aléatoire dans les pores et par "0" particules bloquées.

## 5.4 Discussion et analyses

### 5.4.1 Comparaison des résultats à 15°C après la gélification pour les différentes concentrations d'agarose avec et sans particules

Voici le regroupement des résultats à 15°C pour chaque concentration avec et sans particules :

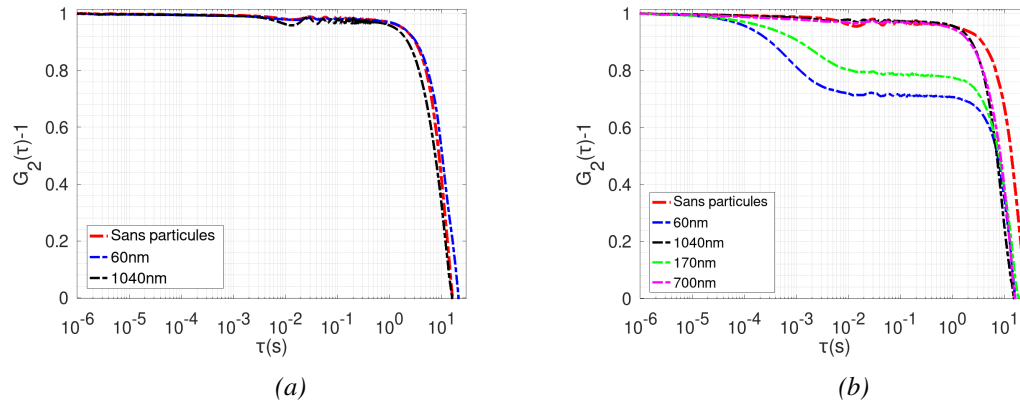


FIGURE 5.23 – Fonctions d'autocorrélation à 15°C pour  $C=10\text{g/l}$  (a),  $c=5\text{g/l}$ (b) avec et sans particules après 2h25 d'attente à 15°C

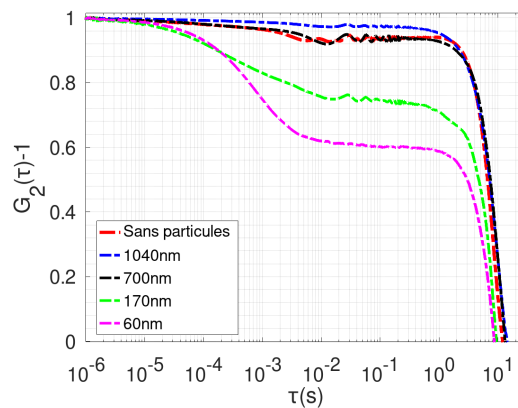


FIGURE 5.24 – Fonctions d'autocorrélation à 15°C pour  $C=3\text{g/l}$  avec et sans particules après 2h25 d'attente à 15°C

On peut conclure que pour le cas des 10g/l, un signal correspondant à la plus petite taille des particules (60nm) n'est pas détecté, ce qui implique qu'il n'existe pas de mouvements aléatoires pour ces particules à l'intérieur des pores pour ce cas-là. Par ailleurs, pour les concentrations de 5 et 3g/l on identifie bien deux exponentielles décroissantes bien séparées pour le cas des particules de 60 et 170nm, ce qui implique que les particules sont complètement en mouvement aléatoire à l'intérieur des pores du gel. Toutefois, on n'a pas de signal correspondant à la mobilité des particules de 700 et 1040nm, ce qui confirme leur fixation dans le gel même pour la concentration de 3g/l.

## 5.5 Traitement des fonctions d'autocorrélation, cycles d'hystérésis des temps caractéristiques correspondants

Après le traitement des fonctions d'autocorrélation (chap.2), dans les figures ci-dessous on trace les temps caractéristiques apparents mesurés en fonction de la température ce qui nous permet d'identifier les températures de gélification et de fusion. On identifie deux cas :

1. Pour la phase  $80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}$ , 10 secondes d'acquisition est suffisante pour obtenir les résultats, cependant aux températures élevés ( $75^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ ), il n'est pas évident de bien séparer les résultats vu l'agitation thermique du milieu.
2. Pour la phase  $15^{\circ}\text{C} \rightarrow 80^{\circ}\text{C}$ , une fois le gel est formé, le temps d'acquisition nécessaire pour pouvoir caractériser les échantillons est très élevé (de l'ordre de 24h). Ce n'était pas possible de réaliser ces acquisitions durant la rampe de température. En revanche, des acquisitions courtes durant la rampe étaient importantes pour avoir une estimation d'un temps caractéristique apparent pour répondre à la question si l'échantillon est toujours dans son état gélifié ou non.

### 5.5.1 Hystérèse représentant la variation des temps caractéristiques mesurés par la diffusion dynamique de lumière durant la rampe de température.

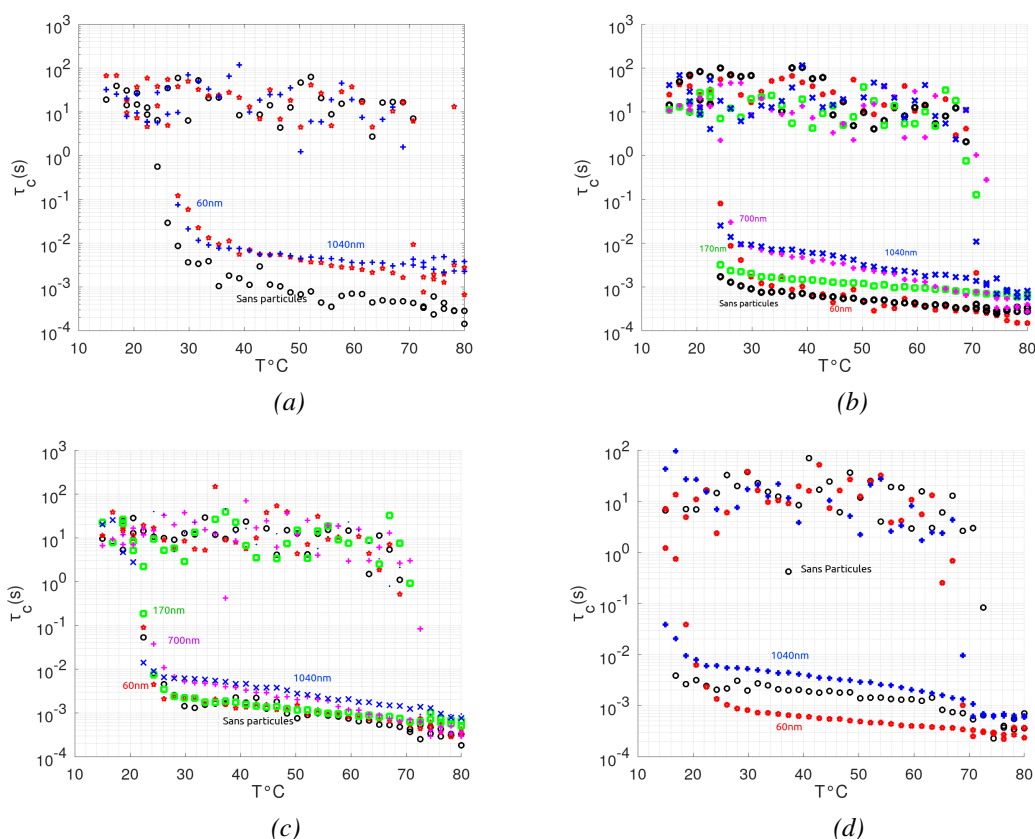


FIGURE 5.25 – Variation du temps caractéristique en fonction de la température pour différentes concentrations d'agarose avec et sans particules : 10g/l (fig.a), 5g/l (fig.b), 3g/l (fig.c) et 1g/l (fig.d).



La diffusion dynamique de la lumière durant une rampe de température permet de faire un travail de microrhéologie pour différentes températures, qui permet de nous donner principalement la viscosité dynamique en fonction de la température. Cette température est calculée simplement à partir de  $\tau_c$ ; les modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  sont mesurés en fonction de la fréquence et de la température, etc. Donc là où les particules existent, grâce à leur mouvement Brownien dans l'échantillon, on est capable de sortir l'information. Pour le cas du gel par exemple, les méthodes de mesures mécaniques classiques ne sont pas capables d'appliquer un cisaillement à l'intérieur des pores du gel. Dans ce cas, la rhéométrie classique nous donne uniquement l'information globale de l'échantillon et s'il s'agit d'un produit hétérogène comme le gel, on ne verra pas ce qui se passe à l'intérieur des pores. L'idée de rajouter des particules dont la taille est inférieure à celle des pores, nous permet d'effectuer les mesures. Le temps caractéristique calculé durant la rampe de température de l'agarose pour différentes concentrations nous permet d'obtenir et de déduire la variation de la viscosité dynamique  $\eta$  en fonction de la température tant que l'échantillon est toujours dans son état liquide. Dans ce cas-là, connaissant la taille des particules, on peut déduire la viscosité dynamique de l'échantillon qui varie proportionnellement à  $\tau_c$ , à  $15^\circ C$ , dans le cas où les particules restent en mouvement à l'intérieur des pores du gel, à partir des fonctions d'autocorrélation. La décroissance de  $G_2(\tau) - 1$  qui correspond à ce mouvement nous permet d'estimer la viscosité dynamique du fluide qui reste à l'intérieur des pores. La mesure de cette viscosité confirme que ce qui reste à l'intérieur des pores est de l'eau. En effet, la viscosité mesurée est très proche de celle de l'eau, sachant que la mesure du temps caractéristique correspondant à cette viscosité est légèrement affectée par le signal du gel, ce qui peut causer une légère déviation au niveau de la viscosité dynamique mesurée. On pourra également calculer, à partir des résultats obtenus, le déplacement quadratique moyen des résultats obtenus surtout pour le cas correspondant aux particules libres afin de valider leur déplacement en fonction de  $\tau$  à l'intérieur des pores du gel. Ceci conduit à une estimation des modules viscoélastiques correspondant au fluide existant à l'intérieur des pores qui ne possède pas les mêmes caractéristiques viscoélastiques que le gel global.

## 5.6 Déplacement carré moyen pendant la gélification de l'agarose

Le déplacement carré moyen se calcule directement à partir de la fonction d'autocorrélation mesurée ; cela nous permet de suivre le déplacement des particules dans l'échantillon dans son état liquide en partant de  $80^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la gélification de l'échantillon. Ce déplacement permet de caractériser l'état de l'échantillon s'il est dans un état purement visqueux (fluide Newtonien), purement élastique lorsqu'il s'agit d'un gel et lorsqu'on est dans un état viscoélastique. Cela permet de suivre la variation de ce déplacement en fonction du retard temporel  $\tau$  pour différentes températures durant la gélification, ce qui est lié essentiellement au mouvement des particules dans l'état liquide de l'échantillon à hautes températures, et dépendant des particules elles-mêmes piégées à l'intérieur des pores du gel dans son état final. L'intérêt de ce déplacement n'est pas juste de déterminer sa variation durant la rampe de température mais l'essentiel est de déterminer le déplacement lié aux particules à l'intérieur des pores du gel ( $R_h < R_{pores}$ ). Cela permet de qualifier et de quantifier la structure du fluide restant à l'intérieur des pores.

### 5.6.1 Déplacement carré moyen de l'agarose 5g/l contenant des particules de 60 et 170nm

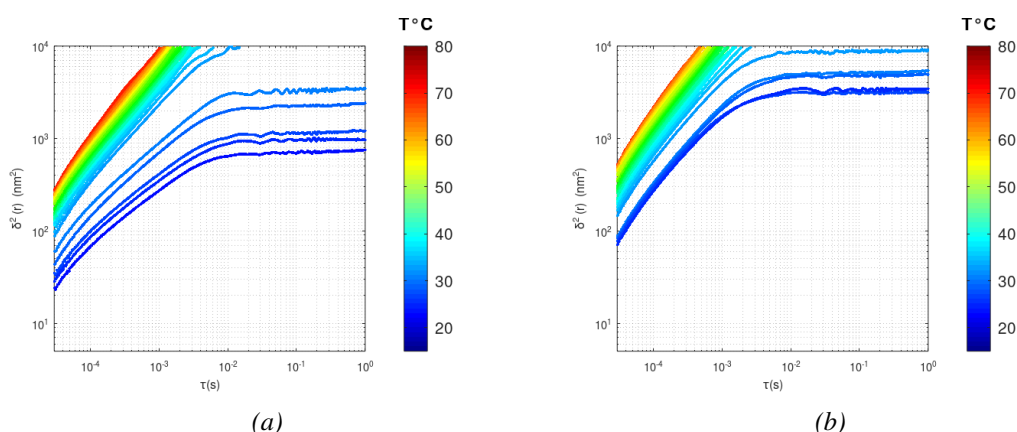


FIGURE 5.26 – Déplacement carré moyen calculé durant la rampe de température ( $80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}$ ) pour l'agarose de 5g/l+particules 170nm (fig.a), et de 60nm (fig.b)

Après avoir calculé le déplacement carré moyen qui est tracé en fonction de  $\tau$ , pour différentes températures pendant la gélification de l'échantillon qui est à 5g/l, nous avons tracé le graphe de gauche où on a les particules de 170nm et celui de droite pour les particules de 60nm ; ces graphes représentent les cas où nous avons démontré qu'il y a toujours des particules en mouvement à l'intérieur des pores. En commençant par la partie en rouge, on a un déplacement qui n'est pas complètement linéaire de pente  $\approx 1$ , ce qui montre un produit légèrement viscoélastique. Ce déplacement diminue en abaissant la température ce qui est liée à l'augmentation de la viscosité dynamique de l'échantillon et conserve la même pente durant la rampe de température. Cela confirme que l'échantillon conserve son état pendant la rampe de température jusqu'au moment de la gélification (en bleu clair). On remarque que ce déplacement commence à changer de pente jusqu'à l'obtention d'un plateau pour les températures proches de  $15^{\circ}\text{C}$  ; plateau confirmant la formation du gel. Par ailleurs, le mouvement correspondant aux particules à l'intérieur du gel conserve toujours le même comportement, et donc des droites qui ont presque la même pente impliquant que le fluide restant à l'intérieur des pores du gel conserve les mêmes propriétés que le solvant.

### 5.6.2 Déplacement carré moyen de l'agarose 3 g/l contenant des particules de 60 et 170nm

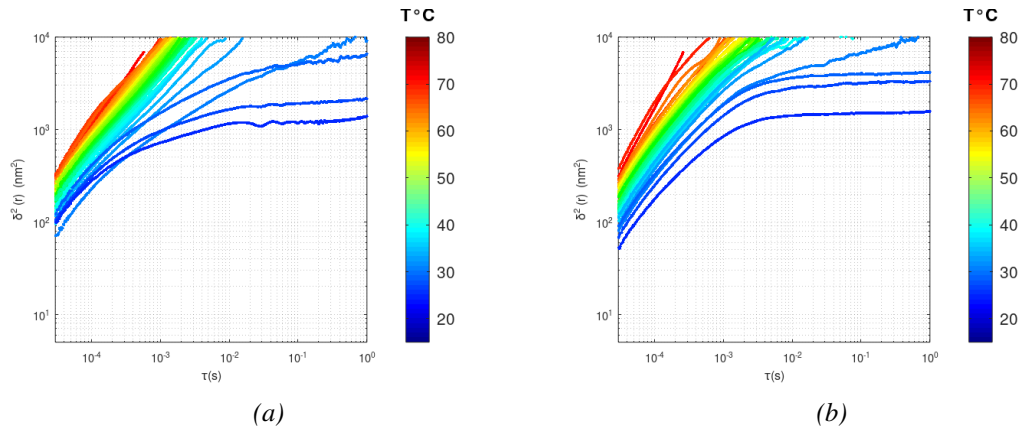


FIGURE 5.27 – Déplacement carré moyen calculé durant la rampe de température ( $80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}$ )  
fig.a : agarose de 3g/l+particules 170nm et fig.b : agarose de 3g/l+particules 60nm

De même pour le cas de 3g/l avec les particules de 170 et 60nm, le signal est légèrement bruité car on a diminué la concentration du gel, mais on conserve toujours les mêmes variations du déplacement carré moyen, en partant de  $80^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la température de gélification. On remarque bien la déviation du déplacement carré moyen et l'obtention d'un plateau lors de la formation finale du gel. Même après la formation du gel, un déplacement complètement différent, existe au début ( $0 - 10^{-3}\text{s}$ ) ce qui correspond au mouvement des particules à l'intérieur des pores.

### 5.6.3 Déplacement carré moyen de l'agarose 1 g/l contenant des particules de 60 et 1040nm

Concernant la concentration de 1g/l, là où nous n'avons pas une formation de gel, à l'échelle microscopique, pendant la rampe de température, voici le déplacement carré moyen obtenu avec des particules de 60 et 1040nm :

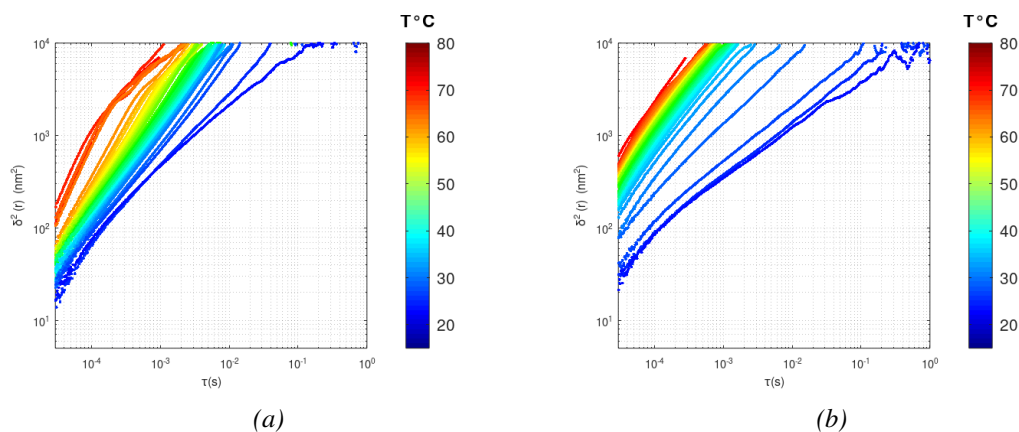


FIGURE 5.28 – Déplacement carré moyen calculé durant la rampe de température ( $80^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}$ )  
pour l'agarose de 1g/l+particules 1040nm (a) et de 60nm (b)

On a toujours un déplacement en fonction de  $\tau$ , jamais un plateau à  $15^{\circ}\text{C}$ , ce qui confirme que l'échantillon ne gélifie jamais pendant la rampe de température (sans temps d'attente). Les particules restent complètement libres dans l'échantillon, même celles de 1040nm. Des droites

(un peu bruitées au niveau des hautes températures) conservent la même variation que les autres concentrations. En revanche, au niveau des basses températures (entre 21 et 15°C), un changement global sur la variation du déplacement carré moyen montre un fluide viscoélastique. Ce déplacement carré moyen nous permet d'obtenir les modules viscoélastiques de l'échantillon en fonction de la fréquence, quand il s'agit d'un cas mono-disperse ce qui nous permet de compléter le traitement des résultats.

## 5.7 Modules viscoélastiques associés au fluide restant à l'intérieur des pores

Après avoir identifié le mouvement des particules à l'intérieur des pores, surtout pour le cas des particules de 60nm pour les échantillons de 3 et 5g/l d'agarose, et à partir du déplacement carré moyen on est capable de déterminer les modules viscoélastiques (Chap.4) correspondant au fluide qui est à l'intérieur des pores du gel. Pour le cas des particules de 60nm, on visualise dans la figure ci-dessous les modules viscoélastiques obtenus après le traitement du déplacement carré moyen en fonction du retard temporel correspondant au mouvement des particules à l'intérieur des pores. Dans les figures ci-dessous on trace les résultats obtenus :

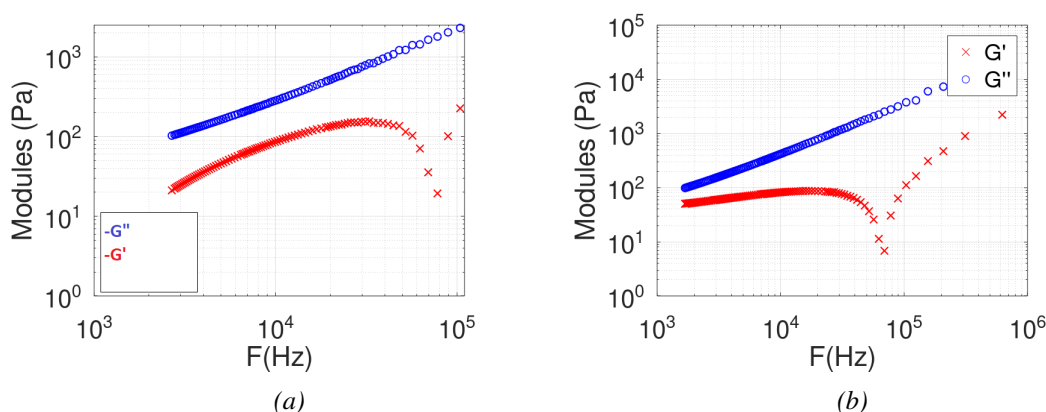


FIGURE 5.29 – Modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour le fluide existant à l'intérieur des pores de l'agarose 3g/l (fig.a) et 5g/l (fig.b) contenant des particules de 60nm, à après le temps d'attente à 15°C.

On remarque que les fluctuations au niveau de l'élasticité en fonction de la fréquence sont faibles par rapport au module visqueux qui est lié essentiellement à la polydispersité qui existe dans le fluide au niveau des particules. Ce phénomène est déjà traité et interprété dans le quatrième chapitre de cette thèse. On peut donc résumer que lorsqu'il s'agit d'une polydispersité importante dans l'échantillon, cela modifie légèrement le déplacement carré moyen et les modules viscoélastiques obtenus à partir de ce déplacement. Une variation quasi linéaire du module visqueux en fonction de la fréquence.

## 5.8 Conclusion

Après avoir terminé le travail de gélification, on peut conclure qu'un tel type d'expériences de DLS peut nous donner d'avantage une bonne résolution lorsque l'échantillon est dans son état liquide, de plus, on a pu identifier et caractériser le milieu qui existe à l'intérieur des pores du gel grâce à la présence des particules lorsqu'il s'agit d'une taille inférieure à celle des pores, à partir de leur mouvement aléatoire (interne) et dans un cas très propre spécifique. On peut même obtenir les modules viscoélastiques correspondant à cette zone interne, ce qui n'était pas le cas en rhéométrie classique qui nous donne l'information globale du gel. De plus, il manquerait une microscopie confocale qui nous aurait permis de visualiser la structure du gel, les pores avec et sans particules, ce qui peut valider de nouveau le travail et l'hypothèse du mouvement des particules à l'intérieur des pores ou non, pour le cas des tailles supérieures à celle des pores. Pour le cas de 10g/l dans la plupart des mesures les valeurs de porosité obtenues dans la littérature sont de l'ordre de 300-400nm [69] [62] [88]; cela dépend du type de l'agarose et de la préparation (vitesse de refroidissement, temps d'attente). Ce qui peut expliquer pourquoi on n'a jamais obtenu un signal correspondant au mouvement de particules de 60nm à l'intérieur des pores, indiquant que la taille des pores correspondant à notre échantillon de 10g/l était inférieure ou égale à 60nm. Le mouvement des particules à l'intérieur des pores nous a aidé à caractériser le fluide restant dans les pores de l'échantillon. En conservant le rayon hydrodynamique propre aux particules en mouvement ( $R_h = 30nm$ ), nous calculons des viscosités faibles de (10-18mPa.s) à 15°C. Cependant, ces valeurs restent encore bien supérieures à celles du solvant, ce qui implique que les chaînes d'agarose ne s'associent pas complètement, et qu'une petite quantité restant à l'intérieur des pores est principalement responsable de ces viscosités. Les hystérèses obtenues en rhéométrie (variation des modules viscoélastiques en fonction de la température) confirment celles obtenues en DLS au niveau des temps caractéristiques en fonction de la rampe de température. Tandis qu'en rhéométrie, on ne peut pas mesurer ou obtenir des informations de ce qui se passe microscopiquement à l'intérieur de l'échantillon surtout lorsqu'il s'agit de caractériser le fluide restant à l'intérieur des pores du gel, ce qui explique l'intérêt de l'utilisation de la diffusion dynamique de la lumière.



# 6

## Caractérisation de l'acide désoxyribonucléique dans un milieu aqueux ionique par diffusion dynamique et statique de la lumière.

---

*Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation de l'effet de la force ionique du solvant sur les polyélectrolytes [107], à la qualification et à l'interprétation des modes [102] dynamiques (lents et rapides) [100] observés par diffusion dynamique de la lumière dans les solutions. Les données dynamiques sont analysées conjointement avec les données statiques de diffusion de la lumière. L'échantillon considéré est une solution de polyélectrolytes [98], [97], [90], [104] (ADN), avec et sans ajout de sel (NaCl) [101] [108], pour deux masses moléculaires différents. Le premier ADN a un rayon de giration de 50nm, une faible masse moléculaire de 400 000 g/mol (HTLJavene, France) Lot N°APHL 1044) [94]. En revanche, le second ADN utilisé possède un poids molaire de 1 780 000 g/mol, et donc plus élevé par rapport au premier. Une variation de la concentration en polyélectrolyte pour une concentration en sel fixe semble importante afin d'identifier la concentration critique  $C^*$ , à partir de laquelle on identifie les deux modes lent et rapide [111], [93] qui dépendent de la force ionique du milieu. De plus, une variation de la concentration en sel pour une concentration en ADN fixe a été réalisée afin d'identifier la concentration critique en sel  $C_s^*$  faisant apparaître les deux modes. La filtration de l'échantillon a été étudiée à la fin de ce chapitre pour une solution qui contient déjà les deux modes.*

---

## Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Avant-Propos</b> . . . . .	<b>123</b>
6.1.1	Protocole . . . . .	124
<b>6.2</b>	<b>Effet de la concentration en ADN, sous une concentration fixe de NaCl.</b> . .	<b>125</b>
6.2.1	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-2}$ M de NaCl . . . . .	125
6.2.2	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-1}$ M de NaCl . . . . .	125
<b>6.3</b>	<b>Vérification des résultats obtenus en mesures de DLS-SLS à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) »</b> . . . . .	<b>127</b>
6.3.1	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-2}$ M de NaCl . . . . .	127
6.3.2	Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-1}$ M de NaCl . . . . .	127
<b>6.4</b>	<b>Traitement des fonctions d'autocorrélation</b> . . . . .	<b>128</b>
6.4.1	Traitement des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les différents échantillons d'ADN aux différents solvants . . . . .	129
6.4.2	Discussion . . . . .	130
<b>6.5</b>	<b>Résultats de diffusion dynamique et statique mesurée à plusieurs angles de diffusion <math>\theta \in [20^\circ; 150^\circ]</math></b> . . . . .	<b>131</b>
6.5.1	Discussion . . . . .	132
<b>6.6</b>	<b>Variation de la concentration du sel pour une concentration d'ADN fixe</b> . .	<b>133</b>
6.6.1	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ relative à la variation de la concentration du sel pour 0.4 g/l d'ADN. . . . .	133
6.6.2	Influence de la filtration sur les échantillons d'ADN hétérogène ayant deux tailles (populations existantes) . . . . .	134
<b>6.7</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>135</b>

---



## 6.1 Avant-Propos

L'ADN est une macromolécule chargée négativement; les charges négatives de l'ADN sont situées sur les groupes phosphates de la principale structure des brins. En général, la stabilité de la double hélice de l'ADN dépend essentiellement de la température, de la présence d'un solvant ionique ou non, etc. La variation de ces paramètres peut conduire à la dénaturation de l'ADN, qui consiste à transformer une double hélice d'ADN en deux brins simples. Voici un schéma explicatif de la dénaturation de l'ADN par effet de température :

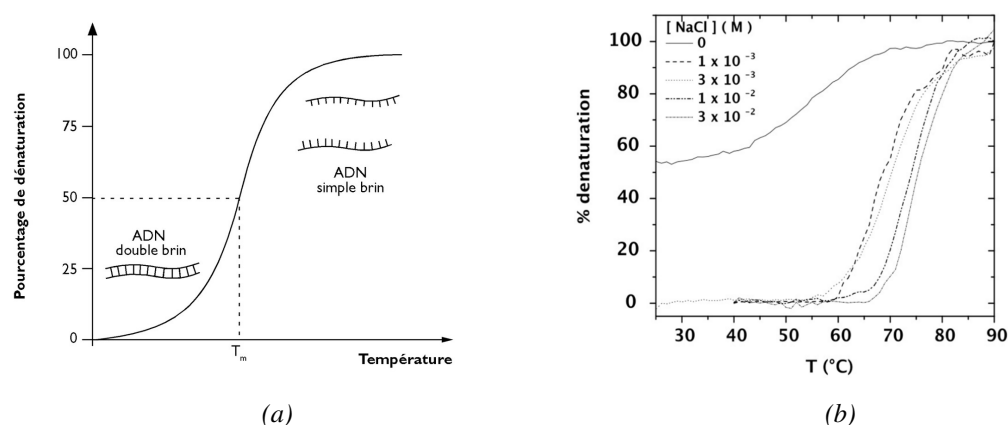


FIGURE 6.1 – *Température de fusion moléculaire d'un fragment d'ADN. (fig.a- [89]). Effet de la variation de la concentration ionique sur la dénaturation de l'ADN (fig.b- [91]).*

En résumé, plus la concentration ionique est élevée, plus la double hélice d'ADN est stable. Le but de notre travail est de fixer la température à  $25^\circ\text{C}$ , de faire varier la concentration de NaCl dans le solvant pour une concentration d'ADN fixée, de fixer la concentration de sel et de faire varier la concentration d'ADN. Des mesures de diffusion dynamique et statique de la lumière nous permettent de déterminer les deux modes lent et rapide des fonctions d'autocorrélation mesurées. Ces deux modes qui sont déjà observés en littérature [102], [100], [111], [93]. Selon J. Chem 1992 [103] : "Le mode rapide est interprété comme une diffusion couplée de polyions et de contre-ion. Le mode lent reflète la présence de larges domaines multi-chaînes en solution". Lors l'apparition de ces deux modes, on détermine la concentration critique de l'ADN  $C^*$  ou bien la concentration critique du sel  $C_s^*$ , ce sont les concentrations à partir desquelles les deux modes, lent et rapide, sont observés. Voici un schéma explicatif selon (Sedlac-1989 [99]) :

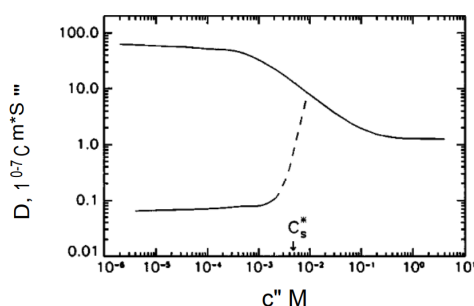


FIGURE 6.2 – *Illustration schématique [99] habituelle de la transition ordinaire-extraordinaire dans les solutions de polyélectrolytes en termes de dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la concentration molaire de sel ajouté. La division du coefficient de diffusion est supposée se produire à une concentration critique de sel.*

### 6.1.1 Protocole

Les échantillons d'ADN étaient préparés en pesant la masse d'ADN correspondante au volume nécessaire ( $V=10\text{ml}$ ). Concernant les faibles concentrations d'ADN, on a préparé un volume plus important afin d'augmenter la précision de la masse pesée ; une balance de précision à  $\pm 10^{-4}\text{mg}$  est utilisée pour ce type de préparation. Une fois la masse d'ADN pesée et mise dans un tube en verre propre, on ajoute le solvant contenant déjà le sel en filtrant le solvant à  $0.02\mu\text{m}$  afin d'éliminer toute impureté possible. Aucune agitation brutale n'est appliquée. Les échantillons seront stockés à une température de l'ordre de  $3^\circ\text{C}$  pendant 48h. Durant ce stockage, une faible agitation, sans ouvrir le tube, est réalisée toutes les 2-3h en effectuant quelques agitations. Après 48h, on obtient une solution homogène dont l'ADN est bien dissous dans le solvant. On peut donc commencer les mesures de diffusion. On a réalisé les mesures à  $25^\circ\text{C}$ . Cet échantillon est filtré soit à  $0.22\mu\text{m}$ , à  $0.45\mu\text{m}$ , à  $0.8\mu\text{m}$ , soit non filtré ; un prélèvement de 2.5ml était suffisant pour faire les mesures de diffusion dynamique et statique. En effet, en balayant l'angle de diffusion, on obtient la fonction d'autocorrélation pour chaque angle ainsi que l'intensité moyenne diffusée correspondant à la position. Cette intensité sera traitée en tenant compte des intensités du solvant et du toluène afin d'obtenir les résultats de la diffusion statique. On a réalisé les mesures en utilisant le système de diffusion développé durant le travail de cette thèse (chap.2 et chap.3), avec une source lumineuse émettant une longueur d'onde de 532nm. Ainsi, en utilisant un appareil de mesure DLS-SLS "ALV/DLS/SLS-5000 Light Scattering System", appareil disponible à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) », cela nous a permis de valider nos mesures, vu la limite de l'appareil au niveau de l'intensité diffusée par rapport au bruit et les temps caractéristiques rapides qui étaient de l'ordre de  $10^{-4}\text{s}$ . L'avantage du système fourni par "ALV" est qu'il contient une source laser ayant une longueur d'onde de 632.8nm : cela nous permet de gagner presque une décade au niveau des temps rapides par rapport à notre source laser. De plus, l'appareil "ALV, DLS-SLS" consiste à immerger le tube contenant l'échantillon dans une cuve renfermant du toluène, ce qui permet d'éviter toute réflexion possible surtout aux faibles angles et qui conduit à des mesures propres au niveau de la diffusion statique de la lumière. À partir de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde, nous nous intéressons à la représentation de ces résultats selon la théorie de Zimm [95], qui se caractérise par l'équation ci-dessous :

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta, c)} = M_\omega \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + 2A_2c \quad (6.1)$$

Cela nous permet de déterminer le rayon de giration  $R_g$  en traitant la pente de cette variation en fonction du vecteur d'onde, ainsi que la masse molaire  $M_\omega$  dont la valeur sera déterminée par l'ordonnée à l'origine à une concentration et un angle nuls.

## 6.2 Effet de la concentration en ADN, sous une concentration fixe de NaCl.

### 6.2.1 Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-2}$ M de NaCl

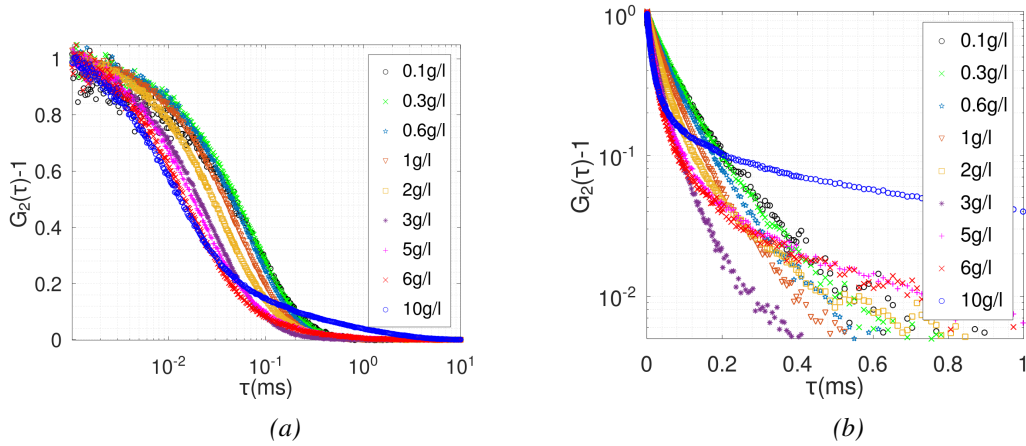


FIGURE 6.3 – Fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  mesurée en utilisant le système développé dans cette thèse (chap.2), pour un angle de diffusion de  $90^\circ$ , une température de  $25^\circ\text{C}$ , longueur d'onde de  $532\text{nm}$ , pour plusieurs concentrations d'ADN (entre  $0.1\text{g/l}$  et  $10\text{g/l}$ ) dans un solvant aqueux de  $10^{-2}\text{M}$  de NaCl. Dans la fig.a le résultat est schématisé en semilogx, ainsi que dans la fig.b le même résultat en semilogy.

### 6.2.2 Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-1}$ M de NaCl

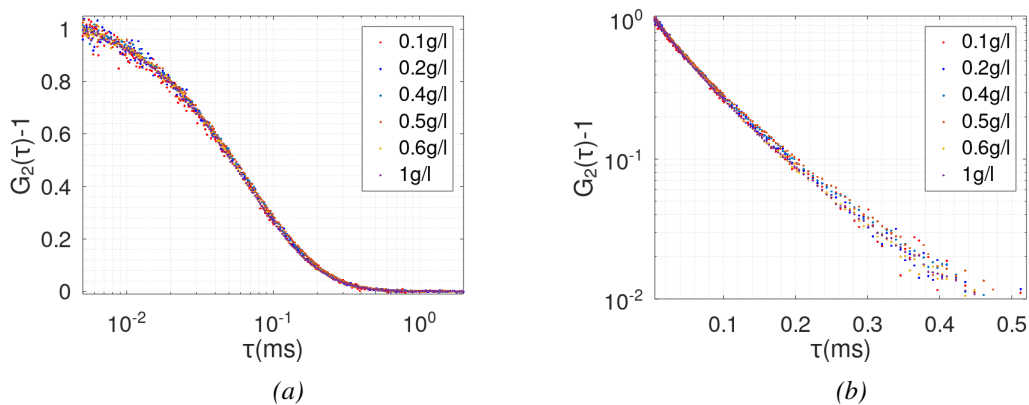


FIGURE 6.4 – Fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  mesurée en utilisant le système développé dans cette thèse (chap.2), pour un angle de diffusion de  $90^\circ$ , une température de  $25^\circ\text{C}$ , longueur d'onde de  $532\text{nm}$ , pour plusieurs concentrations d'ADN (entre  $0.1\text{g/l}$  et  $1\text{g/l}$ ) dans un solvant aqueux de  $10^{-1}\text{M}$  de NaCl. Dans la fig.a le résultat est schématisé en semilogx, et dans la fig.b le même résultat en semilogy.

On remarque bien que pour une concentration de  $10^{-2}\text{M}$  du NaCl fig.6.3), les fonctions d'autocorrélation changent de façon à obtenir deux temps caractéristiques à partir d'une certaine concentration d'ADN (de l'ordre de  $2\text{-}3\text{g/l}$ ), ce qui implique la présence de deux tailles d'ADN qui expliquent l'effet d'avoir les deux modes lent et rapide après cette concentration. Tandis que pour

une concentration de  $10^{-1}$  M NaCl, on a toujours le même résultat indépendamment de la concentration d'ADN. Cela est lié à la force ionique qui devient importante pour du  $10^{-1}$  M NaCl, ce qui garde la même réponse (fig.6.4) pour les différentes concentrations d'ADN. Ces mesures ont été réalisées sur le système de diffusion déjà développé durant la thèse, à une température ambiante de  $25^{\circ}\text{C}$ , à un angle d'acquisition  $\theta = 90^{\circ}$ , avec une source laser de 532nm. Vu que les temps caractéristiques sont de l'ordre de  $10^{-4}$  s, on a utilisé le photomultiplicateur qui permet d'acquérir l'intensité diffusée à une fréquence importante, car c'est presque impossible d'avoir une bonne acquisition avec le capteur CCD qui peut fournir au maximum une fréquence de l'ordre de 700Hz. En ce qui concerne le temps caractéristique, toutes les courbes finissent en moyenne de décroître à 1ms, ce qui demande une fréquence d'acquisition très élevée afin de pouvoir obtenir le début de la fonction d'autocorrélation. Pour les conditions au niveau du système déjà développé, c'était presque à la limite de la capacité de mesure. Comme on est intéressé à faire des mesures de diffusion statique, afin qu'on puisse compléter l'étude et valider nos mesures de diffusion dynamique à  $90^{\circ}\text{C}$ , on a fait les mêmes manipulations à l'ILL qui possède le même système de mesure mais avec une source laser de 632.8nm. Cela, à son tour, augmente le temps caractéristique mesuré pour le même angle de diffusion. Le deuxième avantage est qu'avec cet outil de mesure on immerge l'échantillon dans un bain de toluène, évitant ainsi les réflexions optiques parasites surtout aux angles faibles. Cela nous permet de faire aussi les mesures de diffusion statique en même temps, vu que c'était compliqué au niveau du temps d'attente de mettre en place un bain de toluène ainsi qu'une source ayant une longueur d'onde supérieure à 532nm. En fait, même pour les conditions de l'ALV utilisée à l'ILL, les mesures restent presque à la limite de l'appareil. On a quand même gagné au niveau du temps caractéristique qui était plus lent grâce à la longueur d'onde utilisée ; on a réussi à sortir les résultats de la diffusion statique.

### 6.3 Vérification des résultats obtenus en mesures de DLS-SLS à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) »

#### 6.3.1 Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-2}M$ de NaCl

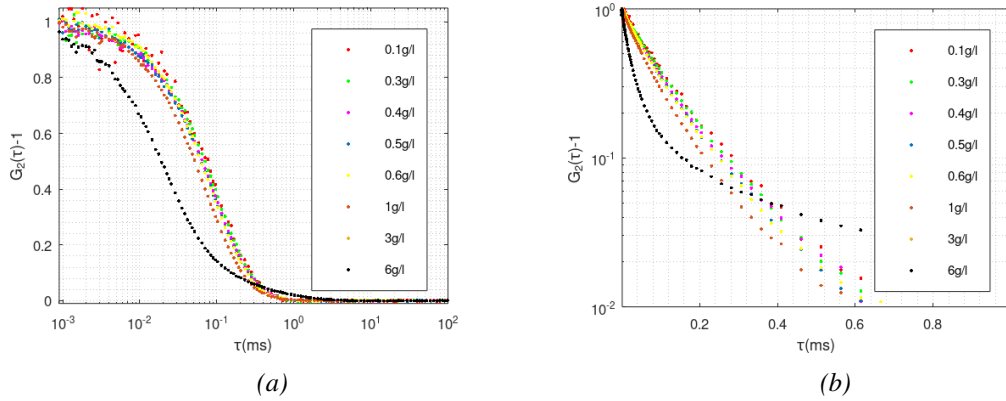


FIGURE 6.5 – Fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  mesurée à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) » pour un angle de diffusion de  $90^\circ$ , à une température de  $25^\circ C$ , longueur d'onde de  $632.8nm$ , pour plusieurs concentrations d'ADN (entre  $0.1g/l$  et  $6g/l$ ) dans un solvant aqueux de  $10^{-2}M$  de NaCl. Dans la fig.a le résultat est schématisé en semilogx, et dans la fig.b le même résultat en semilogy.

#### 6.3.2 Variation de la concentration d'ADN pour $10^{-1}M$ de NaCl

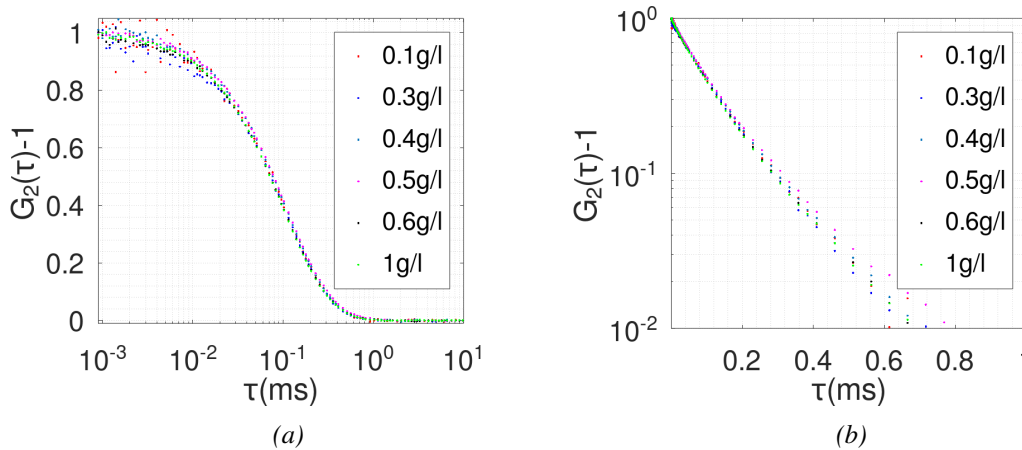


FIGURE 6.6 – Fonction d'autocorrélation  $G_2(\tau) - 1$  mesurée à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) » pour un angle de diffusion de  $90^\circ$ , à une température de  $25^\circ C$ , longueur d'onde de  $632.8nm$ , pour plusieurs concentrations d'ADN (entre  $0.1g/l$  et  $1g/l$ ) dans un solvant aqueux de  $10^{-1}M$  de NaCl. Dans la fig.a, le résultat est schématisé en semilogx, et dans la fig.b le même résultat en semilogy.

D'un point de vue global, on retombe au même comportement de l'ADN en fonction de la concentration pour les cas des deux concentrations du sel; cela valide nos mesures d'une façon qualitative. On a la même réponse pour les deux cas, avec des temps caractéristiques mesurés légèrement supérieurs, ce qui est lié à la différence de la longueur d'onde. En résumé, on a gagné une demi-décade par rapport à nos mesures, ce qui devient plus important vu que la capacité

totale du capteur est exploitée. Le traitement de ces résultats consiste à sortir la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration d'ADN, ainsi que le rayon hydrodynamique correspondant.

## 6.4 Traitement des fonctions d'autocorrélation

Le traitement des fonctions d'autocorrélation consiste en un ajustement déjà développé (chap.2) basé sur la méthode du cumulant qui traite le cas d'une distribution de tailles [23], lorsque l'écart entre l'ajustement et les résultats dépasse un seuil fixé à 5%. Le processus procède à un calcul A.3 plus approfondi, consistant à effectuer un ajustement en combinant deux exponentielles [21] et résolvant le cas de deux distributions de taille. On a :

$$G_2(\tau) - 1 \approx \beta_1 e^{-\frac{2\tau}{\tau_{c1}}} + \beta_2 e^{-\frac{2\tau}{\tau_{c2}}} \quad (6.2)$$

Avec :

1.  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , l'intensité des proportions des deux tailles, l'une par rapport à l'autre. On note par ailleurs que  $\beta_1 + \beta_2 = 1$ .
2.  $\tau_{c1}$  et  $\tau_{c2}$  les deux temps caractéristiques correspondants.

La figure ci-dessous montre un exemple de traitement lorsque deux distributions de taille sont impliquées :

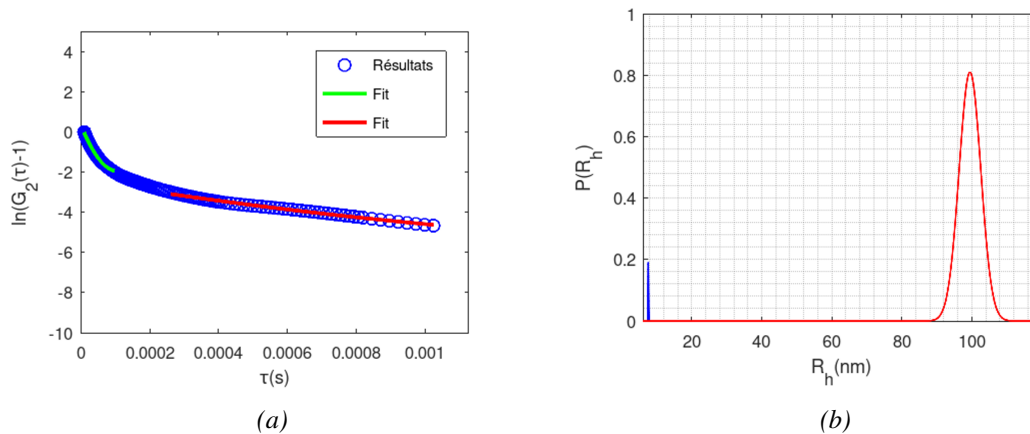


FIGURE 6.7 – Traitement de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée ( $\theta = 90$ ), pour une concentration de 6g/l d'ADN dans un solvant NaCl de  $10^{-2}M$  (fig.a). Les ajustements correspondent aux couleurs rouge et verte, indiquent la séparation des deux temps caractéristiques lent et rapide. Distribution des rayons hydrodynamiques (fig.b) obtenue après le traitement final

Après avoir séparé les deux temps caractéristiques, nous aurons une valeur moyenne et un écart-type correspondant à chaque temps. Cela nous permet d'obtenir, conformément à la loi normale, les distributions correspondantes du temps, du rayon hydrodynamique et du coefficient de diffusion. Le niveau des pics correspond à l'intensité de chaque rayon, transformable en proportion de volume et en nombre.

### 6.4.1 Traitement des fonctions d'autocorrélation obtenues pour les différents échantillons d'ADN aux différents solvants

#### variation de la concentration dans un solvant de $10^{-2}MNaCl$

Après le traitement des fonctions d'autocorrélation mesurées à l'aide du système de mesure qu'on a développé, et en utilisant le système de mesure de ALV, à l'ILL, on trace le coefficient de diffusion obtenu en fonction de la concentration d'ADN, ainsi que le rayon hydrodynamique moyen estimé pour chaque concentration.

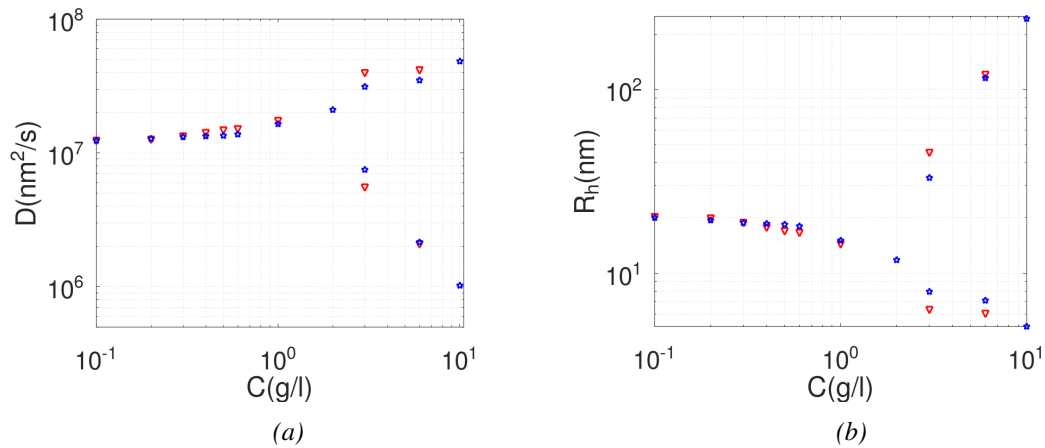


FIGURE 6.8 – Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(a), ainsi que la variation du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(b), pour une concentration de sel de  $10^{-2}M$ . On trace en rouge les résultats obtenus à l'ILL et en bleu ceux qui correspondent à notre système de mesure

#### variation de la concentration dans un solvant de $10^{-1}MNaCl$

De même, on schématise la variation du coefficient de diffusion moyen obtenu ainsi que le rayon hydrodynamique moyen estimé pour le cas d'un solvant de concentration  $10^{-1}M NaCl$ .

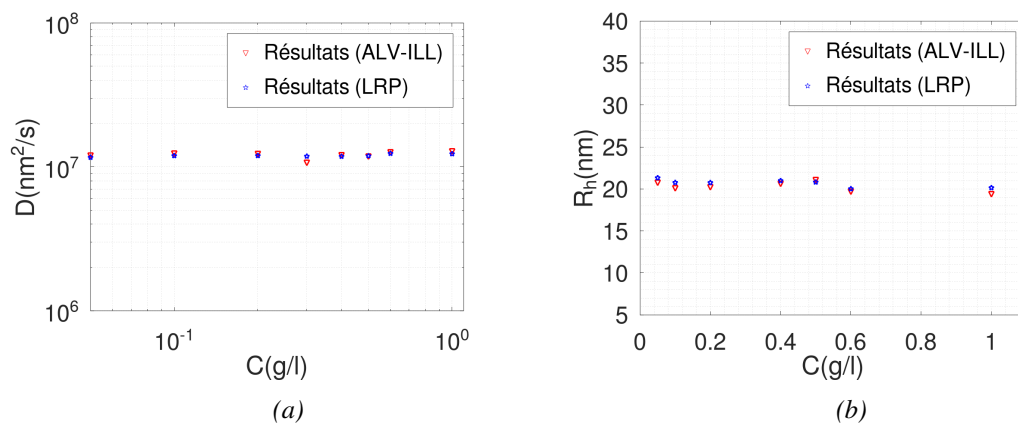


FIGURE 6.9 – Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(a), ainsi que la variation du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(b), pour une concentration de sel de  $10^{-1}M$ . On trace en rouge les résultats obtenus à l'ILL et en bleu ceux qui correspondent à notre système de mesure

### 6.4.2 Discussion

D'une manière globale, on retombe sur les mêmes résultats pour les deux systèmes de mesure. Autrement dit, on a pratiquement les mêmes rayons hydrodynamiques mesurés, ce qui permet de confirmer la fiabilité des mesures obtenues à l'aide du système de diffusion développé durant cette thèse. Pour les deux systèmes de mesure, quand on a commencé à obtenir des valeurs inférieures à 10nm, on a estimé être à la limite de mesure de l'appareil qui se borne pratiquement à évaluer un rayon hydrodynamique supérieur à 5nm. Concernant la variation de la concentration d'ADN pour  $10^{-2}MNaCl$ , on remarque bien qu'on a un seul coefficient de diffusion, ce qui correspond à un seul rayon hydrodynamique qui décrit bien l'existence d'une simple-hélice, au niveau de l'ADN. En augmentant la concentration d'ADN, à un moment donné, on obtient deux coefficients de diffusion pour une seule mesure, ce qui est remarquable pour les concentrations supérieures ou égales à 3g/l. Cela implique que l'on a deux rayons hydrodynamiques qui existent dans l'échantillon. Cela correspond, en outre, aux deux modes de l'ADN; de plus il existe des agrégations qui évoluent en augmentant la concentration de l'ADN une fois qu'on dépasse la concentration critique qui est considéré égal à 3g/l en se basant sur les résultats. On note  $C^* = 3g/l$  [99]. Pour une concentration supérieure à 3g/l, on remarque bien qu'il existe une évolution d'agrégation qui atteint des tailles supérieures à 200nm pour les concentrations 6 et 10g/l, tout en conservant la détection d'un temps caractéristique court qui correspond à de petites tailles, d'où l'existence des deux domaines après le  $C^*$ . Pour le cas où on a varié la concentration d'ADN, dans du  $10^{-1} NaCl$ , on a le même résultat qui se voit déjà sur les fonctions d'autocorrélation, ainsi que sur le coefficient de diffusion obtenu et le rayon hydrodynamique qui est en moyenne de l'ordre de 21-22nm pour les différents échantillons. Cela est dû à la concentration élevée de sel, qui maintient la stabilité de la double hélice de l'ADN. En résumé, on a réussi à déterminer le  $C^*$  de l'ADN, ainsi que les coefficients de diffusion correspondants, les rayons hydrodynamiques et une estimation de l'agrégation lorsqu'on dépasse le  $C^*$ . Ces mesures sont proposées pour un angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ , pour qu'on puisse valider de nouveau les résultats, et faire des mesures de diffusion statique, ce qui permet de sortir le rayon de giration  $R_g$  de l'ADN et de comparer les résultats de la diffusion dynamique en fonction de l'angle de diffusion ou du vecteur d'onde. Les manipulations consistent à faire un balayage d'angle de diffusion, entre  $20^\circ$  et  $150^\circ$ . Le choix de ces angles là comme limite a été fait car on n'a pas réussi à réaliser des mesures propres pour des angles à l'extérieur de cet intervalle vu que ce sont des échantillons à faible concentration et qui ne diffusent pas vraiment une intensité importante. Ces mesures ont été faites à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) », en utilisant leur outil de mesure DLS-SLS de chez ALV. Après la récupération des résultats de diffusion dynamique pour toutes les positions, on récupère l'intensité moyenne correspondant à chaque position (angle); ensuite, on retranche l'intensité du solvant (eau + NaCl) qu'on a mesurée à part. Le résultat de cette différence sera divisé par l'intensité diffusée par le toluène (le toluène permet d'éliminer les réflexions parasites), afin qu'on puisse compenser le volume réel diffusant qui varie en fonction de l'angle de diffusion. On aura donc :

$$I_{abs} = \frac{I_{Diff} - I_{Sol}}{I_{tol}} \quad (6.3)$$

Cette intensité sera utilisée pour pouvoir tracer le diagramme de Zimm [95] qui nous permet d'obtenir le rayon de giration de l'échantillon ainsi que sa masse molaire.



## 6.5 Résultats de diffusion dynamique et statique mesurée à plusieurs angles de diffusion $\theta \in [20^\circ; 150^\circ]$

Variation du rayon hydrodynamique mesuré en fonction du vecteur d'onde de diffusion, pour les différents échantillons d'ADN correspondant aux deux concentrations de NaCl dans le solvant

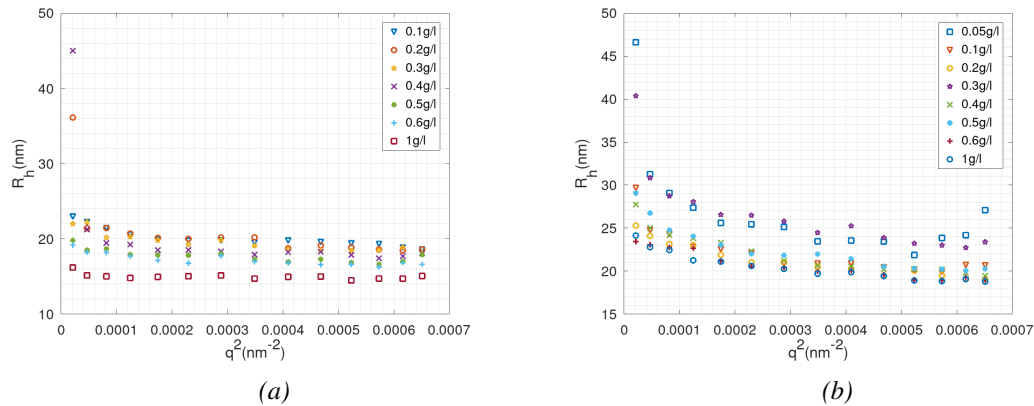


FIGURE 6.10 – Rayon hydrodynamique  $R_h(\text{nm})$  en fonction du vecteur d'onde qui correspond à une variation angulaire entre  $20^\circ$  et  $150^\circ$  mesurée pour différentes concentrations d'ADN, dans du  $10^{-2}M$  NaCl (fig : 5.7a) et dans du  $10^{-1}M$  NaCl (fig : 5.7b).

Diagrammes de Zimm correspondants au traitement de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde de diffusion pour différentes concentrations d'ADN pour les deux cas de concentration de sel dans le solvant.

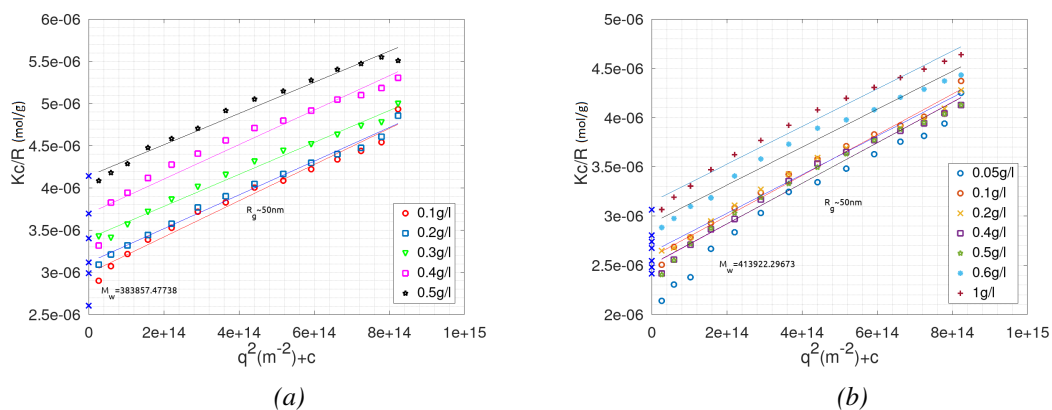


FIGURE 6.11 – Diagramme de Zimm ( $Kc/R$ ) en fonction du vecteur d'onde qui correspond à une variation angulaire entre  $20^\circ$  et  $150^\circ$  mesurée pour différentes concentrations d'ADN, dans du  $10^{-2}M$  NaCl (fig : 5.8a) et dans du  $10^{-1}M$  NaCl (fig : 5.8b).

### 6.5.1 Discussion

Concernant la variation du rayon hydrodynamique  $R_h$  (fig.6.10) en fonction de l'angle de diffusion, dans le cas où on estime les résultats pour un angle de diffusion nul ( $\theta = 0$ ) et une concentration d'ADN nulle, on tombe sur un rayon hydrodynamique moyen de l'ordre de 26-27nm soit 26.5nm. Au niveau des résultats de la diffusion statique, quand on traite la pente des droites après la projection pour une concentration nulle, on obtient un rayon de giration de l'ordre de 50nm pour les deux cas de solvant. Cela correspond au rayon de giration donné par le fournisseur de l'ADN, ainsi qu'une masse molaire  $M_w$  mesurée proche de celle donnée par le fournisseur ( $M_w = 400000g/mol$ ); ce qui valide nos mesures de diffusion statique et dynamique. En résumé, à l'aide de la technique de diffusion dynamique et statique on réussit à caractériser les échantillons, à déterminer leur concentration critique  $C^*$  qui est de l'ordre de 3g/l pour le cas d'un solvant aqueux de concentration  $10^{-2}$  molaire de NaCl. Par conséquent, on a un rayon hydrodynamique à angle nul de 26.5nm (fig.6.10), un rayon de giration de de 48 (fig.6.11), ainsi qu'une masse molaire de l'ordre de 400 000 g/mol. En comparant les rayons hydrodynamiques et de giration, on peut obtenir une idée correspondant à la chaîne de l'ADN. En effet, lorsqu'il s'agit d'une égalité entre ces deux rayons, on est dans un cas parfaitement sphérique, ce qui n'est pas le cas de l'ADN, pour lequel on tombe à un rapport des deux rayons de l'ordre de 1.8.

$$\frac{R_h}{R_g} = \frac{26.5}{50} = 0.55. \quad (6.4)$$

Ce rapport caractérise la forme de l'ADN, pour un rapport de 1.88, il s'agit d'une tige [106] [109], Annexe.E.2). Après avoir étudié l'effet de la variation de l'ADN, pour une concentration de NaCl fixe au niveau du solvant, dans la partie suivante, on s'intéressera à choisir une concentration fixe d'ADN pour pouvoir faire une variation de la concentration du sel dans le solvant ( $H_2O$ ). Le choix de la concentration d'ADN doit être une concentration faible par rapport au  $C^*$  déjà trouvé, afin d'éviter les agrégations lors de la diminution de la concentration du sel. Après avoir fait un test de variation de la concentration du sel, on a décidé de faire cette variation au niveau du solvant pour une concentration de 0.4g/l d'ADN. Pour chaque cas, on propose une mesure de diffusion dynamique à  $90^\circ$  afin de comparer les résultats et de trouver une nouvelle concentration critique  $C_s^*$ , à partir de laquelle on commence à avoir les deux temps caractéristiques : autrement dit, les deux tailles correspondant aux deux modes lents et rapides de l'ADN.

## 6.6 Variation de la concentration du sel pour une concentration d'ADN fixe

### 6.6.1 Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ relative à la variation de la concentration du sel pour 0.4 g/l d'ADN.

Voici les fonctions mesurées :

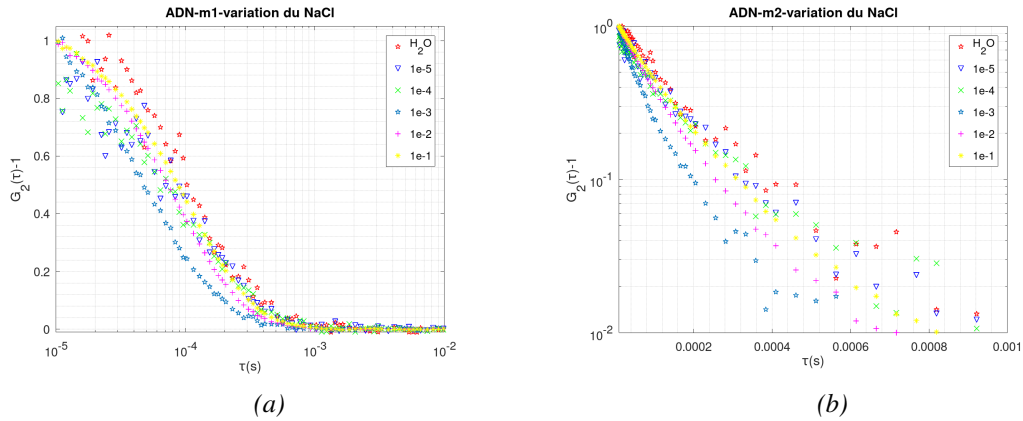


FIGURE 6.12 – Fonction d'autocorrélation mesurée à  $90^\circ$  pour 0.4g/l d'ADN, dans plusieurs concentrations de NaCl au niveau du solvant, schématisée en logx (fig : 5.9a) et en logy (fig : 5.9b)

Le traitement de ces fonctions d'autocorrélation obtenues, consiste à déterminer d'une façon très précise le rayon hydrodynamique et à bien identifier le cas où on aura deux populations existantes ainsi que l'intensité des pics de chaque taille par rapport à l'autre. Voici le résultat obtenu :

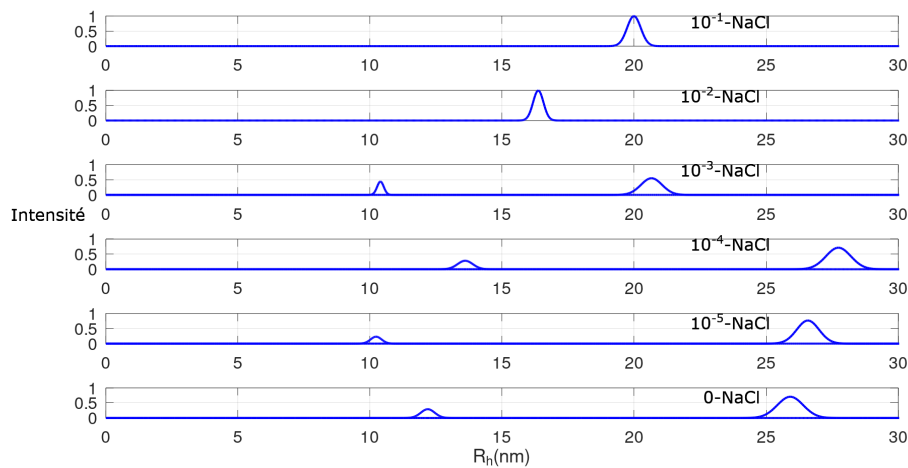


FIGURE 6.13 – Distribution des rayons hydrodynamiques mesurés pour 0.4g/l d'ADN dans différents solvants

### Discussion

On remarque bien une seule distribution au niveau des échantillons correspondant à  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  NaCl, tandis que deux populations apparaissent à partir de  $10^{-3}$  NaCl, ce qui reflète que le

$C_s^*$  de la concentration du sel pour 0.4g/l NaCl est de l'ordre de  $10^{-3}$  molaire de NaCl. Le mode rapide correspond à un rayon de l'ordre de 10-15nm et est toujours existant pour les concentrations inférieures à  $C_s^*$ . En même temps, on identifie bien les agrégations qui apparaissent entre 25 et 30nm. Ce travail a également été réalisé pour un autre type d'ADN (voir Annexe.E), avec une masse molaire plus élevée qui montre clairement les deux modes déjà observés dans le présent travail. Une étude qui détaille l'effet de la filtration sur l'ADN serait importante à réaliser, surtout lorsqu'il s'agit de deux populations. Pour réaliser cette mesure, on a décidé de garder une concentration d'ADN de 0.4g/l, pour une concentration de NaCl de  $10^{-4}$  NaCl, donc une concentration inférieure à  $C_s^*$  pour interpréter l'effet de cette filtration au niveau des deux domaines qui existent (lents et rapides). Voici le résultat obtenu :

### 6.6.2 Influence de la filtration sur les échantillons d'ADN hétérogène ayant deux tailles (populations existantes)

Dans le graphique ci-dessous on représente les résultats obtenus pour plusieurs cas de filtration :

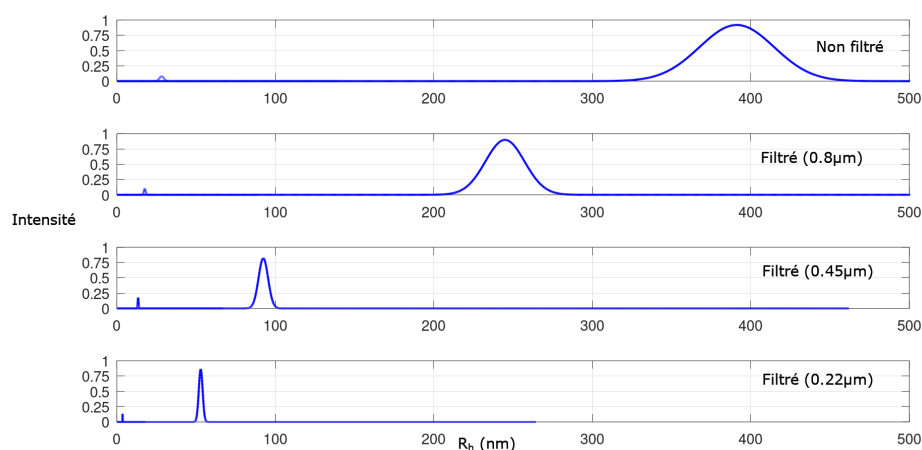


FIGURE 6.14 – Distribution des rayons hydrodynamiques pour 0.4g/l d'ADN dans un solvant aqueux de  $10^{-4}$  NaCl, non filtré, et filtré sous plusieurs dimensions de filtres.

#### Discussion

On remarque bien que pour le cas non filtré (NF), on a des agrégations importantes ayant un rayon hydrodynamique moyen de l'ordre de 400nm ainsi qu'un rayon estimé de l'ordre de 10-15nm. Après la première filtration à  $0.8\mu m$ , on remarque bien qu'on a éliminé une grande partie des agrégations tout en gardant le même mode rapide. Nous remarquons la même chose après la filtration à  $0.45\mu m$  et à  $0.22\mu m$ . Cette dernière diminue l'effet des agrégations tout en gardant une propriété globale de l'existence des deux tailles ensemble. Plusieurs tests de filtration ont été réalisés pour des solutions d'ADN dans du  $10^{-2}$  et du  $10^{-1}$  NaCl. Pour les cas où on n'a pas d'agrégation, aucune différence remarquable n'est notée au niveau des mesures. Avec ou sans filtration, on conserve toujours un rayon hydrodynamique moyen à une erreur inférieure à 5% pour les cas filtrés ou non filtrés.

## 6.7 Conclusion

L'apparition du mode lent des polyélectrolytes est observée lorsque l'on augmente la concentration de l'ADN tout en fixant la concentration du sel; ce temps lent augmente en fonction de l'accroissement de la concentration des polyélectrolytes, ce qui implique l'existence des agrégations évoluant avec la concentration une fois que l'on dépasse la concentration critique  $C^*$ . De plus, en fixant la concentration de l'ADN, on retrouve le mode lent à partir d'une concentration critique  $C_s^*$  du sel au niveau du solvant tout en conservant le mode rapide. Une concentration critique  $C^* = 3\text{g/l}$  d'ADN obtenue dans un solvant de  $10^{-2}$  molaire NaCl. La variation de la concentration en sel dans le solvant affecte directement la valeur de cette concentration critique. Pour cela, une variation de la concentration en sel dans le solvant pour  $0.4\text{g/l}$  d'ADN, a été importante, pour laquelle nous avons obtenu  $C_s^* = 10^{-3}$  molaire. À partir de cette variation, nous identifions les deux modes lent et rapide. On obtient un rayon hydrodynamique global de l'ordre de  $26\text{nm}$ , un rayon de giration de l'ordre de  $50\text{nm}$  correspondant au rayon donné par le fournisseur, ainsi qu'une masse molaire de l'ordre de  $388\,000\text{ g/mol}$  correspondants à la masse moléculaire théorique de l'ADN utilisé. La variation de la masse moléculaire de l'ADN ne change pas le cours global au niveau des deux modes lent et rapide, mais affecte plutôt le rayon hydrodynamique mesuré; de même que l'apparition des deux modes ne sera pas forcément à la même concentration de sel pour la même concentration d'ADN. Au niveau des expériences, nous avons diminué la concentration d'ADN d'un facteur 10. Nous avons effectivement  $c=0.04\text{g/l}$  d'ADN pour faire la variation de sel; les deux modes apparaissent de façon nette à partir de  $10^{-3}$  molaire de NaCl. Un rayon hydrodynamique sera de l'ordre de  $600\text{nm}$ . En ce qui concerne la filtration des échantillons, elle ne change pas fondamentalement l'apparition des deux modes mais affecte essentiellement les valeurs du temps long mesuré ainsi que le rayon hydrodynamique correspondant, puisqu'une partie de la distribution des rayons est éliminée après chaque filtration. Un rayon de l'ordre de  $370\text{nm}$  est observé au niveau du mode lent du premier ADN, non filtré (fig.6.14), tout en gardant un mode rapide observé. Pour finir, une confirmation des mesures est observable en comparant les résultats obtenus avec le système de diffusion développé lors de ce travail de recherche (chap.2, chap.3) et ceux obtenus avec le système de diffusion DLS-SLS de l'ALV (fig.6.9) disponible à l'Institut Laue Langevin (ILL). Cela nous permet de valider à nouveau l'efficacité de nos mesures de diffusion dynamique et de pouvoir effectuer des mesures de diffusion statique sur les échantillons d'ADN, ce qui n'était pas le cas lors de l'utilisation du système que nous avons développé. En effet, il nous manquait l'installation d'un tube contenant du toluène qui permet d'éviter toute réflexion ou tout rayonnement perturbateur, d'autant plus que l'intensité diffusée par les chaînes d'ADN n'était pas très importante.



# 7

## Structuration continue mais majoritairement réversible de la gomme arabique en présence d'huile à l'interface

---

*Pour comprendre l'auto-association à long terme de la gomme arabique (GA) dans l'eau, le développement au cours du temps durant l'agrégation des molécules de GA, avec ou sans interface huile/eau, a été étudié. L'article qui suit a été publié dans Carbohydrate Polymer Technologies and applications [19]. Un montage expérimental simple, à l'aide d'un rhéomètre, a été employé. La géométrie cône-plan transparente a été remplie d'une solution de gomme arabique et la périphérie de la géométrie a été, soit recouverte d'huile, soit laissée découverte. L'augmentation observée au cours du temps dans le module de cisaillement a révélé que la structuration continue des molécules de GA se produit en présence d'huile à l'interface. La structure du réseau des molécules de GA était principalement re-dispersable avec un test d'écoulement. De plus, le degré de structuration des agrégats GA dépendait du type d'huile. Les propriétés physiques de GA solution aqueuse, telles que mesurées par l'expérimentation rhéologique, se sont avérées fortement influencées par les conditions de l'interface, à savoir air/eau ou huile/eau. Les mesures de diffusion dynamique (fig.5, p.142) de la lumière que j'ai réalisées en utilisant le système (fig.S1, p.145) que j'ai développé durant cette thèse (chap.2-3), ainsi que leur traitements ont permis de caractériser l'évolution du produit avec ou sans l'huile végétale. Par ailleurs, plusieurs expériences supplémentaires de diffusion dynamique à angle multiple ont permis de caractériser la G.A, filtrée à 0.45 $\mu$ m.*

---



Contents lists available at ScienceDirect

# Carbohydrate Polymer Technologies and Applications

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/carbohydrate-polymer-technologies-and-applications](http://www.sciencedirect.com/journal/carbohydrate-polymer-technologies-and-applications)



Research paper

## Continuing yet mostly reversible structuration of gum arabic in the presence of oil at interface

Noriyuki Isobe<sup>a,\*</sup>, Hanna Massaad<sup>b</sup>, Revaz Chachanidze<sup>b</sup>, François Caton<sup>b</sup>, Denis C.D. Roux<sup>b</sup>, Shigeru Deguchi<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Biogeochemistry Research Center, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061, Japan

<sup>b</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, F-38000 Grenoble, France

<sup>c</sup> Research Center for Bioscience and Nanoscience, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061, Japan



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Gum arabic  
Vegetable oil  
Dodecane  
Interface  
Adsorption  
Rheometry

## ABSTRACT

To understand the long-term self-association of gum arabic (GA) in water, the time-course development during aggregation of GA molecules with or without an oil/water interface was studied. A simple experimental setup, using a rheometer was employed. The transparent cone-plate geometry was filled with gum arabic solution, and the periphery of the geometry was covered with oils or left uncovered. The observed time-course increase in shear modulus revealed that the continuous structuration of GA molecules occurs in the presence of oil at the interface. The network structure of the GA molecules was mostly re-dispersible with a flow test. In addition, the degree of structuration of GA aggregates depended on the type of oil. The physical properties of the aqueous GA solution, as measured by the rheological experimentation, were found to be strongly influenced by the interfacial conditions, namely air/water or oil/water.

### 1. Introduction

Emulsion plays a pivotal role in beverage and salad dressing applications. The oily flavor compounds are dispersed into the aqueous phase through emulsification (Given, 2009; Mao, Roos, Biliaderis & Miao, 2017; Molet-Rodríguez, Salvia-Trujillo & Martín-Belloso, 2018). Small-molecule surfactants (sucrose esters, Tweens, and SDS) or biopolymers (proteins and polysaccharides) are often employed (Molet-Rodríguez et al., 2018). However, with increasing consumer demand for natural products in foods (Dickinson, 1993), synthetic small-molecule surfactants are being replaced with natural emulsifiers, especially using biopolymers (McClements & Gumus, 2016; McClements, Bai & Chung, 2017; Ozturk & McClements, 2016).

Gum arabic (GA), a tree-based proteoglycan secreted from *Acacia senegal*, is a typical biopolymer used in food applications (Phillips & Williams, 2000; Rideal & Youle, 1891). Owing to its amphiphilic nature, GA serves as a powerful emulsifying agent in beverage applications. Such amphiphilic nature originates from the hydrophilic negatively charged highly branched polysaccharides (~98 wt.%) and hydrophobic peptide residues (~2 wt.%) (Randall,

Phillips & Williams, 1988). Unlike the protein-based emulsifiers, GA can form stable micron or submicron oil droplets over a wide range of pH, ionic strength, and temperature (McClements et al., 2017). However, one of its drawbacks is the high surfactant-to-oil ratio, as a highly concentrated (5–20 wt.%) GA solution is necessary for emulsification. Moreover, several studies have reported that the long-term emulsion stability of GA is inferior to that of other types of tree-based gums, such as gum ghatti and modified starch (Chanamai & McClements, 2001; Ido et al., 2008).

In a previous investigation (Isobe et al., 2020), the authors attempted to clarify the key parameter that can further improve the long-term emulsion stability of GA on a structural basis. It was found that the mode of adsorption of GA molecules onto the oil surface is dependent on the interfacial tension of oils. Further, it was also observed that interfacial adsorption behavior may be governed not by the primary structure of GA but by the secondary aggregating structure of GA molecules formed through self-association. This insight was obtained over a relatively short period, having a surface age less than 2000s. Hence, the practically important long-term behavior of the GA's self-association remains unclear.

\* Corresponding author.

E-mail address: [isoben@jamstec.go.jp](mailto:isoben@jamstec.go.jp) (N. Isobe).

<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100181>

Received 9 October 2021; Received in revised form 3 December 2021; Accepted 17 December 2021

Available online 20 December 2021

2666-8939/© 2021 The Authors.

Published by Elsevier Ltd.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



This study aims to understand the long term self-association of GA molecules, ranging up to one day in a practically important concentrated GA solution. The structuration of GA molecules was monitored with a simple rheological experimental setup: cone-plate geometry. Generally, to avoid the undesirable evaporation of water from the liquid sample in cone-plate geometry, two conditions are chosen for a cone-plate geometry, (i) covered with semi-closed high-humidity conditions (Sato & Breedveld, 2005) or (ii) covered with oils (Boger & Rama Murthy, 1969). However, as mentioned above, GA molecules can adsorb onto the oil/water interface. Therefore, the structuration of GA, observed under two different conditions, i.e., semi-closed or oil-covered conditions, can be different. Here, to understand the effect of oils around cone-plate geometry, the structuration of GA molecules, with or without oils around the cone-plate geometry, was monitored and compared. The obtained insights should be beneficial in understanding the time-course change in the quality of oil/water-based products. For example, the required rigorosity to shake the salad dressing prior to use after a certain period of shelf time can also be gauged with the help of this study.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Commercial gum arabic (*Acacia senegal*, GA) in spray-dried form was supplied by San-Ei Gen F.F.I., Inc., Japan. Pure water (Milli-Q) was used in this study. Reagent-grade dodecane (Wako Chemical Co., Ltd., Japan) was used without further purification. Further, commercial colza oil (purchased at Carrefour, France) was utilized as the vegetable oil. GA was dissolved in pure water at room temperature to obtain a 10 wt.% GA solution, which was stored at 4 °C until further use.

### 2.2. Multi-angle dynamic light scattering

Multi-angle dynamic light scattering (DLS) was performed using an in-house DLS instrument, as detailed in Supplementary Materials (Figure S1). A green laser (MSL-FN-532, wavelength: 532 nm, power: 100 mW, Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co. Ltd., China), stepper motor (NEMA23, 57HS25), CCD camera (Aca640-100 gm/gc, Basler AG, Germany), photomultiplier (SPCM-AQR-13, Excelitas Technologies, USA), and a correlator (Flex03-LQ-1, Correlator.com, USA) were employed. The GA solution sample was placed in a glass tube having a diameter of 8 mm, and a wall thickness of 1 mm (LS Instruments AG, Switzerland). DLS measurements were performed at diffraction angles ranging from 30° to 150°

### 2.3. Rheometry

Rheological measurements were performed using an MCR301 instrument (Anton Paar, GmbH). The GA solution was filled in the transparent cone-plate geometry (gap: 0.36 mm, cone diameter: 49.923 mm, cone angle: 0.983°, and cone truncation: 98 µm, CP50-1/PC, Anton Paar, GmbH). The oils were poured between the GA solution and the stainless-steel ring wall, as summarized in Fig. 2. Each run consisted of four steps: (1) flow sweep test, wherein the shear rate was increased from 0.01 to 1000 s<sup>-1</sup>, (2) a series of oscillatory tests with an angular frequency of 1.03 rad/s and shear strain of 0.5%, at certain time intervals up to 20 h, (3) flow sweep test wherein the shear rate was increased from 0.01 to 1000 s<sup>-1</sup>, and (4) an oscillatory test at an angular frequency of 1.03 rad/s and shear strain of 0.5%. Using a strain sweep test (Figure S2), it was confirmed that at a shear strain of 0.5%, the loss and storage moduli were constant. Therefore, the oscillatory test at a shear strain of 0.5% did not destroy the network structure made of GA molecules. All the experiments were performed at 25 °C. Moreover, the reproducibility of the measurements was checked by refilling the samples and performing the same experiments at least three times, with

less than 5% difference among the runs. Additionally, to remove the effect originating from the air/GA solution interface, and to confirm rotational rheometry measurements, dynamic viscosity was measured using a rolling ball viscometer (Lovis 2000 M, Anton Paar, GmbH).

## 3. Results and discussion

The rheological experimental setup under semi-closed high-humidity conditions is depicted by Fig. 1. The GA solution was filled in the transparent cone geometry, and the water was filled in the water channel of a stainless-steel ring placed around the cone-plate geometry. In this manner, a sufficiently high humidity was maintained to avoid water evaporation from the GA solution. The entire setup was covered with a lid composed of two parts, and a hole in the middle to allow free movement of the shaft of the upper cone geometry. It was confirmed that, under this semi-closed environment, the increase in GA concentration was negligibly small, i.e., less than 0.2 wt.% even 24 h after filling. This indicates that the effect of evaporation was negligible.

First, to dissociate the pre-formed aggregates of GA molecules, the GA solution was subjected to a flow sweep test, as shown in Fig. 2. The viscosity flow curve clearly shows the shear thinning behavior, i.e., decrease in viscosity with an increase in shear rate. The viscosity reached an almost constant value of approximately 3.5 mPa·s at a high shear rate (~1000 s<sup>-1</sup>), which corresponds well to the dynamic viscosity measured by a rolling-ball viscometer.

Further, right after the flow sweep test shown in Fig. 2, a frequency sweep test was performed. The frequency dependence of the shear moduli in the 10 wt.% GA solution observed under semi-closed high-humidity conditions is shown in Fig. 3. The storage modulus was 1.5 times higher than the loss modulus, up to an angular frequency of 10 rad/s. This suggests that 10 wt.% GA solution behaved as a weak gel (Winter & Mours, 1997), where the aggregates of GA molecules form the network structure. Since this measurement was performed just after a flow sweep test (Fig. 2), the network structure of GA molecules was formed within a few minutes, suggesting a fast structuration that proceeds on a minute time scale. Above 10 rad/s, the viscous and elastic moduli follow a power law with an exponent of 2, owing to the inertia of the upper cone geometry (Auffret et al., 2009; Krieger, 1990; Langer & Stettin, 2016; Yao, Larsen & Weitz, 2008) and fluid inertia (Bohme & Stenger, 1990).

To monitor the time-course change on an hour time scale in shear modulus, namely storage and loss modulus, in semi-closed high-humidity conditions, oscillatory tests were performed at a certain time interval (Fig. 4a). The shear moduli increased, up to 3–5 h, and decreased to a steady state at 15 h (Fig. 4a). This fluctuation before stabilization is possibly due to the stabilization of humidity in the experimental setup. At steady state, while the loss modulus is close to the initial value (~0.03 Pa), the storage modulus (~0.11 Pa) was approximately twice as high as the initial value (~0.05 Pa). This suggests that a relatively slow structuration of GA molecules proceeds on an hourly time scale. These structured GA molecules were subjected to flow sweep tests (Fig. 4b). As in Fig. 2, the viscosity reached almost the same level of 3.5 mPa·s at high shear rate (1000 s<sup>-1</sup>), indicating the complete dissociation of GA molecules by shearing. However, the thinning behavior was more prominent than that observed in the initial state, shown by the open triangles in Fig. 4b. The viscosity at the lowest shear rate (0.01 s<sup>-1</sup>) increased by three times from the initial state. This also corroborates the structuration of GA molecules with time, leading to the thixotropic nature of the aqueous GA solution (Li et al., 2011).

Further, the effect of oil at the interface in the cone-plate geometry was examined, as shown in Fig. 5. The GA solution was filled in the transparent cone geometry, and oil was gently poured between the GA solution and stainless-steel ring wall. The transparent appearance of the cone geometry allowed the visual confirmation that there was no penetration of oil beneath or onto the cone geometry. Thus, the oil contacted the GA solution and the lower edge of the cone geometry.

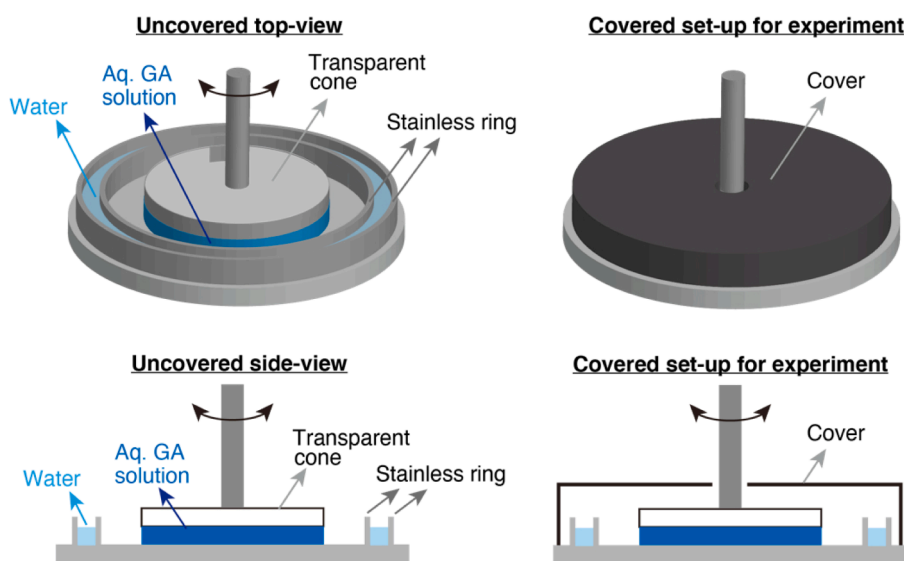


Fig. 1. Schematic representation of the experimental set-up used on rheometer for semi-closed high-humidity condition.

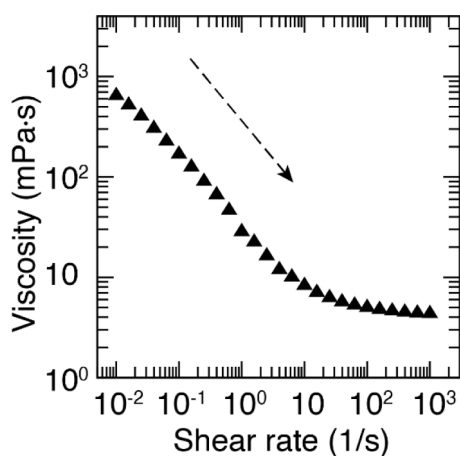


Fig. 2. Viscosity flow curve of GA solution just after the filling in an experimental set-up with semi-closed high-humidity condition (Fig. 1). The measurement was performed by a flow sweep test, wherein the shear rate was increased from 0.01 to  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

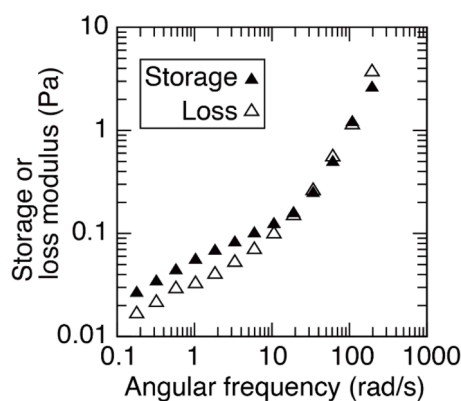


Fig. 3. Frequency dependence of shear moduli observed in semi-closed high-humidity condition. This measurement was performed just after a flow sweep test (Fig. 2). Each point in the figure was obtained in a stationary viscosity condition.

With this setup, the time-course change in shear modulus, namely storage and loss modulus, was monitored by performing oscillatory tests at a certain time interval. The obtained shear moduli cannot be discussed quantitatively. However, the monitoring of the structure of GA molecules was successful as follows.

Before starting to monitor the time-course change in shear modulus, a flow sweep test was performed to dissociate the pre-formed network structure of aggregated GA molecules (open circle in Fig. 6b). A typical shear thinning behavior was observed, as in the semi-closed high-humidity condition shown in Fig. 2 and Fig. 4b. Using the following oscillatory tests at a certain time interval, the formation of the network structure of GA molecules from the completely dissociated state was monitored. The time-course changes in the storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli of the GA solution filled with vegetable oil are shown in Fig. 6a. Both  $G'$  and  $G''$  showed a similar trend, i.e., a steep rise up to 2 h followed by a slow but continuous increase up to 20 h. This continuously increasing trend of shear moduli was opposite to the case with semi-closed high humidity conditions. This infers that the structuration of aggregated GA molecules in the oil-covered geometry developed more highly than in the case of semi-closed high humidity conditions.

To determine whether this structure can be dissociated, a flow sweep test was performed (filled circle in Fig. 6b). The viscosity decreased with increasing shear rate, and reached an almost constant value of approximately  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  at a high shear rate ( $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$ ). This indicates that the GA solution recovered the initial state. However, the viscosity at the lowest shear rate ( $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  at  $0.05 \text{ s}^{-1}$ ) was thirty-times higher than that of the initial flow sweep test ( $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), whereas the increase in viscosity was only three times in the case of semi-closed high humidity conditions (Fig. 4b). Therefore, this also corroborates the higher development of structured GA molecules in the oil-covered geometry in comparison with the semi-closed high humidity condition.

Additionally, even after the flow test, no artifacts, such as emulsion formation, were observed in the experimental set-up (Figure S3a). This ensured the validity of the data obtained with the present setup. After the flow test (Fig. 6b), an oscillatory measurement was performed to determine whether the shear modulus recovered the initial values. As shown in Fig. 6a, the storage and loss moduli were almost identical to the initial state, indicating that the dissociation of the network structure by a simple flow test was successful.

To check the reversible nature of the structuration of GA molecules, a second run of the oscillatory test was conducted at certain time intervals (Fig. 7a). As in the case of first run (Fig. 6a), the second run exhibited the following trend: a steep rise at an early stage (up to 2 h) followed by a

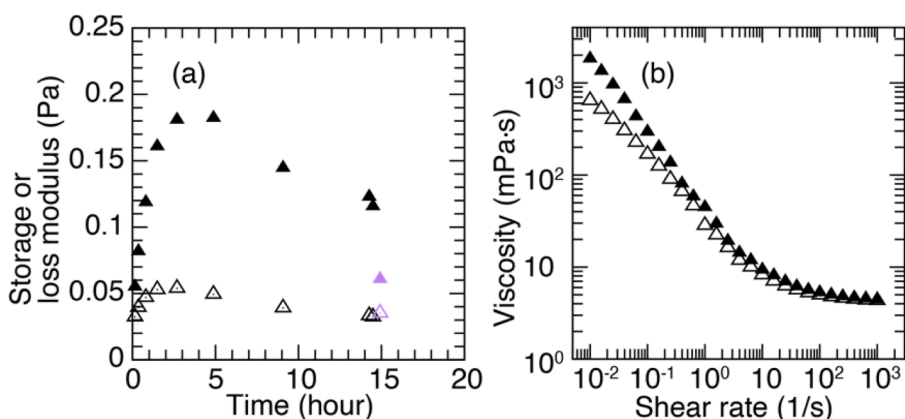


Fig. 4. (a) Time-course change in Storage (filled triangle) and loss (open triangle) modulus. Storage and loss modulus just after the complete shearing with flow sweep test are shown with filled (storage) and open (loss) circles in violet; (b) Viscosity flow curve of GA solution 14 h after the filling (filled triangles in black) and just after the filling (open triangles, same plots as in Fig. 2). The measurement was performed by a flow sweep test, wherein the shear rate was increased by steps from 0.01 to 1000 s<sup>-1</sup>.

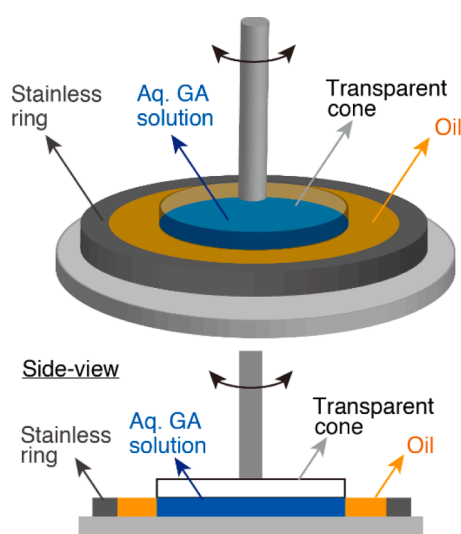


Fig. 5. Schematic presentation of the experimental set-up of the rheometer with oils.

slow but continuous increase. The rate in the second run was faster than the first run, whereas the shear modulus in the second run was approximately 30% higher than the first run. This is probably because the remaining undissociated GA species may facilitate the reformation of the network structure.

At the end of the second run, a flow sweep test was conducted to dissociate the network structure of the GA molecules (Fig. 7b). In the second run, the shear rate was increased up to 5000 s<sup>-1</sup>, being five

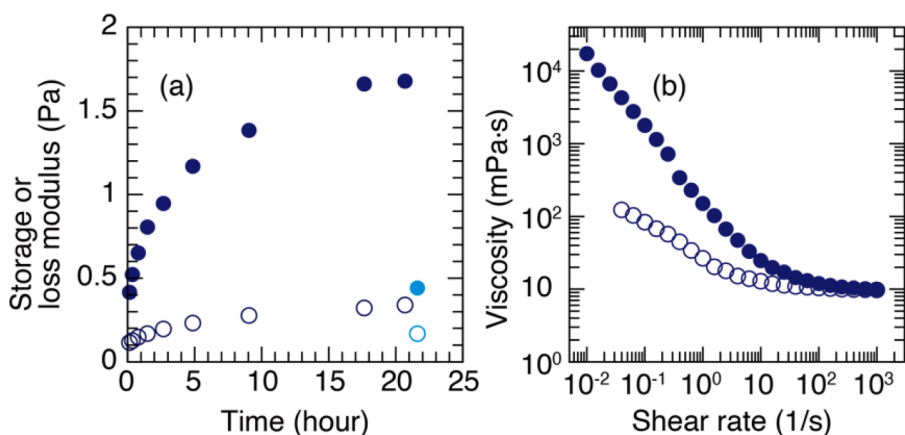
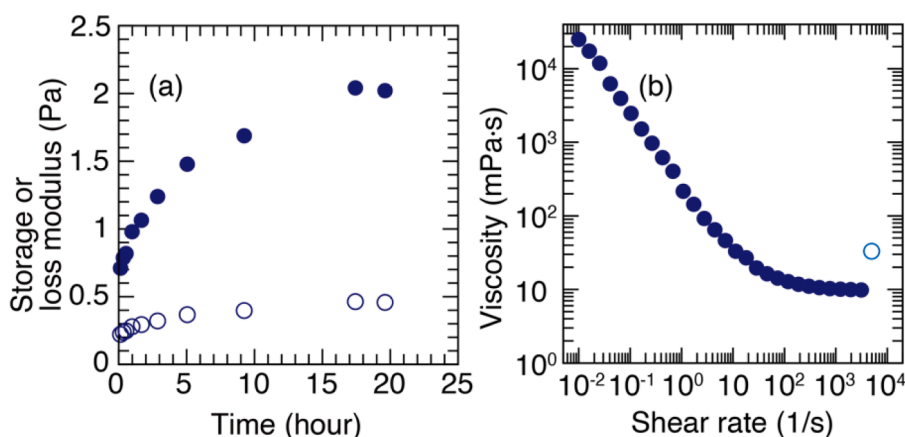


Fig. 6. Time-course change in (a) Storage (filled circles in dark blue) and loss modulus (open circles in dark blue) of GA solution filled with vegetable oil. Storage and loss modulus just after the complete shearing with flow sweep test are shown with filled (storage) and open (loss) circles in light-blue; (b) Viscosity flow curve of GA solution 22 h later from the filling (filled circles in dark blue) and just after the filling (open circles). The measurement was performed by a flow sweep test, wherein the shear rate was increased by steps from 0.01 to 1000 s<sup>-1</sup>.

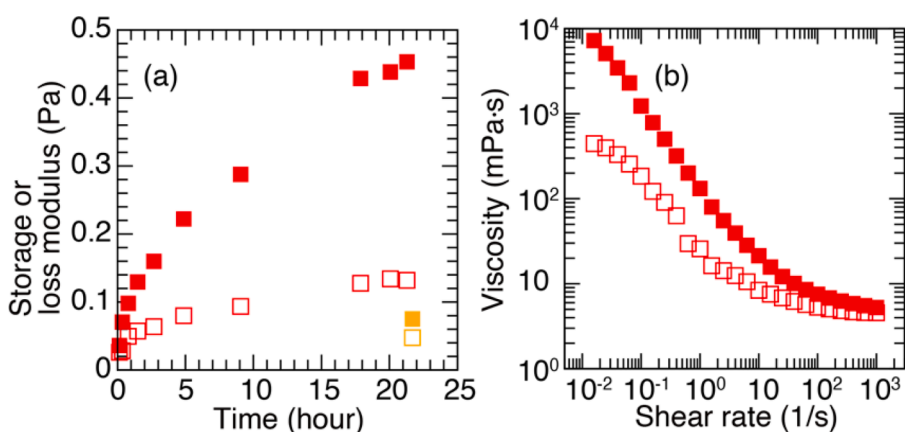
times faster than the first run. The flow curve showed an almost identical trend to the first run (Fig. 6b), except for the outlier at 5000 s<sup>-1</sup>. This anomaly was caused by the formation of emulsion droplets, as shown in Figure S3b. This result indicates that the current experimental setup is valid and repeatable when the shear rate does not exceed 1000 s<sup>-1</sup> in the flow test.

As shown above, the developed structure of GA molecules in the oil-covered geometry was observed. The origin of this higher development can be the condensation of GA molecules in the vicinity of the oil/water interface, namely the combination of the adsorption of GA molecules onto the oil/water interface and non-adsorbed concentrated GA network in the vicinity of the interface. This was reported by the use of interfacial rheology experiments that require special instruments such as the Du Noüy ring (W. Li et al., 2018) or biconical disk geometry (Erni et al., 2007). However, vegetable oil contains impurities; thus, the effect of such impurities needs to be examined (Kershaw, 1986). For this, the same experiment was performed using dodecane (Fig. 8), which is a type of liquid alkane hydrocarbon, and is often employed as a model oil in lab-scale emulsion experiments. The storage modulus increased monotonically for up to 20 h, as in the case of vegetable oil (Fig. 8a). In addition, the enhancement of shear thinning was observed (Fig. 8b). The network structure was dissociated by the flow test (Fig. 8b), and the storage and loss moduli almost recovered to their initial values (Fig. 8a). The principal difference between vegetable oil and dodecane was the magnitude of change in storage modulus after 20 h from the start: 1.2 Pa for vegetable oil and 0.4 Pa for dodecane. This difference arises from the different adsorption capacities of the GA molecules at the oil surface (Isobe et al., 2020). Consequently, it can be concluded that the effect of impurities in vegetable oil is not significant.

The continuous increase in the shear moduli observed in a cone-plate geometry covered with oils was likely due to the condensation of GA



**Fig. 7.** Second run of time-course change in (a) Storage (filled circles) and loss modulus (open circles) of GA solution filled with vegetable oil; (b) Viscosity flow curve of GA solution 20 h later from the filling (filled circles). Open circle corresponds to the viscosity measured at the shear rate of 5000 s<sup>-1</sup>. The measurement was performed by a flow sweep test, wherein the shear rate was increased from 0.01 to 5000 s<sup>-1</sup>.

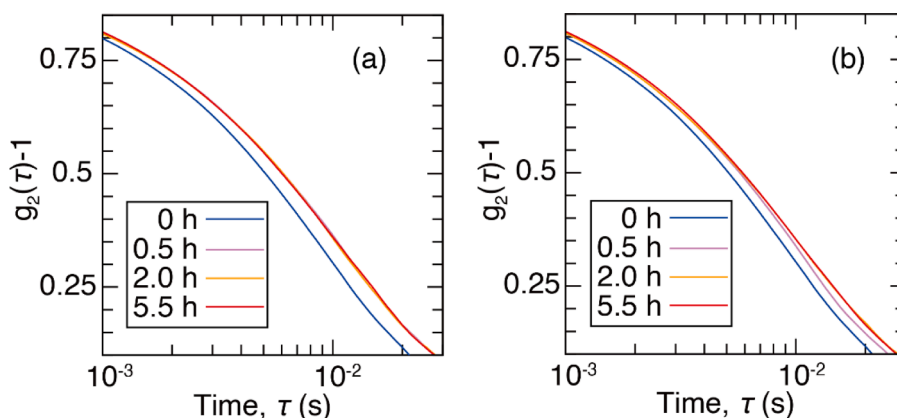


**Fig. 8.** (a) Time-course change in storage (filled rectangles in red) and loss modulus (open rectangles in red) of GA solution filled with dodecane. Storage and loss modulus just after the complete shearing with flow sweep test are shown with filled (storage) and open (loss) rectangles in orange; (b) Viscosity flow curve of GA solution 22 h later from the filling (filled rectangles in red) and just after the filling (open rectangles). The measurement was performed by a flow sweep test, where the shear rate was increased from 0.01 to 1000 s<sup>-1</sup>.

molecules at the oil/water interface. To determine if such preferential condensation of GA molecules affects the structure of GA molecules in the bulk phase, the time-course structuration of GA was monitored by multi-angle dynamic light scattering (DLS) measurements (Fig. 9). The GA solution was filled in two test tubes, in which vegetable oil was added on top. DLS measurements were then performed in the middle of the bulk solution. Irrespective of the presence of oil on top of the GA solution, the autocorrelation functions shifted toward longer decay

times and remained unchanged 2 h after filling the GA solution into the test tubes. This indicated that the structuration of GA molecules proceeds similarly, regardless of the oil on top. The size of the structured GA aggregates became larger than the observable size in this DLS setup (6 μm) within 2 h after filling.

Therefore, the oil does not affect the bulk properties, and the observed structure in the oil-covered cone-plate geometry should originate from the preferential condensation of GA molecules in the vicinity



**Fig. 9.** Autocorrelation functions of GA solution (a) Without oil (b) With oil (vegetable oil) on top obtained by multi-angle dynamic light scattering (DLS) measurement 0, 0.5, 2, and 5.5 h after the filling in sample tube at the scattering angle of 90°. DLS measurements were performed in the middle of sample tube, thereby measuring the bulk solution property. The  $g_2(\tau) - 1$  is an auto correlation function.

of the oil/water interface. To clarify whether the condensation originates from either or both adsorption of GA onto the oil surface (Isobe et al., 2020; Renard et al., 2021) or the development of self-aggregation (Atgié, Garrigues, Chennevière, Masbernat & Roger, 2019), further studies based on rheological experiments combined with scattering measurements such as rheo-SANS, rheo-SAXS, and rheo-SALS (Eberle & Porcar, 2012; Pignon et al., 2021) are necessary.

## 5. Conclusions

The viscoelastic properties of the highly concentrated GA solution were found to be dependent on the experimental conditions. When the geometry was covered with oils to avoid water evaporation of the solution sample, a continuous increase in storage and loss modulus up to 1 day occurred. This indicates the development of a network structure composed of aggregates of GA molecules. In addition, the magnitude of the structuration was dependent on the type of oil. Therefore, with this simple experimental setup, one can detect the different modes of interfacial condensation, depending on the type of oil used. This approach can be extended to other oil/water/emulsifier systems, especially in food applications.

## Author contributions

Conceptualization, N.I.; methodology, N.I., H.M., R.C., F.C., D.C.D.R., and S.D.; investigation, N.I., H.M., R.C., F.C., and D.C.D.R.; writing-original draft preparation, N.I., H.M.; writing-review and editing, N.I., H.M., R.C., F.C., D.C.D.R., and S.D.; funding acquisition, N.I. and S.D. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## Supplementary Materials

Figure S1: Photograph of the dynamic light scattering system, Figure S2: Schematic presentation of the experimental setup of rheometer without oils, Figure S3: (a) Visual appearance of an experimental setup after the flow test at a shear rate of  $1000 \text{ s}^{-1}$ . The absence of an artifact was visually confirmed; (b) visual appearance of an experimental setup after the flow test at the shear rate of  $5000 \text{ s}^{-1}$ . The presence of artifacts (formation of emulsified droplets) was visually confirmed (indicated by red arrows).

## Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Funding

This research was funded by the Adaptable and Seamless Technology Transfer Program through Target-driven R&D (A-STEP), Japan Science and Technology Agency (JST), and Grants-in-Aid for Scientific Research (JSPS KAKENHI Grant Number JP18K18188) from the Japan Society for the Promotion of Science.

## Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.carpta.2021.100181](https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100181).

## References

Atgié, M., Garrigues, J. C., Chennevière, A., Masbernat, O., & Roger, K. (2019). Gum Arabic in solution: Composition and multi-scale structures. *Food Hydrocolloids*, 91, 319–330. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.033>. August 2018.

- Auffret, Y., Roux, D. C. D., El Kissi, N., Caton, F., Pignon-Paintrand, I., & Dunstan, D. E. (2009). Aging and yielding in a sheared AOT/iso-octane/water lyotropic lamellar phase. *The European Physical Journal E*, 29(1), 51–60. <https://doi.org/10.1140/epje/i2009-10450-6>
- Boger, D. V., & Rama Murthy, A. V. (1969). Note: Normal Stress Measurement and Evaporation Effects on the Weissenberg Rheogoniometer. *Transactions of the Society of Rheology*, 13(3), 405–408. <https://doi.org/10.1122/1.549144>
- Böhme, G., & Stenger, M. (1990). On the influence of fluid inertia in oscillatory rheometry. *Journal of Rheology*, 34(3), 415–424. <https://doi.org/10.1122/1.550135>
- Chanamai, R., & McClements, D. J. (2001). Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch. *Journal of Food Science*, 66(3), 457–463. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb16129.x>
- Dickinson, E. (1993). Towards more natural emulsifiers. *Trends in Food Science and Technology*, 4(10), 330–334. [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(93\)90103-H](https://doi.org/10.1016/0924-2244(93)90103-H)
- Eberle, A. P. R., & Porcar, L. (2012). Flow-SANS and Rheo-SANS applied to soft matter. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 17(1), 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.12.001>
- Erni, P., Windhab, E. J., Gunde, R., Graber, M., Pfister, B., Parker, A., et al. (2007). Interfacial rheology of surface-active biopolymers: Acacia senegal gum versus hydrophobically modified starch. *Biomacromolecules*, 8(11), 3458–3466. <https://doi.org/10.1021/bm700578z>
- Given, P. S. (2009). Encapsulation of Flavors in Emulsions for Beverages. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14(1), 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.01.007>
- Ido, T., Ogasawara, T., Katayama, T., Sasaki, Y., Al-Assaf, S., & Phillips, G. O. (2008). Emulsification Properties of GATIFOLIA (Gum Ghatti) Used for Emulsions in Food Products. *Foods & Food Ingredients Journal Japan*, 213(4), 365–371.
- Isobe, N., Sagawa, N., Ono, Y., Fujisawa, S., Kimura, S., Kinoshita, K., et al. (2020). Primary structure of gum arabic and its dynamics at oil/water interface. *Carbohydrate Polymers*, 249, Article 116843. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116843>
- Kershaw, S. J. (1986). Some observations on the ISO 658 (1980) method for determination of the impurities content in commercial oilseed samples. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37(3), 223–230. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740370305>
- Krieger, I. M. (1990). Bingham Award Lecture—1989: The role of instrument inertia in controlled-stress rheometers. *Journal of Rheology*, 34(4), 471–483. <https://doi.org/10.1122/1.550138>
- Läuger, J., & Stettin, H. (2016). Effects of instrument and fluid inertia in oscillatory shear in rotational rheometers. *Journal of Rheology*, 60(3), 393–406. <https://doi.org/10.1122/1.4944512>
- Li, W., Wang, Y., Zhao, H., He, Z., Zeng, M., Qin, F., et al. (2018). Effects of soluble soy polysaccharides and gum arabic on the interfacial shear rheology of soy  $\beta$ -conglycinin at the air/water and oil/water interfaces. *Food Hydrocolloids*, 76, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.01.009>
- Li, X., Fang, Y., Zhang, H., Nishinari, K., Al-Assaf, S., & Phillips, G. O. (2011). Rheological properties of gum arabic solution: From Newtonianism to thixotropy. *Food Hydrocolloids*, 25(3), 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.06.006>
- Mao, L., Roos, Y. H., Biliaderis, C. G., & Miao, S. (2017). Food emulsions as delivery systems for flavor compounds: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(15), 3173–3187. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1098586>
- McClements, D. J., Bai, L., & Chung, C. (2017). Recent Advances in the Utilization of Natural Emulsifiers to Form and Stabilize Emulsions. *Annual Review of Food Science and Technology*, 8(1), 205–236. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030216-030154>
- McClements, D. J., & Gumus, C. E. (2016). Natural emulsifiers — Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 234, 3–26. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.002>
- Molet-Rodríguez, A., Salvia-Trujillo, L., & Martín-Belloso, O. (2018). Beverage Emulsions: Key Aspects of Their Formulation and Physicochemical Stability. *Beverages*, 4(3). <https://doi.org/10.3390/beverages4030070>, 70.
- Ozturk, B., & McClements, D. J. (2016). Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Current Opinion in Food Science*, 7, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.07.008>
- Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2000). *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing.
- Pignon, F., Challamel, M., De Geyer, A., Elchamaa, M., Semeraro, E. F., Hengli, N., et al. (2021). Breakdown and buildup mechanisms of cellulose nanocrystal suspensions under shear and upon relaxation probed by SAXS and SALS. *Carbohydrate Polymers*, 260. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117751>. November 2020.
- Randall, R. C., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (1988). The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 2(2), 131–140. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(88\)80011-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(88)80011-0)
- Renard, D., Davantès, A., D'orlando, A., Cahier, K., Molinari, M., Nigen, M., et al. (2021). Adsorption of arabinogalactan-proteins from Acacia gums (senegal and seyal) and its molecular fractions onto latex particles. *Food Hydrocolloids*, Article 107360. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107360>. November.
- Rideal, S., & Youle, W. E. (1891). Gum Arabic and its Modern Substitutes. *Scientific American*, 32, 13107–13110.

Sato, J., & Breedveld, V. (2005). Evaporation Blocker for Cone-Plate Rheometry of Volatile Samples. *Applied Rheology*, 15(6), 390–397. <https://doi.org/10.1515/arh-2005-0019>

Winter, H. H., & Mours, M. (1997). Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions. In *ADVANCES IN POLYMER SCIENCE*, 134, 165–234. [https://doi.org/10.1007/3-540-68449-2\\_3](https://doi.org/10.1007/3-540-68449-2_3). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Yao, N. Y., Larsen, R. J., & Weitz, D. A. (2008). Probing nonlinear rheology with inertio-elastic oscillations. *Journal of Rheology*, 52(4), 1013–1025. <https://doi.org/10.1122/1.2933171>

## Supplementary Materials

### Continuing yet mostly reversible structuration of gum arabic in the presence of oil at interface

Noriyuki Isobe <sup>1,\*</sup>, Hanna Massaad <sup>2</sup>, Revaz Chachanidze <sup>2</sup>, François Caton <sup>2</sup>, Denis C.D. Roux <sup>2</sup> and Shigeru Deguchi <sup>1</sup>

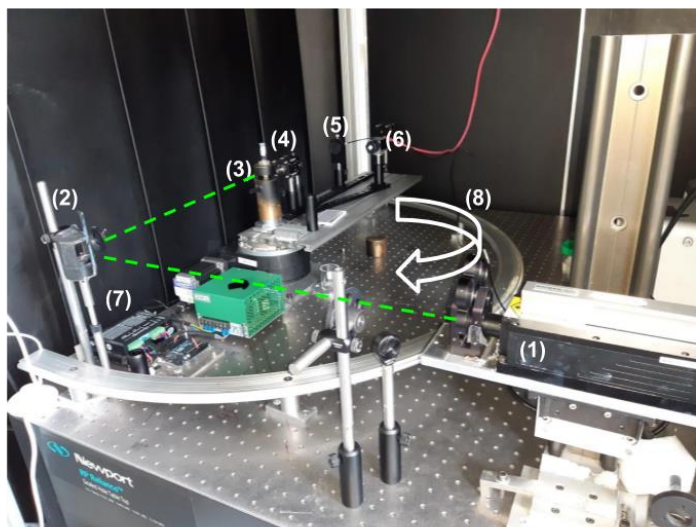
<sup>1</sup> Research Institute for Marine Resources Utilization, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2–15 Natsushima-cho, Yokosuka, 237–0061, Kanagawa, Japan; isoben@jamstec.go.jp (N.I.); shigeru.deguchi@jamstec.go.jp (S.D.)

<sup>2</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, F-38000 Grenoble, France; hanna.massaad@univ-grenoble-alpes.fr (H.M.); francois.caton@univ-grenoble-alpes.fr (F.C.); denis.roux@univ-grenoble-alpes.fr (D.C.D.R.)

\*Correspondence: isoben@jamstec.go.jp; Tel.: +81-467-867-9674

### Experimental detail of multi-angle DLS

An in-house multi-angle DLS instrument was built in the following manner. The angle of the detector that counts the scattered intensity was changed and the wave vector  $q$  was also altered, leading to an increase in the characteristic time  $\tau c$  by decreasing the angle of detection. Consequently, the accuracy of the system at small angles was significantly improved, and thus, the sensitivity of the scattered intensity from small particles was also enhanced.



**Figure S1.** Photograph of the dynamic light scattering system. The dotted lines in green represent the (1) trajectory of the laser beam which is deflected by (2) a prism before reaching (3) the sample. The scattered intensity will be collected by (5) a photomultiplier or (6) a CCD sensor, after having selected the right wave vector using (4) an optical system composed of a lens and an iris diaphragm. (8) An Arduino-driven stepper motor (8) rotates the sample from 10 to 160°.

A green laser (MSL-FN-532, wavelength: 532 nm and power: 100 mW, Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co. Ltd., China), a stepper motor (NEMA23, 57HS25), a CCD camera (AcA640-100gm/gc, Basler AG, Germany), a photomultiplier (SPCM-AQR-13, Excelitas Technologies, USA), and a correlator (Flex03-LQ-1, Correlator.com, USA) were used to perform DLS

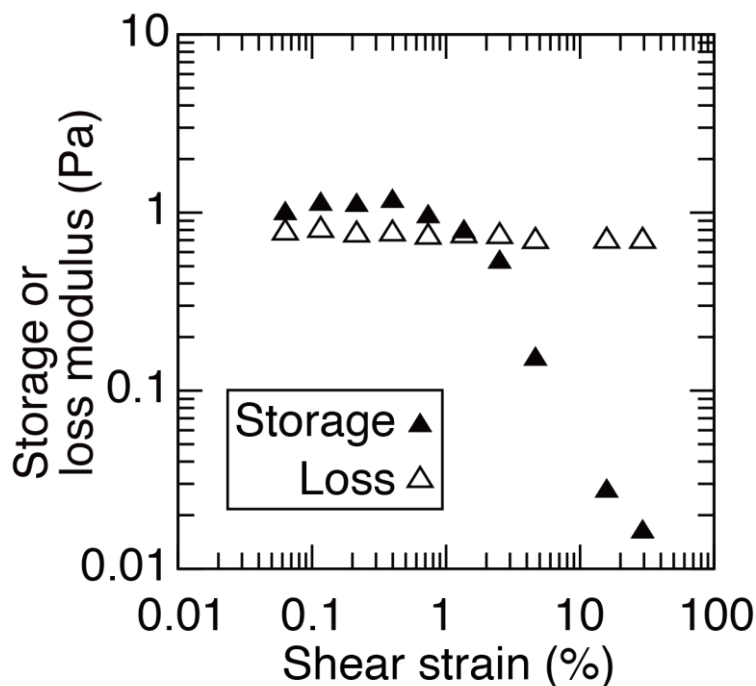
32 multi-angle experiments. The sample was filled in a glass tube having a bore of 8 mm and a wall thickness  
 33 of 1 mm (LS Instruments AG, Switzerland). The optical system was composed of a converging lens with  
 34 a focal length of 5 cm, which gave a 4-fold magnified image of the laser beam diffusing in the sample. A  
 35 diaphragm was fixed at its focal length to select the wave vector corresponding to the position of the sensor  
 36 located at the image plane (31.5 cm away from the lens). With this hardware configuration, the deviation  
 37 of +/- 0.25 mm was selected from the center of the tube, which gave a maximum relative error of 4% for  
 38 a diffusion angle  $\theta = 10^\circ$ . This relative error decreased with increasing scattering angle. Indeed, we have

39 
$$d\tau_c = \frac{\lambda^2}{32D\pi^2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin^{-3}\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{ as expected.}$$

40 Within a liquid solution, particles are subjected to random movement or Brownian motion. This  
 41 movement is affected by several variables, such as temperature, solvent viscosity, and particle size. Due  
 42 to the Brownian movement, the scattered intensity enters into constructive and destructive interferences,  
 43 causing an intensity that varies with time,  $I(t) \neq I(t + \tau)$ . Calculating the convolution product of  
 44 intensity with time yielded the determination of the autocorrelation function of the scattered

45 intensity  $G_2(q, \tau) - 1$ , such that  $G_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q,t)I(q,t+\tau) \rangle}{\langle I(q,t) \rangle^2}$ . Typically,  $G_2(q, \tau) - 1 = \beta e^{-\frac{2\tau}{\tau_c}}$ .

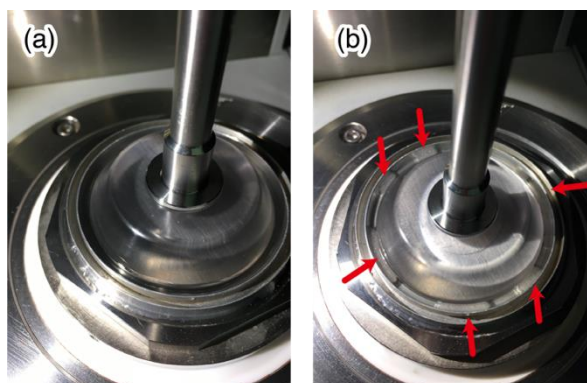
46  
 47  
 48



49  
 50 **Figure S2.** Strain sweep test at an angular frequency of 1.03 rad/s.  
 51



52



53 **Figure S3.** (a) Visual appearance of an experimental set-up after the flow test at the shear rate of  $1000 \text{ s}^{-1}$   
54 The absence of an artifact was visually confirmed; (b) visual appearance of an experimental set-up after  
55 the flow test at the shear rate of  $5000 \text{ s}^{-1}$ . The presence of artifact (formation of emulsified droplets) was  
56 visually confirmed (shown with red arrows).

57

58

59

60



# 8

## Caractérisation structurale de l'auto-assemblage interfacial de polyélectrolytes

---

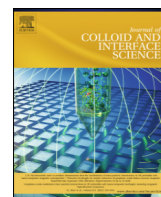
*Le contrôle de l'assemblage des colloïdes aux interfaces liquide-liquide offre de nouvelles façons de fabriquer des matériaux souples aux propriétés physiques particulières. Cependant, on connaît peu de détails sur les relations entre la cinétique d'assemblage des interfaces, les propriétés structurales et rhéologiques de ces dernières. L'assemblage d'un polyélectrolyte chargé positivement (chitosan) avec un acide gras chargé négativement, des interfaces souples ont été formées à partir de la complexation à l'interface eau-huile de chitosane, un polysaccharide porteur de groupements chargés positivement et un acide gras présentant des charges négatives, nous avons étudié cet assemblage en utilisant une approche multi-échelle. La cinétique de croissance de la membrane a été suivie au moyen de la rhéométrie interfaciale et de la diffusion dynamique de la lumière, résolue dans l'espace et dans le temps. Cet ensemble de techniques a révélé que la complexation interfaciale était un processus en plusieurs étapes. A court terme, l'interface était fluide et constituée de plaques hétérogènes. Au moment de la « gélification », le module d'élasticité de surface et la corrélation entre les mouchetures ont fortement augmenté, ce qui signifie que les patches ont percolé. Cette image a été confirmée par le système confocal et la microscopie électronique. et révélé que la brique de base de la membrane était composée d'agrégats submicrométriques de polyélectrolytes. J'étais responsable de la partie correspondante aux mesures de diffusion dynamiques (fig.2, p.153) de la lumière (Montage, expériences, analyses et traitement des résultats). L'intérêt des mesures de diffusions dynamiques de la lumière est de pouvoir suivre l'évolution de l'interface en fonction du temps pour la partie correspondante aux temps courts (tout le début de la réaction). Une mesure au niveau du polymère dans le volume était importante comme courbe de référence ainsi que la mesure faite de l'interface après 24h de sa formation (fig.3, p.162) considérée comme courbe finale après la réaction. L'étude correspondante au début de la réaction n'était pas simple, vu qu'il y a une évolution importante mise en jeu. Afin qu'on puisse faire une étude assez quantitative spatiale et temporelle en DLS. Une acquisition d'images a été déclenchée directement lors de la mise en contact des réactifs. On a réussi à faire une acquisition de quelques minutes, pas plus, vu que la fréquence d'acquisition était élevée ( $f \simeq 400\text{Hz}$ ). Le traitement des résultats consiste à sortir l'évolution du temps caractéristique (fig.6, p.157) déterminé à partir des fonctions d'autocorrélation après avoir décomposé les données spatialement et temporellement. Le découpage spatial nous permet d'avoir une idée d'hétérogénéité de l'interface lors de sa formation. De même, la décomposition temporelle nous permet d'avoir une idée de la cinétique son évolution, ces résultats étant liés à ceux de la rhéologie et ceux de la microscopie.*

---



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)

## Structural characterization of the interfacial self-assembly of chitosan with oppositely charged surfactant

Revaz Chachanidze<sup>a,\*</sup>, Kaili Xie<sup>a,b</sup>, Hanna Massaad<sup>a</sup>, Denis Roux<sup>a</sup>, Marc Leonetti<sup>a,c</sup>, Clément de Loubens<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, 38000 Grenoble, France

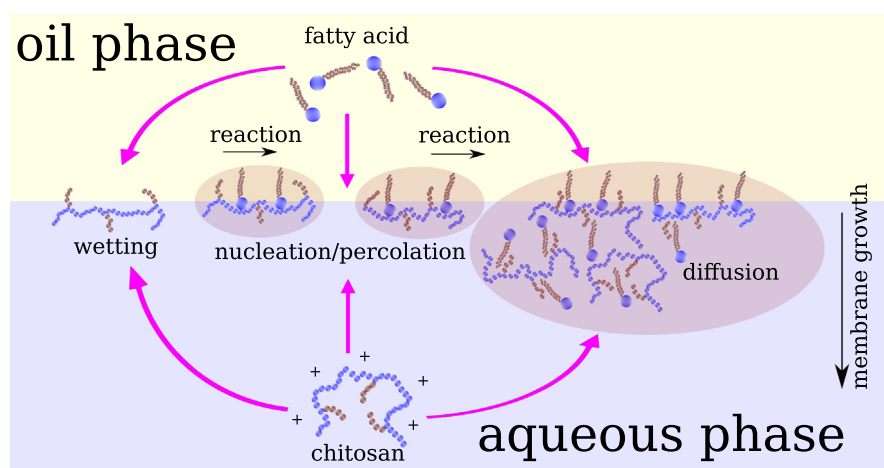
<sup>b</sup> Univ. Bordeaux, CNRS LOMA UMR 5798, Talence F-33405, France

<sup>c</sup> Univ. Aix-Marseille, CNRS, CINaM, Marseille, France

### HIGHLIGHTS

- A multiscale study of the interfacial polymerization was conducted.
- The forming interfacial membrane was probed noninvasively with a space- and time- resolved DLS approach.
- The results show spatial and temporal heterogeneities of membrane formation.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 October 2021

Revised 6 January 2022

Accepted 22 January 2022

Available online xxxx

#### Keywords:

Membrane

Interface

Rheology

Dynamic light scattering

Polyelectrolyte

Biopolymer

### ABSTRACT

Controlling the assembly of polyelectrolytes and surfactant at liquid–liquid interfaces offers new ways to fabricate soft materials with specific physical properties. However, little is known of the relationships between the kinetics of interfacial assembly, structural and rheological properties of such interfaces. We studied the kinetics at water–oil interface of the assembly of a positively charged biopolymer, chitosan, with an anionic fatty acid using a multi-scale approach. The growth kinetics of the membrane was followed by interfacial rheometry and space- and time- resolved dynamic light scattering. This set of techniques revealed that the interfacial complexation was a multi-step process. At short time-scale, the interface was fluid and made of heterogeneous patches. At a ‘gelation’ time, the surface elastic modulus and the correlation between speckles increased sharply meaning that the patches percolated. Confocal and electron microscopy confirmed this picture, and revealed that the basic brick of the membrane was sub-micrometric aggregates of chitosan/ fatty acid.

© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Since pioneering observations by Ramdsen [1] and Pickering [2] regarding the stabilization of emulsions and foams by colloidal

\* Corresponding author.

E-mail address: [revaz.chachanidze@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:revaz.chachanidze@univ-grenoble-alpes.fr) (R. Chachanidze).

particles trapped at interface, the interfacial assembly of colloids has seen growing interest from scientific communities. It opens the way to the fabrication of materials with specific physical properties such as films, capsules or structured liquids by using interfaces as scaffolds [3] as well as understanding some physiological functions [4]. These materials can be produced by droplet formation [5] or 3D-printing of liquid–liquid interfaces [6]. The main driving mechanism behind the self-assembly of colloids at interface is the process of minimization of interfacial energy, which can be tuned by an external stimulus [7] or by controlling the interactions between the particles [8]. As a result of this assembly, the interface can have a solid-like or liquid-like behaviour. One striking example is the possibility to design mechanically pH-responsive and self-healing microcapsules by interfacial assembly of polymer–polymer coacervates [9], which open the way to *in situ* reconfigurable structured liquid interfaces. The rational design of self-assembled membranes with optimal properties requires an understanding of the interplay between the properties of the colloids, the kinetics of assembly and the structure of the interface.

The relation between the kinetics of interfacial assembly and the resulting physical properties such as membrane thickness or interfacial rheology has been studied for various systems, i.e. nanoparticles, polymers and polyelectrolytes. For interfaces covered by model nanoparticles [10], the structure of the interface changes with the increasing surface coverage, from a fractal network of aggregates to a heterogeneous structure with voids, to a gel with dense clusters and eventually a densely-packed system [11,12]. Consequently, viscoelasticity and yield points of these interfaces are controlled by the surface coverage, interparticle interactions and external field forces [12,13].

Another possible approach stabilising interfaces is via formation of an interfacial complex whereby two oppositely charged polyelectrolytes are dissolved in different immiscible phases [14–17]. Upon contact, polycations and polyanions diffuse spontaneously towards the interface and form a membrane or a coacervate by electrostatic interactions. Monteillet et al. [15] studied the kinetics of assembly of polyelectrolytes at water–oil interfaces at macroscopic scales. They showed that the assembly was a two-stages process: a fast diffusion limited adsorption process which was followed by a much slower logarithmic process. The latter should result from the hindered interpenetration of the two oppositely charged polymers, such as coacervation in the bulk. Moreover, self-consistent field analysis carried-out by the same group of authors suggested that the coacervate film should be heterogeneous [18]. H-bond acceptor and donor polymers have also been used to cover water–oil interfaces by interfacial complexation of both polymers [9]. For these systems, the elasticity is controlled by the type and strength of physical interactions [19]. Dupré de Baubigny et al. [20] investigated the kinetics of membrane growth on long time scales (>1,000s) and identified a diffusion limited process. However, the authors were surprised to observe that the process was faster when polymer molar mass increased. They related this observation to the description of the structure of the membrane as a gel-like porous network, with a pore size much smaller than the radius of the diffusing polymer chains. As a result, the diffusion process should be hindered by the entropic barrier.

There is a growing interest in the systems formed through a complexation between polyelectrolytes and oppositely charged surfactant. Such a system has proved very useful in stabilising emulsions [21,22], microcapsule fabrication [23–26] and liposome coatings [27]. The driving force is the entropic gain due to the release of the counter-ions and water molecules [28]. In this paper, we study such process by using a model system namely complexation between a water-soluble positively charged biopolyelectrolyte, chitosan, with an oil-soluble anionic surfactant. Chitosan

is highly positively charged in acidic medium due to the protonation of its amino groups ( $\text{NH}_3^+$ ). The electrostatic interactions between positive  $\text{NH}_3^+$  groups of chitosan and oppositely charged surfactants is controlled by the degree of acetylation of chitosan and pH [29,28]. In the case of vesicles, chitosan interacts with the phospholipids bi-layer and its coverage can be strongly heterogeneous with the formation of holes [30,31]. In the case of microcapsules, the membrane is formed by the complexation of chitosan with a fatty acid at the water–oil interface. The elasticity of the membrane increases with time and the concentration of short chain fatty acid [23,25].

All these results obtained with different systems highlights the importance of structural characterization at different scales, as the interfacial coverage can be strongly heterogeneous. Moreover, given the difficulties associated with comparing the results, it is important to combine different methodologies using various interfacial characterization tools [32].

The aim of our work is to describe the kinetics of the assembly of a polyelectrolyte with an oppositely charged surfactant at water–oil interface using a multiscale approach. In our study, chitosan, a water soluble cationic polymer, was used to form a complex with oil-soluble anionic phosphatidic acids at water–oil interface. This system has been used for microcapsule production [23,25,26]. The interest of the model system for the present study, lies in the fact that its kinetics is relatively slow to study the different stages of the assembly. We characterized the kinetics of assembly at macroscopic scales by interfacial rheometer to follow the “gelation” of the interface with measurement of the velocity field of the interface. At nanometric scales, we developed space- and time- resolved dynamic light scattering (DLS) to characterize the changes in the heterogeneities of the interfaces, which was complemented by confocal and scanning electron microscopies (CSM and SEM). Lastly, this approach allowed us to relate the structure of the forming film with its rheological properties. We discuss also the analogies between this system of polyelectrolyte/ surfactant with others stabilized interfaces systems.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Chitosan (CH) powder with medium molecular weight and 75–85% deacetylation was purchased from Sigma–Aldrich ( $M_w = 190\text{--}310$  kg/mol, CAS number 9012–76–4, Sigma–Aldrich). The anionic surfactant used to form a complex with chitosan at water–oil interface was phosphatidic fatty acid (PFacid). It was comprised of a commercially available lecithin known as lecithin YN (Palsgaard 4448, food-grade, E442, Palsgaard). In mass, the phosphatidic acids were 55% w/w, neutral triglycerides 40% and ammonium salts 5%. More than 90% of the fatty acid chains are C18, see [23] for details. The molecular structures of both compounds are given in Fig. 2-A. Sodium hydroxide (1 M) was purchased from VWR. The oil-soluble fluorescent dye, Hostasol Yellow 3G (HY-3G), was acquired from Clariant. Rapeseed oil (from *Brassica rapa*, CAS number 8002–13–9), hydrochloric acid (36.5–38.0 %, BioReagent, for molecular biology) and cyclohexane (anhydrous, 99.5%, CAS number 110–82–7) were obtained from Sigma–Aldrich. Deionized water (resistivity > 18 M $\Omega$ .cm) was produced from a Millipore Filter water system. CellMask™ Deep Red Plasma membrane stain was obtained from ThermoFisher. All chemicals and solvents used in this study were commercially available and used as received unless stated otherwise.

The aqueous solution was obtained by dissolving chitosan powder in Millipore water and carefully adjusting the pH with hydrochloric acid (1 mol/L) at 3.0 to obtain a solution of 0.1% w/

w. The chitosan solution was then filtered to remove undissolved particles through Minisart® Surfactant-free Cellulose Acetate (SFCA) syringe Filter (pore size 5.0 μm). The viscosity of the 0.1% chitosan solution was 8 mPa·s. At pH = 3.0, we can consider that all the amino groups are protonated, which corresponds to  $\approx 10^3$  positive charges for one mole of the medium molecular weight chitosan used in this study [33].

The 1% w/w stock solution of PFacid was obtained by dissolving lecithin YN overnight in rapeseed oil (carefully stirred at 35° C). Undissolved particles were removed by centrifugation at 1000 g for one hour. The solution was then diluted with rapeseed oil to obtain a concentration of PFacid ranging from 0.1 to 1% w/w. The viscosity of these solutions was 62.6 mPa·s at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . If not stated otherwise, we used 0.1 % w/w chitosan solution and 0.1 % w/w PFacid solution in order to catch assembly phenomena at short time scales. We estimated that this 1:1 ratio of mass corresponds approximately to a 1:1 ratio of free charges.

## 2.2. Interfacial rheometry

An interfacial rheological study of a flat film of chitosan/ PFacid complex was performed with a bicone geometry using a commercially available solution (Fig. 1), which is an appropriate approach for interfaces with high moduli and viscosities [34]. The Interfacial Rheology System (IRS, Anton Paar, Austria) was mounted on the Modular Compact Rheometer MCR 501 (Anton Paar, Austria) after being thoroughly washed with ethanol and Milli-Q water. For the interfacial measurements, the bicone geometry was positioned at the height  $H_1 = 19.5$  cm from the bottom of the measuring cell after the zero-gap was established. Then the cell was filled with the aqueous phase until the normal force acting on the geometry was not adjusted to zero point in order to position the edge of the bicone geometry exactly at the interface. Next, the oil phase was gently added over the aqueous phase up to the total height  $H = 40$  cm. Every measurement was performed in 3-4 min after two phases were brought into contact. All oscillatory measurements were performed for at least five time periods per data point. All the measurements were conducted at room temperature ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

The interfacial viscoelastic properties of the chitosan/ PFacid membrane in oscillatory motion are described by the frequency-dependant complex linear viscoelastic modulus  $G_i^*$ ,

$$G_i^*(\omega) = G_i'(\omega) + iG_i''(\omega) \quad (1)$$

where  $G_i'$  and  $G_i''$  are the components of the interfacial complex modulus (two-dimensional elastic modulus and loss modulus, respectively). It is related to the complex interfacial viscosity  $\eta_i^*$  as [34]

$$G_i^*(\omega) = i\omega\eta_i^*(\omega) = -\omega\eta_i''(\omega) + i\omega\eta_i'(\omega) \quad (2)$$

where  $\eta_i''(\omega)$  is the out-of-phase shear viscosity and  $\eta_i'(\omega)$  is the dynamic interfacial shear viscosity. The contributions of the interfacial and bulk components to the torque appearing on the bicone geometry during its motion were compared through the non-dimensional parameter, the Boussinesq number ( $Bo$ )

$$Bo(\omega) = \frac{\eta_i'(\omega) - i\eta_i''(\omega)}{a(\eta_b^{(1)} + \eta_b^{(2)})} \quad (3)$$

where  $\eta_b$  is the bulk viscosity (superscripts denote upper and lower fluid respectively) and  $a$  is the characteristic length scale that depends on the measuring system. As usual, the interfacial flow was considered to be decoupled from the bulk. In that case, the interfacial shear viscosity is calculated by [35]:

$$\eta = \frac{M - \frac{8}{3}R_2^3(\eta_b^{(1)} + \eta_b^{(2)})\Omega}{4\pi R_2^2\Omega} \quad (4)$$

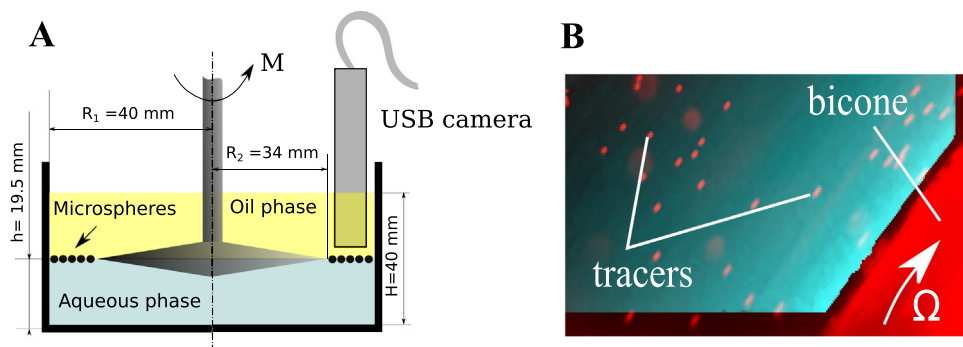
where  $\Omega$  is the angular velocity (Fig. 1 A). This expression is only relevant for the  $Bo \rightarrow \infty$ . For low and intermediate  $Bo$  a complete analysis must be used, since the influence of the bulk phases becomes important [35]. In our experiments the interfacial response was decoupled from the bulk one by using the Anton Paar application software.

## 2.3. Particle tracking velocimetry

The displacements and velocity field on the oil–water interface during rheometric experiments were quantified through particle tracking velocimetry (PTV). For this purpose, the water–oil interface was decorated at low coverage with polyethylene microspheres (63–75 μm Cospheric LLC, USA) used as tracers. Less than 0.01% w/w of particle powder was added to 100 mL of oil phase and mixed thoroughly with a magnetic stirrer overnight. This volume of oil containing tracers was further used for rheological experiments as described above in the Section 2.2. The USB microscope (A1 USB Digital Microscope, Andonstar) was immersed in the oil phase during rheological experiments in IRS in order to visualize the displacement of microspheres under the shear flow. The image sequences were recorded at 20 frames per second and post-processed with a custom written particle tracking routine (MATLAB, MathWorks).

## 2.4. Dynamic light scattering

The dynamic evolution of the structure of the membrane was measured by space- and time resolved DLS at constant temperature  $T = 22^\circ\text{C}$ . A sketch of the custom-built DLS set-up is shown



**Fig. 1.** Interfacial rheometry by means of IRS. (A) Schematic representation of the bicone rheological cell used to probe the interfacial properties of chitosan/ PFacid membrane. The interface was seeded with microparticles in order to visualize the velocity field of the interface with an immersed camera. (B) PTV at the water–oil interface, the color gradient shows the average velocity of tracers decreasing further when moving away from bicone.

in Fig. 2. The oil–water interface, which later became a membrane, was illuminated by a vertically polarized laser beam produced by a single-mode laser (MSLIII, CNI, China,  $\lambda = 532$  nm). The laser beam had a diameter of 2 mm and was shaped by a combination of two lenses with focal lengths  $f_1 = 200$  mm and  $f_2 = -25.4$  mm. The coherent light was scattered by forming solid matter at the oil–water interface. Only the light scattered at  $90^\circ$  was collected, after reflection onto a non-polarized mirror. Focusing the laser beam on the interface was a complicated technical task, as the oil–water interface formed a concave-convex meniscus depending on the wettability of the cylinder. However the chitosan/PFAcid complexation leading to the membrane formation resulted in a drastic decline in interfacial tension causing the interface to flatten. This led to the interface displacement along  $y$ -axis and consequently signal loss. In order to minimise this effect, all measurements were performed using a large custom-made glass cylindrical container positioned vertically and sealed underneath with a flat sheet of glass. The dimensions of the reservoir rendered the interface displacement negligible and the precise control of the sample volume ensured the tangential contact between the interface and the laser beam throughout the experiments.

In order to follow the structural evolution of the membrane, the scattered intensity was collected either with a CCD camera (acA640-100gm, Basler, Germany) or with a photomultiplier (SPCM-AQR-13, excelitas Technologies, USA). When the camera was used, a lens with a focal length  $f_l = 150$  mm allowed the image of the scattering volume to form onto the CCD sensor. A diaphragm placed in the focal plane of the lens was set in order to optimize the size of the speckles to the pixel size of the camera [36]. For fast processes, the photomultiplier associated with a correlator (Flex03-LQ, Correlator.com, USA) was used to widen the dynamic range of acquisition to include lag times as small as  $10^{-6}$  s. The wave vector  $q$  is defined as  $4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$  with  $\lambda$  the wavelength of the laser in the scattering medium and  $\theta$  the angle of observation. As we were probing the oil–water interface, we considered the averaged optical index of both phases to calculate  $\lambda$  (1.333 for water and

1.471 for the oil). Consequently, the wave vector  $q$  was  $23 \pm 2 \mu\text{m}^{-1}$ .

Our approach enabled nondestructive probing of the interfacial membrane evolution with both spacial and temporal resolution, as long as the characteristic relaxation time of the studied system allows signal detection with a digital camera. The scattered light detected by CCD camera created the image of a coherence area known as speckle (Fig. 2 B). The red rectangle in the center of the image represents the Region Of Interest (ROI), only this part of the image has been used for analysis. This area was sequenced into 20 sub-ROI (Fig. 2 C). The laser beam passing through the interface created a trace that was visualised by CCD camera as bright area in the middle of the image along  $z$ -direction (see Fig. 2 B). The region of interest was chosen in the middle of that area and was limited by 10 pixels along  $x$ -direction. This choice was justified by a compromise between the image size and the readout speed of CCD camera. The individual time autocorrelation function of the scattered intensity  $g_2(\tau) - 1$  was computed for each sub-ROI

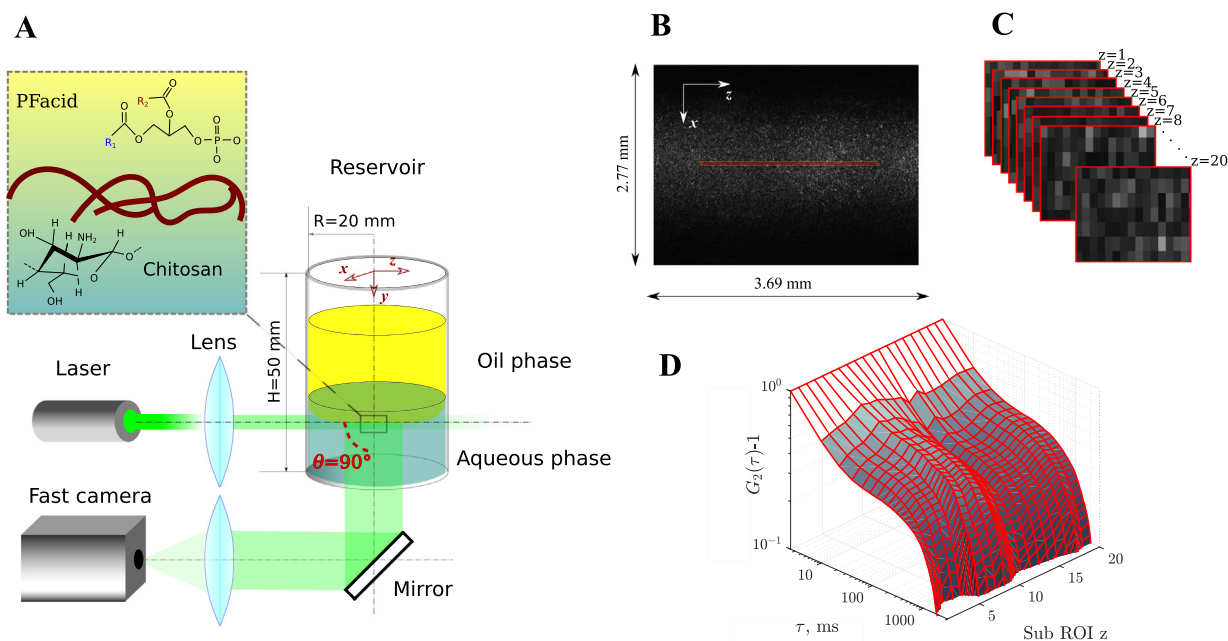
$$g_2(\tau, z) - 1 = \frac{\langle I^z(t)I^z(t+\tau) \rangle_t}{\langle I^z(t)^2 \rangle_t} - 1 \quad (5)$$

where  $I^z(t)$  is the intensity collected within  $z^{\text{th}}$  sub-ROI and  $\langle \dots \rangle_t$  denotes averaging over time. Fig. 2 D shows the result of the intensity correlation function as a function of the sub-ROI  $z$  and the lag time  $\tau$ .

We also used the Time Resolved Correlation scheme (TRC) which allows DLS investigation of heterogeneous dynamics, as introduced by [37–39]. Analogously to  $g_2(\tau) - 1$ , the correlation degree  $c_1(t, \tau, z)$  was calculated individually for each sub-ROI  $z$

$$c_1(t, \tau, z) = \frac{\langle I_p^z(t)I_p^z(t+\tau) \rangle_p}{\langle I_p^z(t) \rangle_p \langle I_p^z(t+\tau) \rangle_p} - 1 \quad (6)$$

where  $p$  is a pixel of the sub-ROI  $z$ ,  $I_p^z$  the pixel intensity and  $\langle \dots \rangle_p$  denotes averaging over pixels in the sub-ROI.



**Fig. 2.** Representative sketch of multi-speckles Dynamic Light Scattering. (A) Chitosan/ PFacid membrane was formed at oil–water interface in a cylindrical container. The interface was illuminated by a laser beam set to propagate inside the membrane. The light scattered at  $90^\circ$  was reflected by a polarization holding mirror and collected with a lens onto the camera sensor. (B) Example of an image taken by the CCD camera. In the center, the laser illumination path is clearly visible, showing the speckles. The red rectangle in the middle shows the part of the image used for auto-correlation calculus. (C) Stack representation of the 20<sup>th</sup> sub-ROI obtained by sequencing the red rectangle in B in equisized small images. (D) Intensity correlation function  $g_2 - 1$  as a function of the lag time  $\tau$  and the sub-ROI  $z$ .

## 2.5. Microscopy

SEM was used to characterize the morphology of chitosan/PFacid membrane. The membranes were grown on the surface of chitosan drops suspended in oil phase which contained PFacid. Once the required complexation time was achieved the droplets were washed with a large quantity of cyclohexane (for more details see [23,25]) in order to remove the oil with the residues of anionic surfactant. The chitosan droplets encapsulated with the membrane were placed on a cover slip and dried at room temperature. Dried chitosan/PFacid membrane were observed with SEM. Samples were coated with Au/Pd in a Baltec MED-020 sputter coater and observed in secondary electron mode in a Thermo Scientific Quanta 250 microscope equipped with a field emission gun and operating at 2.5 kV.

CSM was also used to characterize the morphology of chitosan/PFacid membrane in wet conditions. Analogously to the SEM characterization described above, the chitosan droplets were injected into oil phase containing anionic surfactant. Wet (no cyclohexane washing) chitosan/PFacid membrane were observed with Leica TCS SP8 scanning point confocal microscope equipped with a  $\times 63$  oil immersion objective and in-plane image resolution 0.36  $\mu\text{m}/\text{px}$ .

## 3. Results and discussion

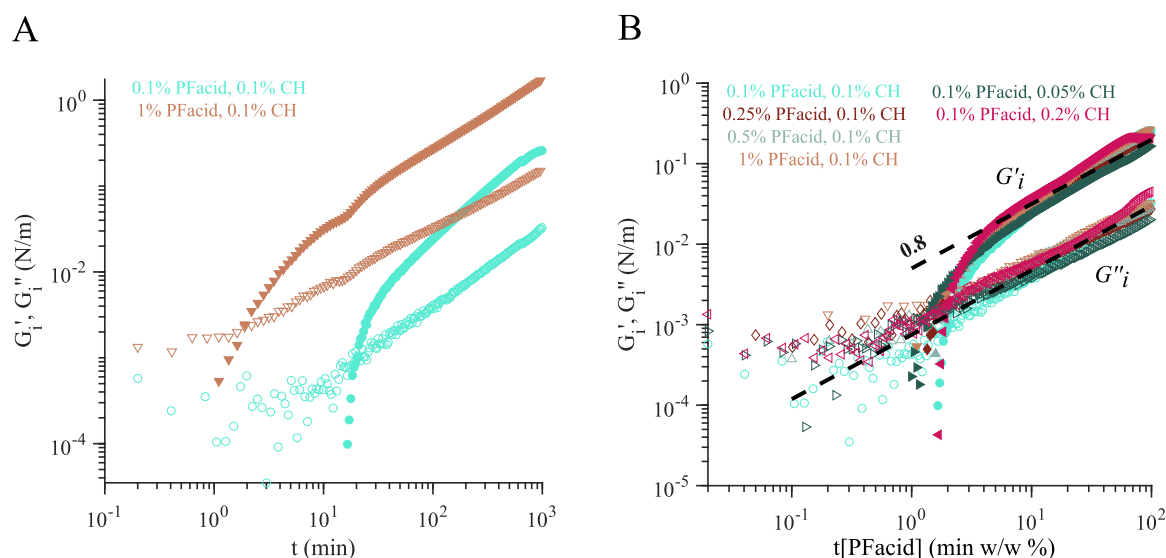
### 3.1. Interfacial rheology of chitosan/PFacid membrane

We analysed the kinetics of formation of the membrane with a time sweep experiment at constant amplitude ( $\dot{\gamma} = 0.03\%$ ) and frequency ( $f = 0.5$  Hz). The choice of these parameters was justified by a compromise between signal sensibility and minimizing the disturbance of the interfacial complexation process by the stress. Moreover, this set of parameters allowed us to keep the deformation within the linear viscoelastic regime at long time scales (after 16 h, see Figure SI 1). However, as explained below, the growth of the membrane was disturbed by the applied strain. Fig. 3-A depicts the evolution of  $G'_i$  and  $G''_i$  over time for two different concentrations of PFacid. Note that the 1:1 mass ratio corresponds approximately to a 1:1 ratio of free charges. As a control, a pure water-oil

interface without membrane formation was also quantified (see Figure SI 2), which showed a constant  $G''_i$  of  $\sim 10^{-3}$  N/m whereas  $G'_i$  was null. In the early stage of membrane formation ( $t < 1$  min for 1% w/w PFacid and 10 min for 0.1% w/w PFacid),  $G''_i$  was almost constant and close to the system without PFacid.  $G'_i$  was out of the measurement sensitivity. In this regime, the interface manifested purely liquid-like properties. However, within a few minutes, a slow increment in  $G''_i$  was accompanied by a rapid growth of  $G'_i$ . The interfacial storage modulus  $G'_i$  quickly overcame  $G''_i$ , manifesting the prevalence of solid-like properties. On long time scales, both interfacial moduli increased.

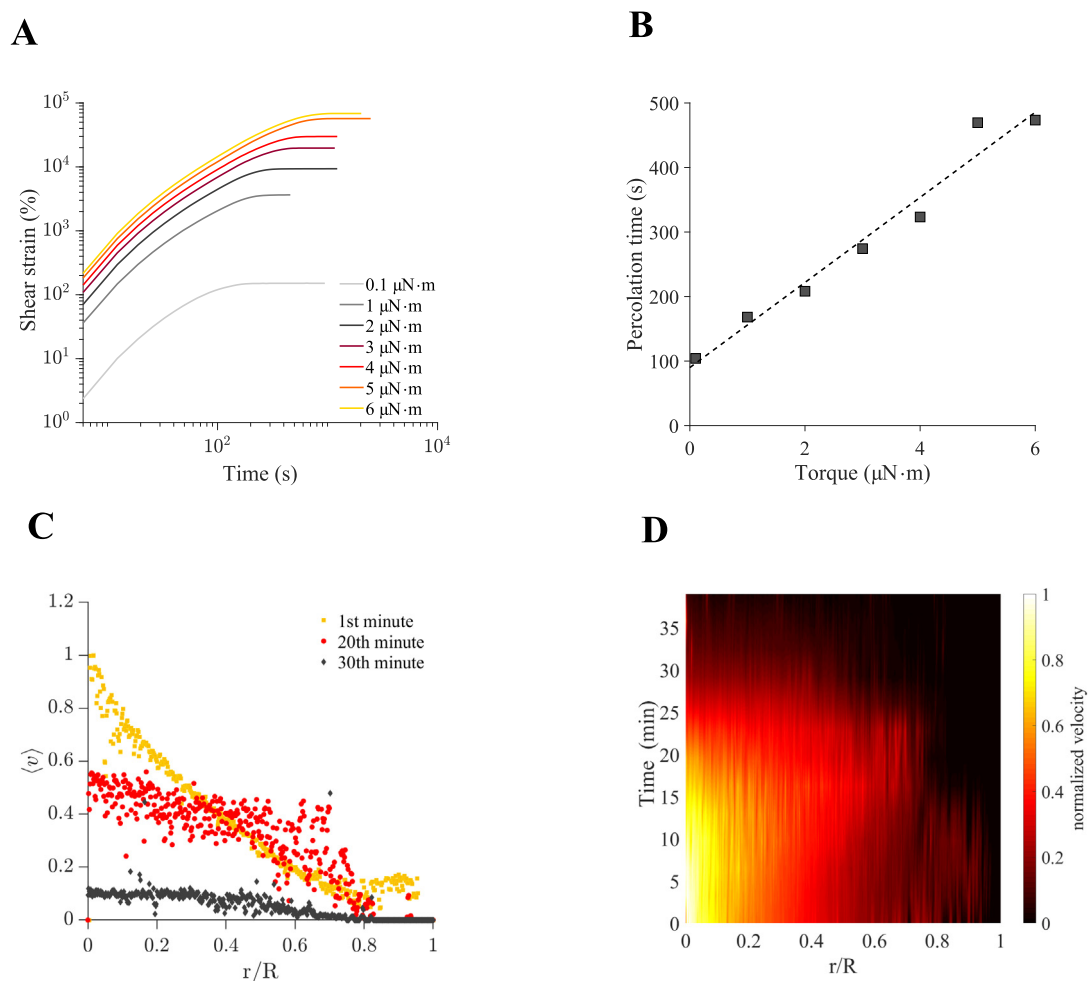
To gain insight into the mechanisms at play in the early moments of membrane formation, creep experiments on the forming membrane were coupled to visualisation of the deformation of the interface by PTV (Fig. 4). In these creep experiments, the bicone geometry was put into motion at fixed torque values and the deformation was measured. As the membrane was forming, the shear strain increased gradually until the geometry was brought to arrest. The evolution of the deformation varied with the applied torque, Fig. 4-A. In analogy with percolation of particle laden interfaces [10], we termed the time at which the strain rate was null, the percolation time. The percolation time increased on a roughly linear basis with the applied torque, Fig. 4-B. Thus, the percolation process of the interface was coupled to the interfacial shear rate. We deduced from the intercept of the linear fit at zero torque, that the percolation time in absence of flow disturbance tended to 100 s.

The water-oil interface was decorated at low coverage with polyethylene microspheres ( $\sim 70\mu\text{m}$ ) used as tracing particles. The radial velocity profile  $v$  of the interface was parabolic during the first few minutes of reaction, as expected for liquid interfaces. The spatio-temporal evolution of the velocity shows that the geometry slow-down was associated with the flattening of the velocity profile, Fig. 4-C,D. Macroscopically, we observed that the shear rate tended towards zero in regions closed from the geometry ( $r = 0$  and  $R$ ). However, the velocity distribution was strongly heterogeneous before the arrest of the geometry. In fact, a closer look at the interface showed a constant formation and rupture of the membrane. We observed millimetric patch-like sheet membranes that grew all over the interface and accumulated close to



**Fig. 3.** Macroscopic study of the interfacial rheological properties of a chitosan/PFacid membrane. (A) Typical time-dependent evolution of interfacial elastic  $G'_i$  (filled symbols) and viscous  $G''_i$  (empty symbols) shear moduli at different concentrations of PFacid.  $f = 0.5$  Hz,  $\dot{\gamma} = 0.03\%$ , chitosan 0.1% w/w (B) The kinetics of  $G'_i$  and  $G''_i$  collapsed on the same master curves when the time axis was multiplied by the concentration of PFacid, for various concentrations of PFacid and chitosan.





**Fig. 4.** Particle tracking on the water–oil interface during the creep experiment. Chitosan 0.1% w/w, PFacid 0.1% w/w. (A) Creep experiments at the water–oil interface during the membrane formation at different torque values. (B) The time required to stop the rotation of the geometry increased on a roughly linear basis with the torque. (C) Normalized velocity profiles at the interface at different stages of membrane formation.  $r/R = 0$  is the edge of the bicone. (D) The heatmap of normalized velocity values at the different points in time.

the geometry (see **Supporting video**). When the amount of membrane pieces was high enough to fully cover the interface, the interface jammed and stopped the motion of the geometry. This result fitted with non-reactive particle laden-interface for which domains of packed particles create elastic interfaces. When these domains start to break-up, a transition to viscous-like behavior was observed [40].

Then, we repeated the time sweep experiments for various concentrations of PFacid and chitosan. We observed that the kinetics was mainly dependent on the PFacid concentration. In Fig. 3-B, -B, we multiplied the time axis by the concentration of PFacid. We observed a good collapse of the different curves for both interfacial moduli. We deduced from this master-curve that the percolation time increased linearly with the concentration of anionic surfactant. On long-time scales, both moduli scaled with  $(t [\text{PFacid}])^{0.8}$  (dashed lines), whereas the chitosan/PFacid film thickness scales with the square-root of the time (see **Supporting material**). We could interpret this as a non-homogeneous growth of the membrane. We have to be cautious with the interpretation of the slope of viscoelastic moduli, as it was not possible to carry out the measurements within the linear viscoelastic regime during the course of membrane formation. However, all these features indicated that the growth of the membrane at long time scales was limited by the diffusion of the surfactant in the membrane

under formation, similarly to interfacial polymer complexation [20].

Finally, we concluded that the complexation of chitosan with PFacid is a two-step process. At short time scale, the interface has a macroscopic rheological behaviour which is characteristic of liquid interfaces, but the interface is strongly heterogeneous and is composed of solid patches. At a critical time, termed the percolation time, the millimetric patches pave the interface and percolate, which is characterized by a sudden increase of the interfacial elastic modulus  $G_t$ . This process depends on both the hydrodynamic conditions and the concentration of the diffusing surfactant. These observations are also analogous to gelation of polymer under shear, for which there is a competition between the formation of clusters that tend to form a percolated network and hydrodynamic forces that disrupted the network [41]. At long time scales, the thickness of the membrane grew by diffusion of the surfactant in the membrane under formation, as observed during the interfacial complexation of polymers [20].

### 3.2. Dynamic light scattering experiments

In order to shed light on the structural evolution of the interface formation at a smaller length scale, we employed DLS and time-resolved correlation (TRC) analysis [37,38,42], see Fig. 2 for the

experimental set-up. The length scale that we probed with our set-up was of 40–45 nm. The interface was formed at the water–oil interface in a cylindrical reservoir via complexation between 0.1% w/w chitosan and 0.1% w/w PFacid, Fig. 2. During the first 2 s,  $C_I(\tau = 0, t)$  fluctuated randomly around a steady value of  $\approx 10^{-2}$ , Fig. 5. Such behaviour corresponds to a Brownian system [37,39], meaning that the displacement of particles between any two frames was on average the same, independently of the complexation time  $t$ . Beyond 2 s, the resolved correlation function drastically increased and gained half a decade in 100s, meaning that the degree of correlation in the sample increased. This behaviour indicated the formation of a gel-like interface at the scale of 40–45 nm [37].

The kinetics of membrane formation was also probed with the intensity correlation function  $G_2(\tau) - 1$ . Fig. 6-A shows the intensity correlation function computed at different lag times following the formation time of the membrane from 0 to 240 s. At 0 s, the intensity correlation function was identical to the correlation of the chitosan alone (see **Supporting material**) with a relaxation time of 0.1 s. As the time increased, a second relaxation time appeared as a second mono-exponential function for which relaxation time increased from 0.1 s to more than 10 s in 200 s of membrane complexation. After long complexation (10 h), the characteristic relaxation time of a membrane increased up to  $2 \times 10^3$  (see **Supporting material**).

The results of spatial analysis are depicted in Fig. 6-B, where each dot corresponds to an ROI of  $56 \mu\text{m} \times 56 \mu\text{m}$ . Initially, the relaxation time at the interface was the same as that of the chitosan. As the chitosan/ PFacid complexation took place and a solid matter started to appear at the interface, the relaxation time increased. At the different complexation times considered here, the relaxation times differed by nearly one decade between different ROI. It indicated high dynamic heterogeneity in the interface complexation. This was consistent with the observation of patches during the interfacial rheological measurement. We concluded that interfacial complexation of chitosan with the anionic surfactant PFacid is a spatially heterogeneous process.

### 3.3. Scanning electron and confocal microscopy

The morphology of chitosan/ PFacid membranes was observed with SEM. In order to minimise harsh manipulations with fragile

membranes, chitosan/ PFacid membranes were grown on a surface of water droplets in oil phase containing chitosan and PFacid respectively, for more details see [25]. The complexation reaction was stopped by a gentle washing in large quantities of cyclohexane. After that, the droplets now enclosed by a solid membrane were placed on the glass substrate and dried prior the SEM imaging.

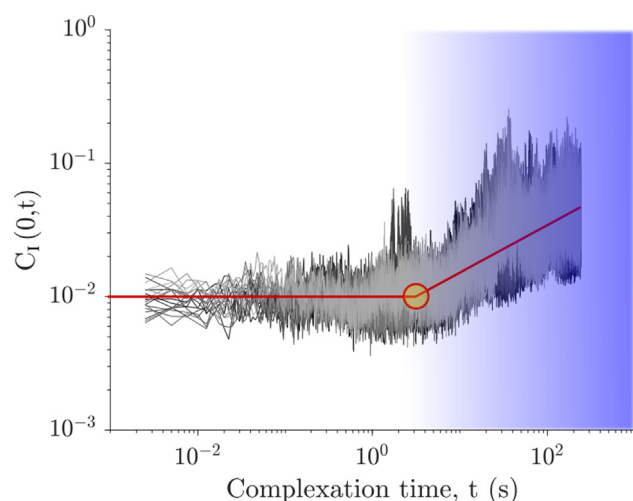
Fig. 7 demonstrates the morphology of the chitosan/ PFacid formed at 0.5 and 2 min. The membrane formed at 0.5 min (Fig. 7 A) was characterized by an important heterogeneity of its structure. It appeared to be formed out of a large number of non-connected patches of 1–5  $\mu\text{m}$ . Additionally, large non-circular holes up to 10  $\mu\text{m}$  were found in the membrane. Although these large perforations of the membrane could be attributed to the damage during sample preparations, the presence of non-connected patches fitted with our previous analysis. At 2 min of complexation the membrane appears to be intact although the presence of large circular holes can be noted on occasion (Fig. 7 B), that fit with a percolated network. The circular shape of the voids could be due to the effect of surface tension. Fig. 7 C shows a magnification of the same membrane which was quite granular. Fig. 7 D shows the transverse view of the membrane, which was characterized by sub-micrometric aggregates.

The confocal imaging was carried out at 1 min complexation time in order to visualize the initial stages of membrane formation and on the thick membrane after 48 h of complexation in order to reveal the internal structure of the interface. Water droplets containing 0.1% w/w concentration of chitosan were injected into the oil phase containing 0.1% w/w concentration of PFacid. Water-soluble fluorescent dye with high lipid affinity (CellMask™ Deep Red plasma membrane stain, Invitrogen™) was added to the aqueous phase. This dye has little to no fluorescence in a free form and is only fluorescent once it is “anchored” to lipids. Fig. 8 depicts the results of confocal imaging. Note that the environmental conditions of observations were very different from SEM imaging, where the membrane was dried before visualization. After 1 min of complexation, the side view of the interface shows the presence of discrete nano-metric patches, Fig. 8-A. At long time scales, these inclusions formed a continuous membrane, Fig. 8B–D. Fig. 8-D shows the concentration gradient of these inclusions from the oil phase towards the aqueous phase. As the fluorescent dye anchored to lipids, we deduced that this gradient of light intensity corresponds to a gradient of PFacid.

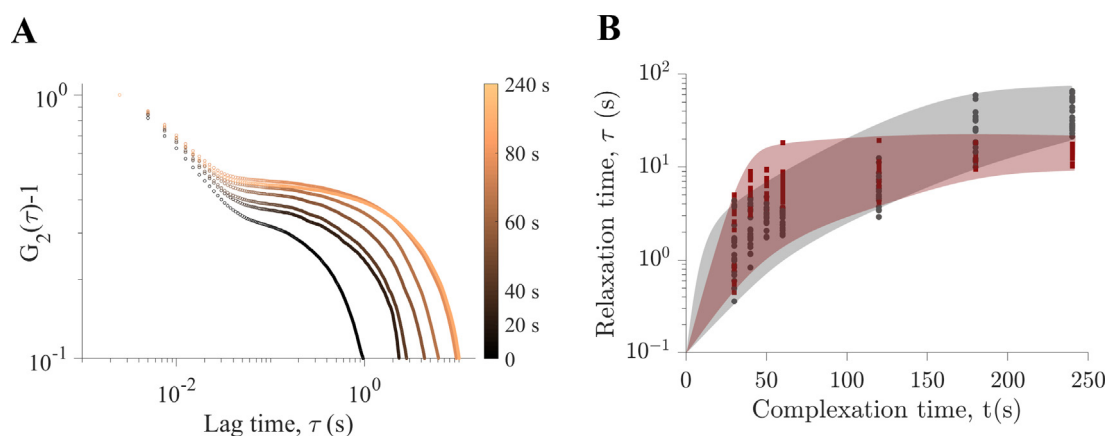
This set of microscopy images consolidated the idea that membrane formation was due to the percolation of individual patches. When the patches were able to form a percolated network, large holes were present. These results were reminiscent of interfaces covered by model nanoparticles which form heterogeneous structures with voids for low particle surface coverage [12,11,10]. The basic bricks are sub-micrometric aggregates of chitosan/PFacid. On long time scales, the membrane was fully covered of these aggregates. In the thickness of the membrane, there was a negative gradient of these aggregates from the oil phase to the water phase. This last result supports the idea that the growth of the membrane was limited by the diffusion through a gel-like porous network of PFacid on long time scales, as described for H-bond donor/ acceptor polymers [20].

## 4. Conclusion

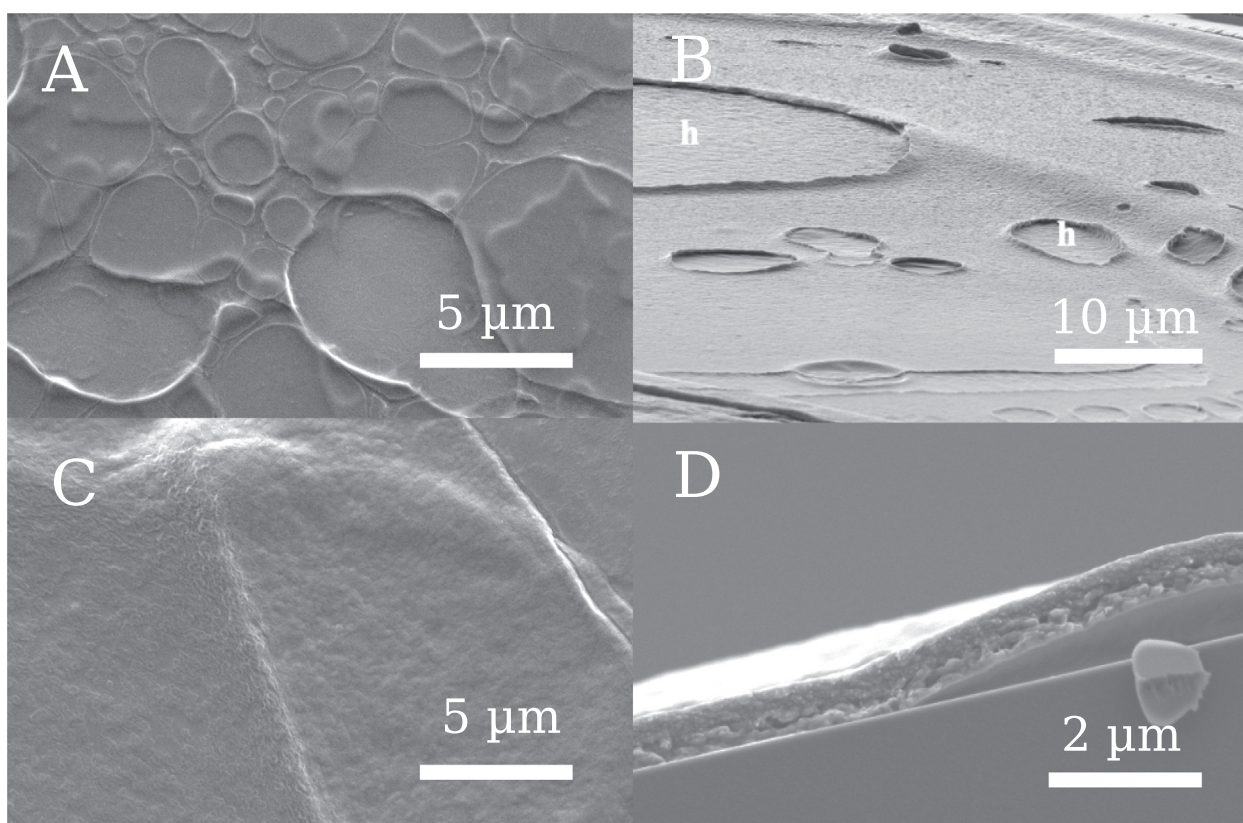
Membrane formation based on the complexation between chitosan and short chain fatty acid has been used as a model for interfacial self-assembly of polyelectrolytes and charged surfactant. A multi-scale approach was used in order to perform a characterisation of membrane formation and morphology.



**Fig. 5.** Time Resolved Correlation (TRC) at 0 lag time ( $\tau$ ) of building interface of the 20 ROIs. Straight lines and the color background are eye-guides and the circle at line interception indicates the starting time of the membrane gelation. Chitosan 0.1% w/w, PFacid 0.1% w/w.



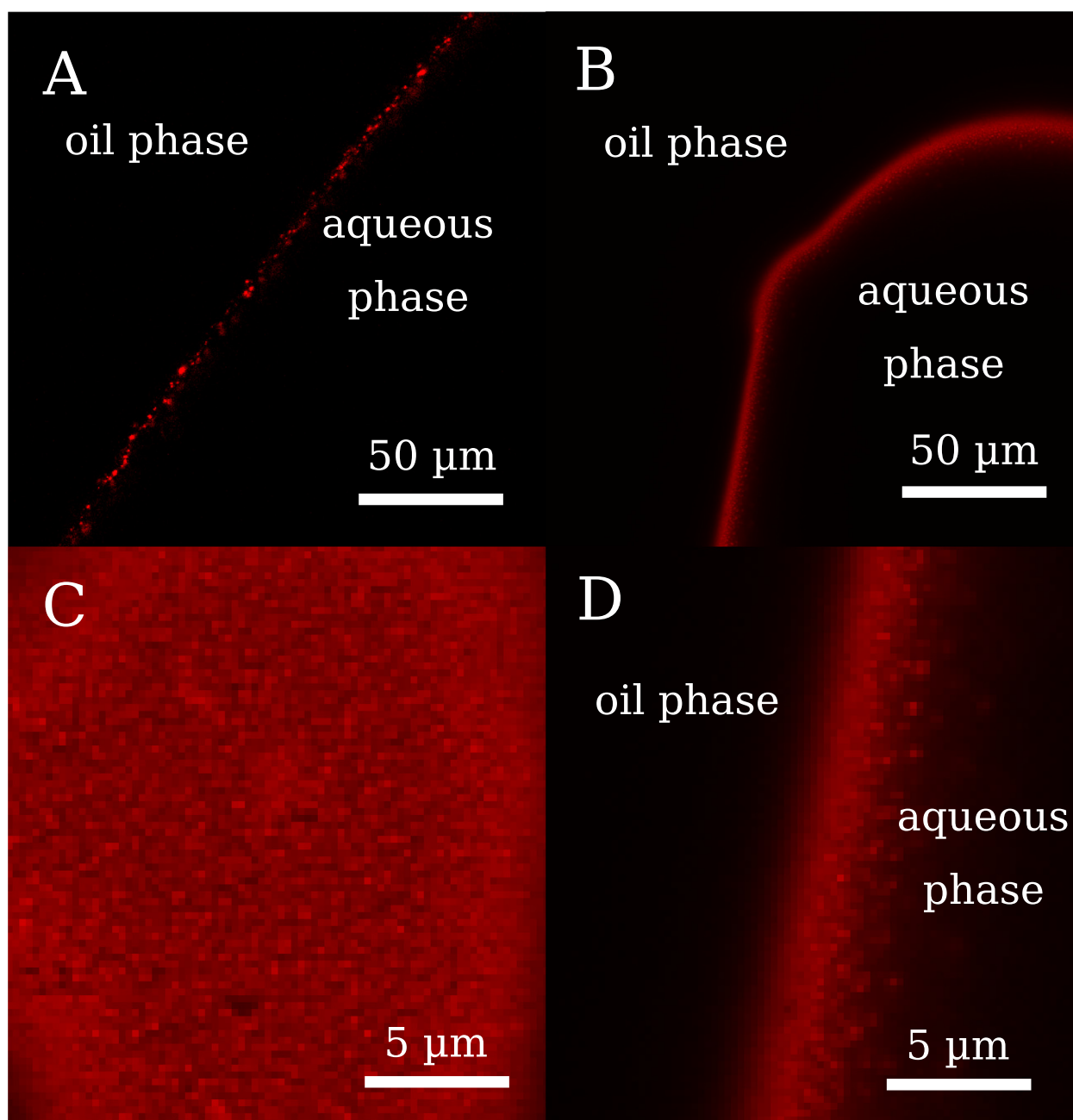
**Fig. 6.** (A) Auto-correlation function of the interface computed from the mean time of TRC as at different lag times for an ROI as a function of the time from 0 to 240 s. (B) Evolution of the relaxation times of the forming interface within different sub-ROI computed for two separate experiments at identical conditions. The colored areas separating two experiments serve as guiding lines. Chitosan 0.1% w/w, PFacid 0.1% w/w.



**Fig. 7.** SEM images of dried chitosan/ PFacid membrane. (A) CH/ PFacid membrane after 30s of complexation. The interface was made of individual patches of 1–50  $\mu\text{m}$  size (p), as well as large holes (h). (B) CH/ PFacid membrane after 2 min of complexation. The interface was homogeneous, with the exception of circular holes (h). (C) CH/ PFacid membrane after 2 min of complexation. The interface is fully formed though characterized by a certain roughness. (D) View in the thickness of the membrane after 2 min of complexation. The membrane showed a granular structure. Chitosan 0.1% w/w, PFacid 0.1% w/w.

The multiscale approach created a robust overarching picture of the interfacial complexation process that we sum-up here. The basic bricks of these membranes are sub-micrometric aggregates of chitosan and surfactant, that were observed by SEM and CSM (Fig. 7, 8). The structure of these aggregates is an open question. At the early stage of membrane formation, the interface behaved like a fluid at macroscopic scale (Fig. 1-a), and the spatial degree of correlation was low at length scales of 40–45 nm (Fig. 5-a). Then, solid patches emerged and increased in size and/or number, which was visible at different length scales. At the smallest length scale

used in this study, this corresponded to a sudden increased of the spatial correlation probed by DLS (Fig. 5-a). At micrometric scales, individual patches were visible by SEM (Fig. 7-a). At macroscopic scales, millimetric patches transported by the interfacial flow were also visible in rheometric experiments. The elastic behaviour emerged suddenly when the patches percolated (Fig. 1, 4). The formation of the percolated network was also supported by SEM images that showed the presence of a continuous network with voids (Fig. 7-b). The process of percolation was mainly dependent on the interfacial stress and the concentration of PFacid. On



**Fig. 8.** Confocal images of wet Chitosan/ PFacid membrane, the membrane was marked by a fluorescent dye with high lipid affinity (see text for details). (A) lateral optical slice of a membrane after 1 min of complexation. (B) lateral optical slice of a membrane after 48 h of complexation. (C) A piece of a membrane laying flat on a glass substrate showing a granularly patterned structure, 48 h of complexation (D) A horizontal confocal slice of a labeled membrane, 48 h of complexation. Chitosan 0.1% w/w, PFacid 0.1% w/w.

long time scales, the growth of the membrane was limited by diffusion of the surfactant.

In conclusion, the interfacial structuring of chitosan with the anionic surfactant is strongly analogous to bulk gelation of polymers [41] and shared some common features with different interfacial systems such as nanoparticles, [13,12,10] polymer or polyelectrolytes [9,19,20]. Finally, this work brings new elements on interfacial complexation that should prove useful to control the properties of liquid–liquid interfaces for the design of new materials, such as microcapsules or structured liquids.

#### Author contributions

**Revaz Chachanidze:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Visualization **Kai-lie Xie:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - Review & Editing **Hanna Massaad:** Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Visualization **Denis Roux:** Methodology, Formal analysis, Writing - Original Draft, Supervision **Marc Leonetti:** Conceptualization, Methodology, Writing - Original Draft, Supervision **Clément de Loubens:** Conceptualization, Methodology, Writing - Original Draft, Supervision.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

LRP is part of the LabEx Tec21 (ANR-11-LABX-0030) and of the PolyNat Carnot Institute (ANR-11-CARN-007-01). The authors express their sincere gratitude to Christine Lancelon-Pin (CERMAV-CNRS, Grenoble, France) for her assistance with scanning-electron microscopy. The authors acknowledge the NanoBio-ICMG chemistry platform (UAR 2607, Grenoble) for granting access to the electron microscopy facilities. The authors thank the support of ANR 2DVisc (ANR-18-CE06-0008-01).

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.143>.

## References

- [1] W. Ramsden, Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'(observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—preliminary account, *Proc. Royal Soc. London* 72 (477–486) (1904) 156–164.
- [2] S.U. Pickering, Cxv.—the interaction of metallic sulphates and caustic alkalis, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 91 (1907) 1981–1988.
- [3] J. Forth, P.Y. Kim, G. Xie, X. Liu, B.A. Helms, T.P. Russell, Building reconfigurable devices using complex liquid–fluid interfaces, *Adv. Mater.* 31 (18) (2019) 1806370.
- [4] P. Bertsch, J. Bergfreund, E.J. Windhab, P. Fischer, Physiological fluid interfaces: Functional microenvironments, drug delivery targets, and first line of defense, *Acta Biomaterialia*.
- [5] E. Amstad, Capsules: Their past and opportunities for their future (2017).
- [6] R. Xu, T. Liu, H. Sun, B. Wang, S. Shi, T.P. Russell, Interfacial assembly and jamming of polyelectrolyte surfactants: A simple route to print liquids in low-viscosity solution, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (15) (2020) 18116–18122.
- [7] A. Maestro, Tailoring the interfacial assembly of colloidal particles by engineering the mechanical properties of the interface, *Current opinion in colloid & interface science* 39 (2019) 232–250.
- [8] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press, 2015.
- [9] J.D. de Baubigny, C. Trégouët, T. Salez, N. Pantoustier, P. Perrin, M. Reyssat, C. Monteux, One-step fabrication of pH-responsive membranes and microcapsules through interfacial h-bond polymer complexation, *Scientific reports* 7 (1) (2017) 1–7.
- [10] J.H. Thijssen, J. Vermant, Interfacial rheology of model particles at liquid interfaces and its relation to (bicontinuous) pickering emulsions, *J. Phys.: Condens. Matter* 30 (2) (2018) 023002.
- [11] S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, Interfacial rheology of stable and weakly aggregated two-dimensional suspensions, *PCCP* 9 (48) (2007) 6463–6475.
- [12] K. Masschaele, J. Franssaer, J. Vermant, Direct visualization of yielding in model two-dimensional colloidal gels subjected to shear flow, *Journal of rheology* 53 (6) (2009) 1437–1460.
- [13] M. Cui, T. Emrick, T.P. Russell, Stabilizing liquid drops in nonequilibrium shapes by the interfacial jamming of nanoparticles, *Science* 342 (6157) (2013) 460–463.
- [14] D. Grigoriev, T. Bukreeva, H. Möhwald, D. Shchukin, New method for fabrication of loaded micro- and nanocontainers: emulsion encapsulation by polyelectrolyte layer-by-layer deposition on the liquid core, *Langmuir* 24 (3) (2008) 999–1004.
- [15] H. Monteillet, F. Hagemans, J. Sprakel, Charge-driven co-assembly of polyelectrolytes across oil–water interfaces, *Soft Matter* 9 (47) (2013) 11270–11275.
- [16] G. Kaufman, R. Boltyskiy, S. Nejati, A.R. Thiam, M. Loewenberg, E.R. Dufresne, C.O. Osuji, Single-step microfluidic fabrication of soft monodisperse polyelectrolyte microcapsules by interfacial complexation, *Lab Chip* 14 (18) (2014) 3494–3497.
- [17] M. Kim, S.J. Yeo, C.B. Highley, J.A. Burdick, P.J. Yoo, J. Doh, D. Lee, One-step generation of multifunctional polyelectrolyte microcapsules via nanoscale interfacial complexation in emulsion (nice), *ACS nano* 9 (8) (2015) 8269–8278.
- [18] H. Monteillet, J. Kleijn, J. Sprakel, F. Leermakers, Complex coacervates formed across liquid interfaces: A self-consistent field analysis, *Advances in colloid and interface science* 239 (2017) 17–30.
- [19] S. Le Tirilly, C. Tregouët, S. Bône, C. Geffroy, G. Fuller, N. Pantoustier, P. Perrin, C. Monteux, Interplay of hydrogen bonding and hydrophobic interactions to control the mechanical properties of polymer multilayers at the oil–water interface, *ACS Macro Letters* 4 (1) (2015) 25–29.
- [20] J. Dupré de Baubigny, P. Perrin, N. Pantoustier, T. Salez, M. Reyssat, C. Monteux, Growth mechanism of polymer membranes obtained by h-bonding across immiscible liquid interfaces, *ACS Macro Letters* 10 (2) (2021) 204–209.
- [21] S. Mun, E.A. Decker, D.J. McClements, Effect of molecular weight and degree of deacetylation of chitosan on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant–chitosan membranes, *Journal of colloid and interface science* 296 (2) (2006) 581–590.
- [22] P. Thanasukarn, R. Pongsawatmanit, D.J. McClements, Utilization of layer-by-layer interfacial deposition technique to improve freeze–thaw stability of oil-in-water emulsions, *Food research international* 39 (6) (2006) 721–729.
- [23] D.Z. Gunes, M. Pouzot, M. Rouvet, S. Ulrich, R. Mezzenga, Tuneable thickness barriers for composite o/w and w/o capsules, films, and their decoration with particles, *Soft Matter* 7 (19) (2011) 9206–9215.
- [24] T. Kuroiwa, Y. Kawauchi, R. Moriyoshi, H. Shino, T. Suzuki, S. Ichikawa, I. Kobayashi, K. Uemura, A. Kanazawa, Biocompatible homogeneous particle formation via the self-complexation of chitosan with oleic acid and its application as an encapsulation material for a water-insoluble compound, *Colloids Surf., A* 624 (2021) 126808.
- [25] K. Xie, C. de Loubens, F. Dubreuil, D.Z. Gunes, M. Jaeger, M. Leonetti, Interfacial rheological properties of self-assembling biopolymer microcapsules, *Soft matter* 13 (36) (2017) 6208–6217.
- [26] M. Maleki, C. de Loubens, K. Xie, E. Talansier, H. Bodiguel, M. Leonetti, Membrane emulsification for the production of suspensions of uniform microcapsules with tunable mechanical properties, *Chem. Eng. Sci.* 237 (2021) 116567.
- [27] M.M. Mady, M.M. Darwish, S. Khalil, W.M. Khalil, Biophysical studies on chitosan-coated liposomes, *Eur. Biophys. J.* 38 (8) (2009) 1127–1133.
- [28] L. Chiappisi, M. Gradzielski, Co-assembly in chitosan–surfactant mixtures: thermodynamics, structures, interfacial properties and applications, *Advances in colloid and interface science* 220 (2015) 92–107.
- [29] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in polymer science* 31 (7) (2006) 603–632.
- [30] O. Mertins, R. Dimova, Insights on the interactions of chitosan with phospholipid vesicles. part i: Effect of polymer deprotonation, *Langmuir* 29 (47) (2013) 14545–14551.
- [31] O. Mertins, R. Dimova, Insights on the interactions of chitosan with phospholipid vesicles. part ii: Membrane stiffening and pore formation, *Langmuir* 29 (47) (2013) 14552–14559.
- [32] M.D. Biviano, L.J. Böni, J.D. Berry, P. Fischer, R.R. Dagastine, Viscoelastic characterization of the crosslinking of  $\beta$ -lactoglobulin on emulsion drops via microcapsule compression and interfacial dilational and shear rheology, *J. Colloid Interface Sci.* 583 (2021) 404–413.
- [33] V. Babak, E. Merkovich, J. Desbrieres, M. Rinaudo, Formation of an ordered nanostructure in surfactant–polyelectrolyte complexes formed by interfacial diffusion, *Polym. Bull.* 45 (1) (2000) 77–81.
- [34] D. Renggli, A. Alicke, R.H. Ewoldt, J. Vermant, Operating windows for oscillatory interfacial shear rheology, *J. Rheol.* 64 (1) (2020) 141–160.
- [35] P. Erni, P. Fischer, E.J. Windhab, V. Kusnezov, H. Stettin, J. Läger, Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces, *Review of Scientific Instruments* 74 (11) (2003) 4916–4924. doi:10.1063/1.1614433. arXiv: <https://doi.org/10.1063/1.1614433>, URL: doi: 10.1063/1.1614433.
- [36] N. Ali, Rhéospeckle: un nouvel outil d'étude du comportement multi-échelle des matériaux hétérogènes, Ph.D. thesis, Université Grenoble Alpes, thèse de doctorat dirigée par Roux, Denis et Caton, François (2016). URL: <http://www.theses.fr/2016GREAI013>.
- [37] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, S. Mazoyer, Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (1) (2002) S257.
- [38] H. Bissig, S. Romer, L. Cipelletti, V. Trappe, P. Schurtenberger, Intermittent dynamics and hyper-aging in dense colloidal gels, *PhysChemComm* 6 (5) (2003) 21–23.
- [39] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, L. Cipelletti, Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 051401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.051401>. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.051401>.
- [40] S. Barman, G.F. Christopher, Role of capillarity and microstructure on interfacial viscoelasticity of particle laden interfaces, *J. Rheol.* 60 (1) (2016) 35–45.
- [41] W. de Carvalho, M. Djabourov, Physical gelation under shear for gelatin gels, *Rheol. Acta* 36 (6) (1997) 591–609.
- [42] E. Secchi, T. Roversi, S. Buzzaccaro, L. Piazza, R. Piazza, Biopolymer gels with "physical cross-links: gelation kinetics, aging, heterogeneous dynamics, and macroscopic mechanical properties, *Soft Matter* 9 (15) (2013) 3931–3944.

Structural characterization of the interfacial self-assembly of chitosan with  
 oppositely charged surfactant  
 Supplementary informations  
 by R Chachanidze *et al.*

### I. INTERFACIAL RHEOMETRY

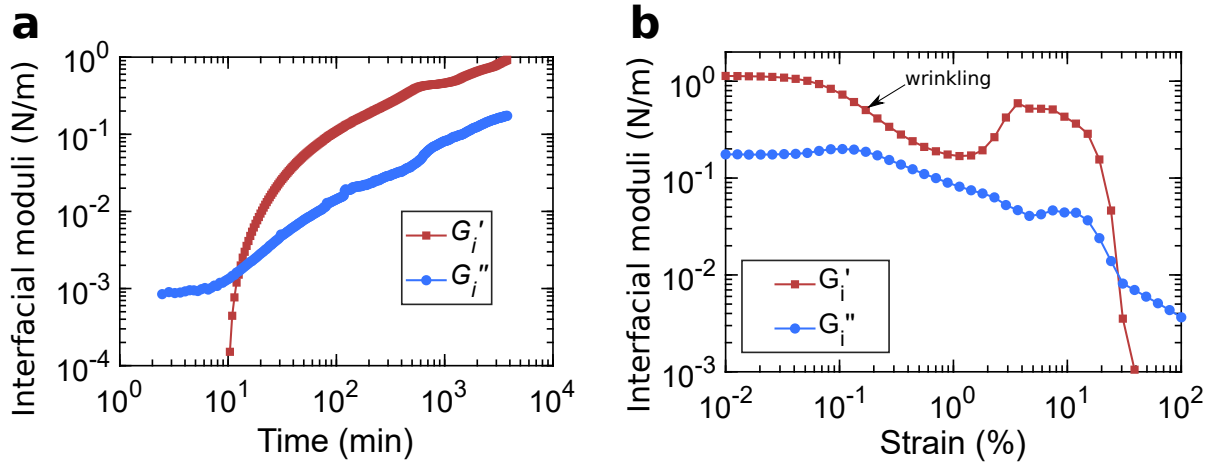


Figure 1: **a:** We performed a long term membrane formation for a single case (0.1% w/w chitosan, 0.1% w/w PFacid ,  $f=0.5$  Hz,  $\gamma=0.03\%$ ) in order to perform a strain sweep on a thick membrane and define the limits of linear elastic regime. **B:** We observed that for long term formed membranes ( $>24$  hours) the linear elastic regime was limited to surprisingly low values of strain ( $<0.1$  % ). The direct microscopic observation of the membrane decorated with tracing particles during the strain sweep experiments showed that this highly non-linear behaviour was caused by wrinkling instability of the membrane. The deformation of  $\approx 20$  % lead to the rapid decline in  $G'_i$ . The direct observation showed that it was caused by the loss of connectivity between the membrane and the bicone.

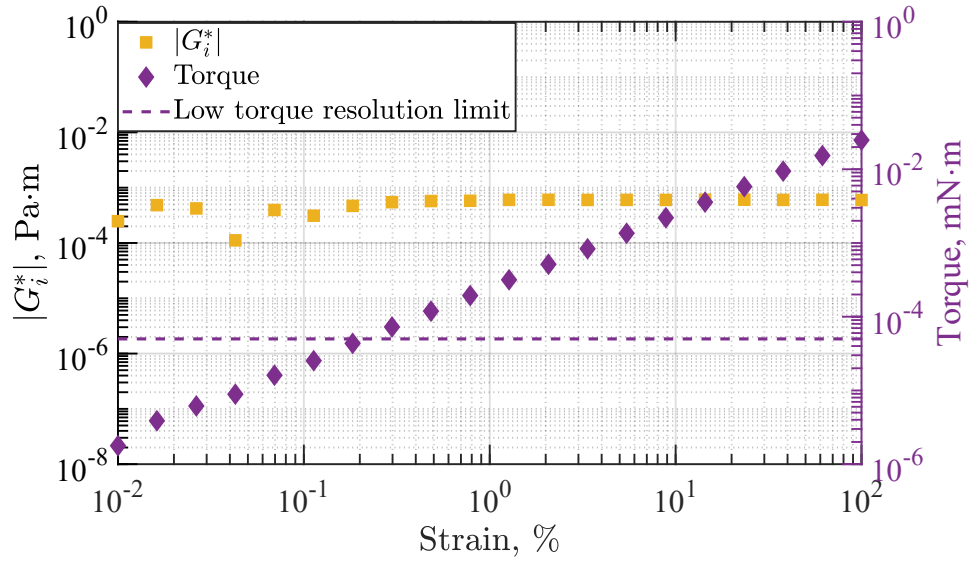


Figure 2: Strain sweep of the chitosan/oil interface. The test was performed with the bicone geometry ( $f = 0.5$  Hz). The aqueous phase contained 0.1% w/w chitosan. PFAcid was not added to the oil phase. The result illustrates the steady state chitosan/oil interface without the complexation. **Note:** while the stable values of interfacial viscoelastic modulus  $G_i^*$  are obtained, without the solid membrane forming at the interface the Boussinesq number is very low ( $Bo=0.242$  in this case). Thus this result is qualitative and served as a reference line.

## II. DYNAMIC LIGHT SCATTERING

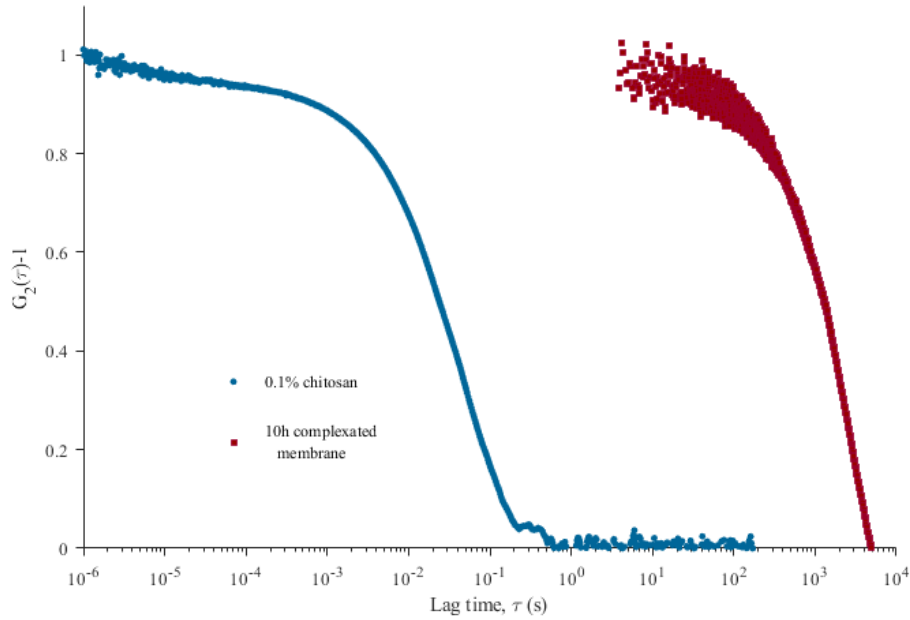


Figure 3: Two distinct cases demonstrating the changes in chitosan/PFacid membrane DLS signature. The average characteristic relaxation time of chitosan solution (0.1% w/w) was  $\tau = 0.88$  s. The relaxation time of fully formed membrane after 10 hours of complexation was 3488.4 s. Note, that DLS signature of the chitosan solution, being a fast process, was acquired using the PM as a receiver, while the DLS signature of the membrane was acquired with fast camera.



### III. MEMBRANE THICKNESS MEASUREMENT

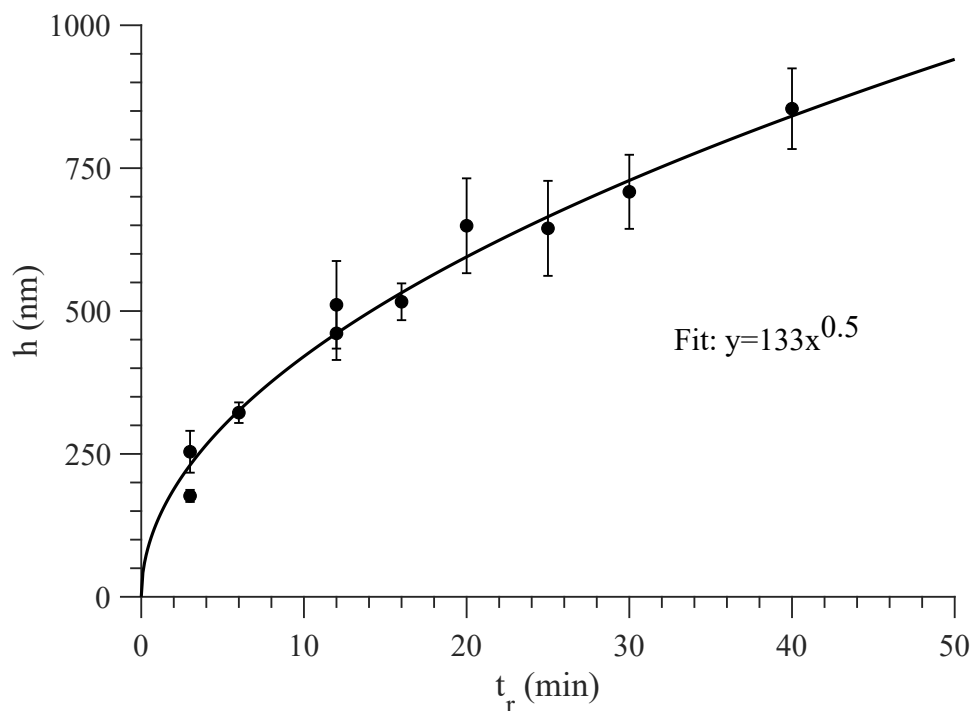


Figure 4: Growth of chitosan/PFAcid membrane thickness as a function of reaction time. The square root fitting is consistent with the diffusion driven process. The membranes were grown on a surface of water droplets in oil phase containing chitosan and PFAcid respectively as described in the section. The membrane thickness is estimated by measuring the height of the collapsed flat regions on the encapsulated droplets. For SEM, the capsules were dried on a glass with a conductive coating (ITOSOL12 from Solems France). SEM imaging are carried out to image the cross section of membrane using a GeminiSEM 500 (ZEISS) at high vacuum condition. A layer of carbon powder is sprayed on the region of interest and then milled by a focused ion beam (ZEISS NVISION 40). The thickness of the membrane in the dry state is corrected from the measurement of the mass loss during the drying process to calculate the thickness in the wet state. The interfacial membrane was formed via complexation between 3.3% of PFAcid and 0.3% chitosan. The error bars are standard deviation.



## Conclusion générale

La technique de mesure en diffusion de lumière dynamique et statique reste un outil précis, rapide et efficace qui permet de caractériser une large gamme de fluides homogènes et hétérogènes à l'échelle nanométrique. Le système de mesure qu'on a développé durant ce travail de recherche nous a permis d'effectuer des mesures de diffusion dynamique et statique (chap.3), pratiquement pour un angle de diffusion quelconque dans l'intervalle  $[20^\circ; 160^\circ]$ . En ce qui concerne la diffusion statique, les mesures resteront limitées car nous avons eu besoin de la mise en place d'un tube d'un diamètre d'environ 10cm, contenant du toluène dans lequel nous avons immergé le tube contenant l'échantillon. Cela évite les réflexions ainsi que les rayons perturbateurs surtout aux positions inférieures à  $35^\circ$  ou supérieures à  $135^\circ$ . Néanmoins, cela ne nous a pas empêché de faire les mesures de DLS-SLS pour les échantillons contenant des particules de polystyrène, car elles ont une intensité diffusée très élevée, rendant les rayons perturbateurs négligeables. Cependant, ce n'est pas le cas avec l'ADN puisque l'intensité diffusée est très faible lors de l'interaction du faisceau laser avec les polyélectrolytes. L'avantage est que nous pouvons utiliser les deux types de capteurs en même temps, le capteur CCD et le photomultiplicateur, en mettant un tube séparateur qui permet de diviser l'intensité diffusée aux deux capteurs simultanément. Cela permet de réaliser une étude simultanée dans l'espace et dans le temps. (chap.2) pour avoir une très haute fréquence d'acquisition au niveau du photomultiplicateur et pouvoir suivre les longs temps de relaxation en utilisant le capteur CCD. En revanche, la séparation de l'intensité diffusée au niveau des deux capteurs n'est pas favorable lorsqu'il s'agit d'une faible intensité diffusée ; dans ce cas-là, effectuer des mesures en utilisant les deux capteurs successivement produirait des résultats plus fiables et corrects. Toutes ces mesures sont acceptables pour une faible concentration des particules diffusant dans l'échantillon, afin d'éviter toute diffusion multiple liée à la concentration de ces derniers. Lorsqu'il s'agit de cette situation, l'obtention des rayons hydrodynamiques correspondant n'est plus favorable (fig.3.5) dans ce cas-là, vu l'apparition d'un rayon hydrodynamique qui ne correspond pas à la taille réelle des particules. En outre, une technique de diffusion tridimensionnelle (corrélation croisée) [24] peut être ajoutée au futur système. Elle consiste à diviser le faisceau incident en deux ou plusieurs trajectoires différentes qui interagissent simultanément avec l'échantillon, tout en conservant le même vecteur d'onde ou angle de diffusion des faisceaux par rapport à la position du capteur. Cette méthode permet d'éviter l'effet de concentration principalement dans la détermination du rayon hydrodynamique, du temps caractéristique et de tout paramètre déterminé à partir de ce temps.

Dans la figure ci-dessous, on trouve le montage proposé par "Ls-Intruments".

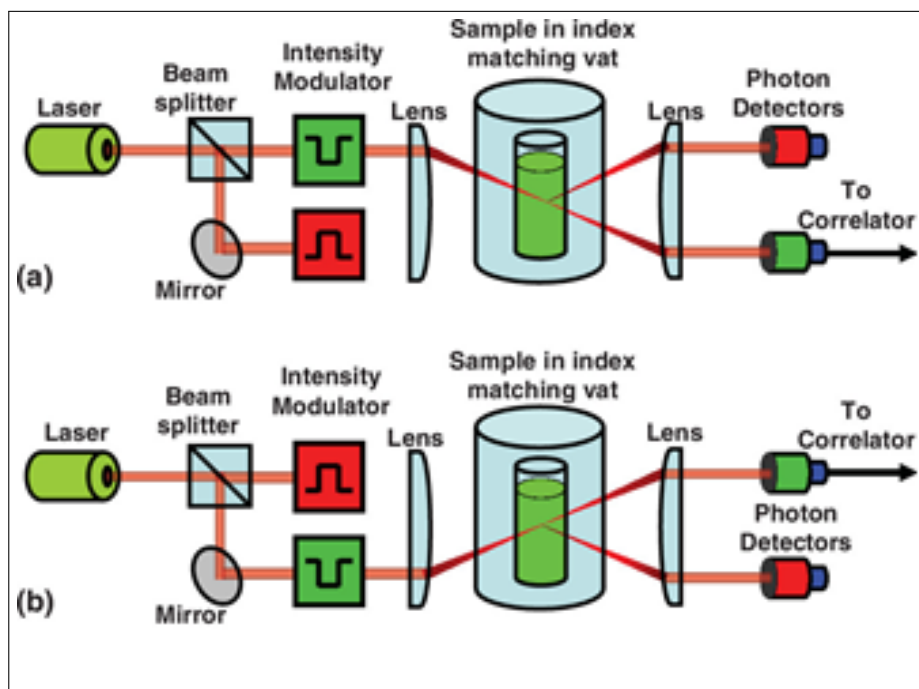


FIGURE 8.1 – (Couleur en ligne) (a, b) Schéma d'un instrument [24] de diffusion de la lumière par corrélation croisée modulée en 3D montrant les deux états dans lesquels un des modulateurs est activé et un détecteur est déclenché.

Par ailleurs, en ce qui concerne la détermination des modules viscoélastiques [7] en utilisant les résultats de la diffusion dynamique, la polydispersité a un effet non négligeable sur la micro-rhéologie (chap.4), surtout quand il s'agit d'une dispersion de particules qui n'est pas proprement séparable dans la fonction d'autocorrélation et le déplacement carré moyen. Une correction dans le traitement sera nécessaire afin d'obtenir les modules viscoélastiques réels correspondant au fluide et d'éviter toute valeur apparente causée par la polydispersité des particules diffusantes. En se basant sur cette estimation, les mesures en diffusion dynamique de la lumière seront considérées comme un outil efficace qui permet de réaliser des mesures rhéologiques à l'échelle microscopique, exploitant une large gamme de fréquences qui n'est pas fournie par les méthodes mécaniques. Le passage aux modules viscoélastiques à partir de la diffusion dynamique de la lumière montre que cet outil est très efficace et pertinent, en particulier lorsqu'il s'agit de matériaux hétérogènes à l'échelle microscopique, difficiles à détecter par les méthodes de cisaillement conventionnelles. Cependant, le principal inconvénient réside au niveau de la polydispersité des particules qui interagissent avec la lumière, ce qui entraîne des perturbations au niveau de ce passage étant donné que les relations de Stokes-Einstein sont établies de manière à considérer un seul rayon hydrodynamique. Cette polydispersité se traduit principalement par un module élastique apparent (chap.refch :3) ne correspondant pas aux caractéristiques propres de l'échantillon.

Bien plus, cette précision au niveau de la technique de diffusion dynamique de la lumière a été bien repérée au niveau des manipulations du gel d'agarose. Nous avons non seulement réussi à caractériser cette gélification mais nous avons pu également détecter le signal des particules qui sont en mouvement aléatoire à l'intérieur des pores du gel, qui se trouvent donc dans un fluide newtonien possédant des propriétés complètement différentes que celles du gel global. Les mesures rhéométriques, en appliquant des oscillations mécaniques de cisaillement, ont également permis de caractériser les cycles d'hystérésis, les températures de gélification et de fusion pendant les transitions gel-liquide et liquide-gel (chap.5). Néanmoins, elles n'ont pas été en mesure d'identifier l'existence d'un fluide radicalement différent à l'intérieur des pores ni le mouvement correspondant des particules. Aucune évolution temporelle de la taille du pore n'a été détectée : les particules sont restées en mouvement aléatoire à l'intérieur des pores, y compris après plusieurs jours d'attente, dans le cas où la taille des particules était inférieure à celle des pores. La microscopie confocale reste à réaliser pour visualiser ce phénomène, et fournira une seconde confirmation des résultats. La caractérisation des deux modes lent et rapide de l'ADN (chap.6), était relativement évidente à réaliser avec le système de diffusion développé au cours de cette thèse. Nous avons réussi à bien séparer ces deux modes, en sortant les rayons hydrodynamiques, les coefficients de diffusion ainsi que plusieurs caractéristiques qui ont été validées une seconde fois à l'ILL de Grenoble, puisqu'il s'agissait de temps de relaxation très rapides qui sont presque à la limite du dispositif. Ce type d'expérience reste classique car il n'implique pas une évolution temporelle très importante. Toutefois, l'outil de diffusion dynamique de la lumière est également capable de suivre une réaction chimique rapide indépendamment du fait que cette réaction ait lieu dans le volume global des réactifs ou à l'interface. Ceci nous a amené à caractériser l'évolution de l'interface (Lécithine-Chitozan, chap.7), notamment à des temps courts difficiles à suivre en rhéologie. Nous avons ainsi pu avoir une idée de la vitesse de cette réaction, en étudiant l'évolution du temps caractéristique obtenu en fonction du temps de retard, de la formation des agrégats et de leur hétérogénéité spatiale et temporelle à l'échelle microscopique. En revanche, au regard des manipulations qui nécessitent un temps d'acquisition très long, lorsqu'il s'agit d'une réaction qui évolue très peu en fonction du temps, le phénomène d'interaction rayonnement matière est également capable de se déployer, à condition de tenir compte des conditions expérimentales : des perturbations externes peuvent affecter les résultats. Des oscillations au niveau des fonctions d'autocorrélation ont été identifiées notamment lorsqu'il s'agit d'un produit très visqueux, d'un gel ou d'un solide. Ces oscillations sont liées aux moindres perturbations externes dans le bâtiment. Le sol et tout mouvement susceptible de provoquer des vibrations manométriques sont à l'origine de ces oscillations observées. La sensibilité des mesures de diffusion ne sera pas optimale dans le cas de très grandes agrégations, dont la taille dépasse 2-3  $\mu\text{m}$ , ce qui a été le cas dans les résultats obtenus au cours de l'évolution temporelle lente des agrégations de gomme arabique (chap.8) en présence d'huile végétale. En définitive, comme chaque outil de mesure a des avantages et des inconvénients, il est nécessaire d'utiliser la technique de mesure de manière à ce qu'elle soit bien adaptée aux conditions expérimentales et à la nature des échantillons. Par exemple, les agrégations correspondant à des tailles supérieures à 5  $\mu\text{m}$  seront facilement détectées en cisaillement conventionnel, en microscopie classique et sont difficilement détectables en diffusion dynamique. Pareillement, les fluides à haute viscosité, évidents en rhéométrie, peuvent être caractérisés mais nécessitent en diffusion dynamique un temps d'acquisition très long, contrairement aux produits dont la viscosité est inférieure ou égale à 1 mPa.s. À ce niveau, les outils classiques de cisaillement en rhéométrie resteront limités alors que la diffusion dynamique permet de caractériser facilement ces types de fluides et d'identifier les particules non seulement dans un liquide mais également dans un gaz.



# Bibliographie

- [1] Tamborini, E. (2012). Métallurgie colloïdale : structure et propriétés mécaniques d'un système colloïdal modèle comme un analogue de polycristaux atomiques (Doctoral dissertation, Montpellier 2).
- [2] Edera, P., Brizioli, M., Zanchetta, G., Petekidis, G., Giavazzi, F., & Cerbino, R. (2021). Deformation profiles and microscopic dynamics of complex fluids during oscillatory shear experiments. *Soft Matter*, 17(37), 8553-8566.
- [3] Piederriere, Y. (2003). Etude du speckle de milieux diffusants liquides. Application à la détermination de paramètres biophysiques (Doctoral dissertation, Université de Bretagne occidentale-Brest).
- [4] Pecora, R. (2000). Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *Journal of nanoparticle research*, 2, 123-131.
- [5] Laskin, A., & Laskin, V. (2013, September). Beam shaping to generate uniform laser light sheet and linear laser spots. In *Laser Beam Shaping XIV* (Vol. 8843, pp. 67-78). SPIE.
- [6] Lin, S., & Zhang, L. (2005, June). Determining the radiometric response function from a single grayscale image. In *2005 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR'05)* (Vol. 2, pp. 66-73). IEEE.
- [7] Mason, T. G. (2000). Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes–Einstein equation. *Rheologica acta*, 39, 371-378.
- [8] Cipelletti, L., & Weitz, D. A. (1999). Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator. *Review of scientific instruments*, 70(8), 3214-3221.
- [9] ISDANT, R. (2009). Traitement numérique de l'image.
- [10] Baudoin, G., & Bercher, J. F. (1998). Éléments de traitement du signal. Ecole Nationale d'Ingénieurs en Electrothechnique et Electronique, version 0.89.
- [11] Houard, S. (2011). Optique. Une approche expérimentale et pratique. De Boeck.
- [12] Roddier, F. (1984). Distributions et transformation de Fourier à l'usage des physiciens et des ingénieurs. Paris : McGraw-Hill.
- [13] Ali, N. (2016). RhéoSpeckle : un nouvel outil d'étude du comportement multi-échelle des matériaux hétérogènes (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [14] Hassan, P. A., Rana, S., & Verma, G. (2015). Making sense of Brownian motion : colloid characterization by dynamic light scattering. *Langmuir*, 31(1), 3-12.
- [15] Schärfl, W. (2007). Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions. Springer Science & Business Media.
- [16] GABRIEL P.(2011-2012). Le traitement numérique des images, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00690096>
- [17] Goodman, J. W. (1975). Statistical properties of laser speckle patterns. In *Laser speckle and related phenomena* (pp. 9-75). Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg.

- [18] Chachanidze, R., Xie, K., Massaad, H., Roux, D., Leonetti, M., & de Loubens, C. (2022). Structural characterization of the interfacial self-assembly of chitosan with oppositely charged surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 616, 911-920.
- [19] Isobe, N., Massaad, H., Chachanidze, R., Caton, F., Roux, D. C., & Deguchi, S. (2022). Continuing yet mostly reversible structuration of gum arabic in the presence of oil at interface. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 3, 100181.
- [20] Cipelletti, L., Bissig, H., Trappe, V., Ballesta, P., & Mazoyer, S. (2002). Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(1), S257.
- [21] Berne, B. J., & Pecora, R. (2000). *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation.
- [22] Roger, V. (2015). *Viscosité et dynamique microscopique dans les suspensions colloïdales concentrées* (Doctoral dissertation, Université Montpellier).
- [23] Roger, V., Cottet, H., & Cipelletti, L. (2016). A new robust estimator of polydispersity from dynamic light scattering data. *Analytical chemistry*, 88(5), 2630-2636.
- [24] Block, I. D., & Scheffold, F. (2010). Modulated 3D cross-correlation light scattering : Improving turbid sample characterization. *Review of Scientific Instruments*, 81(12).
- [25] Mailer, A. G., Clegg, P. S., & Pusey, P. N. (2015). Particle sizing by dynamic light scattering : non-linear cumulant analysis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(14), 145102.
- [26] Givelet, L. (2019). *Détection et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les aliments par AF4-ICP-MS et Sp-ICP-MS* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes (ComUE)).
- [27] Schurtenberger, P., & Newman, M. E. (2018). Characterization of biological and environmental particles using static and dynamic light scattering. In *Characterization of Environmental Particles*.
- [28] Kätzel, D. I. U. (2007). *Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems by the example of pyrogenic silica*.
- [29] Provencher, S. W. (1982). A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, 27(3), 213-227.
- [30] Garcia-Salinas, M. J., & Donald, A. M. (2010). Use of environmental scanning electron microscopy to image poly (N-isopropylacrylamide) microgel particles. *Journal of colloid and interface science*, 342(2), 629-635.
- [31] Xu, M., Shen, J., Thomas, J. C., Huang, Y., Zhu, X., Clementi, L. A., & Vega, J. R. (2018). Information-weighted constrained regularization for particle size distribution recovery in multiangle dynamic light scattering. *Optics Express*, 26(1), 15-31.
- [32] Øgdenal, L. H. *Light Scattering Demystified. Theory and Practice*; 2016. Univ. Copenhagen.
- [33] Chen, W., Xiu, W., Shen, J., Zhang, W., Xu, M., Cao, L., & Ma, L. (2018). Multiple-penalty-weighted regularization inversion for dynamic light scattering. *Applied Sciences*, 8(9), 1674.
- [34] Provencher, S. W. (1979). Inverse problems in polymer characterization : direct analysis of polydispersity with photon correlation spectroscopy. *Die Makromolekulare Chemie : Macromolecular Chemistry and Physics*, 180(1), 201-209.
- [35] Provencher, S. W. (1976). An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves. *The Journal of Chemical Physics*, 64(7), 2772-2777.
- [36] Garting, T., & Stradner, A. (2018). Optical microrheology of protein solutions using tailored nanoparticles. *Small*, 14(46), 1801548.



- 
- [37] Hoh, N. J., & Zia, R. N. (2016). The impact of probe size on measurements of diffusion in active microrheology. *Lab on a Chip*, 16(16), 3114-3129.
- [38] Monti, F. (2010). *Microrhéologie de suspensions colloïdales non ergodiques : Relaxations locales, dynamiques lentes et vieillissement* (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [39] Mason, T. G., & Weitz, D. A. (1995). Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical review letters*, 74(7), 1250.
- [40] Mason, T. G. (2000). Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes–Einstein equation. *Rheologica acta*, 39, 371-378.
- [41] Bony, J. M. (2000). *Méthodes mathématiques pour les sciences physiques*. Editions Ecole Polytechnique.
- [42] Gasquet, C., & Witomski, P. (1990). *Analyse de Fourier et applications : filtrage, calcul numérique, ondelettes*. (No Title).
- [43] Orts, F., Ortega, G., Garzón, E. M., & Puertas, A. M. (2019). Finite size effects in active microrheology in colloids. *Computer Physics Communications*, 236, 8-14.
- [44] Wagner, M., Reiche, K., Blume, A., & Garidel, P. (2013). Viscosity measurements of antibody solutions by photon correlation spectroscopy : an indirect approach—limitations and applicability for high-concentration liquid protein solutions. *Pharmaceutical Development and Technology*, 18(4), 963-970.
- [45] Mallat, S. (2000). *Une exploration des signaux en ondelettes*. Editions Ecole Polytechnique.
- [46] Crocker, J. C., Valentine, M. T., Weeks, E. R., Gisler, T., Kaplan, P. D., Yodh, A. G., & Weitz, D. A. (2000). Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials. *Physical Review Letters*, 85(4), 888.
- [47] Schwartz, L. (2002). *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1966. MR, 35, 730.
- [48] Trefná, H. D., & Ström, A. (2019). Hydrogels as a water bolus during hyperthermia treatment. *Physics in Medicine & Biology*, 64(11), 115025.
- [49] Scheffold, F., Cardinaux, F., Romer, S., Schurtenberger, P., Skipetrov, S. E., & Cipelletti, L. (2003). Optical microrheology of soft complex materials. In *Wave Scattering in Complex Media : From Theory to Applications* (pp. 553-564). Springer Netherlands.
- [50] Normand, V., Aymard, P., Lootens, D. L., Amici, E., Plucknett, K. P., & Frith, W. J. (2003). Effect of sucrose on agarose gels mechanical behaviour. *Carbohydrate Polymers*, 54(1), 83-95.
- [51] Indovina, P. L., Tettamanti, E., Micciancio-Giammarinaro, M. S., & Palma, M. U. (1979). Thermal hysteresis and reversibility of gel–sol transition in agarose–water systems. *The Journal of Chemical Physics*, 70(6), 2841-2847.
- [52] Normand, V., Lootens, D. L., Amici, E., Plucknett, K. P., & Aymard, P. (2000). New insight into agarose gel mechanical properties. *Biomacromolecules*, 1(4), 730-738.
- [53] Tanger, C., Quintana Ramos, P., & Kulozik, U. (2021). Comparative assessment of thermal aggregation of whey, potato, and pea protein under shear stress for microparticulation. *ACS Food Science & Technology*, 1(5), 975-985.
- [54] Heller, H. P., Schürmann, M., Scholl, K., Hausteiner, N., Lychatz, B., & Falkus, J. (2017). Calibration problems with the viscosity measurement of liquid metallurgical slags. In *Journal of Physics : Conference Series* (Vol. 790, No. 1, p. 012010). IOP Publishing.
- [55] Barasinski, M., & Garnweitner, G. (2020). Restricted and unrestricted migration mechanisms of silica nanoparticles in agarose gels and their utilization for the separation of binary mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(9), 5157-5166.
-

- [56] Noda, S., Funami, T., Nakauma, M., Asai, I., Takahashi, R., Al-Assaf, S., ... & Phillips, G. O. (2008). Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. 1. Gellan gum with various acyl contents in the presence and absence of potassium. *Food Hydrocolloids*, 22(6), 1148-1159.
- [57] Nordqvist, D., & Vilgis, T. A. (2011). Rheological study of the gelation process of agarose-based solutions. *Food Biophysics*, 6, 450-460.
- [58] Zhang, N., Wang, J., Ye, J., Zhao, P., & Xiao, M. (2018). Oxyalkylation modification as a promising method for preparing low-melting-point agarose. *International journal of biological macromolecules*, 117, 696-703.
- [59] Winter, H. H., & Chambon, F. (1986). Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of rheology*, 30(2), 367-382.
- [60] Andriamanantoanina, H., Chambat, G., & Rinaudo, M. (2007). Fractionation of extracted Madagascan *Gracilaria corticata* polysaccharides : Structure and properties. *Carbohydrate polymers*, 68(1), 77-88.
- [61] Mao, B., Divoux, T., & Snabre, P. (2016). Normal force controlled rheology applied to agar gelation. *Journal of Rheology*, 60(3), 473-489.
- [62] Pernodet, N., Maaloum, M., & Tinland, B. (1997). Pore size of agarose gels by atomic force microscopy. *Electrophoresis*, 18(1), 55-58.
- [63] Lee, K. J., & Yun, S. I. (2018). Nanocomposite hydrogels based on agarose and diphenylalanine. *Polymer*, 139, 86-97.
- [64] Fernández, E., Mijangos, C., Guenet, J. M., Cuberes, M. T., & López, D. (2009). New hydrogels based on the interpenetration of physical gels of agarose and chemical gels of polyacrylamide. *European polymer journal*, 45(3), 932-939.
- [65] FuJII, T., Yano, T., Kumagai, H., & Miyawaki, O. (2007). Dynamic light scattering analysis on critical behavior of cluster size distribution of polyacrylamide and agarose solutions near the sol-gel transition point. *Food science and technology research*, 6(2), 94-98.
- [66] Zamora-Mora, V., Velasco, D., Hernández, R., Mijangos, C., & Kumacheva, E. (2014). Chitosan/agarose hydrogels : Cooperative properties and microfluidic preparation. *Carbohydrate polymers*, 111, 348-355.
- [67] El Kissi, N., Nigen, S., & Pignon, F. (2006). Glissement et rhéométrie. *Rhéologie*, 10, 13-39.
- [68] Ioannidis, N. (2009). Manufacturing of agarose-based chromatographic adsorbents with controlled pore and particle size (Doctoral dissertation, University of Birmingham).
- [69] Narayanan, J., Xiong, J. Y., & Liu, X. Y. (2006). Determination of agarose gel pore size : Absorbance measurements vis a vis other techniques. In *Journal of Physics : Conference Series* (Vol. 28, No. 1, p. 83). IOP Publishing.
- [70] Nordqvist, D., & Vilgis, T. A. (2011). Rheological study of the gelation process of agarose-based solutions. *Food Biophysics*, 6, 450-460.
- [71] Fatin-Rouge, N., Starchev, K., & Buffle, J. (2004). Size effects on diffusion processes within agarose gels. *Biophysical journal*, 86(5), 2710-2719.
- [72] Alvarado, J., Cipelletti, L., & Koenderink, G. H. (2019). Uncovering the dynamic precursors to motor-driven contraction of active gels. *Soft Matter*, 15(42), 8552-8565.
- [73] Viasnoff, V., Lequeux, F., & Pine, D. J. (2002). Multispeckle diffusing-wave spectroscopy : A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics. *Review of scientific instruments*, 73(6), 2336-2344.
- [74] Rinaudo, M., & Landry, S. (1987). On the volume change on non covalent gels in solvent-non solvent mixtures. *Polymer Bulletin*, 17, 563-565.

- 
- [75] Ruta, B., Czakkel, O., Chushkin, Y., Pignon, F., Nervo, R., Zontone, F., & Rinaudo, M. (2014). Silica nanoparticles as tracers of the gelation dynamics of a natural biopolymer physical gel. *Soft Matter*, 10(25), 4547-4554.
- [76] Mu, J. H., Li, G. Z., Jia, X. L., Wang, H. X., & Zhang, G. Y. (2002). Rheological properties and microstructures of anionic micellar solutions in the presence of different inorganic salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(44), 11685-11693.
- [77] Lorén, N., Nydén, M., & Hermansson, A. M. (2009). Determination of local diffusion properties in heterogeneous biomaterials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 150(1), 5-15.
- [78] De Queiroz, R. P., da Hora, L. F., & Aum, P. T. P. (2020). Study of agarose aggregate formation through rheological and DLS analyses. *Colloid and Polymer Science*, 298, 1239-1248.
- [79] Britton, M. M., Mair, R. W., Lambert, R. K., & Callaghan, P. T. (1999). Transition to shear banding in pipe and Couette flow of wormlike micellar solutions. *Journal of Rheology*, 43(4), 897-909.
- [80] Petit, L., Barentin, C., Colombani, J., Ybert, C., & Bocquet, L. (2009). Size dependence of tracer diffusion in a Laponite colloidal gel. *Langmuir*, 25(20), 12048-12055.
- [81] Mason, T. G., Gang, H., & Weitz, D. A. (1997). Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *JOSA A*, 14(1), 139-149.
- [82] Le Feunteun, S. (2007). Diffusion of molecular probes measured by pulsed field gradient NMR : Study of the evolution of the casein matrix structure throughout the formation of gels.
- [83] Alexander, M., Piska, I., & Dalgleish, D. G. (2008). Investigation of particle dynamics in gels involving casein micelles : a diffusing wave spectroscopy and rheology approach. *Food hydrocolloids*, 22(6), 1124-1134.
- [84] Rinaudo, M. (1993). Gelation of polysaccharides. *Journal of intelligent material systems and structures*, 4(2), 210-215.
- [85] Rinaudo, M., & Landry, S. (1987). On the volume change on non covalent gels in solvent-non solvent mixtures. *Polymer Bulletin*, 17, 563-565.
- [86] Rochas, C., & Rinaudo, M. (1984). Mechanism of gel formation in k-carrageenan. *Biopolymers : Original Research on Biomolecules*, 23(4), 735-745.
- [87] Rinaudo, M. (2017). Sol and gel based on polysaccharide : Characterization and structure-properties relationship. *Advances in Physicochemical Properties of Biopolymers*, 229-280.
- [88] Maaloum, M., Pernodet, N., & Tinland, B. (1998). Agarose gel structure using atomic force microscopy : gel concentration and ionic strength effects. *Electrophoresis*, 19(10), 1606-1610.
- [89] TELLAA, R. (2013). Apport de la biologie moléculaire dans le diagnostic des infections fongiques invasives.
- [90] Sedláč, M. (1994). On the possible role of nonelectrostatic interactions in the mechanism of the slow polyelectrolyte mode observed by dynamic light scattering. *The Journal of chemical physics*, 101(11), 10140-10144.
- [91] Bravo-Anaya, L. M., Rinaudo, M., & Soltero Martínez, F. A. (2016). Conformation and rheological properties of calf-thymus DNA in solution. *Polymers*, 8(2), 51.
- [92] Potemkin, I. I., Vasilevskaya, V. V., & Khokhlov, A. R. (1999). Associating polyelectrolytes : Finite size cluster stabilization versus physical gel formation. *The Journal of chemical physics*, 111(6), 2809-2817.
-

- [93] Potemkin, I. I., Andreenko, S. A., & Khokhlov, A. R. (2001). Associating polyelectrolyte solutions : Normal and anomalous reversible gelation. *The Journal of Chemical Physics*, 115(10), 4862-4872.
- [94] Graessley, W. W. (1980). Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer*, 21(3), 258-262.
- [95] Zimm, B. H. (1948). The scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions. *The Journal of chemical physics*, 16(12), 1093-1099.
- [96] Blagodatskikh, I. V., Bezrodnykh, E. A., Abramchuk, S. S., Muranov, A. V., Sinitsyna, O. V., Khokhlov, A. R., & Tikhonov, V. E. (2013). Short chain chitosan solutions : self-assembly and aggregates disruption effects. *Journal of Polymer Research*, 20, 1-10.
- [97] Van Zanten, J. H., & Elimelech, M. (1992). Determination of absolute coagulation rate constants by multiangle light scattering. *Journal of Colloid and interface Science*, 154(1), 1-7.
- [98] Sedláč, M. (1999). What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures ?. *Langmuir*, 15(12), 4045-4051.
- [99] Sedlak, M. (1996). The ionic strength dependence of the structure and dynamics of polyelectrolyte solutions as seen by light scattering : The slow mode dilemma. *The Journal of chemical physics*, 105(22), 10123-10133.
- [100] Fulmer, A. W., Benbasat, J. A., & Bloomfield, V. A. (1981). Ionic strength effects on macroion diffusion and excess light-scattering intensities of short DNA rods. *Biopolymers : Original Research on Biomolecules*, 20(6), 1147-1159.
- [101] Nicolai, T., & Mandel, M. (1989). Dynamic light scattering by aqueous solutions of low-molar-mass DNA fragments in the presence of sodium chloride. *Macromolecules*, 22(5), 2348-2356.
- [102] Ferrari, M. E., & Bloomfield, V. A. (1992). Scattering and diffusion of mononucleosomal DNA : effects of counterion valence and salt, and DNA concentration. *Macromolecules*, 25(20), 5266-5276.
- [103] Sedláč, M., & Amis, E. J. (1992). Concentration and molecular weight regime diagram of salt-free polyelectrolyte solutions as studied by light scattering. *The Journal of chemical physics*, 96(1), 826-834.
- [104] Sedláč, M. (2005). Real-time monitoring of the origination of multimacroion domains in a polyelectrolyte solution. *The Journal of chemical physics*, 122(15).
- [105] Koene, R. S., & Mandel, M. (1983). Scaling relations for aqueous polyelectrolyte-salt solutions. 1. Quasi-elastic light scattering as a function of polyelectrolyte concentration and molar mass. *Macromolecules*, 16(2), 220-227.
- [106] Abdelmohsen, L. K., Rikken, R. S., Christianen, P. C., van Hest, J. C., & Wilson, D. A. (2016). Shape characterization of polymersome morphologies via light scattering techniques. *Polymer*, 107, 445-449.
- [107] Ermi, B. D., & Amis, E. J. (1998). Domain structures in low ionic strength polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, 31(21), 7378-7384.
- [108] Buhler, E., & Rinaudo, M. (2000). Structural and dynamical properties of semirigid polyelectrolyte solutions : a light-scattering study. *Macromolecules*, 33(6), 2098-2106.
- [109] Rizos, A. K., Spandidos, D. A., & Krambovitis, E. (2003). Light scattering characterization of synthetic MUC-1 peptides and their behavior in dilute solution. *International journal of molecular medicine*, 12(4), 559-563.
- [110] Wasilke, J. C., Obrey, S. J., Baker, R. T., & Bazan, G. C. (2005). Concurrent tandem catalysis. *Chemical reviews*, 105(3), 1001-1020.

- 
- [111] Förster, S., Schmidt, M., & Antonietti, M. (1990). Static and dynamic light scattering by aqueous polyelectrolyte solutions : effect of molecular weight, charge density and added salt. *Polymer*, 31(5), 781-792.
- [112] Atgié, M., Garrigues, J. C., Chennevière, A., Masbernat, O., & Roger, K. (2019). Gum Arabic in solution : Composition and multi-scale structures. *Food Hydrocolloids*, 91, 319-330.
- [113] Auffret, Y., Roux, D. C. D., El Kissi, N., Caton, F., Pignot-Paintrand, I., Dunstan, D. E., & Rochas, C. (2009). Aging and yielding in a sheared AOT/iso-octane/water lyotropic lamellar phase. *The European Physical Journal E*, 29, 51-60.
- [114] Boger, D. V., & Rama Murthy, A. V. (1969). Note : Normal stress measurement and evaporation effects on the Weissenberg rheogoniometer. *Transactions of the Society of Rheology*, 13(3), 405-408.
- [115] Böhme, G., & Stenger, M. (1990). On the influence of fluid inertia in oscillatory rheometry. *Journal of Rheology*, 34(3), 415-424.
- [116] Chanamai, R., & McClements, D. J. (2001). Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch. *Journal of food science*, 66(3), 457-463.
- [117] Dickinson, E. (1993). Towards more natural emulsifiers. *Trends in Food Science & Technology*, 4(10), 330-334.
- [118] Eberle, A. P., & Porcar, L. (2012). Flow-SANS and Rheo-SANS applied to soft matter. *Current opinion in colloid & interface science*, 17(1), 33-43.
- [119] Erni, P., Windhab, E. J., Gunde, R., Graber, M., Pfister, B., Parker, A., & Fischer, P. (2007). Interfacial rheology of surface-active biopolymers : Acacia senegal gum versus hydrophobically modified starch. *Biomacromolecules*, 8(11), 3458-3466.
- [120] Given Jr, P. S. (2009). Encapsulation of flavors in emulsions for beverages. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(1), 43-47.
- [121] Ido, T., Ogasawara, T., Katayama, T., Sasaki, Y., Al-Assaf, S., & Phillips, G. O. (2008). Emulsification properties of GATIFOLIA (Gum ghatti) used for emulsions in food products. *Foods and Food Ingredients Journal of Japan*, 213(4), 365.
- [122] Isobe, N., Sagawa, N., Ono, Y., Fujisawa, S., Kimura, S., Kinoshita, K., ... & Deguchi, S. (2020). Primary structure of gum arabic and its dynamics at oil/water interface. *Carbohydrate polymers*, 249, 116843.
- [123] Kershaw, S. J. (1986). Some observations on the ISO 658 (1980) method for determination of the impurities content in commercial oilseed samples. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37(3), 223-230.
- [124] Krieger, I. M. (1990). Bingham Award Lecture—1989 : The role of instrument inertia in controlled-stress rheometers. *Journal of Rheology*, 34(4), 471-483.
- [125] Läger, J., & Stettin, H. (2016). Effects of instrument and fluid inertia in oscillatory shear in rotational rheometers. *Journal of Rheology*, 60(3), 393-406.
- [126] Li, W., Wang, Y., Zhao, H., He, Z., Zeng, M., Qin, F., & Chen, J. (2018). Effects of soluble soy polysaccharides and gum arabic on the interfacial shear rheology of soy  $\beta$ -conglycinin at the air/water and oil/water interfaces. *Food hydrocolloids*, 76, 123-130.
- [127] Li, X., Fang, Y., Zhang, H., Nishinari, K., Al-Assaf, S., & Phillips, G. O. (2011). Rheological properties of gum arabic solution : From Newtonianism to thixotropy. *Food Hydrocolloids*, 25(3), 293-298.
- [128] Mao, L., Roos, Y. H., Biliaderis, C. G., & Miao, S. (2017). Food emulsions as delivery systems for flavor compounds : A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(15), 3173-3187.
-

- [129] McClements, D. J., Bai, L., & Chung, C. (2017). Recent advances in the utilization of natural emulsifiers to form and stabilize emulsions. *Annual review of food science and technology*, 8, 205-236.
- [130] McClements, D. J., & Gumus, C. E. (2016). Natural emulsifiers—Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles : Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Advances in Colloid and interface Science*, 234, 3-26.
- [131] Molet-Rodríguez, A., Salvia-Trujillo, L., & Martín-Belloso, O. (2018). Beverage emulsions : key aspects of their formulation and physicochemical stability. *Beverages*, 4(3), 70.
- [132] Ozturk, B., & McClements, D. J. (2016). Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Current Opinion in Food Science*, 7, 1-6.
- [133] Phillips, G. O., & Williams, P. A. (Eds.). (2009). *Handbook of hydrocolloids*. Elsevier.
- [134] Pignon, F., Challamel, M., De Geyer, A., Elchamaa, M., Semeraro, E. F., Hengl, N., ... & Djeridi, H. (2021). Breakdown and buildup mechanisms of cellulose nanocrystal suspensions under shear and upon relaxation probed by SAXS and SALS. *Carbohydrate Polymers*, 260, 117751.
- [135] Randall, R. C., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (1988). The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. *Food hydrocolloids*, 2(2), 131-140.
- [136] Renard, D., Davantès, A., D'orlando, A., Cahier, K., Molinari, M., Nigen, M., ... & Sanchez, C. (2022). Adsorption of arabinogalactan-proteins from Acacia gums (senegal and seyal) and its molecular fractions onto latex particles. *Food Hydrocolloids*, 125, 107360.
- [137] Rideal, S., & Youle, W. E. (1891). Gum Arabic and its Modern Substitutes. *Scientific American*, 32(820supp), 13107-13110.
- [138] Sato, J., & Breedveld, V. (2005). Evaporation blocker for cone-plate rheometry of volatile samples. *Applied Rheology*, 15(6), 390-397.
- [139] Winter, H. H., & Mours, M. (1999). Rheology of polymers near liquid-solid transitions. *Neutron spin echo spectroscopy viscoelasticity rheology*, 165-234.
- [140] Yao, N. Y., Larsen, R. J., & Weitz, D. A. (2008). Probing nonlinear rheology with inertioelastic oscillations. *Journal of Rheology*, 52(4), 1013-1025.
- [141] Ramsden, W. (1904). Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'(observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account. *Proceedings of the royal Society of London*, 72(477-486), 156-164.
- [142] Pickering, S. U. (1907). CXCIV.—The interaction of metallic sulphates and caustic alkalis. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91, 1981-1988.
- [143] Forth, J., Kim, P. Y., Xie, G., Liu, X., Helms, B. A., & Russell, T. P. (2019). Building reconfigurable devices using complex liquid–fluid interfaces. *Advanced materials*, 31(18), 1806370.
- [144] Bertsch, P., Bergfreund, J., Windhab, E. J., & Fischer, P. (2021). Physiological fluid interfaces : Functional microenvironments, drug delivery targets, and first line of defense. *Acta Biomaterialia*, 130, 32-53.
- [145] Amstad, E. (2017). Capsules : their past and opportunities for their future.
- [146] Xu, R., Liu, T., Sun, H., Wang, B., Shi, S., & Russell, T. P. (2020). Interfacial assembly and jamming of polyelectrolyte surfactants : A simple route to print liquids in low-viscosity solution. *ACS applied materials & interfaces*, 12(15), 18116-18122.
- [147] Maestro, A. (2019). Tailoring the interfacial assembly of colloidal particles by engineering the mechanical properties of the interface. *Current opinion in colloid & interface science*, 39, 232-250.

- 
- [148] JIsraelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.
- [149] Cheung, C. H., Bedford, R., Saez De Urabain, I. R., Karmiloff-Smith, A., & Smith, T. J. (2017). Daily touchscreen use in infants and toddlers is associated with reduced sleep and delayed sleep onset. *Scientific reports*, 7(1), 46104.
- [150] Thijssen, J. H., & Vermant, J. (2017). Interfacial rheology of model particles at liquid interfaces and its relation to (bicontinuous) Pickering emulsions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 30(2), 023002.
- [151] Reynaert, S., Moldenaers, P., & Vermant, J. (2007). Interfacial rheology of stable and weakly aggregated two-dimensional suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(48), 6463-6475.
- [152] Masschaele, K., Fransaer, J., & Vermant, J. (2009). Direct visualization of yielding in model two-dimensional colloidal gels subjected to shear flow. *Journal of rheology*, 53(6), 1437-1460.
- [153] Cui, M., Emrick, T., & Russell, T. P. (2013). Stabilizing liquid drops in nonequilibrium shapes by the interfacial jamming of nanoparticles. *Science*, 342(6157), 460-463.
- [154] Grigoriev, D. O., Bukreeva, T., Möhwald, H., & Shchukin, D. G. (2008). New method for fabrication of loaded micro- and nanocontainers : emulsion encapsulation by polyelectrolyte layer-by-layer deposition on the liquid core. *Langmuir*, 24(3), 999-1004.
- [155] Monteillet, H., Hagemans, F., & Sprakel, J. (2013). Charge-driven co-assembly of polyelectrolytes across oil–water interfaces. *Soft Matter*, 9(47), 11270-11275.
- [156] Kaufman, G., Boltyskiy, R., Nejati, S., Thiam, A. R., Loewenberg, M., Dufresne, E. R., & Osuji, C. O. (2014). Single-step microfluidic fabrication of soft monodisperse polyelectrolyte microcapsules by interfacial complexation. *Lab on a Chip*, 14(18), 3494-3497.
- [157] Kim, M., Yeo, S. J., Highley, C. B., Burdick, J. A., Yoo, P. J., Doh, J., & Lee, D. (2015). One-step generation of multifunctional polyelectrolyte microcapsules via nanoscale interfacial complexation in emulsion (NICE). *ACS nano*, 9(8), 8269-8278.
- [158] Monteillet, H., Kleijn, J. M., Sprakel, J., & Leermakers, F. A. M. (2017). Complex coacervates formed across liquid interfaces : A self-consistent field analysis. *Advances in colloid and interface science*, 239, 17-30.
- [159] Le Tirilly, S., Tregouët, C., Bône, S., Geffroy, C., Fuller, G., Pantoustier, N., ... & Monteux, C. (2015). Interplay of hydrogen bonding and hydrophobic interactions to control the mechanical properties of polymer multilayers at the oil–water interface. *ACS Macro Letters*, 4(1), 25-29.
- [160] Dupré de Baubigny, J., Perrin, P., Pantoustier, N., Salez, T., Reyssat, M., & Monteux, C. (2021). Growth mechanism of polymer membranes obtained by H-bonding across immiscible liquid interfaces. *ACS macro letters*, 10(2), 204-209.
- [161] Mun, S., Decker, E. A., & McClements, D. J. (2006). Effect of molecular weight and degree of deacetylation of chitosan on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant–chitosan membranes. *Journal of colloid and interface science*, 296(2), 581-590.
- [162] Thanasukarn, P., Pongsawatmanit, R., & McClements, D. J. (2006). Utilization of layer-by-layer interfacial deposition technique to improve freeze–thaw stability of oil-in-water emulsions. *Food research international*, 39(6), 721-729.
- [163] Gunes, D. Z., Pouzot, M., Rouvet, M., Ulrich, S., & Mezzenga, R. (2011). Tuneable thickness barriers for composite o/w and w/o capsules, films, and their decoration with particles. *Soft Matter*, 7(19), 9206-9215.
- [164] Kuroiwa, T., Kawauchi, Y., Moriyoshi, R., Shino, H., Suzuki, T., Ichikawa, S., ... & Kanazawa, A. (2021). Biocompatible homogeneous particle formation via the self-complexation
-

- of chitosan with oleic acid and its application as an encapsulation material for a water-insoluble compound. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 624, 126808.
- [165] Xie, K., De Loubens, C., Dubreuil, F., Gunes, D. Z., Jaeger, M., & Léonetti, M. (2017). Interfacial rheological properties of self-assembling biopolymer microcapsules. *Soft matter*, 13(36), 6208-6217.
- [166] Maleki, M., de Loubens, C., Xie, K., Talansier, E., Bodiguel, H., & Leonetti, M. (2021). Membrane emulsification for the production of suspensions of uniform microcapsules with tunable mechanical properties. *Chemical Engineering Science*, 237, 116567.
- [167] Mady, M. M., Darwish, M. M., Khalil, S., & Khalil, W. M. (2009). Biophysical studies on chitosan-coated liposomes. *European Biophysics Journal*, 38, 1127-1133.
- [168] Chiappisi, L., & Gradzielski, M. (2015). Co-assembly in chitosan–surfactant mixtures : thermodynamics, structures, interfacial properties and applications. *Advances in colloid and interface science*, 220, 92-107.
- [169] Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan : Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- [170] Mertins, O., & Dimova, R. (2013). Insights on the interactions of chitosan with phospholipid vesicles. Part I : Effect of polymer deprotonation. *Langmuir*, 29(47), 14545-14551.
- [171] Mertins, O., & Dimova, R. (2013). Insights on the interactions of chitosan with phospholipid vesicles. Part II : Membrane stiffening and pore formation. *Langmuir*, 29(47), 14552-14559.
- [172] Biviano, M. D., Böni, L. J., Berry, J. D., Fischer, P., & Dagastine, R. R. (2021). Viscoelastic characterization of the crosslinking of  $\beta$ -lactoglobulin on emulsion drops via microcapsule compression and interfacial dilational and shear rheology. *Journal of colloid and interface science*, 583, 404-413.
- [173] Babak, V. G., Merkovich, E. A., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (2000). Formation of an ordered nanostructure in surfactant-polyelectrolyte complexes formed by interfacial diffusion. *Polymer Bulletin*, 45, 77-81.
- [174] Renggli, D., Aliche, A., Ewoldt, R. H., & Vermant, J. (2020). Operating windows for oscillatory interfacial shear rheology. *Journal of Rheology*, 64(1), 141-160.
- [175] Erni, P., Fischer, P., Windhab, E. J., Kusnezov, V., Stettin, H., & Lauger, J. (2003). Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces. *Review of scientific instruments*, 74(11), 4916-4924.
- [176] Cipelletti, L., Bissig, H., Trappe, V., Ballesta, P., & Mazoyer, S. (2002). Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(1), S257.
- [177] Bissig, H., Romer, S., Cipelletti, L., Trappe, V., & Schurtenberger, P. (2003). Intermittent dynamics and hyper-aging in dense colloidal gels. *PhysChemComm*, 6(5), 21-23.
- [178] Duri, A., Bissig, H., Trappe, V., & Cipelletti, L. (2005). Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics. *Physical Review E*, 72(5), 051401.
- [179] Barman, S., & Christopher, G. F. (2016). Role of capillarity and microstructure on interfacial viscoelasticity of particle laden interfaces. *Journal of Rheology*, 60(1), 35-45.
- [180] de Carvalho, W., & Djabourov, M. (1997). Physical gelation under shear for gelatin gels. *Rheologica Acta*, 36(6), 591-609.
- [181] Secchi, E., Roversi, T., Buzzaccaro, S., Piazza, L., & Piazza, R. (2013). Biopolymer gels with “physical” cross-links : gelation kinetics, aging, heterogeneous dynamics, and macroscopic mechanical properties. *Soft Matter*, 9(15), 3931-3944.





## Table des figures

1.1	Dessin du montage de diffusion dynamique de la lumière multi-angle. . . . .	7
1.2	Image brute du faisceau laser (fig.a) et la répartition spatiale de son intensité (fig.b). . . . .	8
1.3	Montage classique qui montre la technique d'épuration spatiale d'un faisceau laser . . . . .	8
1.4	Épuration spatiale du faisceau laser (fig.a) qui conduit à une distribution spatiale gaussienne (fig.b) de l'intensité diffusée. . . . .	9
1.5	Dessin du montage qui consiste à étudier la saturation du capteur . . . . .	10
1.6	Images du papier calque codées sur 12 bits pour différents temps d'exposition (a) $5\mu s$ , (b) $1241\mu s$ , (c) $5186\mu s$ et (d) $25000\mu s$ . . . . .	11
1.7	Niveau de gris en fonction du temps d'exposition . . . . .	11
1.8	Moyenne de l'erreur relative entre l'ajustement linéaire et l'augmentation du niveau de gris . . . . .	12
1.9	Niveau du gris en fonction de la variation aléatoire du temps d'exposition de la caméra. On identifie bien la déviation de la réponse du capteur quand on sort de la zone linéaire . . . . .	13
1.10	Intensité normalisée en fonction du niveau de gris correspondant au capteur utilisé . . . . .	14
1.11	Ajustement "Splinefit" sur les valeurs de l'intensité en fonction du niveau de gris. . . . .	15
1.12	Montage réel de diffraction utilisé dans lequel on identifie le capteur CCD, l'ouverture circulaire ainsi que la source laser utilisée. . . . .	16
1.13	Image de diffraction à travers une ouverture circulaire de $60\mu m$ pour une distance capteur-ouverture de 3cm obtenue pour un temps d'exposition $T_e = 550\mu s$ . Résultats obtenus par ajustement linéaire (fig. a) et par adaptation "Splinefit" (fig. b). . . . .	17
1.14	Intensité normalisée $I_n$ , obtenue en utilisant l'ajustement linéaire (fig.a) et en sortant de cette zone (fig.b), en fonction du rayon du barycentre de la distribution d'intensité diffractée. . . . .	18
1.15	Erreur relative des résultats par rapport à la courbe théorique pour les ajustements linéaires (fig.a) et non linéaires (fig.b). . . . .	19
1.16	Images de diffraction à travers une ouverture circulaire de $60\mu m$ pour une distance capteur-ouverture de 3cm obtenue pour plusieurs temps d'exposition : $1000\mu s$ (fig.a), $5000\mu s$ (fig.b), $10000\mu s$ (fig.c) et $15000\mu s$ (fig.d). . . . .	20
1.17	Intensité normalisée diffractée à travers l'ouverture circulaire en fonction du rayon par rapport au barycentre de l'image . . . . .	21
1.18	Comparaison de la fonction d'autocorrélation obtenue en traitant un pixel d'une série d'images de diffusion en utilisant la transformée de Fourier rapide "fft" (fig.a) et la fonction "xcorr" (fig.b) par rapport à celle obtenue en appliquant l'équation directe du produit de convolution classique. . . . .	24
1.19	Schéma qui représente l'acquisition et la méthode de traitement des images suite à une expérience de diffusion dynamique de la lumière. . . . .	25
1.20	Calcul de la fonctions d'autocorrélation globale des images à partir de celles obtenues pour chaque pixel. . . . .	26
1.21	Image globale Speckle qui représente une distribution aléatoire des taches d'intensité diffusée. . . . .	27

1.22	Fonction d'autocorrélation $G_2-1$ obtenue après traitement des images ; l'ajustement exponentiel est tracé en bleu sur le résultat obtenu représenté en semilogx (fig.a) et semilogy (fig.b). . . . .	28
1.23	Déplacement carré moyen des particules calculé en fonction du décalage temporel $\tau$ à partir de la fonction d'autocorrélation $G_2(\tau)-1$ obtenu de l'expérience. . . . .	28
2.1	Dans le graphique de gauche on trouve la variation de la viscosité cinématique $\nu(mm^2/s)$ en fonction de la température d'une solution de polyéthylène glycol VG-130 pure. À $40^\circ$ , on trouve la valeur donnée par le fournisseur et en bleu les résultats de nos mesures. La figure de droite montre la viscosité dynamique $\eta(mPa.s)$ obtenue en fonction de la température. . . . .	33
2.2	Variation de la masse volumique $\rho(g/cm^3)$ en fonction de la température d'une solution de polyéthylène glycol VG-130 pure. . . . .	34
2.3	Image globale de la solution de polyéthylène glycol pur filtré à $0.22\mu m$ sans particule prise à $90^\circ$ prise par le capteur CCD pour un temps d'exposition $T_e = 5000\mu s$ . Le faisceau laser passe de gauche à droite pour les deux cas de géométries utilisées (cellule rectangulaire(a) et tube circulaire (b)). . . . .	34
2.4	Distribution des tailles des particules en polystyrène données par le fournisseur. . . . .	35
2.5	Photographie de l'expérience de diffusion. Les lignes continues et discontinues vertes symbolisent le faisceau laser qui est dévié à l'aide d'un <i>prisme</i> (2) avant d'arriver sur l'échantillon. La ligne pointillée verte non déviée symbolise le faisceau non dévié arrivant sur la barre métallique(4) verticale qui contrôle l'alignement du faisceau avec l'échantillon(3). La seconde ligne pointillée verte à $90^\circ$ symbolise la partie diffusée de l'intensité collectée par l'objectif(5) sur la caméra(6). . . . .	36
2.6	Images de diffusion vue à $90^\circ$ , pour une polarisation horizontale (perpendiculaire à la longueur de la géométrie utilisée). (a)cellule rectangulaire ; (b)tube cylindrique. . . . .	37
2.7	Image de diffusion vue à $90^\circ$ , pour une polarisation verticale (parallèle à la longueur de la géométrie utilisée). (a) cellule rectangulaire ; (b) tube cylindrique. . . . .	37
2.8	Schéma de diffusion à $90^\circ$ pour le cas d'une cellule rectangulaire(1). On identifie les vecteurs d'onde incident et diffusés par $\vec{K}_i$ et $\vec{K}_d$ . $\vec{q}$ la différence tels que $\vec{q} = \vec{K}_i - \vec{K}_d$ . L'objectif(2) et la caméra(3) sont à disposition pour l'analyse. . . . .	39
2.9	Fig.a : Image globale du faisceau qui se propage de gauche à droite, dans la cellule rectangulaire à $90^\circ$ . On identifie les bords gauche et droit de la cellule. La propagation du faisceau dans la solution montre une intensité qui décroît. Les taches observées dans le faisceau correspondent aux grains de Speckle causés par la diffusion. Le repère (O, X, Y) nous permet de déterminer la position de chaque pixel de l'image. Fig.b : Intensité normalisée de l'image globale en fonction de X(mm). On identifie les deux bords de la cellule ainsi que la diminution de l'intensité diffusée entre les bords en fonction de X(mm). $\langle I \rangle$ est la moyenne de l'intensité globale de l'image . . . . .	40
2.10	Intensité normalisée de l'intensité diffusée à $90^\circ$ en fonction de X(mm). L'image est découpée en quatre régions d'observation d'intérêt (ROI) repérées par les croix jaunes qui représentent leurs positions centrales. Il s'agit d'une image de 440x50pixels . . . . .	41
2.11	Variation de l'intensité diffusée (fig.a) en fonction de la distance parcourue à l'intérieur de l'échantillon pour le cas d'une cellule rectangulaire ainsi que son histogramme (fig.b) de distribution. . . . .	42
2.12	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ calculée après l'acquisition des images pour les quatre régions d'intérêt traitées de la cellule rectangulaire à $90^\circ$ . Une exponentielle théorique tracée dessus correspond au temps caractéristique théorique de l'échantillon. . . . .	43

2.13	temps caractéristique moyen obtenu pour tous les ROI. On note par (P) la densité de probabilité normalisée et respectivement $\mu$ et $\sigma$ la valeur moyenne et l'écart-type des résultats. . . . .	43
2.14	Schéma de diffusion à $90^\circ$ pour le cas d'un <i>tube</i> (1) cylindrique. On identifie les vecteurs d'onde incidents et diffusés par $\vec{K}_i$ et $\vec{K}_d$ ainsi que par $\vec{q}$ comme déjà indiqué dans la fig.2.8. L'objectif(2) et la caméra(3) sont à disposition pour l'analyse. . . . .	44
2.15	Fig.a : image de diffusion à $90^\circ$ pour le cas d'un tube cylindrique. On remarque bien les bords du tube, ainsi que les grains de Speckle ; le sens de propagation du faisceau est toujours de gauche à droite. Fig.b : Variation de l'intensité en fonction de la position X(mm). . . . .	45
2.16	Image de Speckle vue à $90^\circ$ pour le cas du tube cylindrique. Le repère (O,X,Y) nous permet de caractériser les quatre régions d'observation de l'image et les croix jaunes représentent l'abscisse de chaque ROI. . . . .	46
2.18	Fig.a : Fonctions d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ pour les quatre régions traitées du tube cylindrique à $90^\circ$ en fonction du décalage du temps $\tau(s)$ . La fonction exponentielle théorique attendue est de plus tracée. Fig.b : Variation du temps caractéristique obtenue pour chaque ROI en fonction de sa position dans le tube cylindrique X(mm). Le trait horizontal représente le temps caractéristique théorique correspondant à l'échantillon. . . . .	47
2.19	Schéma obtenu à partir d'Opt-Géo représentant le cas des rayons diffusés à $90^\circ$ , en considérant un faisceau incident selon l'axe Y.. Une lentille convergente d'une distance focale de 15,5 mm déterminée par cette simulation, provoquée par la courbure des bords du tube. . . . .	48
2.20	Schéma géométrique qui explique la différence entre les deux vecteurs d'onde de diffusion $\vec{q}_r$ et $\vec{q}_a$ . . . . .	49
2.21	Variation de l'angle de diffusion, en fonction de la position du point diffusant dans le tube X(mm), le centre du tube est pour (X=0; $\theta = 90^\circ$ ) . . . . .	50
2.22	Fonction d'autocorrélation correspondant à la solution de polyéthylène glycol VG-130 contenant des particules de 170nm pour plusieurs zones dans le tube qui contient la solution pour le cas de l'immersion du tube dans un tube de 2cm de diamètre . . . . .	51
2.23	Figure géométrique qui représente la trajectoire des faisceaux diffusés lors du premier contact avec le rayon interne du tube ; ce dernier est tracé en rouge et le rayon externe en bleu. De plus, on a la lentille et le diaphragme qui sont ajoutés devant le capteur. . . . .	52
2.24	Erreur relative de $\tau_c$ en pourcentage après la mise en place du système optique. Pour le cas où $\theta = 90^\circ$ , on a une erreur de 0.43% . . . . .	53
2.25	Lentille chargée de collecter l'intensité diffusée, transmise par une fibre optique au photomultiplicateur. . . . .	54
2.26	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ de l'intensité diffusée à $90^\circ$ obtenue en utilisant le système de mesure (photomultiplicateur + corrélateur) pour l'échantillon de polyéthylène glycol VG-130 à $20^\circ C$ dans une cellule rectangulaire (fig.a) et cylindrique (fig.b). . . . .	55
2.27	Validation des résultats de diffusion dynamique avec les deux outils de mesure (capteur CCD et photomultiplicateur). Pour l'échantillon de polyéthylène glycol VG-130 pur ( $\eta = 430mPa.s$ ) contenant des particules de 170nm, angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ et une température $T = 20^\circ C$ . . . . .	56
2.28	$G_2(\tau) - 1$ donné par le PM (angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ , $T=20^\circ C$ ) et le capteur CCD pour le cas d'une solution aqueuse de polyéthylène glycol VG-130 diluée à 20% ( $\eta = 3.15 mPa.s$ ) contenant des particules de 170nm. . . . .	57

2.29	$G_2(\tau) - 1$ donné par le PM et le capteur CCD pour le cas d'une solution d'eau pure contenant des particules de 1040nm. . . . .	58
2.30	$\ln(G_2(\tau) - 1)$ donné par le PM pour le cas de la cellule à $90^\circ$ , on représente par des cercles bleus les résultats et l'ajustement des résultats en vert. . . . .	59
2.31	Distribution des rayons hydrodynamiques de particules obtenue sur la base de la distribution Normale, après traitement des résultats par la méthode du cumul (en rouge), ainsi que la répartition réelle donnée par le fournisseur de particules (en bleu). . . . .	60
2.32	Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée; plusieurs échantillons d'eau pure contenant des tailles différentes de particules (60;170;700 et 1040nm) . . . .	61
2.33	Déplacement carré moyen en fonction du retard temporel calculé à partir des fonctions d'autocorrélation pour les échantillons d'eau pure qui contiennent des tailles différentes de particules . . . . .	61
2.34	Comparaison des distributions des rayons hydrodynamiques obtenus par rapport à celles du fournisseur (30 et 85nm) . . . . .	62
2.35	Comparaison de la distribution des rayons hydrodynamique obtenue après le traitement des résultats de DLS par rapport à celle donnée par le fournisseur (350 et 520nm). . . . .	62
2.36	Simulation des résultats d'une mesure de diffusion dynamique correspondant à une distribution de particules parfaitement mono-disperse . . . . .	63
2.37	Résultats de la simulation qui correspond à un rayon unique de 85nm . . . . .	63
2.38	Variation du rayon hydrodynamique mesuré en fonction du retard $\tau$ pour les deux cas 30nm (fig.a), 85nm (fig.b) 350nm (c) et 520nm (d). . . . .	64
2.39	comparaison des histogrammes de distribution de tailles estimées en DLS avec celles du fournisseur pour les cas de 30nm (a) et 85nm (b) . . . . .	65
2.40	comparaison des histogrammes de distribution de tailles estimées en DLS avec celles du fournisseur pour les cas de 350nm (a) et 520nm (b) . . . . .	65
3.1	(a) : simulation théorique d'une évolution du temps caractéristique $\tau_c$ en fonction de l'angle de diffusion $\theta$ formé entre la direction du faisceau incident et la position du capteur. (b) : variation de $\tau_c q^2$ en fonction de l'angle de diffusion . . . . .	71
3.2	Comparaison des fonctions d'autocorrélation mesurées à l'aide du dispositif (photomultiplicateur + corrélateur) avec (fig.b) et sans (fig.a) l'utilisation du système optique (). Échantillon aqueux de polyéthylène glycol, 20%, $\eta = 3.15mPa.s$ , $T=20^\circ C$ , contenant des particules de 170nm . . . . .	72
3.3	Comparaison de l'évolution de $\tau q^2$ en fonction de l'angle de diffusion sans (a) et avec (b) l'utilisation du système optique . . . . .	73
3.4	Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $G_2(\tau q^2)-1$ pour les particules de 170nm dans l'eau ( $T=20^\circ, \eta = 1mPa.s$ ) pour différents angles de diffusion . . . .	73
3.5	Fonction d'autocorrélation mesurée à $90^\circ$ (a) pour le cas de la variation de la concentration des particules de 170nm dans l'eau à $20^\circ C$ , ainsi que la variation du rayon hydrodynamique (b) mesurée en fonction de la concentration des particules	75
3.6	$\frac{Kc}{\Delta R(\theta,c)}$ tracé en fonction du sinus carré de la moitié de l'angle de diffusion dans le cas de plusieurs concentrations de particules de 170 nm dans l'eau pure. Les étoiles bleues correspondent à la projection des résultats à angle nul. . . . .	76
4.1	Allure du déplacement carré moyen en fonction du retard temporel $\tau$ pour différents types de fluides. . . . .	82
4.2	Déplacement carré moyen de la référence en fonction du retard temporel $\tau$ (Mason-2000) [7] . . . . .	83

4.3	Modules viscoélastiques $G^*(\omega)$ (fig.a) $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ (fig.b) [7] en fonction de la fréquence $\omega Hz$ calculée à l'aide de l'algorithme développé. . . . .	83
4.4	Résultats obtenus concernant le module visqueux $G''$ (fig.a) et le module élastique $G'$ (fig.b) correspondant à l'échantillon d'Emkarox VG-130 contenant des particules de 170nm. La courbe théorique est tracée en bleu, ( $G''(f)=\eta f$ ) . . . . .	84
4.5	Modules viscoélastiques obtenus pour le cas d'un échantillon d'eau qui contient une distribution de taille de 60 nm (fig.a), 170 nm (fig.b), 700 nm (fig.c) et 1040 nm (fig.d). . . . .	85
4.6	Fonction d'autocorrélation mesurée correspondant à l'échantillon d'eau contenant deux distributions de particules de 170 et de 700nm . . . . .	87
4.7	Déplacement carré moyen calculé correspondant à l'échantillon d'eau contenant deux distributions de particules de 170 et de 700nm . . . . .	87
4.8	Résultats d'autocorrélation du mélange des particules de 60nm-700nm . . . . .	88
4.9	Déplacement carré moyen du mélange des particules de 60nm-700nm . . . . .	88
4.10	Résultats d'autocorrélation du mélange des particules de 60nm-1040nm . . . . .	89
4.11	Déplacement carré moyen obtenu du mélange de particules de 60-1040nm . . . . .	89
4.12	Modules viscoélastiques de la solution d'eau contenant des particules de 1040nm (fig.a), 170-700nm (fig.b), 60-700nm (fig.c) et 60-1040nm (fig.d). . . . .	90
4.13	Simulation d'un fluide quelconque contenant une taille parfaitement monodispersée (fig.a) et augmentant la polydispersité en mélangeant plusieurs tailles successivement (fig.b; fig.c et fig.d). . . . .	91
4.14	Simulation de modules viscoélastiques obtenus à partir d'une distribution de tailles simulé, de valeur moyenne $R_h = 100nm$ . $\sigma = 1.510^{-12}\%$ (a), 19% (b), 29% (c) et 38% (d) . . . . .	92
5.1	Méthode de préparation de l'agarose qui consiste à immerger l'échantillon (2), dans un cristalliseur (3) contenant de l'eau, sur une plaque chauffante à température réglable (1). . . . .	97
5.2	Représentation explicative relative au cycle d'hystérésis de la gélification de l'agarose. . . . .	98
5.3	Schéma explicatif de la gélification de l'agarose sous l'effet de la température. On identifie le cas de particules libres à l'intérieur des pores (en bleu) et de particules bloquées dans le gel (en rouge). . . . .	98
5.4	Boucle d'hystérésis des modules visqueux et élastiques en fonction de la température, indiquant les points de gélification et de fusion. . . . .	99
5.5	Dessin explicatif de la géométrie utilisée (ME-21diamètre de la coupe : 22.93 mm, diamètre du rotor : 21.01 mm, angle : 4°, entrefer de 153 $\mu m$ , AntonPaar; l'échantillon est représenté en bleu, la couche d'huile en jaune verdâtre. . . . .	100
5.6	Schéma représentant (1) le serpentin en cuivre interrompu (3) afin de permettre le passage du faisceau laser dans le tube (2) contenant l'échantillon. A gauche du tube une règle graduée a été positionnée afin de donner les dimensions de l'ensemble. La flèche en bas à droite du tube montre la zone de passage des faisceaux lumineux. Mesure de la température de l'eau contenue dans un tube de diffusion de lumière lors d'une rampe descendante à 0.5°C/min entre 80°C à 15°C. La ligne continue représente l'ajustement de la température par une fonction linéaire. . . . .	101
5.7	Module élastique en fonction de la température mesurée durant l'hystérèse pour une fréquence de 1Hz et une déformation de 1% pour des différentes vitesses de température. . . . .	102
5.8	Cycle d'hystérésis (0.5°C/min) du module visqueux (fig.b) $G''$ et élastique $G'$ (fig.a), mesurée en appliquant des oscillations ( $f=1Hz$ , $\gamma = 1\%$ ) en fonction de la température pour différentes concentrations d'agarose (1, 3, 7 et 10g/l). . . . .	103

5.9	$\frac{G'}{G''}$ , calculé en fonction de la température pour différentes concentrations d'agarose	103
5.10	Module élastique $G'$ (Pa) en fonction de la fréquence (fig.a) et en fonction de la concentration (fig.b) pour une déformation de cisaillement $\gamma = 1\%$ , à une température de $15^\circ\text{C}$ , après le temps d'attente (2h25), pour les concentrations d'agarose de 10, 7, et 3 g/l et 1g/l.	104
5.11	Évolution du module élastique (fig.a) et de sa dérivée (fig.b) en fonction du temps après la rampe de température, pour différentes concentrations d'agarose (3, 7 et 10g/l à $15^\circ\text{C}$ ) et 1g/l à $10^\circ\text{C}$ .	105
5.12	Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesurée en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ) pendant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour une concentration de 10g/l sans particules.	106
5.13	$G_2(\tau) - 1$ mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ) durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 10g/l+particules 1040nm (fig.b), et le cas avec des particules de 60nm (fig.a). Concentration volumique des particules : $C_{particules} = 8 \times 10^{-4}\%$	106
5.14	Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesurée en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), pendant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour une concentration de 5g/l sans particules.	107
5.15	$G_2(\tau) - 1$ mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 5g/l+particules de 700nm (fig.b), et le cas avec des particules de 1040nm (fig.a). Concentration volumique des particules : $C_{particules} = 8 \times 10^{-4}\%$	107
5.16	$G_2(\tau) - 1$ mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 5g/l+particules 170nm (a) et de 60nm (b)	108
5.17	Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ) pendant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour une concentration de 3g/l sans particules.	109
5.18	$G_2(\tau) - 1$ mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 3g/l+particules 1040nm (a) et de 700nm (b)	109
5.19	$G_2(\tau) - 1$ mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 3g/l+particules 170nm (a) et de 60nm (b)	110
5.20	Fonction d'autocorrélation ( $G_2(\tau) - 1$ ) mesurée en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), pendant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour une concentration de 1g/l sans particules.	111
5.21	$G_2(\tau) - 1$ mesuré en utilisant le photomultiplicateur pour un angle de diffusion ( $\theta = 90^\circ$ ), durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ , $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour l'agarose de 1g/l+particules 60nm (a) et de 1040nm(b)	111
5.22	$G_2(\tau) - 1$ mesuré pour l'agarose 1g/l sans particules à $15^\circ\text{C}$ directement à la fin de la rampe et après 2h25 d'attente.	112
5.23	Fonctions d'autocorrélation à $15^\circ\text{C}$ pour $C=10\text{g/l}$ (a), $c=5\text{g/l}$ (b) avec et sans particules après 2h25 d'attente à $15^\circ\text{C}$	113
5.24	Fonctions d'autocorrélation à $15^\circ\text{C}$ pour $C=3\text{g/l}$ avec et sans particules après 2h25 d'attente à $15^\circ\text{C}$	113
5.25	Variation du temps caractéristique en fonction de la température pour différentes concentrations d'agarose avec et sans particules : 10g/l (fig.a), 5g/l (fig.b), 3g/l (fig.c) et 1g/l (fig.d).	114
5.26	Déplacement carré moyen calculé durant la rampe de température ( $80^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}$ ) pour l'agarose de 5g/l+particules 170nm (fig.a), et de 60nm (fig.b)	116

5.27	Déplacement carré moyen calculé durant la rampe de température ( $80^{\circ}C \rightarrow 15^{\circ}C$ ) fig.a : agarose de 3g/l+particules 170nm et fig.b : agarose de 3g/l+particules 60nm	117
5.28	Déplacement carré moyen calculé durant la rampe de température ( $80^{\circ}C \rightarrow 15^{\circ}C$ ) pour l'agarose de 1g/l+particules 1040nm (a) et de 60nm (b)	117
5.29	Modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour le fluide existant à l'intérieur des pores de l'agarose 3g/l (fig.a) et 5g/l (fig.b) contenant des particules de 60nm, à après le temps d'attente à $15^{\circ}C$ .	118
6.1	Température de fusion moléculaire d'un fragment d'ADN. (fig.a- [89]). Effet de la variation de la concentration ionique sur la dénaturation de l'ADN (fig.b- [91]).	123
6.2	Illustration schématique [99] habituelle de la transition ordinaire-extraordinaire dans les solutions de polyélectrolytes en termes de dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la concentration molaire de sel ajouté. La division du coefficient de diffusion est supposée se produire à une concentration critique de sel.	123
6.3	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ mesurée en utilisant le système développé dans cette thèse (chap.2), pour un angle de diffusion de $90^{\circ}$ , une température de $25^{\circ}C$ , longueur d'onde de 532nm, pour plusieurs concentrations d'ADN (entre 0.1g/l et 10g/l) dans un solvant aqueux de $10^{-2}M$ de NaCl. Dans la fig.a le résultat est schématisé en semilogx, ainsi que dans la fig.b le même résultat en semilogy.	125
6.4	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ mesurée en utilisant le système développé dans cette thèse (chap.2), pour un angle de diffusion de $90^{\circ}$ , une température de $25^{\circ}C$ , longueur d'onde de 532nm, pour plusieurs concentrations d'ADN (entre 0.1g/l et 1g/l) dans un solvant aqueux de $10^{-1}M$ de NaCl. Dans la fig.a le résultat est schématisé en semilogx, et dans la fig.b le même résultat en semilogy.	125
6.5	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ mesurée à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) » pour un angle de diffusion de $90^{\circ}$ , à une température de $25^{\circ}C$ , longueur d'onde de 632.8nm, pour plusieurs concentrations d'ADN (entre 0.1g/l et 6g/l) dans un solvant aqueux de $10^{-2}M$ de NaCl. Dans la fig.a le résultat est schématisé en semilogx, et dans la fig.b le même résultat en semilogy.	127
6.6	Fonction d'autocorrélation $G_2(\tau) - 1$ mesurée à l'institut « Laue Paul Langevin (ILL) » pour un angle de diffusion de $90^{\circ}$ , à une température de $25^{\circ}C$ , longueur d'onde de 632.8nm, pour plusieurs concentrations d'ADN (entre 0.1g/l et 1g/l) dans un solvant aqueux de $10^{-1}M$ de NaCl. Dans la fig.a, le résultat est schématisé en semilogx, et dans la fig.b le même résultat en semilogy.	127
6.7	Traitement de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée ( $\theta = 90$ ), pour une concentration de 6g/l d'ADN dans un solvant NaCl de $10^{-2}M$ (fig.a). Les ajustements correspondent aux couleurs rouge et verte, indiquent la séparation des deux temps caractéristiques lent et rapide. Distribution des rayons hydrodynamiques (fig.b) obtenue après le traitement final	128
6.8	Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(a), ainsi que la variation du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(b), pour une concentration de sel de $10^{-2}M$ . On trace en rouge les résultats obtenus à l'ILL et en bleu ceux qui correspondent à notre système de mesure	129
6.9	Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(a), ainsi que la variation du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration d'ADN fig :5.5(b), pour une concentration de sel de $10^{-1}M$ . On trace en rouge les résultats obtenus à l'ILL et en bleu ceux qui correspondent à notre système de mesure	129
6.10	Rayon hydrodynamique $R_h(nm)$ en fonction du vecteur d'onde qui correspond à une variation angulaire entre $20^{\circ}$ et $150^{\circ}$ mesurée pour différentes concentrations d'ADN, dans du $10^{-2}M$ NaCl (fig : 5.7a) et dans du $10^{-1}M$ NaCl (fig : 5.7b).	131



6.11	Diagramme de Zimm ( $KC/R$ ) en fonction du vecteur d'onde qui correspond à une variation angulaire entre $20^\circ$ et $150^\circ$ mesurée pour différentes concentrations d'ADN, dans du $10^{-2}M$ NaCl (fig : 5.8a) et dans du $10^{-1}M$ NaCl (fig : 5.8b). . . . .	131
6.12	Fonction d'autocorrélation mesurée à $90^\circ$ pour 0.4g/l d'ADN, dans plusieurs concentrations de NaCl au niveau du solvant, schématisée en logx (fig : 5.9a) et en logy (fig : 5.9b) . . . . .	133
6.13	Distribution des rayons hydrodynamiques mesurés pour 0.4g/l d'ADN dans différents solvants . . . . .	133
6.14	Distribution des rayons hydrodynamiques pour 0.4g/l d'ADN dans un solvant aqueux de $10^{-4}$ NaCl, non filtré, et filtré sous plusieurs dimensions de filtres. . . . .	134
8.1	(Couleur en ligne) (a, b) Schéma d'un instrument [24] de diffusion de la lumière par corrélation croisée modulée en 3D montrant les deux états dans lesquels un des modulateurs est activé et un détecteur est déclenché. . . . .	166
A.1	Algorithme de recherche des coordonnées du barycentre d'une image bidimensionnelle . . . . .	XXIII
A.2	Traitement d'images impliquant le calcul de la fonction d'autocorrélation . . . . .	XXIV
A.3	Estimation des modules viscoélastiques, basée sur la relation Stokes-Einstein, à partir du déplacement quadratique moyen . . . . .	XXVIII
B.1	$1 \mu m(a)$ ; $0.8 \mu m(b)$ ; $0.45 \mu m(c)$ et $0.22 \mu m(d)$ . . . . .	XXIX
C.1	Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation d'un cas parfaitement monodispersé, déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d). . . . .	XXXI
C.2	Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation d'une distribution de particules (faible écart-type), déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d). . . . .	XXXII
C.3	Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation d'une distribution de particules (écart-type considérable), déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d). . . . .	XXXIII
C.4	Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation de deux distribution de particules, déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d). . . . .	XXXIV
D.1	Module élastique mesuré en fonction de la rampe de température ( $1^\circ C/min$ ), pour une concentration de 10g/l d'agarose. En rouge, nous traçons les résultats correspondant à l'échantillon sans la couche d'huile ajoutée. . . . .	XXXV
D.2	Modules viscoélastiques de l'agarose (10g/l) mesurés en fonction de la déformation $\gamma(\%)$ , en bleu pour une température de $15^\circ C$ et en rouge pour $T=80^\circ C$ . . . . .	XXXVI
D.3	Vérification de la rampe de température à l'intérieur de la géométrie couette utilisée (ME-21) . . . . .	XXXVII
D.4	Variation du couple (mNm) en fonction de la déformation de cisaillement en % pour un échantillon d'agarose de 10g/l, à $80^\circ C$ et $15^\circ C$ . . . . .	XXXVIII
E.1	Distribution des rayons hydrodynamiques mesurés pour 0.04g/l d'ADN dans différents solvants ioniques . . . . .	XXXIX
E.2	Facteur de forme ( $\frac{R_g}{R_g}$ ) [109]. . . . .	XL



## Liste des tableaux

5.1	Températures de gélification estimés et de fusion pour différentes concentrations d'agarose . . . . .	104
5.2	Mobilité des particules à l'intérieur des pores du gel d'agarose après le temps d'attente à 15°C. On représente par "1" les particules en mouvement aléatoire dans les pores et par "0" particules bloquées. . . . .	112





## Annexe 1 : Algorithmes de traitements

### A.1 Coordonnées d'un barycentre

```
function [x1,y1] = barc(I,o,p)
N=o*p;% dimension de l'image
E=reshape([I(:)],N,[])-2^15;% Mettre tous les éléments dans un seul vecteur
s=sum(E);% somme de toutes les valeurs
E=reshape(E(:,p,[])); % stocker les donnés dans une matrice
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Initialisation
x=1;
y=1;

% Première méthode

%application directe de l'expression mathématique du barycentre

for j=1:p
    for i=1:o
        y=E(i,j)*j+y; %intégration suivant y
        x=E(i,j)*i+x; %intégration suivant x
    end
end
x1=round(x./s);% calcul de l'abscisse du barycentre
y1=round(y./s);% calcul de l'ordonnée du barycentre

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%deuxième méthode estimation du barycentre
for i=1:p
    m(i)=mean(E(i,:));% moyenne de chaque colonne
end
ss=sum(m); % somme de tous les moyennes des colonnes

for j=1:p
    y=m(j)*j+y; % calcul de l'ordonnée du barycentre
end

y=y/ss; % normalisation par la somme des moyennes sur y

for k=1:o
    mm(k)=mean(E(:,k)); % moyenne de chaque ligne
end
ss1=sum(mm);% somme de tous les moyenne des lignes
for l=1:o
    x=mm(l)*l+x;% calcul de l'abscisse du barycentre
end
x=x/ss1; % normalisation par la somme des moyennes sur x
% affichage des coordonnées du barycentre
x1=round(x);
y1=round(y);
```

FIGURE A.1 – *Algorithme de recherche des coordonnées du barycentre d'une image bidimensionnelle*

## A.2 Calcul de la fonction d'autocorrélation de l'intensité

```

1 clear all;
2 %load FIT.m;
3
4 %Lecture des images speckles
5 n=8000;
6 m=n/2;%nombre des images de speckles
7 f=0.33;%fréquence d'acquisition
8 t=(0:1/f:(1/f)*n);%construction du vecteur temps de la manip
9
10 %Sélection du ROI
11 width=198;
12 height=22;
13 N=(width)*(height);% Nombre de pixels total dans l'image
14
15 % Lecture des images
16 %-----
17 %roit pour les alternatives
18 for i=1:n;
19     III(i)=double(imread(files(i).name))-2^15;% (-2^15) pour être dans l'intervalle [0-4096]
20 end
21 %Traitement des images speckles
22 EE=num2cell(reshape(III{:}),N,[1],2);% mettre l'intensité temporelle de chaque pixel dans un vecteur
23
24 pix=0;% compteur des pixels qui dépassent le seuil choisi
25 S=1922;% Seuil de la zone linéaire
26
27 for i=1:N-1
28     v=EE{i};
29     mm=max(v);
30     if mm>S
31         v=[];
32         pix=pix+1;
33     endif
34     E{i}=v;
35 end
36
37 E=E1(~cellfun('isempty',E1));% élimination des pixels qui dépassent le seuil
38
39
40
41 A=cellfun(@(x) mean(x).*mean(x),E,'uni',false);% calcul du dénominateur de la fonction de l'autocorrélation de chaque pixel
42 %qui est la moyenne totale au carré. (MEAN(I(t)))^2 pour chaque pixel a part.
43
44
45 F1=cellfun(@(x) xcorr(x),E,'uni',false);% calcul du numérateur de la fonction de l'autocorrélation
46 %qui nous donne la somme(I(t)*I(t+tau)) pour chaque pixel a part.
47 %Pour obtenir la moyenne il suffit de diviser à chaque fois par le nombre des éléments qui existent
48 % On peut faire cette étape maintenant ou à la fin après qu'on prend la partie qui nous intéresse.
49
50
51 F11=cellfun(@(x,y) x./y,F1,A,'uni',false);% fonction de l'autocorrélation pour chaque pixel. sum(I(t)*I(t+tau))/y
52
53 G2=mean(cat(3,F11{:}),3);% moyenne de la fonction de l'autocorrélation pour chaque tau (moyenne spatiale)
54
55 DD=n-1;% pour calculer la moyenne
56 GG=G2(n:2.*n-1);% sélection de la partie qui nous intéresse de l'autocorrélation.
57
58 GG=GG/DD;% Transformer la somme en moyenne.
59 % NB: cette division par DD peut être faite directement après le calcul de F1
60 %mais pour simplifier les étapes de calcul on fait cette division à la fin
61 %Pour un seul vecteur au lieu de la faire pour N vecteurs avant, ce qui ne change rien dans le calcul.
62
63
64
65
66 %Figure
67 figure(3);
68 set(gca,'FontSize',10)
69 semilogx(t(1:n),GG(1:n),'o');
70
71
72 save G2pixzlpzpixel.m GG t;
73
74 %{
75 L'utilisation de xcorr nous donne un résultat qui correspond identiquement à la méthode du produit simple qui prend hyp du temps.
76 et nous permet d'avoir une autocorrélation qui a une dimension 2* n-1 qui correspond bien à la théorie en mathématiques du produit
77 de convolution, nous on suppose dans l'expérience qu'à
78 tau=0 on a le maximum c.à.d on a tous les éléments du vecteur à corrélérer pour cela on prend l'autocorrélation de n jusqu'au 2* n-1.
79 Après on peut tracer la courbe de G2-1 de tau=0 jusqu'au le temps total de la manip ce qui n'était pas le cas en utilisant FFT
80
81
82 %{
83 %choix des pixels dans la zone linéaire d'une façon que si et seulement si une fois
84 %le niveau du gris d'un pixel dépasse le seuil choisi durant le temps de la manip
85 %on ne tient pas compte de ce pixel dans le calcul de l'autocorrélation.
86

```

FIGURE A.2 – Traitement d'images impliquant le calcul de la fonction d'autocorrélation

A.3. Traitement de la fonction d'autocorrélation permettant de déterminer les temps caractéristiques, la distribution des rayons hydrodynamiques ainsi que celle des coefficients de diffusion.

### A.3 Traitement de la fonction d'autocorrélation permettant de déterminer les temps caractéristiques, la distribution des rayons hydrodynamiques ainsi que celle des coefficients de diffusion.

```

10 clc % efface le contenu de la fenetre
11
12 %%%initialisation des donnees (variables)
13 clear
14
15
16
17 % grandeurs caracteristiques de l'experience
18 T=25+273; % temperature du milieu en degre kelvin
19 kb=1.38064852*(10^(-23)); % constante de Boltzmann (m2 kg s-2
20 lambda=633*10^(-9); % longueur d'onde
21 n0=1.33;% indice de refraction
22 Vt=0.88*10^-3; % viscosite dynamique (Pa.s)
23 theta=90*pi/180;
24 q=4*pi*sin(theta/2)*n0/lambda; % module du vecteur de diffusion
25
26 Mr=1;
27
28 [datal] = Read_PM('3gl_90deg.ASC');
29
30
31 %%%%%%%%%%%
32 g2=datal(:,2);
33 t=datal(:,1)./1000;
34 n=length(g2);
35
36 %%%%%%%%%%%
37 n=length(g2);
38 tt=t;
39
40
41 for i=1:length(t)
42     if tt(i)<10^(-6)
43         cc=i;
44     end
45 end
46
49 t=t(cc:end);
50 g2=g2(cc:end);
51
52
53
54
55
56 n=length(g2);
57 cc
58 %G2_exp=g2;
59 t_exp=t;
60
61 b=round(n/10);
62 pp=splinefit(t,g2,b);
63 g2=g2./ppval(pp,t(1));
64 G2_exp=g2;
65 %G2_exp=G2_exp./ppval(pp,t(1));
66
67 semilogx(t_exp,G2_exp,'o',t_exp,ppval(pp,t_exp)./ppval(pp,t_exp));
68 %%%%%%%%%%%
69 %%%%%%%%%%%
70
71 %save res_06gl.m g2 t;
72
73
74
75 for i=1:length(g2)
76     j=g2(i);
77     if j>0.011;
78         cc=i;
79     end
80 end
81 cc=cc;
82 G2=g2(1:cc);
83 t=t(1:cc);
84 n=length(G2);
85 pp=splinefit(t,G2,round(n/3),"ORDER",3);
86 G2=ppval(pp,t);
87
88 t_analyse=t;
89
90 %%%
91 %Normalisation
92 %%%
93
94
95
96 %%%
97
98
99
100 G2=ppval(pp,t);
101 G2=G2./G2(1);
102
103 %%%%%%%%%%%
104 % Debut des calculs
105 %
106 % deplacement carre moyen
107 %
108 % methode des cumulants
109 % distribution des coefficients de diffusion
110 % distribution des rayons (Loi de stokes)
111 %
112 % methode de la somme d'exponentielle (a faire)
113 %
114 % methode de Contin (a faire)
115 %
116 %%%%%%%%%%%
117 % creation de la fonction g2-1 de correlation dynamique de la lumiere
118
119
120 %G2=G2./G2(1); %calcul du vecteur g2-1 grace au . dans la fonction
121 MSD=-3*log(G2/G2(1))./q^2./2; %deplacement carree moyen en nm**2
122 % Evaluation des temps de diffusion
123 % evaluation des rayons des particules
124
125 k=log(G2);
126 b=Mr;
127
128 %Condition
129 n=length(k);
130
131
132 l=1;
133
134 pp=splinefit(t,k,b,"ORDER",2)
135 p=ppval(pp,t);
136 er_0=(abs((k-p)./p)).*100;
137 seuil=1;
138
139
140
141 if mean(er_0)<=seuil
142     une_population=1;
143     k2=k;
144     k1=k;
145     t1=t;
146     t2=t;
147
148 %figure(6)
149 %plot(t,er_0,'o')
150
151 else
152
153
154
155 for i=1:n-1
156
157     kk=k(1:l+i);
158     pp=splinefit(t(1:l+i),kk,b,"ORDER",2);
159     p=ppval(pp,t(1:l+i));
160     er_s(i)=mean((abs((kk-p)./p)))*100;
161
162     if (er_s(i))<=7;
163         limitel=i;
164     end
165
166 end
167 j=0;
168 er_ss=er_s(1:limitel);

```

```

169 for i=limite1+1:n-1
170
171     j=j+1;
172     kk=k(n-j-1:n);
173     pp=splinefit(t(n-j-1:n),kk,b,"ORDER",2);
174     p=ppval(pp,t(n-j-1:n));
175     er_i(j)=mean((abs((kk-p)./p)))*100;
176
177     if (er_i(j))<=10;
178         limite=j;
179     endif
180
181
182
183 end
184
185
186 % figure(5)
187 % plot(er_ss,'ob')
188
189 % hold on
190 % plot(er_i,'vr')
191 % legend('limite suprieure','limite inférieure')
192 % grid minor on
193
194
195 n=length(k);
196
197 k2=k(n-limite+1:end);
198 t2=t(n-limite+1:end);
199
200
201 k1=k(1:limite);
202 t1=t(1:limite);
203
204 endif
205
206
207 %%Dérivées de ln(G2-1)
208
209 for i=1:2
210     if i==1
211
212         k=k1;
213         t=t1;
214     elseif i==2
215         k=k2;
216         t=t2;
217     endif
218
219 b=mr;
220 pp=splinefit(t,k,b,"ORDER",2);
221 %ordre 1 - premiere derivee
222 pp1 = pp;
223 %pp1.coefs = pp1.coefs*diag([3 2 1],1);
224 pp1.coefs = pp1.coefs*[0 2 0; 0 1; 0 0];
225
226 d1 = real(ppval(pp1,t));
227 %ordre 2 - deuxieme derivee
228 %pp1.coefs = pp1.coefs*diag([2 1],2);
229 pp1.coefs = pp1.coefs*[0 2 0; 0 1; 0 0];
230
231 d2=real(ppval(pp1,t));
232
233
234 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
235 %
236 % distribution des coefficients de diffusion
237 % facteurs et indice de polydispersité
238 % travail sur (g2-1) (tau)
239 % article de reference : Sources du travail: 2016 Roger - Analytical
240 %
241 Gama1=abs(d1);
242 Gama2=sqrt(abs(d2));
243 bb=length(Gama1);
244 bb=(round(bb/b)-1).*b;
245 Gama1=Gama1(1:bb);
246 Gama2=Gama2(1:bb);
247
248 Gama1=reshape(Gama1, bb/b,b);
249 Gama2=reshape(Gama2, bb/b,b);
250
251 Gama1=mean(Gama1,1)./2;%
252 Gama2=mean(Gama2,1);
253 sigma=sqrt((abs(Gama2./Gama1./Gama1)));
254
255 mtc=1./Gama1;
256
257
258
259
260
261 % Coefficient de diffusion moyen
262 mD=Gama1./q./q;
263 %>---->
264 Var_D=sigma.*sigma.*mD.*mD;
265 %>---->
266 Ecart_type_D=sqrt(Var_D);
267 %>---->
268
269 clc
270 mD2=Var_D+mD.*mD;
271 Var_D+mD.*mD;
272 pourcentage=Ecart_type_D/mD*100;
273
274 Ecart_type_tc=pourcentage*mtc/100;
275
276 mr=kb.*T./(6.*pi.*Vt.*mD);
277 mr2=((kb.*T./(6.*pi.*Vt))^2)./mD2; %pour le calcul de la variance
278 Ecart_type_r=sqrt(abs(mr2-mr.*mr)) %ecart type
279
280 %rayon hydrodynamique en fonction du temps
281 mR=kb.*T./(6.*pi.*Vt.*mD).*10^9;
282
283
284
285
286
287 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
288 x_tc=[0:mtc/400:5*mtc];
289 distr_tc=gauss(Ecart_type_tc,mtc,x_tc);
290 distr_tc=distr_tc;
291
292
293
294
295
296 x_D=[0:mD/400:5*mD];
297 distr_D=gauss(Ecart_type_D,mD,x_D);
298 distr_D=distr_D;
299
300
301 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
302 x_r=[0:mr/400:5*mr];
303 distr_r=gauss(Ecart_type_r,mr,x_r);
304 distr_r=distr_r;
305
306
307 if i==1
308     x_r1=x_r;
309     x_tcl=x_tc;
310     x_D1=x_D;
311     distr_D1=distr_D;
312     distr_r1=distr_r;
313     distr_tcl=distr_tc;
314
315     mR1=mR;
316     mD1=mD;
317     tcl=mtc;
318     Y1=ppval(pp,t);
319     t1=t;
320     elseif i==2
321     x_r2=x_r;
322     x_D2=x_D;
323     distr_D2=distr_D;
324     distr_r2=distr_r;
325     distr_t2=distr_tc;
326     mR2=mR;
327     mD2=mD;
328     tc2=mtc;
329     Y2=ppval(pp,t);
330     t2=t;
331
332 endif
333
334
335
336
337
338 %valeurs du fit du ln(g2)-1
339

```



### A.3. Traitement de la fonction d'autocorrélation permettant de déterminer les temps caractéristiques, la distribution des rayons hydrodynamiques ainsi que celle des coefficients de diffusion.

```

341 end
342
343
344 if mD1==mD2
345     distr_D1=distr_D1./max(distr_D1);
346     distr_D2=distr_D2./max(distr_D2);
347     distr_r1=distr_r1./max(distr_r1);
348     distr_r2=distr_r2./max(distr_r2);
349     distr_tc2=distr_tc2./max(distr_tc2);
350     distr_tc1=distr_tc1./max(distr_tc1);
351
352     endif
353
354
355 N=max(distr_D1)+max(distr_D2);
356 NN=max(distr_r1)+max(distr_r2);
357 bb=max(distr_tc1)+max(distr_tc2);
358
359 if abs(mD1-mD2)>0
360     distr_D1=distr_D1./N;
361     distr_D2=distr_D2./N;
362
363     distr_r1=distr_r1./max(distr_r1);
364     distr_r2=distr_r2./max(distr_r2);
365     distr_tc2=distr_tc2./max(distr_tc2);
366     distr_tc1=distr_tc1./max(distr_tc1);
367
368     distr_r1=distr_r1.*max(distr_D1);
369     distr_r2=distr_r2.*max(distr_D2);
370     distr_tc1=distr_tc1.*max(distr_D1);
371     distr_tc2=distr_tc2.*max(distr_D2);
372
373 endif
374 ##tc1=0.0087;
375 ##tc2=321.85;
376 ##
377 exp1=exp(-2.*t_analyse./tc1);
378 exp2=exp(-2.*t_analyse./tc2);
379 exp1=exp1./exp1(1);
380 exp2=exp2./exp2(1);
381 G2=G2;
382
383 p=0;
384 compt=0;
385 for i=0:0.01:1;
386     compt=compt+1;
387     p=i;
388     y=p.*exp1+(1-p).*exp2;
389     E(compt)=mean((G2-y).^2);
390     intensite_pics(compt)=p;
391 end
392 m=min(E);
393 for i=1:length(E)
394     if E(i) == m;
395         ordre_minimum=i;
396     endif
397 end
398
399 b=intensite_pics(ordre_minimum);
400 bl=i-b;
401
402
403
404
405 ##Define the exponential model
406 ##my_fun = @(p) min((G2-p.*exp1-(1-p).*exp2).^2)
407 ##
408 ##Function to evaluate the model. In this case we need to provide the error
409 ##function: error sum of squares
410 ##fun_eval = @(p) p.*exp1+(1-p).*exp2;
411 ##
412 ##Initial guesses
413 ##p0 = [1];
414 ##
415 ##Nonlinear fit
416 ##result = fminsearch(my_fun, p0);
417 ##
418 ##result
419 ##b=result;
420 ##bl=1-b;
421
422 Y=b.*exp(-2.*t_analyse./tc1)+bl.*exp(-2.*t_analyse./tc2);
423
424
425 Y=Y./Y(1);
426
427
428
429 % trace des figures
430
431 G2=G2;
432 k=log(G2);
433 figure(1)
434 subplot(221)
435 semilogx(t_exp,G2_exp,'bo',t_analyse,G2,'g','linewidth',2,t_analyse,Y,'m','linewidth',2)
436
437 set(gca,'FontSize',6)
438 ylabel('G_2 (\tau)^{-1}')
439 xlabel('\tau(s)')
440 axis([t_exp(1) 1e0 -0.01 1.02])
441 legend('résultats','Fit','blexp(-2\tau/\tau_{c1})+b2exp(-2\tau/\tau_{c2})','\tau_c/2')
442
443 subplot(222)
444 plot(t_analyse,k,'ob','linewidth',1,t1,Y1,'g','linewidth',2,t_analyse,log(Y),'x',t2,Y2,'g','linewidth',1)
445 set(gca,'FontSize',7)
446 ylabel('ln(G_2 (\tau)^{-1})')
447 xlabel('\tau(s)')
448 axis([0 1.1.*t(end) -10 5])
449 legend('Résultats','Fit','blexp(-2\tau/\tau_{c1})+b2exp(-2\tau/\tau_{c2})')
450
451
452
453
454 subplot(223)
455 plot(x_r1.*10^9,distr_r1,'b','linewidth',1,x_r2.*10^9,distr_r2,'r','linewidth',1)
456 set(gca,'FontSize',8)
457 xlabel('R_h (nm)')
458 ylabel('F(R_h)')
459 axis([mR1/1.2 1.2.*max(mR2) ])
460 grid minor on
461
462 subplot(224)
463 plot(x_D1.*1e18,distr_D1,'b','linewidth',1,x_D2.*1e18,distr_D2,'r','linewidth',1)
464 set(gca,'FontSize',8)
465 xlabel('D (nm^2/s)')
466 ylabel('P(D)')
467 axis([mD1.*1e18/1.2 1.2.*max(mD2) ])
468 set(gca,'XScale','log')
469 grid minor on
470
471
472
473 %save resultats_traitement_adn_04gl_le-4nacl_f022.m t_analyse k t1 Y1 t2 Y2 x_D1 x_D2 x_r1 x_r2
474 c1c
475 mR1
476 mR2
477 mD1.*1e18
478 mD2.*1e18
479
480
481
482 figure(2)
483 plot((X_tc1./2),distr_tc1,'r','linewidth',2,(X_tc2./2),distr_tc2,'r','linewidth',2)
484

```

## A.4 Microrhéologie

```

clear
clc
T=25+273;% Température du milieu en kelvins
kb=1.38064852*(10^(-23)); % constante de Boltzmann (m2 kg s-2 K-1)
lambda=633*10^(-9);% Longueur d'onde de la source
load xyscan.m;% Données
x=xyscan(:,1);% Vecteur du temps
y=xyscan(:,2);%Déplacement carré moyen
w=1./x;%Fréquence
r=0.53*10^-6;%Rayon hydrodynamique
y=y.*10^-18;
x1=log(x);
y1=log(y);
pp=splinefit(x1,y1,3);
Y=ppval(pp,x1);
%Dérivée du log du déplacement par rapport au log du temps
ppder = pp;
ppder.coefs = ppder.coefs*diag([3 2 1],1);
alpha = ppval(ppder,x1);
%Facteur etha
etha=0.457.*(1+alpha).^2-1.36.*(1+alpha)+1.9;
%Module G(w)
g=abs(kb.*T./(pi.*r.*y.*etha));
%Modules
gel=abs(g.*cos(pi.*alpha./2));
gvi=abs(g.*sin(pi.*alpha./2));
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure(1)
loglog(x,y.*10^18, '.', 'linewidth',4)
set(gca, 'FontSize',22)
axis([10^-7 10 0.01 15])
xlabel('\tau')
ylabel('<delta r>^2(nm^2)')

figure(2)
loglog(w,g, 'or')
set(gca, 'FontSize',22)
legend('G',0)
axis([10^-1 10^6 10^2 10^5])
xlabel('W(Hz)')
ylabel('Module (Pa)')
%axis([10^-7 10 0.01 15])

%plot(x1,Y,x1,y1, '.')

figure(3)

loglog(w,gvi, 'ob',w,gel, 'pr')
set(gca, 'FontSize',22)

legend('G''''', 'G''',0)
axis([10^-1 10^5 7 10^4])
xlabel('W(Hz)')
ylabel('Modules (Pa)')

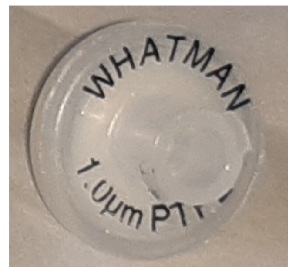
```

FIGURE A.3 – Estimation des modules viscoélastiques, basée sur la relation Stokes-Einstein, à partir du déplacement quadratique moyen

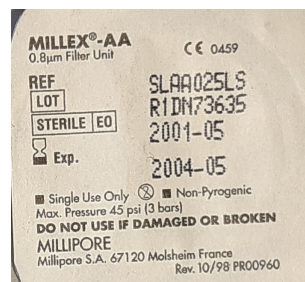
# B

## Annexe 2 : Caractéristiques du matériel utilisée

### B.1 Filtres



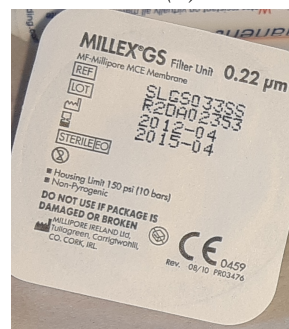
(a)



(b)



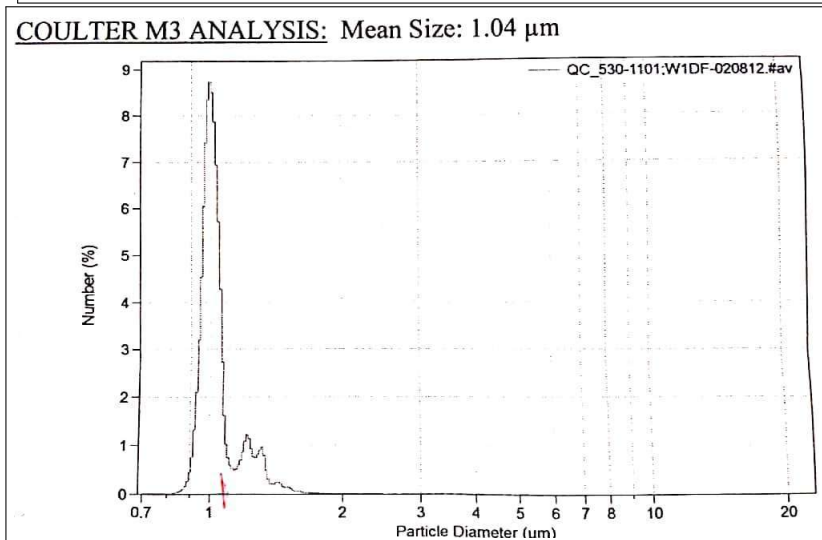
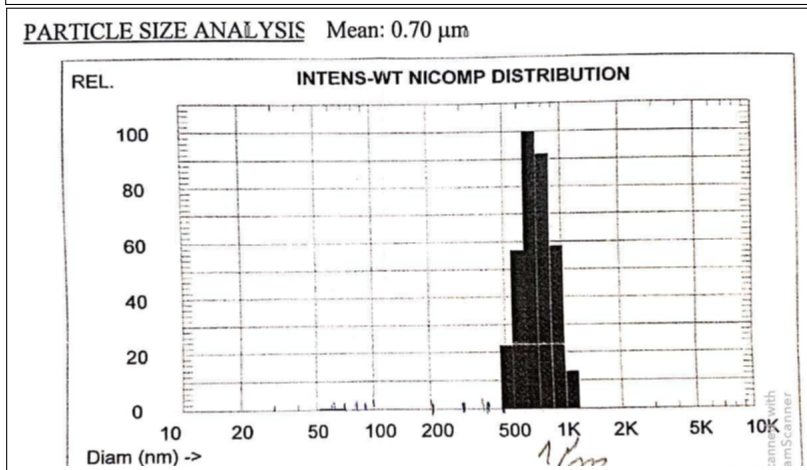
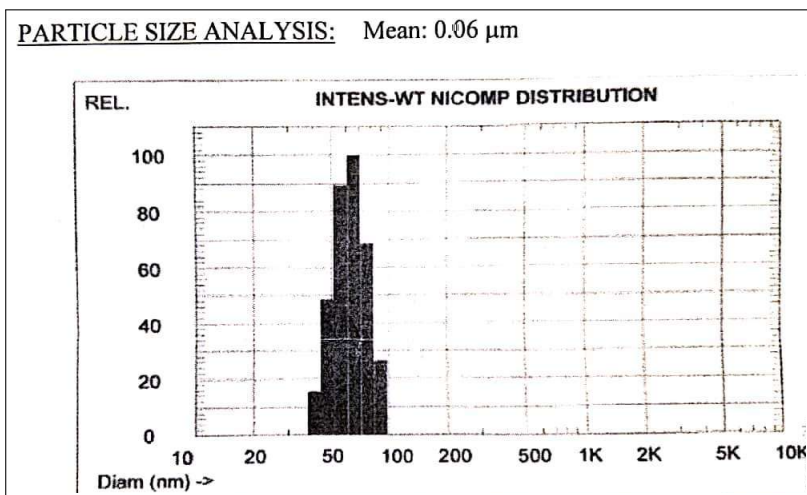
(c)

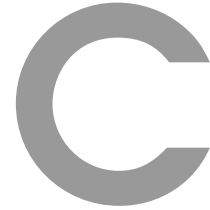


(d)

FIGURE B.1 – 1 µm(a); 0.8 µm(b); 0.45 µm(c) et 0.22µm(d)

## B.2 Distribution de tailles des particules utilisées





## Annexe 3 : Simulation théorique qui visualise l'effet de la polydispersité sur le passage aux modules viscoélastiques en microrhéologie

### C.1 Cas de particules parfaitement monodisperses

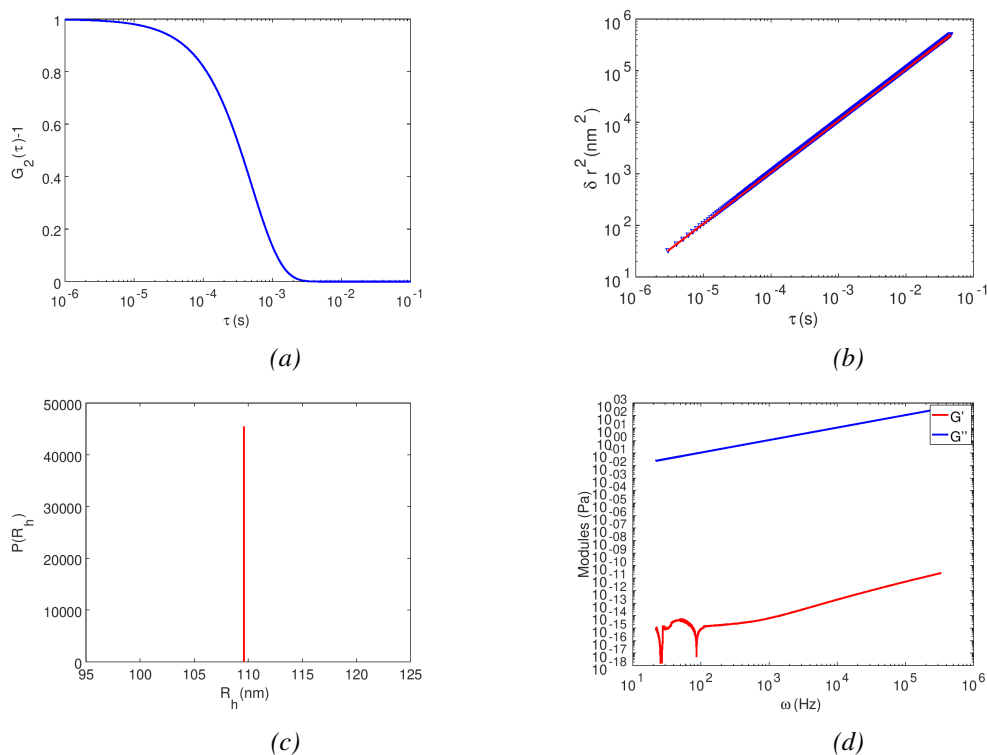


FIGURE C.1 – Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation d'un cas parfaitement monodispersé, déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d).

## C.2 Particules polydisperses avec un écart-type faible

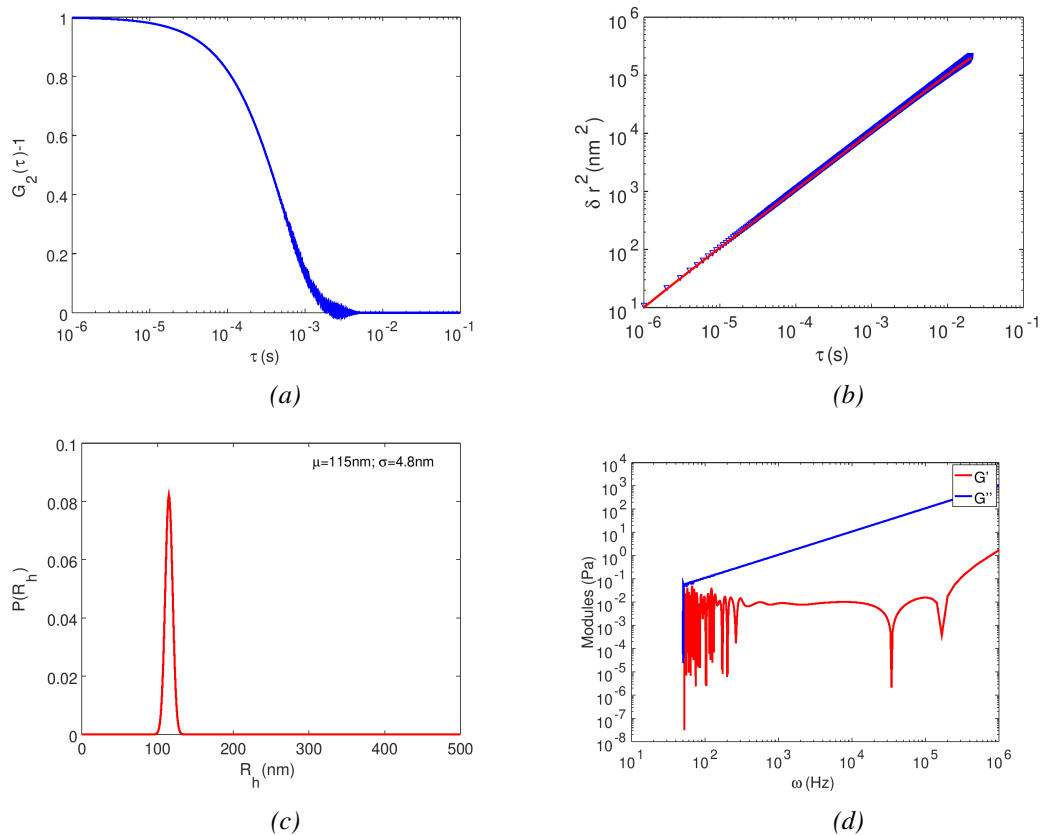


FIGURE C.2 – Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation d'une distribution de particules (faible écart-type), déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d).

### C.3 Particules polydisperses avec un écart-type plus élevé

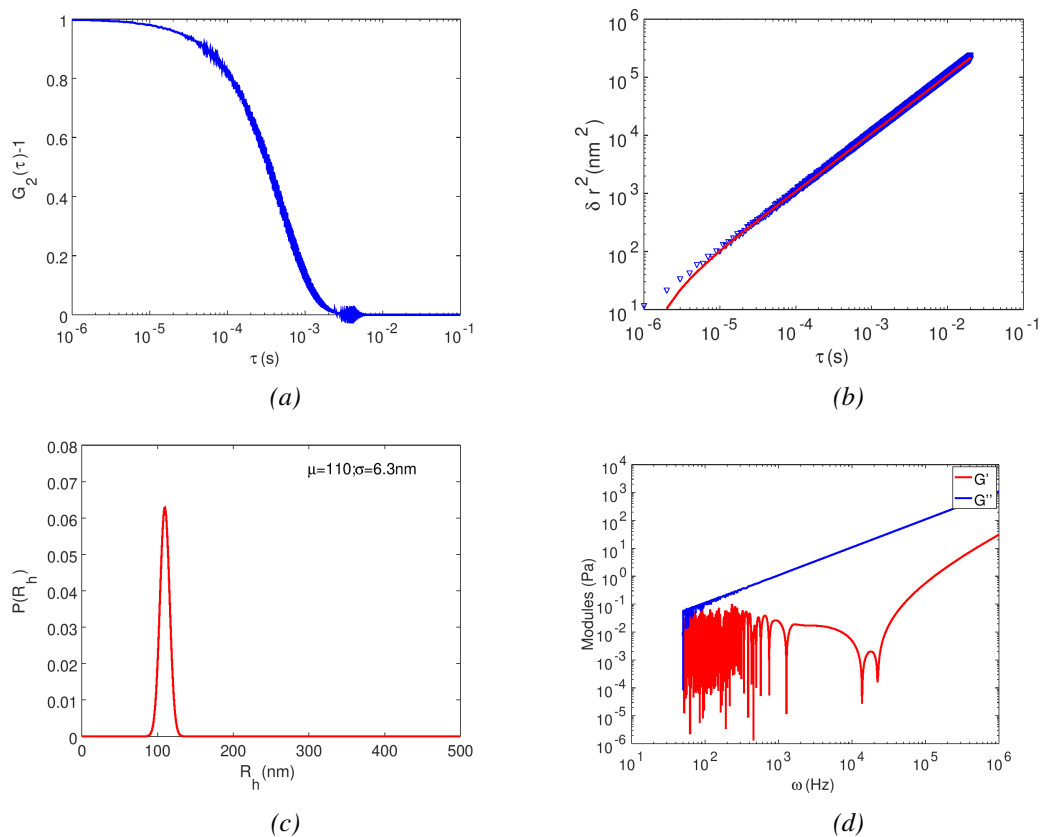


FIGURE C.3 – Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation d'une distribution de particules (écart-type considérable), déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d).

### C.4 Cas de deux distributions séparées

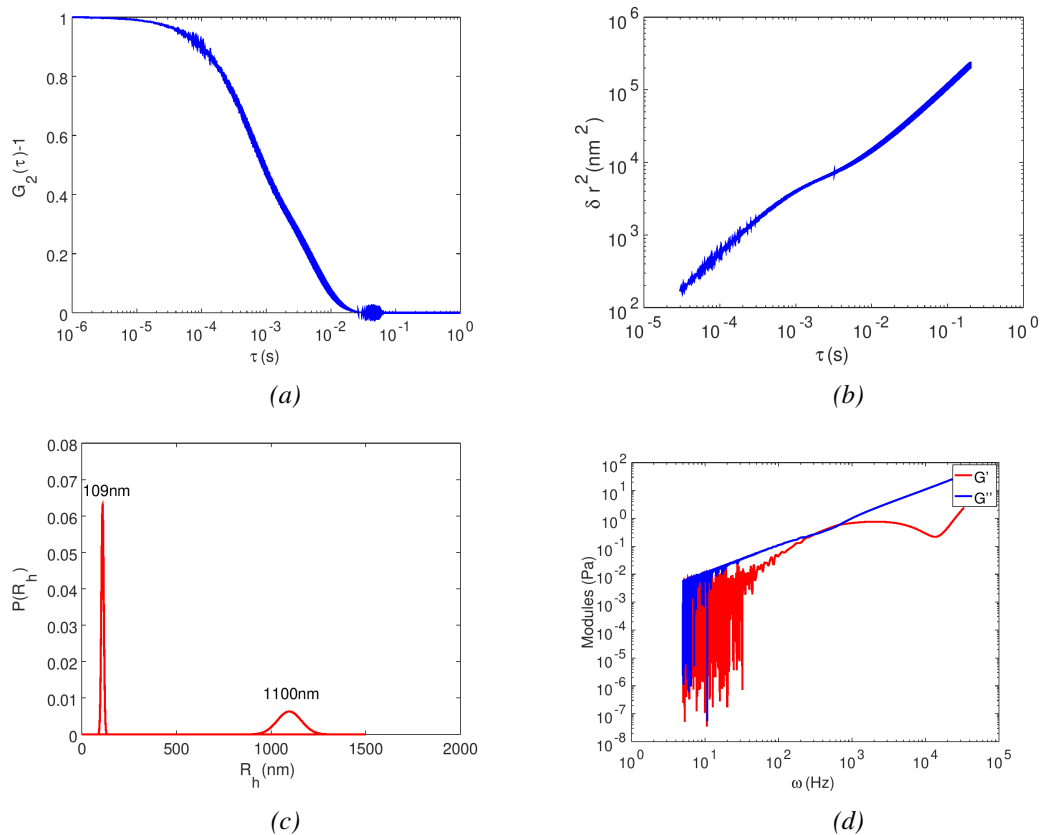


FIGURE C.4 – Fig.a : simulation de la fonction d'autocorrélation de deux distribution de particules, déplacement carré moyen (fig.b), densité de probabilité des rayons hydrodynamiques (fig.c) et modules viscoélastiques correspondants (fig.d).



# D

## Annexe 4 : Réglages et conditions d'expériences de gélification de l'agarose

### D.1 Effet de la présence d'une couche d'huile sur l'échantillon

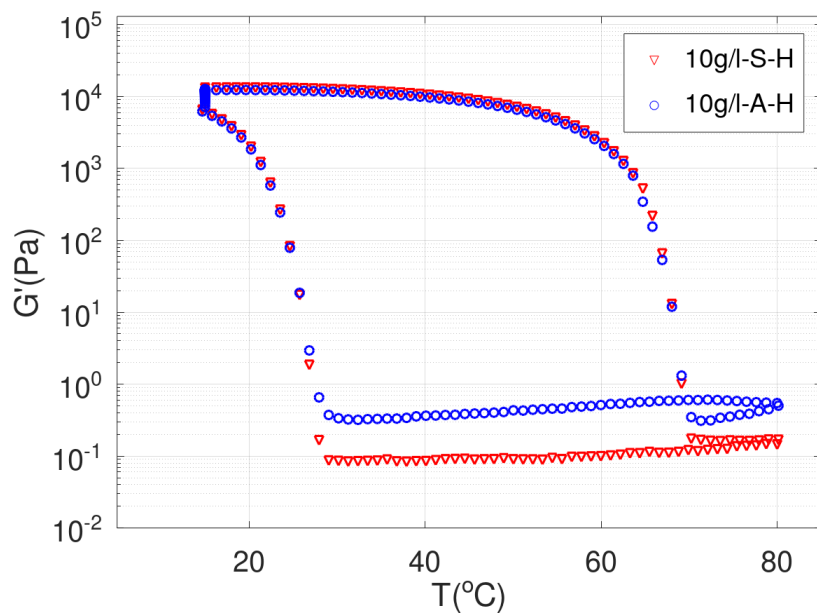


FIGURE D.1 – Module élastique mesuré en fonction de la rampe de température ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), pour une concentration de 10g/l d'agarose. En rouge, nous traçons les résultats correspondant à l'échantillon sans la couche d'huile ajoutée.

Les résultats sont quasiment identiques pour toute la zone où le couple est supérieur au seuil minimal du rhéomètre. La différence observée correspondant aux mesures où le couple est inférieur au seuil du rhéomètre n'est, quant à elle, pas comparable.

## D.2 Domaine linéaire

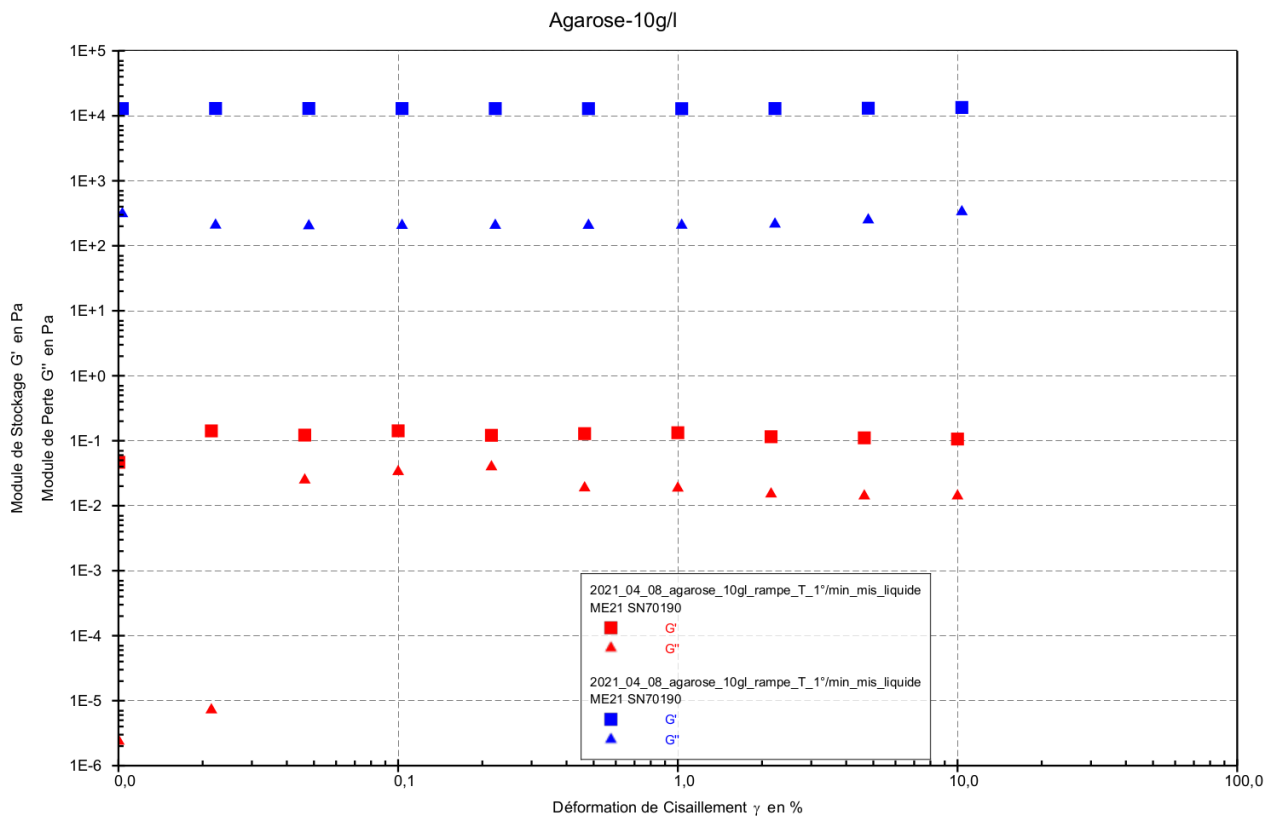


FIGURE D.2 – Modules viscoélastiques de l'agarose (10g/l) mesurés en fonction de la déformation  $\gamma$ (%), en bleu pour une température de  $15^\circ\text{C}$  et en rouge pour  $T=80^\circ\text{C}$

### D.3 Rampe Température couette vérification

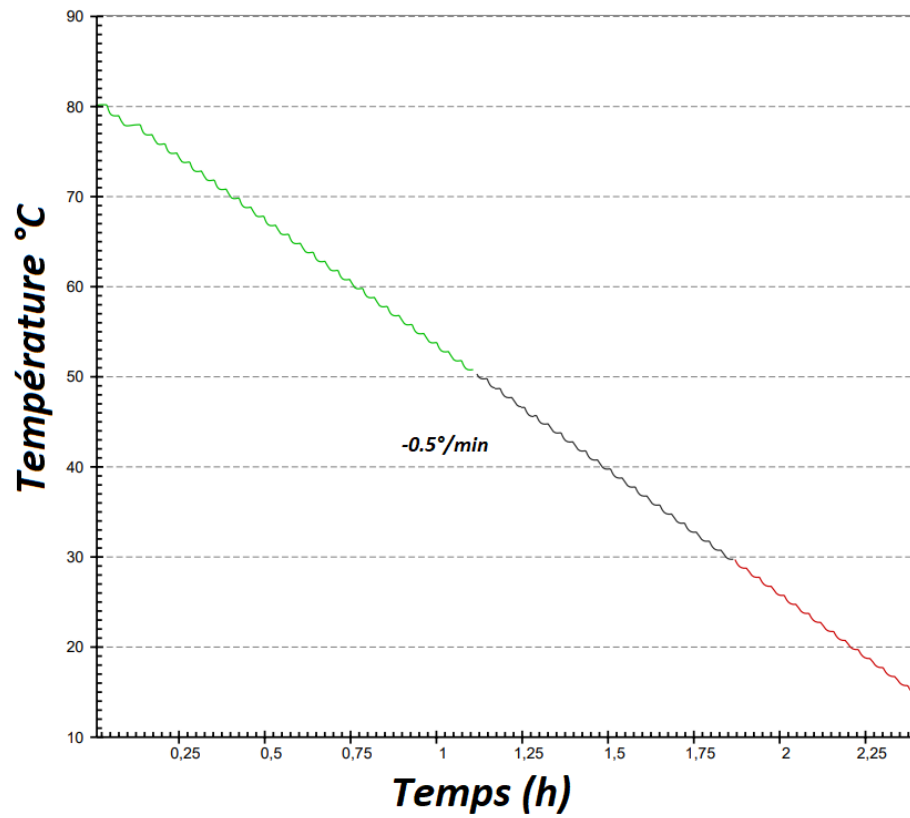


FIGURE D.3 – Vérification de la rampe de température à l'intérieur de la géométrie couette utilisée (ME-21)

#### D.4 Couple (mNm) mesuré à l'état liquide et gel d'un échantillon d'agarose de 10g/l

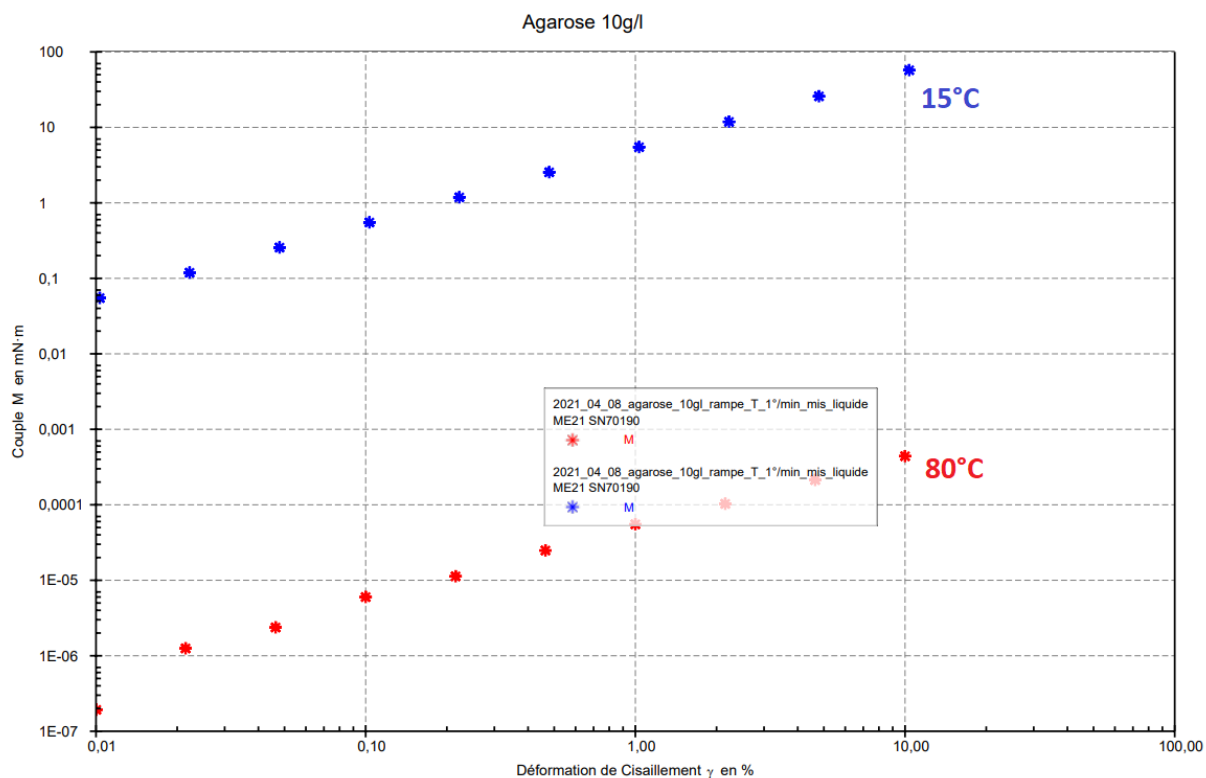


FIGURE D.4 – Variation du couple (mNm) en fonction de la déformation de cisaillement en % pour un échantillon d'agarose de 10g/l, à 80°C et 15°C

# E

## Annexe 5 : Effet de la variation de la concentration du sel pour une concentration d'ADN fixe, ayant une masse molaire de 1 780 000 g/mol

L'effet de la variation de la concentration du sel dans le solvant a été fait pour un autre type d'ADN qui correspond à une masse molaire largement supérieure à 400 000g/mol, ainsi qu'une taille plus importante. Le choix de la concentration de l'ADN est très important afin d'éviter les agrégations qui peuvent perturber les mesures de diffusion ; on a choisi une concentration de 0.04g/l, et donc une diminution d'un facteur 10 par rapport à celui choisi pour le premier ADN.

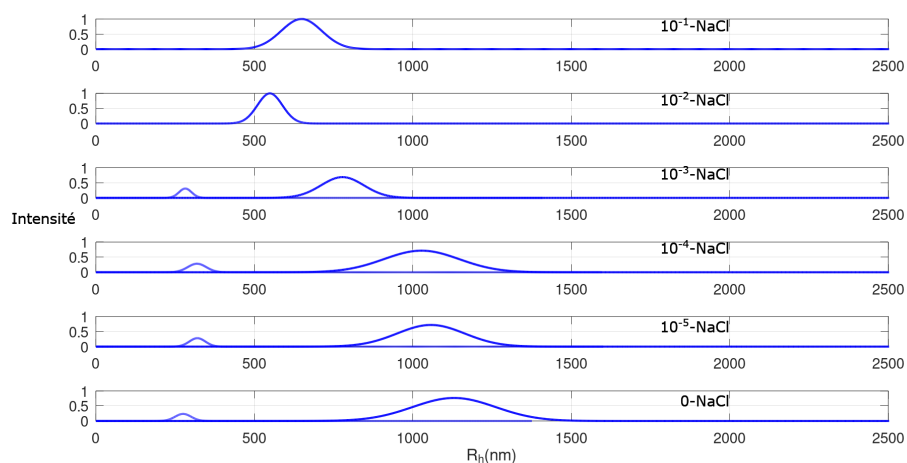


FIGURE E.1 – Distribution des rayons hydrodynamiques mesurés pour 0.04g/l d'ADN dans différents solvants ioniques

### Discussion

Après avoir effectué la même variation de la concentration du sel au niveau du solvant pour un ADN ayant une masse molaire élevée par rapport au premier, nous retombons sur la même réponse (fig. 6.13) au niveau des résultats, mais pour des rayons hydrodynamiques largement supérieurs par rapport à l'ADN ayant une faible masse moléculaire. Suite à la première mesure correspondant au

solvant de concentration 0.1 molaire NaCl, sans filtration de la solution, nous avons poursuivi les expériences sans aucune filtration au vu des grandes tailles observées. Un test de filtration à  $0,45\mu m$  a été effectué à la fin des mesures, ce qui nous a montré qu'il ne restait presque rien dans la solution après la filtration de l'échantillon ; cela ne permet même pas d'obtenir la fonction d'autocorrélation.

### E.1 Facteur de forme $\rho = \frac{R_g}{R_h}$

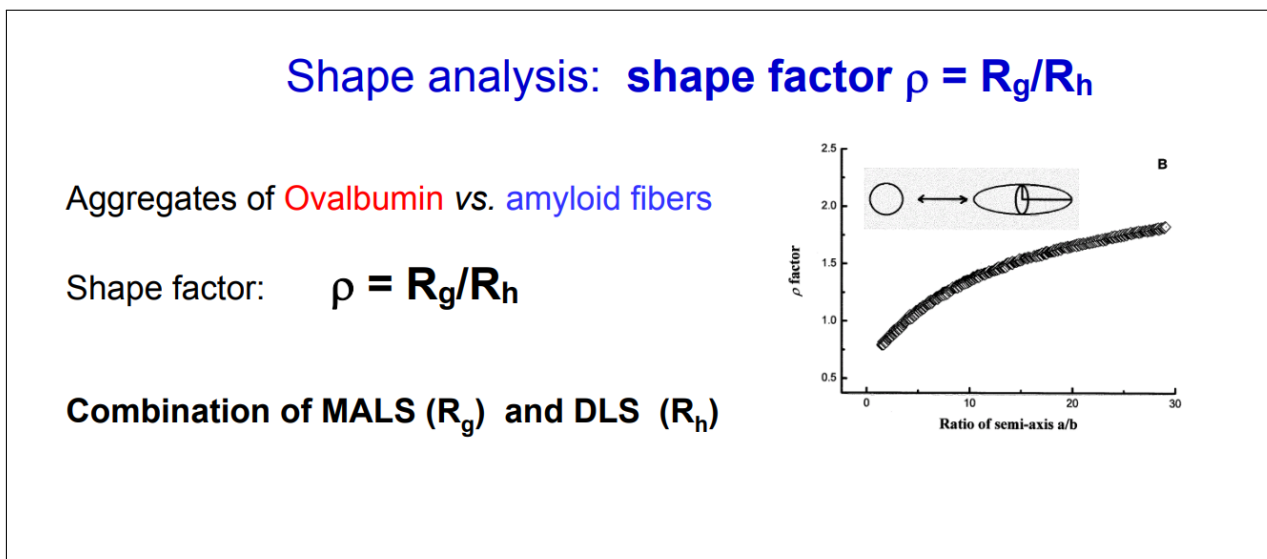


FIGURE E.2 – Facteur de forme ( $\frac{R_g}{R_h}$ ) [109]



---

## Résumé

Ce travail de recherche consiste à caractériser les matériaux hétérogènes, notamment lors d'une évolution globale volumique ou interfaciale. Afin de réaliser des mesures fiables et précises, nous avons développé un système de mesure basé sur l'interaction lumière-matière, permettant de réaliser des mesures statiques et dynamiques de diffusion de la lumière pour un angle de diffusion compris entre  $20^\circ$  et  $160^\circ$ . L'effet de la polydispersité des particules dans l'échantillon a été étudié lors du passage à la microrhéologie, fondée sur la théorie de Stokes-Einstein, ainsi que la détermination des coefficients de diffusion, du rayon hydrodynamique, etc. Plusieurs sujets ont été abordés avec cet outil de mesure, comme la gélification de l'agarose, la caractérisation des modes lents et rapides de l'acide désoxyribonucléique dans un solvant ionique, la caractérisation structurale de l'auto-assemblage interfacial d'un polyélectrolyte tensioactif et les agrégats de protéoglycanes à base d'arbres tels que la gomme arabique en présence d'huile végétale.

**Mots-clés :** Diffusion, Speckle, Rhéologie, Gélification, polyélectrolytes, Microrhéologie, ADN, Particules, Agrégation, polysaccharides, Interface.

---

## Abstract

The aim of this research is to characterize heterogeneous materials, in particular during global volume or interfacial evolution. In order to achieve reliable and accurate measurements, we have developed a measurement system based on light-matter interaction, enabling static and dynamic light scattering measurements to be carried out for a scattering angle of between  $20^\circ$  and  $160^\circ$ . The impact of the polydispersity of particles in the sample was addressed in the transition to microrheology, based on Stokes-Einstein theory, as well as the determination of scattering coefficients, hydrodynamic radius, and so on. Several topics were treated and characterized with this measurement tool, including agarose gelation, characterization of the slow and fast modes of deoxyribonucleic acid in an ionic solvent, structural characterization of the interfacial self-assembly of a surfactant polyelectrolyte and tree-based proteoglycan aggregates such as gum arabic in the presence of vegetable oil.

**Keywords :** Light Scattering, Speckle, Rheology, Gelification, polyelectrolytes, Microrheology, DNA, Particles, Aggregation, polysaccharides, Interface.