

50376
1970
85

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE DE 3^e CYCLE

MENTION OPTIQUE ATMOSPHERIQUE

Contribution à la vérification expérimentale
de la théorie de Mie
en lumière polarisée



Membres du Jury : M ^{me} LENOBLE	Président
M. HERMAN	Rapporteur
M. MONTEL	Examineur
M. BRICARD	Invité

Présentée à Lille, le 26 Juin 1970

par

Armand COLONNA



030 043001 2

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACHHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale

M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean Paul	Electrotechnique

Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. CRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY YVES	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

A mes Parents.

A ma Femme.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Optique Atmosphérique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Madame LENOBLE, Professeur. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma gratitude pour ses conseils et constants encouragements.

Je remercie Monsieur HERMAN, Maître de Conférence, qui m'a fait profiter de ses connaissances en suivant régulièrement ce travail et dont les conseils m'ont toujours été très précieux. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je prie également Monsieur MONTEL et Monsieur BRICARD qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir faire partie de mon Jury d'accepter l'expression de ma gratitude.

Je remercie enfin Monsieur COLSON et le personnel du Laboratoire de Calcul Numérique de Lille ainsi que tous mes collègues du Laboratoire, en particulier Monsieur DEVAUX, pour leur amicale collaboration.

SOMMAIRE

Introduction	
But du travail	P. 1
Première Partie	
Rappels théoriques	P. 2
Deuxième Partie	
Dispositif expérimental - Description et réalisation de l'appareil de mesures	P. 11
Troisième Partie	
Méthode de mesures - Résultats	P. 21
Quatrième Partie	
Analyse des résultats - Discussion	P. 27
Conclusion	
Bibliographie et figures	P. 40

INTRODUCTION

Le présent travail porte sur la diffusion primaire du rayonnement lumineux dans les milieux diffusants monodispersés. Les milieux étudiés sont constitués de particules sphériques de polystyrène, de diamètres de l'ordre du micron, plus ou moins bien calibrées selon les fournisseurs. (DOW-CHEMICAL COMPANY, PARTICLE INFORMATION SERVICE, PECHINEY-SAINT-GOBAIN).

Le but des mesures est d'établir une comparaison avec les résultats théoriques prévus par la théorie de MIE [1] dont nous donnons un rappel en première partie. Une première comparaison portant sur l'intensité totale diffusée, avait déjà été faite au laboratoire [2]. Pour compléter cette comparaison nous avons analysé la polarisation du rayonnement diffusé.

Afin de mieux l'adapter à notre étude, des modifications importantes ont été apportées à l'appareil précédemment employé [2]. Il permet maintenant de mesurer dans de bonnes conditions aussi bien l'intensité totale diffusée que sa composante polarisée. Nous en donnons dans la seconde partie une description complète.

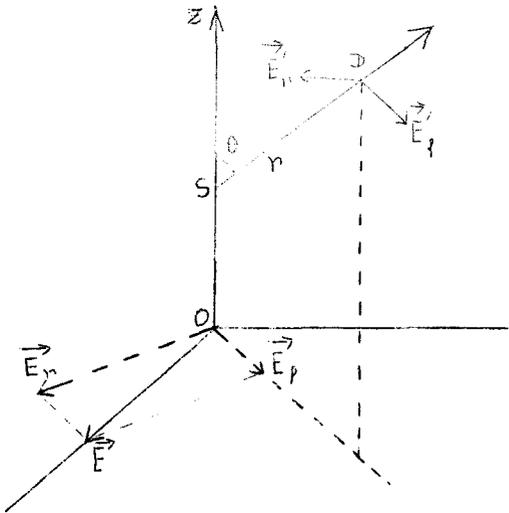
Des séries de mesures ont été effectuées sur différents produits; nous donnons en troisième partie la méthode de mesure ainsi que les résultats expérimentaux obtenus.

On a constaté un désaccord avec la théorie, particulièrement net pour les particules de diamètre équivalent à la longueur d'onde utilisée, et apparaissant aussi bien pour l'intensité totale que pour l'intensité polarisée. On essaie dans la discussion de la quatrième partie d'analyser ce désaccord en émettant notamment certaines hypothèses sur les milieux étudiés.

PREMIERE PARTIE

DEFINITIONS ET RAPPELS THEORIQUES SUR LA DIFFUSION

I/ EXPRESSION DE LA MATRICE DE PHASE D'UNE PARTICULE SPHERIQUE



(figure I.1)

Considérons une onde plane monochromatique partiellement polarisée se propageant le long de l'axe oz. Le champ électrique en un point peut se décomposer suivant deux composantes E_l et E_r perpendiculaires entre elles (figure I.1). Le rayonnement est complètement caractérisé par quatre paramètres donnant par exemple l'éclairement, le taux de polarisation, la direction et la forme de la vibration polarisée. En utilisant les paramètres de STOKES [3] nous associerons au faisceau la matrice colonne d'éclairement

$$\begin{matrix} I_e \\ Q_e \\ U_e \\ V_e \end{matrix} = \begin{bmatrix} \overline{E_l \tilde{E}_l} + \overline{E_r \tilde{E}_r} \\ \overline{E_l \tilde{E}_l} - \overline{E_r \tilde{E}_r} \\ \overline{E_l \tilde{E}_r} - \overline{E_r \tilde{E}_l} \\ \overline{E_l \tilde{E}_r} + \overline{E_r \tilde{E}_l} \end{bmatrix} \tag{I-1}$$

dont les coefficients sont définis à une constante multiplicative près dépendant des unités. Les quantités E_i, \tilde{E}_j désignent les moyennes dans le temps et \tilde{E}_i la quantité conjuguée de E_i .

Lorsque l'onde plane incidente rencontre en S une particule sphérique de rayon R, elle donne une onde diffuse sphérique dont l'étude a été faite par MIE [1]. On sait qu'au point D, à une distance r de la particule S, le champ diffusé est transversal et peut s'écrire

$$\begin{bmatrix} E'_l \\ E'_r \end{bmatrix} = \frac{\exp i \frac{2\pi(z+r)}{\lambda}}{i \frac{2\pi r}{\lambda}} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_l \\ E_r \end{bmatrix} \tag{I-2}$$

les composantes E_ℓ et E_r étant respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion défini par oz et SD. Pour une particule sphérique, on a $S_3 = S_4 = 0$ et on posera

$$S_1 = s_1 e^{i\phi_1} ; S_2 = s_2 e^{i\phi_2} ; \delta = \phi_2 - \phi_1 \quad (I-3)$$

Ces quantités sont données par les séries classiques de MIE, dépendant de l'angle de diffusion θ , de l'indice m , réel ou complexe, de la particule et du paramètre

$$\alpha = \frac{2\pi R}{\lambda} \quad (I-4)$$

R étant le rayon de la particule, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

La matrice éclaïrement du faisceau diffusé par une particule sphérique, à une distance r de celle-ci s'exprime donc avec les paramètres de STOKES par :

$$\tilde{E}'(\theta) = \begin{bmatrix} I' e \\ Q' e \\ U' e \\ V' e \end{bmatrix} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} \begin{bmatrix} (S_1 \tilde{S}_1 + S_2 \tilde{S}_2) & (S_2 \tilde{S}_2 - S_1 \tilde{S}_1) & 0 & 0 \\ (S_2 \tilde{S}_2 - S_1 \tilde{S}_1) & (S_2 \tilde{S}_2 + S_1 \tilde{S}_1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (S_2 \tilde{S}_1 + S_2 \tilde{S}_1) & i(S_2 \tilde{S}_1 - \tilde{S}_2 S_1) \\ 0 & 0 & -i(S_2 \tilde{S}_1 - \tilde{S}_2 S_1) & (S_2 \tilde{S}_1 + \tilde{S}_2 S_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_e \\ Q_e \\ U_e \\ V_e \end{bmatrix} \quad (I-5)$$

La matrice carrée du second membre représente la matrice de diffusion $F(\theta)$ si l'on pose

$$\tilde{E}'(\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} F(\theta) E \quad (I-6)$$

Par la suite, nous utiliserons plus fréquemment l'intensité énergétique $I(\theta)$, définie par

$$d\phi = d\omega I(\theta) = C \frac{d\omega}{4\pi} P(\theta) E \quad (I-7)$$

$d\phi$ étant le flux énergétique diffusé dans le cône élémentaire d'angle solide $d\omega$, et C la section efficace de diffusion de la particule. Dans le cas d'une sphère de rayon R et d'indice m , on a

$$C = \pi R^2 K(m, R, \lambda) \quad (I-8)$$

avec $K(m, R, \lambda)$ facteur de diffusion de la particule. Enfin $P_{\lambda}(\theta)$ sera la matrice de phase.

Compte tenu des relations (I-6) et (I-7), et de

$$d\phi = d\omega I_{\lambda}(\theta) = E_{\lambda}'(\theta) d\omega r^2 \quad (I-9)$$

on aura

$$E_{\lambda}'(\theta) = \frac{C}{4\pi r^2} P_{\lambda}(\theta) E_{\lambda} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} F_{\lambda}(\theta) E_{\lambda} \quad (I-10)$$

d'où

$$P_{\lambda}(\theta) = \frac{\lambda^2}{2\pi C} F_{\lambda}(\theta) \quad (I-11)$$

soit avec (I-4) et (I-8)

$$P_{\lambda}(\theta) = \frac{2F_{\lambda}(\theta)}{\alpha^2 K} \quad (I-12)$$

II/ CALCUL DES ELEMENTS DE LA MATRICE DE PHASE

Nous disposons de calculs numériques des matrices de phase de particules sphériques, établis dans le formalisme de KUSCER, pour des raisons de commodité dans leur utilisation en diffusion multiple. Dans ce formalisme, l'onde incidente est décomposée suivant deux vibrations circulaires inverses [4] :

$$\vec{e}_+ = (\vec{e}_1 + i\vec{e}_r)/\sqrt{2} \quad (I-13)$$

$$\vec{e}_- = (\vec{e}_1 - i\vec{e}_r)/\sqrt{2}$$

soit

$$\begin{bmatrix} E_+ \\ E_- \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} +1 & -i \\ +1 & +i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_l \\ E_r \end{bmatrix} \quad (I-14)$$

et l'on peut définir la matrice éclairément $E_{\sim}^k(\theta)$

$$\begin{bmatrix} I_2 \\ I_0 \\ I_{-0} \\ I_{-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E_+ E_-}{E_+ E_-} \\ \frac{E_+ E_+}{E_+ E_+} \\ \frac{E_- E_-}{E_- E_-} \\ \frac{E_- E_+}{E_- E_+} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1-i & 0 \\ 1 & 0 & 0-1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_e \\ Q_e \\ U_e \\ V_e \end{bmatrix} \quad (I-15)$$

où les indices $m = \pm 2, \pm 0$ indiquent que dans une rotation des axes de référence (\vec{l}, \vec{r}) d'un angle ψ , les différents paramètres sont simplement multipliés par $e^{im\psi}$.

Soit T_{\sim} la matrice de changement de représentation définie par (I-15); si les éclairéments sont exprimés dans la représentation de KUSCER, la relation (I-6) devient

$$E_{\sim}^K(\theta) = \frac{1}{2} T_{\sim} \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r} F(\theta) T_{\sim}^{-1} E_{\sim}^K \quad (I-16)$$

La matrice de phase correspondante, soit

$$P_{\sim}^K(\theta) = P_{mn}(\theta) \quad \text{où } m, n = \pm 2, \pm 0, \quad (I-17)$$

s'écrit alors, compte tenu de (I-5) et (I-12) :

$$P_{\sim}^K(\theta) = (T_{\sim} F(\theta) T_{\sim}^{-1}) / \alpha^2 K \quad (I-18)$$

d'où l'on tire facilement les expressions suivantes des différents coefficients :

$$\begin{aligned}
 P_{+2+2} &= P_{+0+0} = P_{-0-0} = P_{-2-2} = (\tilde{S}_2 + \tilde{S}_1) (S_1 + S_2) / \alpha^2 K \\
 P_{+2+0} &= P_{+0+2} = P_{-2-0} = P_{-0-2} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) (S_1 + S_2) / \alpha^2 K \\
 P_{-2+0} &= P_{+0-2} = P_{+2-0} = P_{-0+2} = (\tilde{S}_2 + \tilde{S}_1) (S_2 - S_1) / \alpha^2 K \\
 P_{-2+2} &= P_{+2-2} = P_{-0+0} = P_{+0-0} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) (S_2 - S_1) / \alpha^2 K
 \end{aligned} \tag{I-19}$$

Le calcul numérique de ces éléments $p_{mn}(\theta)$ à été fait à partir de leurs décompositions sous la forme

$$p_{mn}(\mu) = \sum_{\ell=\sup(|m|, |n|)}^{\infty} \beta_{mn}^{\ell} P_{mn}^{\ell}(\mu) \quad \text{où } \mu = \cos\theta \tag{I-20}$$

et où les $P_{mn}^{\ell}(\mu)$ sont les fonctions généralisées de LEGENDRE

$$\begin{aligned}
 P_{mn}^{\ell}(\mu) &= \frac{(-1)^{\ell-m}}{2^{\ell} (\ell-m)!} \sqrt{\frac{(\ell-m)! (\ell+n)!}{(\ell+m)! (\ell-n)!}} (1-\mu)^{-\frac{n-m}{2}} (1+\mu)^{-\frac{n+m}{2}} \times \\
 &\times \frac{d^{\ell-n}}{d\mu^{\ell-n}} (1-\mu)^{\ell-m} (1+\mu)^{\ell+m}
 \end{aligned} \tag{I-21}$$

avec

$$\begin{aligned}
 P_{+m+n}^{\ell}(\mu) &= P_{-m-n}^{\ell}(\mu) = (-1)^{m-n} P_{+n+m}^{\ell}(\mu) \\
 P_{\pm m \pm 0}^{\ell}(\mu) &= P_{\pm 0 \pm m}^{\ell}(\mu) = P_m^{\ell}(\mu) \quad \text{fonctions associées de LEGENDRE} \\
 P_{\pm 0 \pm 0}^{\ell}(\mu) &= P_{\ell}(\mu) \quad \text{polynômes de LEGENDRE}
 \end{aligned} \tag{I-22}$$

toutes ces fonctions étant utilisées avec la norme $\frac{2}{2\ell+1}$ soit

$$\int_{-1}^{+1} \left[P_{mn}^{\ell}(\mu) \right]^2 d\mu = \int_{-1}^{+1} \left[P_m^{\ell}(\mu) \right]^2 d\mu = \int_{-1}^{+1} \left[P_{\ell}(\mu) \right]^2 d\mu = \frac{2}{2\ell+1} \tag{I-23}$$

A partir de ces définitions, si l'on pose :

$$\begin{aligned}
 \beta_{\ell} &= \beta_{+0+0}^{\ell} + \beta_{+0-0}^{\ell} & \delta_{\ell} &= \beta_{+0+0}^{\ell} - \beta_{+0-0}^{\ell} \\
 \gamma_{\ell} &= \beta_{+0+2}^{\ell} + \beta_{+0-2}^{\ell} & \epsilon_{\ell} &= i \beta_{+0+2}^{\ell} - \beta_{+0-2}^{\ell} \\
 \alpha_{\ell} &= \beta_{+2+2}^{\ell} + \beta_{+2-2}^{\ell} & \zeta_{\ell} &= \beta_{+2+2}^{\ell} - \beta_{+2-2}^{\ell}
 \end{aligned} \tag{I-24}$$

il vient, en tenant compte de (I-19) et (I-20),

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \beta_{\ell} P_{\ell}(\mu) = 2 (S_2 \tilde{S}_2 + S_1 \tilde{S}_1) / \alpha^2 K \quad (\text{I-25})$$

$$\sum_{\ell=2}^{\infty} \gamma_{\ell} P_2^{\ell}(\mu) = 2 (S_2 \tilde{S}_2 - S_1 \tilde{S}_1) / \alpha^2 K \quad (\text{I-26})$$

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \delta_{\ell} P_{\ell}(\mu) = 2 (S_2 \tilde{S}_1 + \tilde{S}_2 S_1) / \alpha^2 K \quad (\text{I-27})$$

$$\sum_{\ell=2}^{\infty} \varepsilon_{\ell} P_2^{\ell}(\mu) = 2i (\tilde{S}_2 S_1 - \tilde{S}_1 S_2) / \alpha^2 K \quad (\text{I-28})$$

Ce sont ces coefficients $\varepsilon_{\ell}, \beta_{\ell}, \gamma_{\ell}, \delta_{\ell}$, déduits de ces expressions, qui sont tabulés [2]. Les coefficients α_{ℓ} et ζ_{ℓ} , non indépendants, sont des combinaisons linéaires des β_{ℓ} et δ_{ℓ} . Les éléments de la matrice de phase peuvent ainsi être tous déterminés. On verra que les coefficients β_{ℓ} interviennent seuls si l'on cherche l'intensité totale diffusée et que les coefficients γ_{ℓ} donnent la valeur de la composante polarisée rectilignement en diffusion primaire. Les coefficients $\alpha_{\ell}, \delta_{\ell}, \varepsilon_{\ell}, \zeta_{\ell}$ ne nous serviront pas. Ils n'interviennent en diffusion primaire que si l'on éclaire le volume diffusant en lumière polarisée elliptiquement.

III/ CAS D'UNE LUMIERE INCIDENTE NATURELLE

Revenant aux paramètres de STOKES, la matrice colonne pour un éclairement incident en lumière naturelle se réduit à

$$\tilde{E} = (I_e, 0, 0, 0) \text{ avec } Q_e = U_e = V_e = 0 \quad (\text{I-29})$$

En substituant dans (I-5), on obtient l'éclairement diffusé

$$E'(\theta) = (I'_e, Q'_e, 0, 0) \quad (\text{I-30})$$

avec

$$I'_e = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} (S_1 \tilde{S}_1 + S_2 \tilde{S}_2) I_e \quad (\text{I-31})$$

$$Q'_e = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} (S_2 \tilde{S}_2 - S_1 \tilde{S}_1) I_e$$

Ce qui correspond à une lumière partiellement polarisée rectilignement. Soit, en tenant compte de la relation (I-10), en termes d'intensité énergétique.

$$I' = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} (S_1 \hat{S}_1 + S_2 \hat{S}_2) I_e \quad (I-32)$$

$$Q' = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} (S_2 \hat{S}_2 - S_1 \hat{S}_1) I_e$$

Et finalement avec (I-25) et (I-26)

$$I' = \frac{\pi R^2 K}{4\pi} \left[\sum_{\ell=0}^{\infty} \beta_{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) \right] I_e \quad (I-33)$$

$$Q' = \frac{R^2 K}{4\pi} \left[\sum_{\ell=2}^{\infty} \gamma_{\ell} P_{\ell}^{\ell}(\cos\theta) \right] I_e$$

Nous supposons par la suite que les ondes diffusées par les particules sont incohérentes, les particules étant réparties au hasard et à des distances réciproques largement supérieures à leurs dimensions. L'intensité détectée est alors la somme des intensités diffusées par chacune des particules.

1/ Intensité totale diffusée

Elle est donnée par I' dans (I-33). En définissant la fonction de phase de la particule par

$$p(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \beta_{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) \quad (I-34)$$

où l'intégration à l'espace de (I-33) montre que $\beta_0 = 1$; un élément de volume dv d'un milieu contenant N particules identiques par unité de volume, diffusera, par unité d'angle solide et sous un éclairage non polarisé $I_e = E$:

$$I'(\theta) = \frac{N \pi R^2 K(m, R, \lambda)}{4\pi} p(\theta) E \quad (I-35)$$

puisqu'en diffusion indépendante les intensités s'ajoutent. On appellera

$$k = N \pi R^2 K(m, R, \lambda) \quad (I-36)$$

le coefficient de diffusion du milieu, c'est à dire sa section efficace de diffusion totale par unité de volume.

Plus généralement, soit $N(R) dR$ le nombre de particules de rayon compris entre R et $R + dR$ dans l'unité de volume de la suspension; la densité en particules du milieu est alors

$$N = \int_0^{\infty} N(R) dR \quad (I-37)$$

la fonction $N(R)$ définissant à une constante près la granulométrie du milieu étudié. L'intensité diffusée dans la direction θ s'écrit maintenant

$$I'(\theta) = \frac{dv E}{4\pi} \int_0^{\infty} \pi R^2 K(m, R, \lambda) \left[\sum_{\ell=0}^{\infty} \beta_{\ell}(m, R, \lambda) P_{\ell}(\cos\theta) \right] dR \quad (I-38)$$

D'après sa définition, le coefficient k du milieu s'écrit alors

$$k = \int_0^{\infty} \pi R^2 K(m, R, \lambda) N(R) dR \quad (I-39)$$

ce qui donne

$$I'(\theta) = \frac{k dv}{4\pi} p(\theta) E \quad (I-40)$$

où la fonction de phase $p(\theta)$ reste développée sous la forme (I-34) avec

$$\beta_{\ell} = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} \pi R^2 K(m, R, \lambda) \beta_{\ell}(m, R, \lambda) N(R) dR \quad (I-41)$$

2/ Intensité polarisée

Elle est donnée par Q' dans (I-33) et correspond ici à une composante polarisée rectilignement. De la même façon que précédemment, nous aurons en général

$$Q'(\theta) = \frac{k \, dv}{4\pi} E \left[\sum_{\ell=2}^{\infty} \gamma_{\ell} P_2^{\ell}(\mu) \right] \quad (\text{I-42})$$

où

$$\gamma_{\ell} = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} \pi R^2 K(m, R, \lambda) \lambda_{\ell}(m, R, \lambda) N(R) \, dR \quad (\text{I-43})$$

3/ Taux de polarisation

La connaissance des coefficients β_{ℓ} et γ_{ℓ} permet ainsi de déterminer théoriquement la fonction de phase (donc à une constante près l'intensité totale diffusée) et le taux de polarisation défini par :

$$Z(\theta) = \frac{\sum_{\ell=2}^{\infty} \gamma_{\ell} P_2^{\ell}(\mu)}{\sum_{\ell=0}^{\infty} \beta_{\ell} P_{\ell}(\mu)} = \frac{Q'(\theta)}{I'(\theta)} \quad (\text{I-44})$$

On a calculé les courbes théoriques, déduites de la théorie de MIE, correspondant à $p(\theta)$ et au taux de polarisation pour différentes valeurs de α correspondant aux milieux étudiés. On les trouvera sur les figures de la troisième partie.

Tous nos calculs ont été effectués au Laboratoire de Calcul Numérique de Lille.

DEUXIEME PARTIE

APPAREIL DE MESURES

L'appareil de base utilisé pour nos mesures est un diffusiomètre construit par la maison AMINCO. La figure (II-1) donne le schéma de principe de l'appareil tel qu'il est proposé par le constructeur. Nous l'avons modifié, surtout en ce qui concernait le principe de détection de la lumière diffusée, pour l'adapter à nos besoins.

I/ APPAREIL DE BASE

1/ Eclairage

- La source lumineuse (L) est une lampe à vapeur de mercure.
- Un condenseur (A) focalise la lumière au niveau du diaphragme (D_2), le faisceau passant auparavant à travers un premier diaphragme (D_1).
- Une série de filtres (F), montés sur un support tournant, permet de sélectionner l'une des raies intenses du mercure (365, 405, 436, 546, 576 m μ). Nous utiliserons uniquement la plus intense à $\lambda = 546$ m μ .
- Des filtres gris (B) permettent d'atténuer de 10^{-2} à 10^{-8} fois l'éclairement incident.
- On peut également interposer sur le trajet du faisceau un polariseur (P) pour des mesures de polarisation; nous verrons que nous avons préféré utiliser une autre technique pour ces mesures.
- Le faisceau traverse enfin une lentille de champ achromatique (L_1). Tout ce bloc d'éclairage est enfermé dans un premier compartiment étanche (I), qui le met à l'abri de la lumière parasite extérieure. Les dimensions et positions de (D_1), (D_2), et (L_1) déterminent la structure du faisceau incident qui pénètre dans la chambre de diffusion (II) lorsqu'on ouvre l'obturateur R.

2/ Détection

Dans le compartiment (II) de l'appareil se trouvent :

- un ensemble de diaphragmes (D_0) limitant la lumière parasite.
- un support S, de centre O, placé sur le trajet du faisceau incident éclairant et sur lequel on place la cuve (C) contenant le milieu diffusant étudié.
- une platine circulaire horizontale (E), tournant autour d'un axe passant par O, et graduée en degrés sur son pourtour. Cette platine est manoeuvrée de l'extérieur où l'on fait en M la lecture de l'angle θ de rotation.

- le bloc de détection, solidaire de la platine (E) est constitué dans

l'ordre en partant de 0 :

- . d'une lentille de champ achromatique (L_2)
- . d'un diaphragme amovible (D_3)
- . d'un diaphragme fixe (D_4)
- . pour des mesures de polarisation d'un polaroïd (P') comme analyseur.
- . d'un verre dépoli (V)
- . d'un photomultiplicateur type I.P. 21 de R.C.A.

L'estimation théorique du flux mesuré, à partir de la géométrie des faisceaux éclairant et détecté, a été faite en détails [2]. Rappelons simplement ici que le flux détecté dans une direction θ par le photomultiplicateur est, à un facteur d'appareil A près :

$$\phi(\theta) = k I_0 \exp(-2K R) A \frac{p(\theta)}{\sin\theta} \quad (\text{II-1})$$

où R est le rayon de la cuve cylindrique (C); k le coefficient de diffusion défini dans la première partie; $K = k + b$, si b est le coefficient d'absorption éventuel du milieu; $p(\theta)$ la fonction de phase et I_0 l'intensité du faisceau incident.

Assez bien adapté aux mesures d'intensité totale, donc à la détermination de la fonction de phase $p(\theta)$ du milieu, cet appareil s'est révélé peu performant et peu maniable pour les mesures de faibles taux de polarisation rencontrés, comme l'ont montré les expériences préliminaires rapportées précédemment [5]. La mesure du taux de polarisation se faisait de la manière suivante : le polariseur (P) permettait de polariser la lumière incidente dans le plan parallèle ou perpendiculaire au plan de diffusion et l'on détectait alors directement les composantes parallèle (I_ℓ) ou perpendiculaire (I_r) au plan de diffusion de la lumière diffusée, le taux de polarisation s'en déduisant par $\tau = (I_\ell - I_r) / (I_\ell + I_r)$.

Cette méthode présentait de nombreux défauts. En particulier elle avait l'inconvénient d'être manuelle donc très lente et peu précise (manipulation constante du polariseur (P)). En ce qui concernait la détection du courant du photomultiplicateur, le bruit de fond devenait vite limitatif puisque nous travaillions en continu, d'où l'impossibilité de mesurer les faibles écarts entre

I_l et I_r . Des modifications s'imposaient donc pour améliorer nos résultats.

II/ MODIFICATIONS

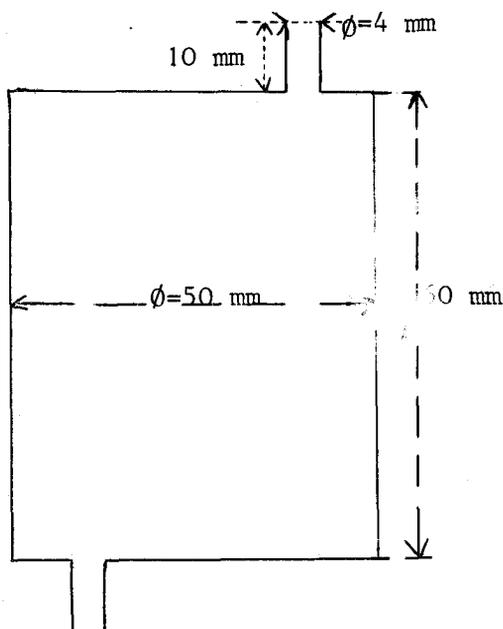
Nous avons réalisé un appareil plus performant et plus maniable par les modifications suivantes.

1/ Circuit continu pour le milieu diffusant

L'influence des diffusions multiples nécessitant une étude en fonction de la concentration [2], on devait détecter les intensités totales et polarisées diffusées dans toutes les directions pour différentes concentrations, et essayer ensuite d'extrapoler les mesures à la dilution infinie. Les diverses concentrations du milieu étaient faites en diluant peu à peu le produit, avec les inconvénients de manipulations nombreuses du produit, d'inhomogénéité des mélanges et d'introduction quasi-inévitable de poussières en suspension dans l'eau.

On a préféré réaliser un circuit fermé de la façon suivante.

La cuve à diffusion employée est une cuve cylindrique en quartz, fermée aux deux extrémités par des fenêtres polies comportant deux tubulures (figure II-2).



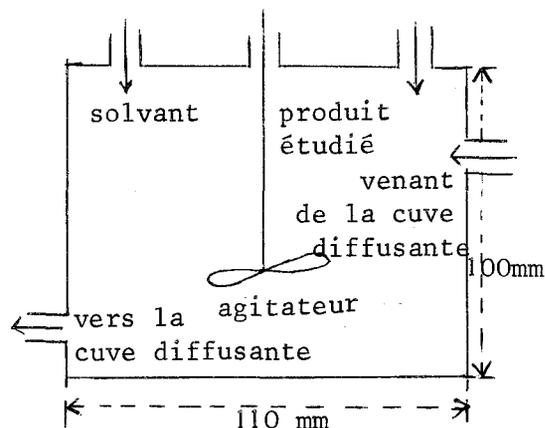
(figure II-2)

Cette cuve, fabriquée par ELECTRO-QUARTZ, a les dimensions suivantes :

- diamètre extérieur : 50 mm
- hauteur : 60 mm.

Elle est reliée par l'intermédiaire de deux tuyaux souples en silicone rhodorsil, d'un diamètre intérieur de deux millimètres, à une cuve extérieure à l'appareil (figure II-3).

Celle-ci présente deux tubulures sur sa surface latérale permettant le raccordement avec la cuve diffusante. Le couvercle comporte trois ouvertures; une centrale pour le passage de la tige d'un agitateur à variation continue de vi-



(figure II-3)

tesse, les deux autres permettant d'introduire le produit diffusant étudié d'une part, de l'autre le diluant. Ce sera de l'eau bidistillée, filtrée auparavant sous pression à travers un filtre de porosité n° 4 (5 à 15 μ). Une pompe péristaltique à variation continue de vitesse, placée sur un des tuyaux de raccordement, permet une circulation continue du milieu diffusant.

Ce dispositif, tout en éliminant les inhomogénéités et l'introduction de bulles d'air, permet aussi de réduire considérablement les impuretés de l'eau ou du moins de les garder constantes pendant toute l'expérience.

2/ Détection

Pour mesurer les faibles taux de polarisation nous avons amélioré le système de détection, en cherchant à détecter simultanément l'intensité totale et sa composante polarisée.

1°/ Principe de la détection

Revenons aux résultats établis dans la première partie. Nous avons vu que sous un éclairage en lumière naturelle, l'intensité diffusée présente une composante polarisée rectilignement. Abandonnons momentanément les paramètres de STOKES pour décomposer la lumière diffuse suivant les axes $\vec{\ell}$ et \vec{r} , parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion. A une constante près dépendant des unités. Comme dans (I-1), posons

$$I'_{\ell} = \overline{E'_{\ell} \tilde{E}'_{\ell}} \quad \text{et} \quad I'_{r} = \overline{E'_{r} \tilde{E}'_{r}} \quad (\text{II-2})$$

soit

$$I'_{\ell} = \frac{I' + Q'}{2} \quad ; \quad I'_{r} = \frac{I' - Q'}{2} \quad (\text{II-3})$$

En lumière incidente naturelle d'éclairement E , les formules (I-32) donnent alors

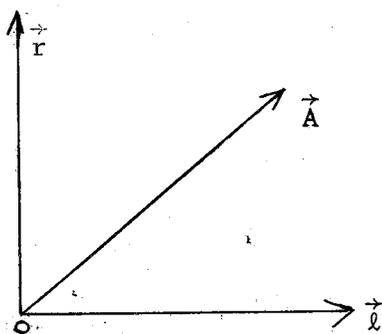
$$I'_r = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} S_1(\theta) \cdot \check{S}_1(\theta) \cdot E = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} i_1(\theta) E \quad (II-4)$$

$$I'_\perp = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} S_2(\theta) \cdot \check{S}_2(\theta) \cdot E = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} i_2(\theta) E$$

où l'on a posé

$$S_1(\theta) \cdot \check{S}_1(\theta) = i_1(\theta) \quad ; \quad S_2(\theta) \cdot \check{S}_2(\theta) = i_2(\theta) \quad (II-5)$$

Eclairons le milieu diffusant en lumière naturelle et interposons



(figure II-4)

sur le faisceau diffusé dans une direction θ , un analyseur tournant à une vitesse angulaire ω . Soit ωt l'angle entre la direction de l'analyseur et le plan de diffusion. L'analyseur transmettant les vibrations $E'_\perp \cos \omega t$ et $E'_r \sin \omega t$; en passant aux carrés pour obtenir les intensités, compte tenu de (II-4), l'intensité à la sortie de l'analyseur est

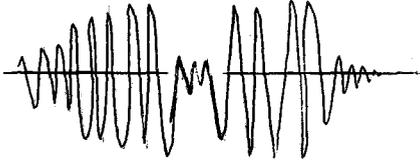
$$I' = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} t_o E \left[i_1(\theta) \left(\frac{1 + \cos 2\omega t}{2} \right) + i_2(\theta) \left(\frac{1 - \cos 2\omega t}{2} \right) \right] \quad (II-6)$$

le facteur t_o rendant compte de l'absorption du polaroïd.

Dans le dispositif utilisé, la lampe au mercure, alimentée par le secteur, donne un éclairement dépendant du temps. Son observation à l'oscilloscope montre un signal sinusoïdal assez propre, de fréquence $f = \frac{\Omega}{2\pi}$ double de celle du secteur. En substituant donc à E , dans (II-6), $E(1 + \cos 2\Omega t) / 2$, il vient

$$I' = \frac{\lambda^2 t_o E}{32\pi^2} \left[[i_1(\theta) + i_2(\theta)] [1 + \cos 2\Omega t] + [i_1(\theta) - i_2(\theta)] [\cos 2\omega t \cos 2\omega t \cos 2\Omega t] \right] \quad (II-7)$$

Le signal délivré par le photomultiplicateur est finalement du type de la figure (II-5). Au courant constant d'obscurité près, il se décompose en un spectre de 5 fréquences à $0,2f_0$, $2f$ et $2(f \pm f_0)$,



(figure II-5)

où f est la fréquence du secteur et $f_0 = \omega/2\pi$ celle de l'analyseur. Il reste à choisir 2 de ces 5 signaux disponibles, d'amplitudes respectives $i_1(\theta) + i_2(\theta)$ et $i_1(\theta) - i_2(\theta)$, qu'on amplifiera convenablement, et à partir desquels

on pourra donc mesurer la fonction de phase $p(\theta)$, proportionnelle à $i_1(\theta) + i_2(\theta)$, et le taux de polarisation donné par

$$\tau(\theta) = \frac{i_1(\theta) - i_2(\theta)}{i_1(\theta) + i_2(\theta)} \quad (\text{II-8})$$

2°/ Réalisation

L'analyseur est un disque de 18 mm de diamètre logé dans le compartiment (P') de la figure (II-1). Pour des raisons d'encombrement mécanique il ne nous était pas possible de lui imposer une vitesse de rotation trop élevée. L'analyseur, par l'intermédiaire de roues dentées est entraîné à une vitesse de rotation de 250 tours minute par un moteur synchrone Crouzet, de fréquence 3000 tours minute. La fréquence de modulation $2f$ est alors de 8,33 Hz. La direction de la vibration reçue par le photomultiplicateur n'étant pas constante il faut évaluer l'influence de cette variation du plan de polarisation de la vibration lumineuse sur la photocatode. En faisant tourner le polariseur lentement, les variations relatives du signal de sortie sont inférieures à 1% donc négligeables.

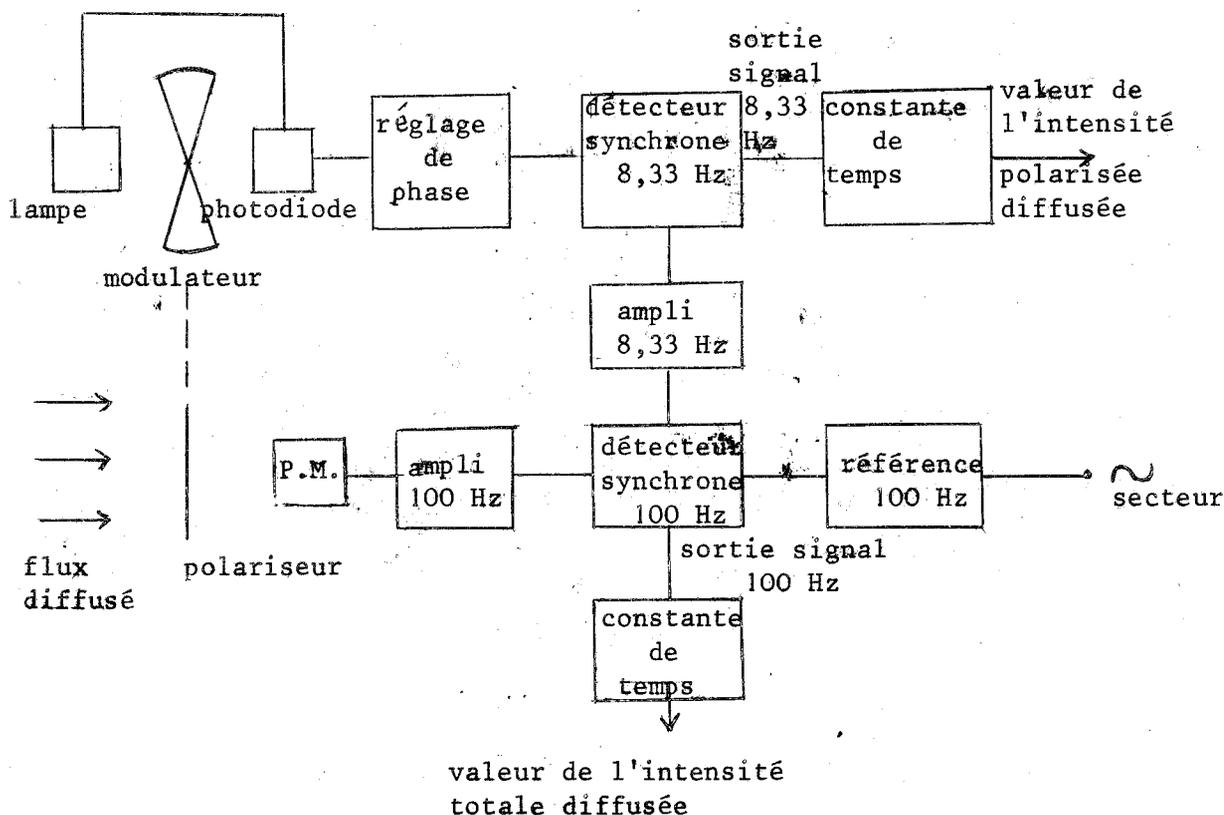
L'intérêt de la modulation réalisée est évidemment de pouvoir amplifier les signaux obtenus, faibles aux basses concentrations de diffusants utilisées. On a donc choisi de conserver dans (II-7) les signaux en $\cos 2\Omega t$ et $\cos 2\omega t$. $\cos 2\Omega t$, autour de 100 Hz, qui transportent toutes les informations recherchées, et d'une amplification plus aisée que les signaux continus et à 8,33 Hz. La détection de l'intensité totale à 100 Hz présentait, sur celle à 0 Hz, le double avantage d'un bruit de fond plus faible et d'une suppression du courant d'obscurité.

Par ailleurs, une fois les signaux amplifiés pour les amener à un ni-

veau opérationnel, on a utilisé deux détections synchrones pour restituer les informations. Cette méthode était particulièrement intéressante pour le relevé de la composante de polarisation $i_1(\theta) - i_2(\theta)$, puisqu'elle nous indique le signe du signal, et donc le plan de polarisation. Par la même occasion, on limite également au mieux les bruits de fond mélangés aux signaux. Ces détections synchrones demandaient 2 signaux de référence, à 8,33 et 100 Hz. Le signal de référence à 8,33 Hz est obtenu en envoyant sur une photodiode un faisceau lumineux annexe coupé mécaniquement par un modulateur à deux pôles. Ce modulateur est solidaire du système d'entraînement du polariseur est tourne donc à la même vitesse que celui-ci; soit à la fréquence de 8,33 Hz. En ce qui concerne le signal de référence pour la détection synchrone à 100 Hz il est obtenu à partir du secteur par une multiplication de fréquence.

. Dispositif général

Le schéma de la figure (II-6) donne une représentation synoptique du dispositif employé. Pour plus de précisions on le reportera à la figure (II-7).



(figure II-6)

Le photomultiplicateur utilisé est un I.P.21 de R.C.A. Il est alimenté sous une tension continue de 700 volts, pour laquelle le rapport signal/bruit est optimum. Son gain, de $2 \cdot 10^6$ pour une alimentation de 1000 volts; tombe à environ 10^5 à 700 volts; ce qui reste suffisant, la limitation venant du bruit plutôt que de la difficulté d'amplification des signaux. Son temps de réponse, de 1,9 ns, est parfaitement négligeable aux fréquences où l'on opère. Enfin, au niveau du courant d'obscurité, de l'ordre de 2 nA, il présente un bruit de fond sensiblement blanc au dessus de quelques hertz, d'environ 0,3 nA.

Le signal sortant du photomultiplicateur est d'abord envoyé sur un amplificateur, accordé sur 100 Hz, et de bande passante assez large (20 Hz) pour conserver les signaux de 92 et 108 Hz. Le signal du courant donné par le photomultiplicateur est transformé en signal de tension dans une résistance variable à l'entrée de l'amplificateur. Cette résistance devant être de 1 M Ω pour les signaux les plus bas, l'étage d'entrée de l'amplificateur utilise un transistor à effet de champ. A la sortie de l'amplificateur le signal de la forme :

$$\cos 2 \Omega t \left[\left[i_1(\theta) + i_2(\theta) \right] + \left[i_1(\theta) - i_2(\theta) \right] \cos \omega t \right] \quad (\text{II-9})$$

est envoyé sur la détection synchrone à 100 Hz.



(figure II-8)

. Mesure de $i_1(\theta) + i_2(\theta)$

Après détection, sur une alternance le signal conservé est du type de la figure (II-8). Il reste à en extraire les informations cherchées.

Un intégrateur, de constante de temps grande et variable de 0,01 à 10 secondes, placé derrière cette première détection synchrone, restitue la valeur moyenne du signal détecté, soit à un facteur B_1 d'amplification près, la quantité $i_1(\theta) + i_2(\theta)$. La mesure en est faite sur un millivoltmètre continu PHILIPS P.M. 6440, d'impédance d'entrée de 1M Ω . Niveau de sortie : pour une tension de sortie de l'amplificateur de 0,4 volt, on obtient un signal continu de 100 mv. On reste toujours dans cette zone de mesure en choisissant la résistance de débit du photomultiplicateur et le gain, réglable, de l'amplificateur.

Bruit : pour une constante de temps de 1 seconde, le bruit ramené à la sortie de la chaîne amplificatrice est de l'ordre de 0,1 à 0,5 mv.

. Mesure de $i_1(\theta) - i_2(\theta)$

A la sortie de la détection à 100 Hz, et en dérivation sur la chaîne précédente, le signal (II-9) est filtré, pour en conserver la composante à 8,33 Hz. Il est ensuite amplifié, par un amplificateur sélectif, de bande passante 6 Hz, de gain variable, qui l'amène à un niveau convenable (quelques centaines de millivolts) pour effectuer enfin la détection synchrone à 8,33 Hz.

Un déphaseur, de $-\frac{\pi}{2}$ à $+\frac{\pi}{2}$ à 8,33 Hz, placé entre la photodiode et le détecteur, permet une mise en phase du signal de référence et du signal étudié. A la suite d'un intégrateur, de constante de temps variable (0,1-1-10 secondes), on détecte le signal sur un millivoltmètre PHILIPS P.M. 2430, d'impédance d'entrée 1 M Ω . Ce millivoltmètre permet également d'observer les inversions de polarité de la lumière diffusée et donne à un facteur B_2 d'appareil près la quantité $i_1(\theta) - i_2(\theta)$.

Du fait de la largeur de la bande passante, les éventuelles modifications de fréquence du signal de référence n'ont aucune influence sur la phase du signal. De même on a vérifié que la modification de la résistance de charge de l'amplificateur n'entraîne qu'une variation relative inférieure à 1% de la phase du signal. En se plaçant sur la constante de temps de 10 secondes le bruit devient tout à fait acceptable, même aux niveaux de la lumière diffusée par l'eau pure.

3°/ Etalonnage

Le relevé de la fonction de phase $p(\theta)$ revient, comme on l'a vu, à celui du signal de fréquence 100 Hz, au facteur B_1 près. Nous n'avons pas cherché à préciser ce facteur d'appareil, et nous sommes contenté de mesures relatives, les fonctions de diffusions expérimentales étant normalisées après détection, comme on le verra.

L'évaluation du taux de polarisation, suivant la formule (II-8), nécessite par contre la connaissance du rapport B_1/B_2 des deux facteurs d'appareil correspondant aux deux signaux détectés. Ce rapport a été mesuré pour la

position ou le gain théorique de l'amplificateur à 8,33 Hz est égal à 1. Dans ce cas, pour un signal incident totalement polarisé : les deux mesures devraient être égales. La mesure a été faite en détectant directement, en l'absence de diffusant, le faisceau incident polarisée par l'intermédiaire du polariseur (P) du compartiment (I). Le signal à 8,33 Hz étant réglé au maximum au moyen du déphaseur, les lectures des signaux sur les deux chaînes donnent directement le rapport B_1/B_2 cherché, égal à 0,98.

TROISIEME PARTIE

MESURES

I/ MATERIEL EXPERIMENTAL

Les mesures ont été effectuées sur une série de particules de polystyrène monodispersées et assez bien calibrées, fournies par la DOW-CHEMICAL COMPANY (D.C.C.) et la PARTICLE INFORMATION SERVICE (P.I.S.). PECHINEY SAINT GOBAIN nous a par ailleurs fourni une série de latex, également étudiées, mais dont la monodispersion apparaît infiniment moins rigoureuse.

Les caractéristiques de ces latex sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

<u>Fournisseur</u>	<u>Référence</u>	<u>Diamètre moyen en microns</u>	<u>Déviati on standard en microns</u>
P.I.S.	n° 6.1	0,088	0,008
P.I.S.	n° 6.3	0,198	0,008
PECHINEY	Latex n° 877	0,2	inconnue
P.I.S.	n° 6.4	0,255	0,006
PECHINEY	Latex n° 921	0,3	inconnue
P.I.S.	n° 6.6	0,365	0,008
PECHINEY	Latex n° 1805	0,4	inconnue
P.I.S.	n° 6.8	0,5	0,0027
D.C.C.	L.S. 063 A	0,557	0,0108
PECHINEY	Latex n° 550.3	0,7	inconnue
D.C.C.	L.S. 449 E	0,796	0,0083
PECHINEY	Latex n° 550.5	0,81	inconnue

Nous n'avons pas pu obtenir les déviations standard des produits fournis par PECHINEY. Toutefois le calcul d'une déviation standard type effectué à partir d'une granulométrie d'exemple trouvée dans la documentation de la Maison PECHINEY, donne un ordre de grandeur des déviations, d'ailleurs importantes, auxquelles on peut s'attendre.

Rappelons que la déviation standard s est définie par

$$s = \sqrt{\frac{\sum n_i (\bar{x} - x_i)^2}{\sum n_i}} \quad (\text{III-1})$$

où n_i est le nombre de particules de diamètre x_i , et

$$\bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$$

(III-2)

le diamètre moyen des particules

Les particules fournies par P.I.S. et D.C.C. apparaissent au microscope électronique remarquablement calibrées. Une photographie obtenue au microscope électronique par la méthode de coloration négative montre par exemple la parfaite sphéricité et netteté de surface du latex L.S. 063 A (diamètre 0,557 μ). Une étude poussée de MADELEINE et MOREL [6] indique pourtant une incertitude de 10% sur le diamètre des particules, suivant le temps d'exposition sous le faisceau d'électrons. Nous reviendrons sur cette question.

Le paramètre α défini par (I-4) s'écrit $\alpha = \frac{\pi d m}{\lambda}$ ou m est l'indice du milieu dans lequel les particules sont en suspension, soit ici $m = 1,33$, λ la longueur d'onde du rayonnement dans le vide et d le diamètre de la particule.

Pour l'éclairage nous avons utilisé uniquement la longueur d'onde $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ et les paramètres α correspondant aux diamètres moyen d des différentes particules sont donnés dans le tableau II.

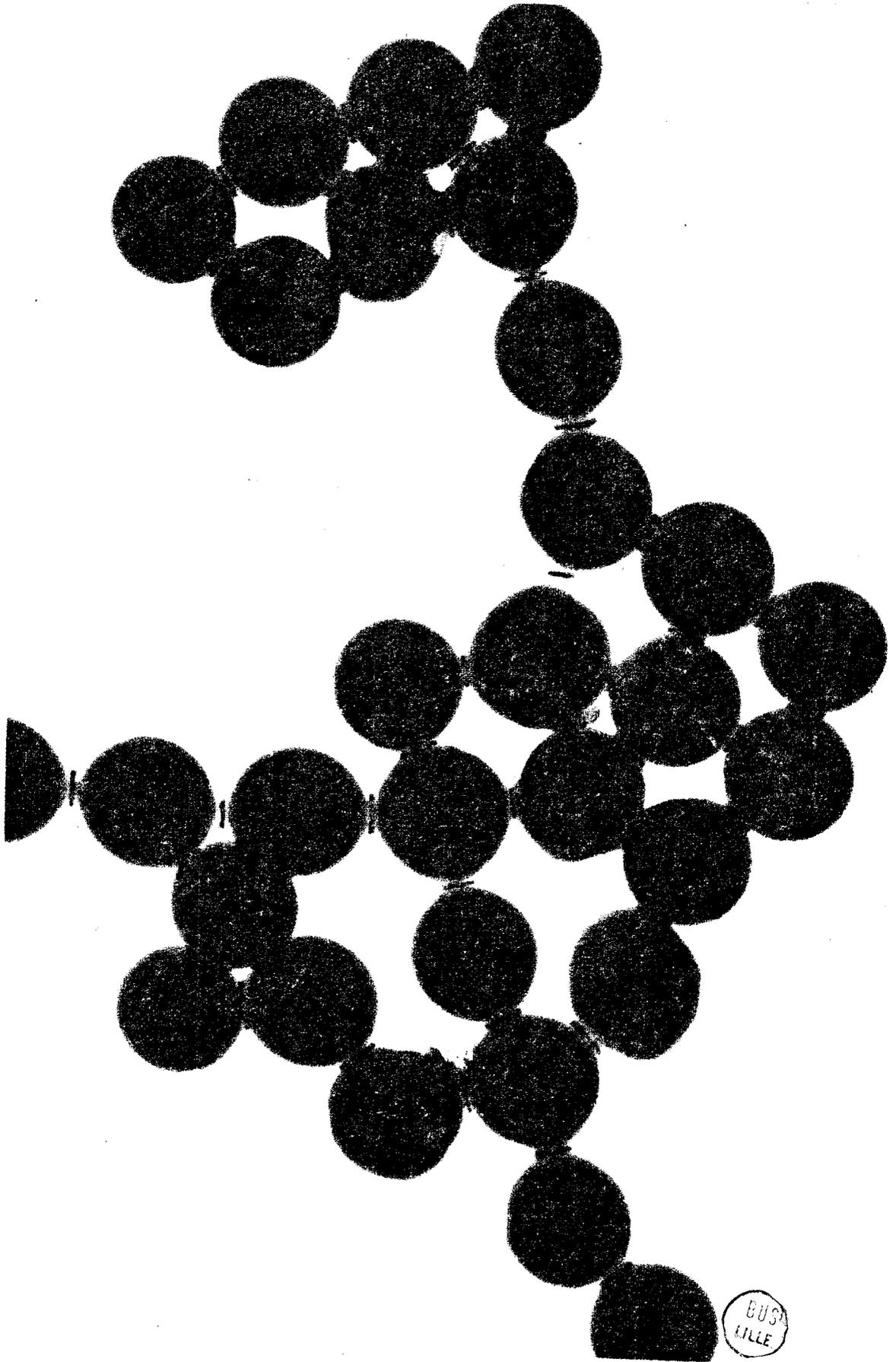
TABLEAU II

d en microns	α	d en microns	α
0,088	0,675	0,4	3,088
0,198	1,519	0,5	3,836
0,2	1,534	0,557	4,273
0,255	1,956	0,7	5,37
0,3	2,3	0,796	6,106
0,365	2,8	0,81	6,214

II/ MESURES

Les mesures ont été faites pour tous les produits de 10° à 135° . On est en effet limité :

- de 0 à 10° par l'étalement du faisceau incident et l'incertitude sur le volu-



BUS
LILLE

me diffusant vu par le photomultiplicateur

- de 135° à 180° par l'encombrement du détecteur.

La sensibilité de l'appareil transformé nous a permis d'opérer à des concentrations suffisamment basses pour que l'intensité diffusée soit due presque uniquement à la diffusion primaire. Le flux détecté est alors proportionnel à la concentration, comme le montrent les figures (III-2), (III-3), et (III-4); on y a tracé l'intensité et le taux de polarisation, pour différentes concentrations d'un même produit relevés dans quelques directions. On voit que la linéarité de l'intensité et la constance du taux de polarisation sont assez bon. La sensibilité de l'appareil nous évite donc une extrapolation fastidieuse à la dilution infinie, et il suffira de prendre les intensités détectées sur tout le diagramme pour une seule concentration assez faible du produit à étudier. Il nous reste à étudier quelques corrections à apporter aux mesures directes des signaux.

III/ CORRECTIONS DES MESURES

1°/ Diffusion parasite due au solvant

En plus de la lumière diffusée par les particules, le photomultiplicateur reçoit la lumière parasite diffusée par l'eau dans laquelle les particules sont en suspension. Cette lumière est faible; mais non négligeable aux très basses concentrations où l'on travaille. On mesure donc sur l'eau pure les intensités parasites $I^o(\theta)$ qu'il suffit de soustraire des mesures $I^m(\theta)$. On appellera $I^c(\theta)$ les mesures corrigées de cette lumière parasite.

2°/ Diffusion du faisceau réfléchi sur la cuve

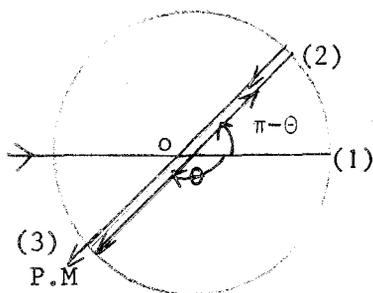


figure (III-5)

Sur la figure (III-5), la réflexion du faisceau direct en (1) va donner au point o une première diffusion parasite. La réflexion du faisceau diffusé dans l'angle $(\pi - \theta)$ renvoie également vers le photomultiplicateur une composante parasite.

Décomposons toujours l'intensité diffusée en ses composantes I'_l et I'_r

soit :

$$I'_{\ell} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} i_2(\theta) E$$

$$I'_{r} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} i_1(\theta) E$$

Appelons donc I'_{ℓ}^c et I'_{r}^c les composantes de l'intensité corrigée en (3); nous aurons en tenant compte des diffusions parasites précédentes :

$$I'_{\ell}^c(\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_2(\theta) + r i_2(\pi-\theta) + r i_2(\pi-\theta) \right] E = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_2(\theta) + 2r i_2(\pi-\theta) \right] E \quad (\text{III-2})$$

$$I'_{r}^c(\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_1(\theta) + r i_1(\pi-\theta) + r i_1(\pi-\theta) \right] E = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_1(\theta) + 2r i_1(\pi-\theta) \right] E$$

le faisceau réfléchi en (1) donnant une diffusion dans l'angle $(\pi-\theta)$ sous un éclaircissement rE , et le faisceau diffusé en $(\pi-\theta)$ se réfléchissant en (2) avec le même facteur r . De même, la mesure dans la direction $(\pi-\theta)$ donne

$$I'_{\ell}^c(\pi-\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_2(\pi-\theta) + 2r i_2(\theta) \right] E \quad (\text{III-3})$$

$$I'_{r}^c(\pi-\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_1(\pi-\theta) + 2r i_1(\theta) \right] E$$

On tire les relations précédentes :

$$I'_{\ell}^c(\theta) - 2r I'_{\ell}^c(\pi-\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_2(\theta) - 4r^2 i_2(\theta) \right] E \quad (\text{III-4})$$

$$I'_{r}^c(\theta) - 2r I'_{r}^c(\pi-\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \left[i_1(\theta) - 4r^2 i_1(\theta) \right] E$$

Soit au deuxième ordre près :

$$\left[i_1(\theta) + i_2(\theta) \right] \frac{\lambda^2 E}{8\pi^2} = \left[I'_{\ell}^c(\theta) + I'_{r}^c(\theta) \right] - 2r \left[I'_{\ell}^c(\pi-\theta) + I'_{r}^c(\pi-\theta) \right] \quad (\text{III-5})$$

$$\left[i_1(\theta) - i_2(\theta) \right] \frac{\lambda^2 E}{8\pi^2} = \left[I'_{\ell}^c(\theta) - I'_{r}^c(\theta) \right] - 2r \left[I'_{\ell}^c(\pi-\theta) - I'_{r}^c(\pi-\theta) \right] \quad (\text{III-6})$$

Les signaux détectés sont proportionnels au flux reçu par le photomultiplicateur, donc aux quantités $\left[I'_{\ell}^c(\theta) + I'_{r}^c(\theta) \right]$ et $\left[I'_{\ell}^c(\theta) - I'_{r}^c(\theta) \right]$, suivant la chaîne considérée, aux facteurs près de gain et de transmission des détecteurs. Les équations (III-5) et (III-6) permettent donc, à une constante près, les quantités $i_1(\theta) \pm i_2(\theta)$ cherchées, à partir des mesures proportionnelles aux quantités entre crochets des seconds membres.

Le coefficient r est déterminé par la réflexion verre/air et vaut ici 0,04 pour $\lambda = 546 \text{ m}\mu$.

On remarquera enfin que la diffusion parasite donnée par ces deux faisceaux sera négligeable pour les milieux dont les indicatrices sont sensiblement symétriques, c'est à dire pour les particules de faibles diamètres. Elle sera, par contre, assez importante pour les indicatrices dissymétriques; la valeur de la diffusion parasite pouvant même atteindre l'ordre de grandeur de la diffusion étudiée.

3° / Correction de volume

Nous avons vu (II-1) que le flux détecté par le photomultiplicateur dans un angle θ était

$$\phi(\theta) = \frac{kA E}{\sin\theta} \exp(-2kR) p(\theta)$$

Le volume diffusant actif varie donc comme $\frac{1}{\sin\theta}$ et nous voyons que nos mesures seront à corriger par $\sin\theta$.

4° / Correction du taux de polarisation

Soit $\tau^m(\theta)$ le taux de polarisation déduit des mesures corrigées (corrections (1) (2) (3)). Nous avons vu que pour tenir compte des facteurs d'appareil il fallait multiplier ce taux par le facteur 0,98, au rapport près connu des gains des deux chaînes. Le taux expérimental sera donc finalement

$$\tau(\theta) = \tau^m(\theta) \times 0,98$$

5°/ Correction due aux défauts de la cuve

Pour évaluer leurs importances éventuelles, on a relevé le flux diffusé par une solution diluée de fluorescéine. Le diagramme de fluorescence qui remplace la fonction de phase $p(\theta)$ est alors isotrope, et le relevé du flux de fluorescence mettra directement en évidence les défauts de construction de la cuve. Compte tenu de l'isotropie de $p(\theta)$ nous aurons :

$$\phi^c(\theta) = \frac{k}{\sin\theta}$$

La figure (III-6 a) donne la courbe représentant $\sin\theta \phi^c(\theta)$ mesurée sur la fluorescéine. Dans les directions avant la lumière diffuse due aux impuretés est prépondérante; pour l'éliminer on a refait les mesures en plaçant un filtre bleu devant la source (436 m μ) et un filtre interférentiel centré sur 546 m μ devant le P.M. Entre 10° et 135°, ce qui correspond à notre domaine de mesures, la figure (III-6b) montre que l'on obtient une bonne vérification de la loi et il semble que les défauts d'usinage de la cuve soient sans influence.

IV/ RESULTATS

Les mesures d'intensité totale et de taux de polarisation ont été faites pour tous nos produits suivant la méthode décrite plus haut. Les valeurs expérimentales corrigées pour les différents angles ont été reportées sur les courbes (figures III-7 à III-30).

En ce qui concerne l'intensité totale, puisqu'il s'agit de mesures relatives, nous l'avons représentée par la fonction de phase. Dans la 4ème partie nous verrons comment elle est normalisée.

En ce qui concerne le taux de polarisation, nous l'obtenons bien sûr en valeurs absolues.

Les courbes théoriques, déduites de la théorie de MIE, sont également données; elles ont été tracées en traits pleins sur les figures.

QUATRIEME PARTIE

ANALYSE DES RESULTATS - DISCUSSION

1/ GENERALITES

Une première vue d'ensemble des résultats expérimentaux montre un bon accord avec la théorie pour les particules de diamètres assez faibles ($\alpha < 2$), aussi bien en ce qui concerne la fonction de phase que le taux de polarisation. Pour des valeurs de α supérieures, les diagrammes, tout en respectant l'allure générale et l'ordre de grandeur donnés par la théorie de MIE, s'en écartent très nettement en certains points, tantôt par excès, tantôt par défaut, comme par exemple pour $\alpha = 2,3$ et $2,8$. On remarque par ailleurs un comportement différent de particules de diamètres équivalents, comme $0,796 \mu$ ($\alpha=6,1$) et $0,81 \mu$ ($\alpha=6,21$), mais provenant de fournisseurs différents; respectivement la D.C.C. et PECHINEY SAINT GOBAIN dans le cas présent. Nous verrons dans la discussion que cette différence semble surtout due à la calibration plus ou moins bonne des particules fournies.

Malgré ces divergences, nos résultats montrent une amélioration assez sensible sur ceux déjà obtenus au laboratoire, aussi bien pour la fonction de phase [2] que pour le taux de polarisation [5]. Notre appareil est maintenant opérationnel et suffisamment précis pour ne pas être en cause dans les derniers écarts observés entre théorie et expérience ; sa sensibilité nettement améliorée nous permet de travailler maintenant à des concentrations très faibles où les diffusions multiples sont négligeables. Le problème délicat de l'extrapolation des mesures à la dilution infinie est ainsi évité. La bonne homogénéité des produits durant l'expérience donnant d'autre part des mesures très stables, il semble que l'on peut accorder toute confiance aux résultats.

Il faut ici insister sur la grande répétabilité de nos mesures. Les points expérimentaux portés sur les courbes sont relatifs à une seule manipulation mais chacun des produits a été en fait étudié plusieurs fois. Les résultats restent constants à la précision des mesures (mieux que 10%). Enfin l'effacement constant, pour tous les produits, des extréma théoriques aigus ne peut être imputé à un défaut de résolution de l'appareil, celle-ci ayant été évaluée avec précision et apparaissant très suffisante [2].

On peut rapidement comparer nos résultats à ceux obtenus par différents auteurs qui ont effectué des mesures sur ces latex. Dans la plupart des cas il faut constater que les particules utilisées sont de diamètres, soit de l'ordre du dixième de micron, soit de l'ordre du micron et dans ces deux zones il y a un

assez bon accord entre l'expérience et la théorie. Nous n'avons trouvé par contre aucune publication de mesures relatives à des latex de diamètres intermédiaires et allant par exemple de 0,2 à 0,8 microns, zone dans laquelle l'accord que nous obtenons est justement moins bon. Pour ce qui est de l'étude expérimentale de l'intensité totale diffusée sur tout le diagramme on peut en particulier relever les très nombreuses expériences de KRATOHVIL [7]; [8], [9]. En ce qui concerne l'intensité polarisée, peu de mesures ont été faites sur tout le diagramme et la plupart des auteurs se limitent à des relevés pour des angles fixes; en particulier à 90° ou à 45° et 135° pour des mesures de dissymétrie [10]; [11]. Nous n'avons relevé qu'une série d'expériences [12]; [13], similaires à celles déjà effectuées au laboratoire [5]. Ces auteurs ont employé deux sources différentes, une lampe à vapeur de mercure et un laser, centrés tous deux sur 6300 Å. Par une méthode identique à celle décrite dans [5] ils ont relevé sur tout le diagramme les intensités des composantes parallèle et perpendiculaire de la lumière diffusée par des latex de diamètres 0,088 μ , 0,796 μ et supérieurs à 1 micron. Si les auteurs n'observent aucune différence notable entre les résultats expérimentaux en utilisant successivement les deux sources, ils retrouvent par contre un désaccord aussi net que le nôtre entre les courbes expérimentales et théoriques. Il semble donc qu'il faille chercher au niveau de la particule l'origine des écarts observés plutôt que dans un effet d'ensemble des particules que l'utilisation du laser aurait fortement accentué (le nombre de particules illuminées de façon cohérente dans les expériences précédentes variant de 1 à $5 \cdot 10^5$ suivant le mode d'éclairage).

Pour réaliser cette analyse nous avons envisagé les influences, sur les courbes représentant l'intensité totale et le taux de polarisation, des paramètres caractérisant la particule, c'est à dire son indice et son rayon, et une dispersion en dimension des particules d'un même produit.

II/ INFLUENCE DE L'INDICE

On peut d'abord supposer que l'indice des latex n'est pas rigoureusement connu. Envisageons les variations de la partie réelle m et de la partie imaginaire y de cet indice.

1/ Partie réelle

Il semble difficile de douter de la valeur admise. Nous l'avons prise égale à 1,20 pour la particule dans l'eau car cette valeur est adoptée par tous les auteurs et a été confirmée par les mesures interférométriques de HELLER et PUGH [14] qui ont trouvé pour tous les latex étudiés la même valeur absolue de l'indice, soit 1,59. Il semble d'ailleurs impossible d'interpréter les divergences observées par un simple écart de cette valeur de m . Les mesures du facteur $K(m, \lambda, r)$ des particules ne sont d'ailleurs en accord qu'avec la valeur indiquée [2].

2/ Partie imaginaire

L'existence d'une absorption propre faible n'est pas exclue à priori. Nous avons donc, calculé les fonctions $p(\theta)$ et $\tau(\theta)$ pour $\alpha = 6,1$ avec deux valeurs arbitraires de y (-0,01 et -0,05). Les figures (IV-1) et (IV-2) montrent que l'existence d'une partie imaginaire a pour effet d'accentuer les oscillations de la fonction de phase et du taux de polarisation, soit l'effet inverse de celui attendu. Par ailleurs une valeur supérieure de y semble impossible, les latex sous forme solide restant transparents.

III/ INFLUENCE DU RAYON ET DE LA DISPERSION

C'est la principale cause d'erreur à envisager si les particules sont bien homogènes et c'est surtout ce point que nous avons étudié. D'après les mesures de MADELEINE et MOREL [6] nous savons que les rayons moyens des particules annoncés par les constructeurs ne sont valables qu'à 10% près environ. La détermination des rayons est en effet effectuée au microscope électronique et la stabilité des latex sous le faisceau d'électrons n'est pas parfaite.

D'autre part la monodispersion de ces produits n'est évidemment pas absolue, et il convient de discuter les dispersions théoriques données par les fournisseurs. Pour rechercher le rayon moyen correspondant aux courbes expérimentales nous avons recouru à deux méthodes. L'étude systématique des courbes représentant $p(\theta)$ et $\tau(\theta)$ en fonction du rayon présumé étant fastidieuse, nous avons d'abord essayé de déduire de nos courbes expérimentales les β_λ et γ_λ qui

développent ces courbes en polynômes et fonctions de LEGNENDRE associées. Nous connaissons en effet de façon précise les variations de ces coefficients en fonction du rayon de la particule pour un indice donné ; en inversant nos courbes nous pouvons espérer déterminer quantitativement la valeur du paramètre α correspondant aux observations, si les monodispersions des particules sont aussi bonnes qu'annoncé.

1/ Méthode d'inversion

a/ Principe

Nous avons employé une méthode de moindres carrés [15] en supposant que nos courbes expérimentales étaient développées avec suffisamment d'exactitude par m termes. Appelons $f(\theta_i)$ et $\phi(\theta_i)$ les valeurs expérimentales de l'intensité totale diffusée et de sa composante polarisée correspondant à l'angle de diffusion θ_i . Le taux de polarisation expérimental est donné par :

$$\tau(\mu_i) = \frac{f(\mu_i)}{\phi(\mu_i)} \quad (\text{IV-1})$$

Nous cherchons à développer ces fonctions expérimentales sous les formes classiques de la première partie

$$f(\mu_i) = \sum_{\ell=0}^m \bar{\beta}_\ell P_\ell(\mu_i) \quad (\text{IV-2})$$

$$\phi(\mu_i) = \sum_{\ell=2}^m \bar{\gamma}_\ell P_\ell^2(\mu_i) \quad (\text{IV-3})$$

en cherchant à minimiser l'erreur commise sur X^2 et Y^2 avec :

$$X^2 = \sum_{i=0}^n \frac{\left[f(\mu_i) - \sum_{\ell=0}^m \bar{\beta}_\ell P_\ell(\mu_i) \right]^2}{f^2(\mu_i)} \quad (\text{IV-4})$$

$$Y^2 = \sum_{i=0}^n \left[\phi(\mu_i) - \sum_{\ell=2}^m \bar{\gamma}_\ell P_\ell^2(\mu_i) \right]^2 \quad (\text{IV-5})$$

i variant de 0 à n qui correspond au nombre de points expérimentaux.

Remarquons qu'il nous a semblé préférable pour le calcul des $\bar{\beta}_k$ de prendre l'erreur relative plutôt que l'erreur absolue en raison de la forte dissymétrie des fonctions étudiées; les directions de diffusion avant étant sinon beaucoup trop privilégiées dans l'inversion.

Pour la détermination des $\bar{\gamma}_k$, au delà de $\alpha = 2$, nous devons conserver l'erreur absolue, sous la forme (IV-4) car $\phi(\mu_i)$ s'annule pour certaines valeurs de θ_i et dans l'inversion de la matrice, comme nous allons le voir, certains termes deviendraient infinis. Les taux de polarisation variant de façon limitée cette restriction n'est d'ailleurs pas gênante.

Pour obtenir $\bar{\beta}_k$ et $\bar{\gamma}_k$ avec k variant de 0 à m il faut faire

$$\frac{d X^2}{d \beta_k} = 0 \quad ; \quad \frac{d Y^2}{d \gamma_k} = 0 ; \quad (IV-6)$$

Soit

$$\sum_{i=0}^n \frac{[f(\mu_i) - \sum_{\ell=0}^m \bar{\beta}_\ell P_\ell(\mu_i)] [-P_k(\mu_i)]}{f^2(\mu_i)} = 0 \quad (IV-7)$$

et

$$\sum_{i=0}^n [\phi(\mu_i) - \sum_{\ell=2}^m \bar{\gamma}_\ell P_\ell^2(\mu_i)] [-P_2^k(\mu_i)] = 0 \quad (IV-8)$$

En développant nous obtenons

$$\sum_{i=0}^n \frac{P_k(\mu_i)}{f(\mu_i)} = \sum_{i=0}^n \sum_{\ell=0}^m \frac{\bar{\beta}_\ell P_\ell(\mu_i) P_k(\mu_i)}{f^2(\mu_i)} \quad (IV-9)$$

$$\sum_{i=0}^m P_2^k(\mu_i) \phi(\mu_i) = \sum_{i=0}^n \sum_{\ell=2}^m \bar{\gamma}_\ell P_\ell^2(\mu_i) P_2^k(\mu_i) \quad (IV-10)$$

ce qui donne pour $\bar{\beta}_k$ et $\bar{\gamma}_k$, en utilisant la notation matricielle

$$\begin{bmatrix} \bar{\beta}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^n \frac{P_k(\mu_i) P_\ell(\mu_i)}{f^2(\mu_i)} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^n \frac{P_k(\mu_i)}{f(\mu_i)} \end{bmatrix} \quad (IV-11)$$

$$\begin{bmatrix} \bar{\gamma}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^n P_2^k(\mu_i) P_\ell^2(\mu_i) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^n P_2^k(\mu_i) \phi(\mu_i) \end{bmatrix} \quad (IV-12)$$

La détermination des coefficients $\bar{\beta}_k$ et $\bar{\gamma}_k$ expérimentaux revient à inverser les deux matrices carrées d'ordre $m + 1$ des expressions (IV-II) et (IV-12). Nous avons pris $n = 36$, ce qui correspond à la mesure des valeurs de $f(\theta_i)$ et $\phi(\theta_i)$ de 0° à 180° par pas de 5° . Ceci nous impose d'extrapoler nos courbes expérimentales vers l'avant et l'arrière, mais nous pourrions ainsi évaluer, par différentes extrapolations, l'influence des parties manquantes des courbes.

Enfin le nombre m de termes dans les développements doit être suffisant pour restituer l'allure des courbes avec assez de précision.

Nous avons pris :

$$m = 2\alpha + 5 \quad (IV-13)$$

ce qui correspond assez bien au nombre de termes non négligeables dans les développements théoriques de MIE.

Extrapolation des courbes

Entre 135° et 180° l'extrapolation s'est révélée sans grande importance et l'on s'est contenté de suivre approximativement l'allure des courbes expérimentales. On a vérifié, en extrapolant de manières différentes, que les β_ℓ et γ_ℓ obtenus restaient pratiquement identiques. Le problème est plus délicat en ce qui concerne les directions avant pour l'intensité totale surtout pour les indicatrices très dissymétriques. Pour des α variant jusqu'à 4,5 et en utilisant les valeurs théoriques de $p(\theta)$, on sait [2] que $\text{Log } p(\mu)$ est pratiquement linéaire en fonction de $\mu(\theta) = \sin^2 \frac{\theta}{2}$, pour θ compris entre 0° et 40° (figure IV-3). Pour des particules plus grosses le procédé est moins justifié mais cette linéarité étant assez bien respectée pour toutes nos courbes expérimentales (figure IV-3 et IV-4), nous avons utilisé cette extrapolation systématiquement pour déterminer $f(\mu_i)$ à 0° et 5° . En ce qui concerne le taux de polarisation il reste pratiquement nul entre 0° et 10° et ne pose pas de problème.

b/ Résultats

Le programme de moindres carrés a été écrit au Laboratoire de Calcul Numérique de Lille, et exploité pour tous les produits étudiés. Nous avons

ainsi obtenu les $\bar{\beta}_\ell$ et $\bar{\gamma}_\ell$ expérimentaux, ℓ variant de 0 à m, avec $\gamma_0 = \gamma_1 = 0$.

Nous pouvons alors normaliser nos courbes expérimentales pour satisfaire à la condition $\beta_0 = 1$; pour cela il suffit de normaliser les coefficients obtenus en posant :

$$\beta_\ell = \frac{\bar{\beta}_\ell}{\bar{\beta}_0} \quad \text{et} \quad \gamma_\ell = \frac{\bar{\gamma}_\ell}{\bar{\beta}_0} \quad (\text{IV-14})$$

Pour les points expérimentaux représentant $\text{Log } p(\theta)$ la normalisation revient à effectuer une translation des ordonnées d'amplitude égale à $\text{Log } \bar{\beta}_0$. Ce sont les points expérimentaux ainsi normalisés que nous avons reporté sur les courbes.

Les β_ℓ et γ_ℓ correspondant aux divers produits étudiés ont été reportés sur des réseaux de courbes représentant les variations théoriques de ces coefficients, en fonction de α pour $m = 1,20$ (figures IV-5, IV-6, IV-7, IV-8). Nous retrouvons tout d'abord pour les petites particules ($\alpha=0,675$ et $\alpha=1,519$) où le nombre des β_ℓ et γ_ℓ est peu élevé des résultats très satisfaisants que laissaient prévoir les courbes expérimentales. Nous constatons toutefois qu'il existe une légère différence entre le diamètre annoncé par le fournisseur et celui qui correspond à nos observations; les coefficients β_ℓ et γ_ℓ s'alignant sur une verticale légèrement décalée par rapport à la verticale théorique.

Pour les plus grosses particules ($\alpha=6,1$) l'écart de diamètre observé ne justifie pas tout, puisque les points ne s'alignent pas rigoureusement mais nous retrouvons toujours, si l'on accepte une légère dispersion en dimension, un alignement des premiers β_ℓ .

En ce qui concerne les particules de diamètres intermédiaires nous obtenons des résultats nettement moins bons, surtout en ce qui concerne les produits fournis par PECHINEY, comme le montre (figures IV-5 et IV-7) la grande dispersion des β_ℓ par rapport à la verticale théorique. Notre méthode est ainsi valable et intéressante en ce qui concerne les petites particules, puisqu'elle rend bien compte des légères divergences observées en donnant le diamètre probable des particules. Elle n'est malheureusement pas utilisable aussi efficacement avec les grosses particules car si elle rend bien compte des variations du seul diamètre, elle ne semble pas assez précise pour déceler une dispersion légère des dimensions qui peut à priori expliquer les écarts entre points expérimentaux et courbes théoriques. Aussi avons nous abandonné cette méthode d'inversion et recouru à une méthode directe pour tester l'influence de cette disper-

sion sur les diagrammes.

2/ Méthode directe

a/ Principe

Compte tenu de ce qui précède nous avons voulu chercher, si en tenant compte d'une granulométrie et des décalages de diamètres suggérés par la méthode précédente, nous ne pouvions pas expliquer les divergences observées. Il s'agit de faire varier d'une part le diamètre moyen annoncé par le constructeur dans des limites tolérables, de l'autre la dispersion en dimensions, en prenant pour base la déviation standard donnée par les mêmes fournisseurs. Il nous faut donc trouver une loi mathématique, physiquement raisonnable, et tenant compte simultanément de ces deux facteurs, qui représente de façon correcte les granulométries. Pour chaque produit, nous pourrions ainsi calculer les fonctions de phase et taux de polarisation correspondant à diverses valeurs du diamètre moyen et de la dispersion, et comparer ces résultats aux courbes expérimentales considérées en calculant les écarts quadratiques résultants.

b/ Choix de la granulométrie et calculs

Les mesures de MADELEINE et MOREL [6] montrent que la distribution des latex en fonction de leur diamètre suit assez bien en général une loi logarithmico-normale. Elle est caractérisée par une équation de la forme

$$N(\xi) = C \exp \left[- \frac{[\xi - \bar{\xi}]^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{IV-15})$$

en posant

$$\xi = \text{Log } d \quad \text{et} \quad \bar{\xi} = \text{Log } \bar{d} \quad (\text{IV-16})$$

\bar{d} représentant le diamètre moyen de la distribution

$N(\xi)$ correspond au nombre de particules de diamètre d

et σ est la déviation standard logarithmico-géométrique donnée par

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i n_i (\xi_i - \bar{\xi})^2}{\sum_i n_i} \quad (\text{IV-17})$$

Rappelons que la déviation standard s était donnée par (III-1) :

$$s^2 = \frac{\sum_i n_i (d_i - \bar{d})^2}{\sum_i n_i}$$

Les fournisseurs donnent en général cette déviation standard s .

Compte tenu des relations (III-1) et (IV-17), en développant au second ordre près, on a, pour des faibles dispersions :

$$\sigma \propto s/\bar{d} \quad (\text{IV-18})$$

La loi logarithmico-normale nous permet donc de déterminer la fonction de répartition $N(d)$ des particules, pour un diamètre moyen \bar{d} et une déviation σ donnés. Pour $\bar{\alpha} = \pi\bar{d}/\lambda = 6,1$, nous avons par exemple représenté la fonction de répartition $N(d)$ correspondant à $\sigma = 0,02$ sur la figure (IV-9). A partir des distributions choisies, nous pouvons déterminer facilement les β_ℓ et γ_ℓ correspondant par les formules (I-41) et (I-43). Nous obtenons une précision suffisante en approxinant les intégrales par une méthode de trapèzes si l'on décompose les granulométries en p intervalles égaux de largeur suffisamment faible. Nous avons pris $\Delta\alpha = \frac{\pi\Delta d}{\lambda} = 0,1$. Le nombre de particules $N(\alpha_i)$ affecté au $i^{\text{ème}}$ intervalle est d'après (IV-15) :

$$N(\alpha_i) = C^{to} \exp - \frac{(\text{Log } \alpha_i - \text{Log } \bar{\alpha})^2}{2 \sigma^2} \quad (\text{IV-19})$$

Nous aurons alors à une constante près

$$k = \sum_{i=1}^p \pi \alpha_i^2 K(m, \alpha_i, \lambda) N(\alpha_i)$$

et

$$\beta_\ell = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^p \pi \alpha_i^2 K(m, \alpha_i, \lambda) \beta_\ell(m, \alpha_i, \lambda) N(\alpha_i) \quad (\text{IV-20})$$

$$\gamma_\ell = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^p \pi \alpha_i^2 K(m, \alpha_i, \lambda) \lambda_\ell(m, \alpha_i, \lambda) N(\alpha_i)$$

Nous pouvons à partir de ces coefficients déduire l'intensité totale $I_a(\theta)$ et le taux de polarisation $\tau_a(\theta)$ correspondant à la dispersion considérée. Soient

$I_e(\theta)$ et $\tau_e(\theta)$ les valeurs expérimentales pour la particule considérée. Les écarts quadratiques seront donnés par :

$$\delta_1 = \left[\frac{I_a - I_e}{I_a} \right]^2 \quad \delta_2 = \left[\tau_a - \tau_e \right]^2$$

Nous avons tenu compte dans les calculs uniquement des points expérimentaux c'est à dire de θ variant entre 10° et 135° .

La mise en programme a été effectuée au Laboratoire de Calcul Numérique de Lille, la seule difficulté de cette méthode venant du grand nombre de données à faire entrer en mémoire (valeurs des coefficients $K(m, \alpha, \lambda)$, $\beta_\ell(m, \alpha, \lambda)$, $\gamma_\ell(m, \alpha, \lambda)$ pour α variant de 1 à 8 par pas de 0,1 ainsi que toutes les valeurs expérimentales.

c/ Résultats

Nous avons appliqué la méthode précédente en prenant les valeurs de $\bar{\alpha}$ de part et d'autre de α_0 dans la limite $|\bar{\alpha} - \alpha_0| < \frac{\sigma}{10}$ et pour chaque $\bar{\alpha}$ en faisant varier σ de 0,001 à 0,1. Pour chaque produit α_0 correspond au diamètre annoncé par le fournisseur. Nous avons effectué les calculs uniquement pour $\alpha_0 > 2$ puisqu'on a vu que la méthode précédente donnait de bons résultats pour les particules de faibles diamètres. Le tableau III donne la liste des particules PIS et D.C.C. utilisées pour ces calculs et pour lesquelles nous obtenons de bons résultats. Nous distinguerons le cas des produits fournis par PECHINEY plus loin.

TABLEAU III

α_0	d_0 en microns	Fournisseurs	Déviatiion standard en microns donnée par le fournisseur	σ
2,8	0,365	P.I.S.	0,08	0,022
3,836	0,5	P.I.S.	0,0027	0,0054
4,273	0,557	D.C.C.	0,0108	0,019
6,1	0,796	D.C.C.	0,008	0,011

Pour ces latex les figures (IV-10), (IV-11), (IV-12), (IV-13) montrent les variations des écarts quadratiques correspondant à l'intensité totale et au taux de polarisation, d'abord en fonction de $\bar{\alpha}$, puis en fonction de σ pour le meilleur $\bar{\alpha}$ obtenu.

Sur ces courbes nous constatons que nos points expérimentaux correspondent à un $\bar{\alpha}$ légèrement différent de α_0 , comme le laissait prévoir la première méthode, et à un σ assez supérieur à celui annoncé par le fournisseur (voir tableau IV).

TABLEAU IV

α_c	$\bar{\alpha}$	Figures	σ	Figures
2,8	2,6	10-a	0,005	10-b
3,836	4	11-a	0,005	11-b
4,273	4,1	12-a	0,005	12-b
6,1	6	13-a	0,005	13-b

Si nous obtenons une bonne concordance dans tous les cas pour la détermination de $\bar{\alpha}$, puisque nous observons un même minimum correspondant à δ_1 et δ_2 , la détermination de σ est plus ambiguë. L'accord est parfaitement réalisé pour $\bar{\alpha} = 2,6$ et $\sigma = 0,005$ comme le montre la figure 10-b, tandis que pour les autres valeurs de $\bar{\alpha}$ nous constatons sur les courbes (IV-11-12-13 b) un minimum de δ_2 alors que δ_1 a tendance à devenir stationnaire. La valeur de σ donnée dans le tableau IV correspond à la dispersion qui améliore le taux de polarisation plutôt que la fonction de phase. Ce choix semble assez justifié car d'une part le taux de polarisation, assez faible à l'avant, est moins affecté par la présence éventuelle de grosses particules (poussières) que l'intensité totale, et d'autre part il semble naturel de retenir le critère qui paraît le plus sensible. Les courbes ajustées correspondant aux valeurs de $\bar{\alpha}$ et σ donnant le plus faible écart quadratique ont été tracées sur les figures de la troisième partie représentant les points expérimentaux et les courbes théoriques correspondant aux valeurs α_0 précédentes (figures III- 17-18; 21-22; 23-24; 27-28). Nous constatons que les points expérimentaux s'en rapprochent assez nettement.

Les deux méthodes employées sont cohérentes et permettent de supposer raisonnablement que la détermination optique du diamètre \bar{d} est valable puisque nous obtenons une amélioration simultanée du taux de polarisation et de l'intensité totale.

Nous n'avons pas reproduit les résultats obtenus pour les produits fournis par PECHINEY car ils sont incohérents. Nous n'obtenons aucune concordance, aussi bien en ce qui concerne la détermination de $\bar{\alpha}$ que de σ ; δ_1 et δ_2 variant souvent en sens contraires même si l'on va jusqu'à des valeurs importantes de $\sigma(0,20)$. Ces latex sont moins rigoureusement calibrés que les précédents comme le montre la granulométrie de la figure (IV-14) déduite d'une courbe représentant le pourcentage en poids en fonction du diamètre pour $\alpha_0 = 2,3$ que PECHINEY a livré avec ses produits. Le calcul de la déviation standard s défini par la formule (III-1) donne 0,045 microns, soit une valeur assez considérable de σ ($\sigma = 0,15$). Pour comparer avec les autres produits il suffit de se référer au tableau III. Il semble donc que le critère d'ajustement retenu ne soit valable que pour des produits d'une monodispersion assez bonne et que pour des produits trop dispersés, $p(\theta)$ et $r(\theta)$ ne soient plus assez sensibles aux petites variations de $\bar{\alpha}$ et σ considérées ici.

Nous avons néanmoins tracé les courbes sur les figures (III-15) et (III-16) correspondant à $\alpha = 2,3$ pour $\sigma = 0,15$ on voit qu'on diminue nettement les écarts, sans pourtant atteindre une aussi bonne cohérence. Pour les autres latex PECHINEY il aurait fallu utiliser un temps de machine trop long au calcul numérique, pour des résultats peu probants.

IV/ CONCLUSION

L'analyse précédente montre que nous pouvons interpréter de façon raisonnable la majeure partie de l'écart apparent par un décalage de diamètre et une polydispersion des produits. Cet écart de diamètre est peu douteux car les courbes correspondant au taux de polarisation et à l'intensité totale sont simultanément améliorées par la mise en place des maxima. En ce qui concerne la dispersion, nous devons être un peu moins affirmatif car les deux méthodes sont moins concordantes et donnent des valeurs de σ un peu plus élevées que celles annoncées par le fournisseur.

Malgré l'amélioration nette apportée il subsiste néanmoins un léger

écart entre les courbes théoriques et les points expérimentaux, supérieur aux erreurs de mesure et difficilement explicable. Notre étude montre que cette divergence semble avoir une origine extérieure aux paramètres classiques employés pour définir les milieux diffusants : l'indice, le rayon, la dispersion. Il semble que ni l'appareil ni la technique expérimentale ne soient en cause. Il n'en reste pas moins vrai qu'une amélioration de la détection dans les directions avant permettrait une analyse plus précise encore.

CONCLUSION

Le travail qui nous était proposé à donc en partie été mené à bien.

En ce qui concerne l'appareil, il est maintenant opérationnel et permet des mesures très précises et fiables. Nous constatons ainsi une nette amélioration par rapport aux résultats précédents aussi bien pour les mesures de l'intensité totale [2] que pour celles du taux de polarisation [5]. L'amélioration sur l'intensité totale est probablement due au fait que le dispositif de circulation du produit diffusant élimine les causes d'erreurs dues aux poussières et inhomogénéités. Pour le taux de polarisation la méthode de détection est évidemment beaucoup plus précise que la méthode de différence précédemment employée.

En ce qui concerne le dépouillement des résultats, la méthode d'inversion est plus précise que dans [2] et surtout nous avons mis au point une méthode directe d'analyse qui est nettement plus efficace. Les résultats de ces deux méthodes semblent indiquer de façon concordante un décalage entre les diamètres moyens des particules annoncés par les fournisseurs et ceux correspondants à nos expériences. Ces décalages observés sont tout à fait tolérables compte tenu de la dispersion des résultats des différents auteurs ayant étudié ces particules au microscope électronique. La deuxième méthode devrait nous permettre en principe de déterminer dans certains cas la dispersion en dimension des latex utilisés. Les résultats obtenus sont sur ce point un peu moins probants. Dans le seul cas des particules où $\alpha_0 = 2,8$, l'accord simultané pour $\sigma = 0,05$ du taux de polarisation et de l'intensité totale permet de conclure à la validité de la dispersion trouvée. Pour les autres latex, le résultat est moins net mais l'ordre de grandeur de la dispersion trouvé est dans tous les cas supérieur aux dispersions annoncées.

En tenant compte du décalage de diamètre et de la dispersion on voit que les anomalies présentées par les résultats bruts sont très fortement diminuées. Quant aux légers écarts qui subsistent et qui restent légèrement supérieurs aux erreurs de mesures, l'étude précédente montre qu'ils sont difficilement interprétables dans le cadre de la théorie de MIE exacte.

La conclusion de ce travail montre qu'il serait peut être intéressant d'étudier l'influence, sur la diffusion des particules, d'inhomogénéités d'indice qui risquent de modifier les diagrammes de diffusion. Cette étude demande

une extension de la théorie de MIE, en modifiant les conditions de passage, étude qui reste encore très partielle dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : G. MIE, Ann. der Phys. 25 P. 377 (1908)
- [2] : M. HERMAN, Thèse (1968) Faculté des Sciences de Lille
- [3] : G.G. STOKES, Trans. Camb. Philos. Soc. 9 P. 399 (1852)
- [4] : I. KUSCER & M. RIBARIC, Optica Acta 6 P. 42-51 (1959)
- [5] : A. COLONNA, Rapport de D.E.A. (1969) Faculté des Sciences de Lille
- [6] : G. MADELEINE & C. MOREL, Service Technique d'études de Protection du C.E.A.
(1965) Communication privée
- [7] : J.P. KRATOHVIL & C. SMART, Jl. of Colloid. Sc. n° 20 P. 875-892 (1965)
- [8] : J.P. KRATOHVIL & M. KERKER & E. MALIJEVIC, Jl. Opt. Soc. Amer. Vol.555
(Aout 1965)
- [9] : J.P. KRATOHVIL & WALLACE, Jl. Opt. Soc. Amer. Vol. 8 (Avril 1969)
- [10] : G.J. DEZELIC & J.P. KRATOHVIL, Jl. of Colloid. Sc. Vol. 16 P. 561-580
(1961)
- [11] : S.H. MARON-NF ELDER, Jl. of Colloid Sc. Vol. 19 P. 107-118 (1963)
- [12] : F.S. HARRIS & G.C. SHERMAN & F.L. MORSE, I.E.E.E. Transactions on Anten-
nas and Propagation Vol. 15 n° 1 P. 141 (1967)
- [13] : F.S. HARRIS, Tellus n° 1 (1968) Communication présentée à l'association
Internationale de Météorologie (1967) Lucerne
- [14] : W. HELLER & T.L. PUGH, Jl. of Colloid. Sc. 12 P. 294 (1957)
- [15] : A. ANGOT, Compléments de Mathématiques



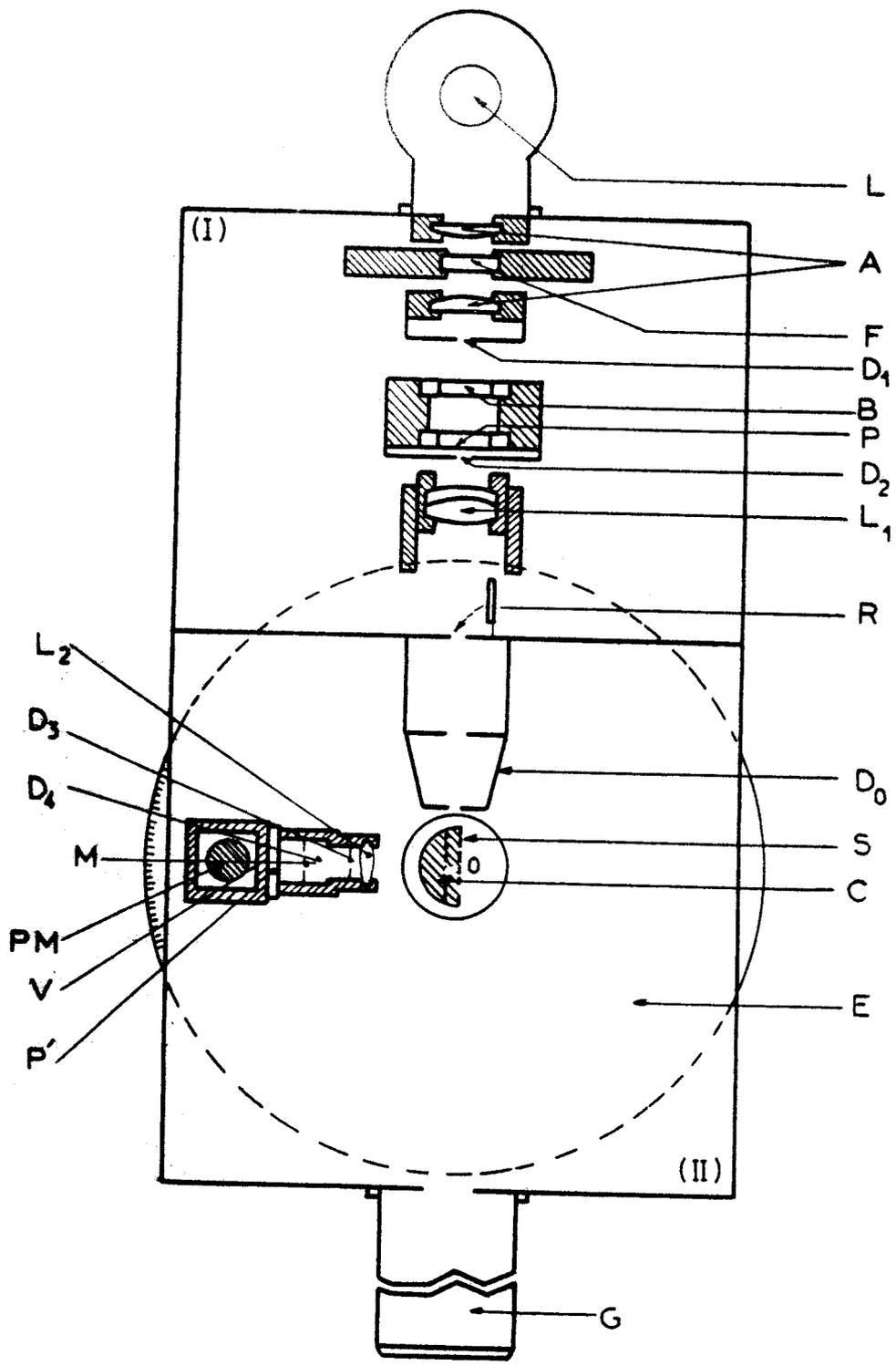


Figure: II 1



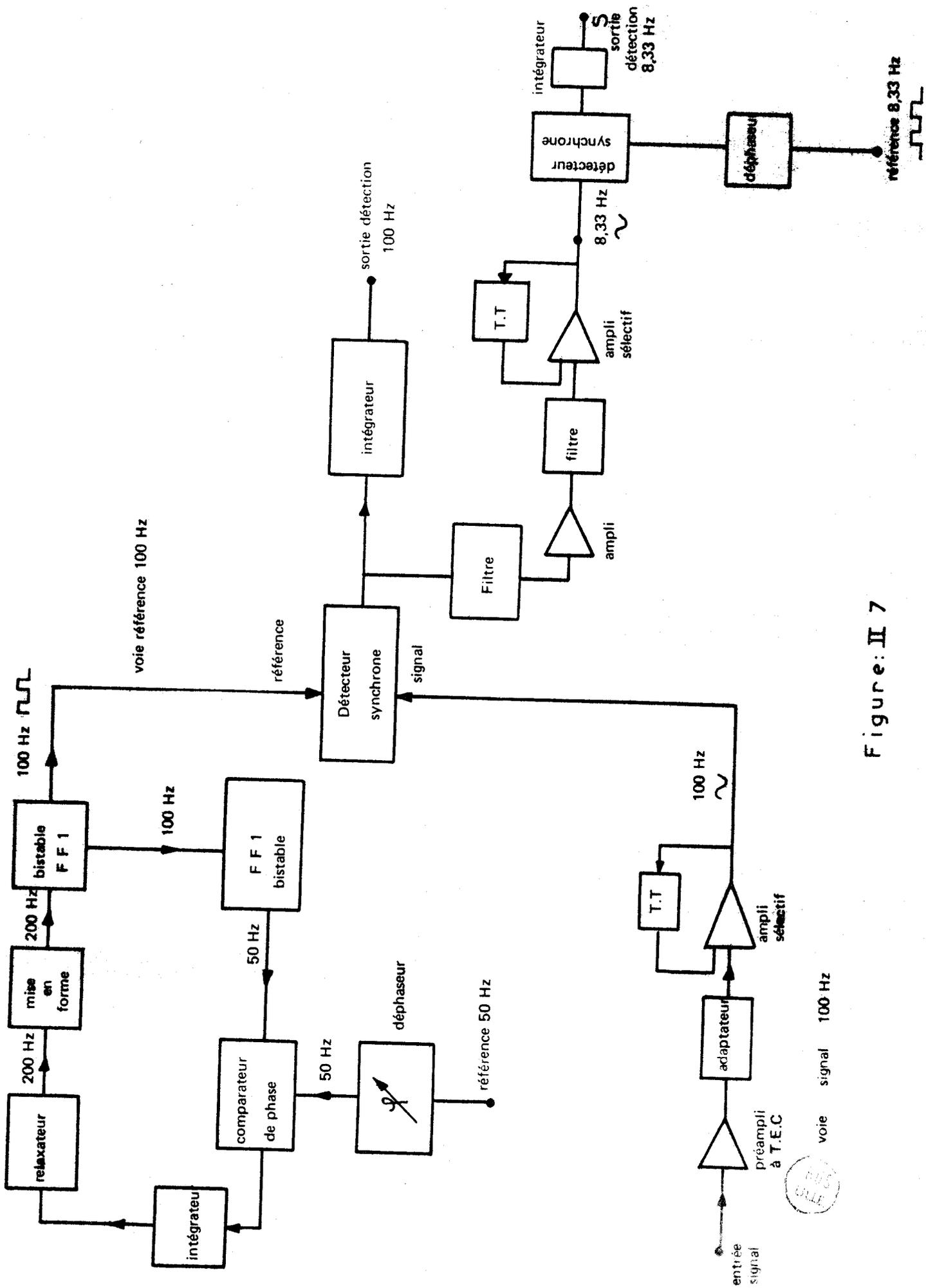
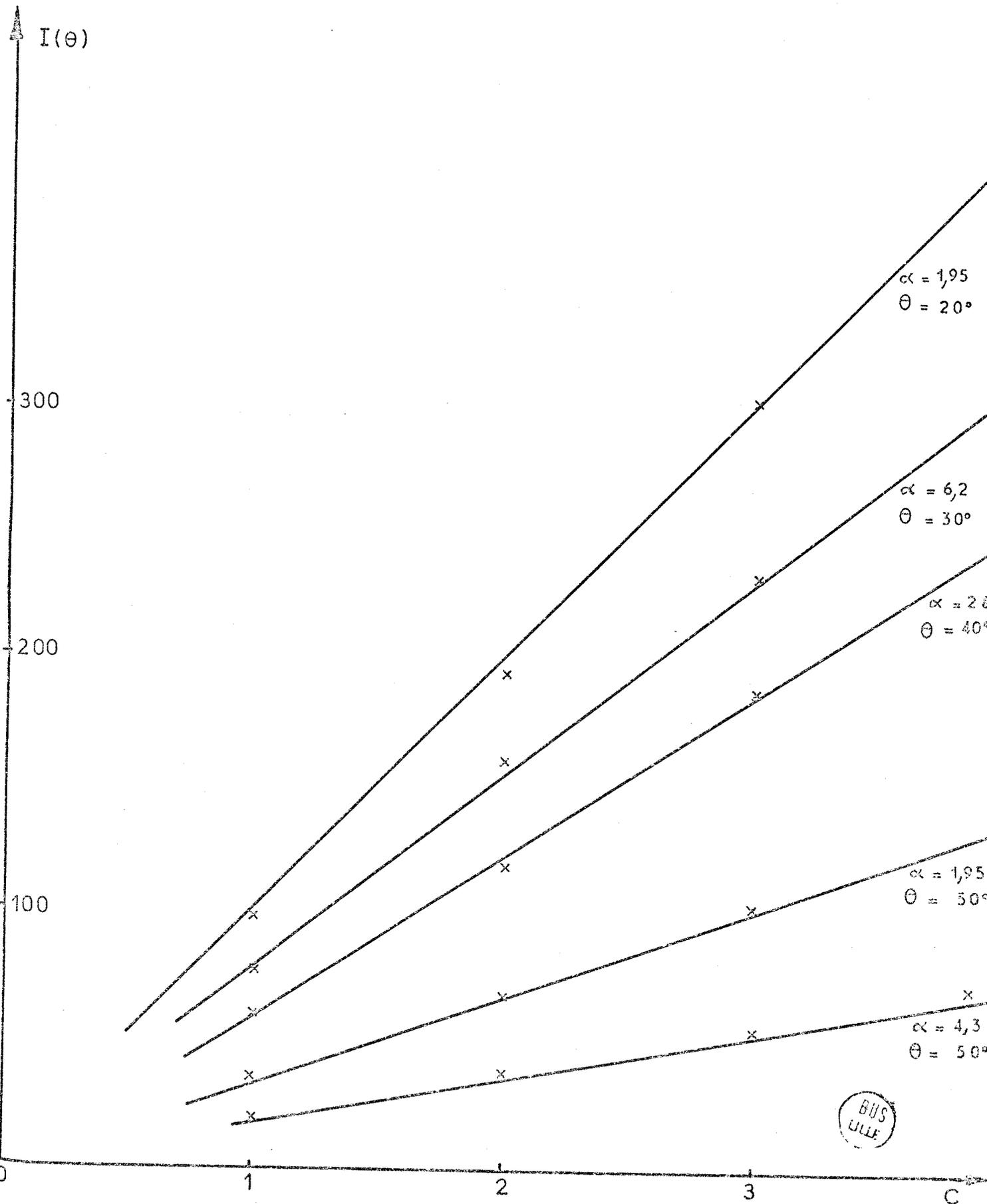


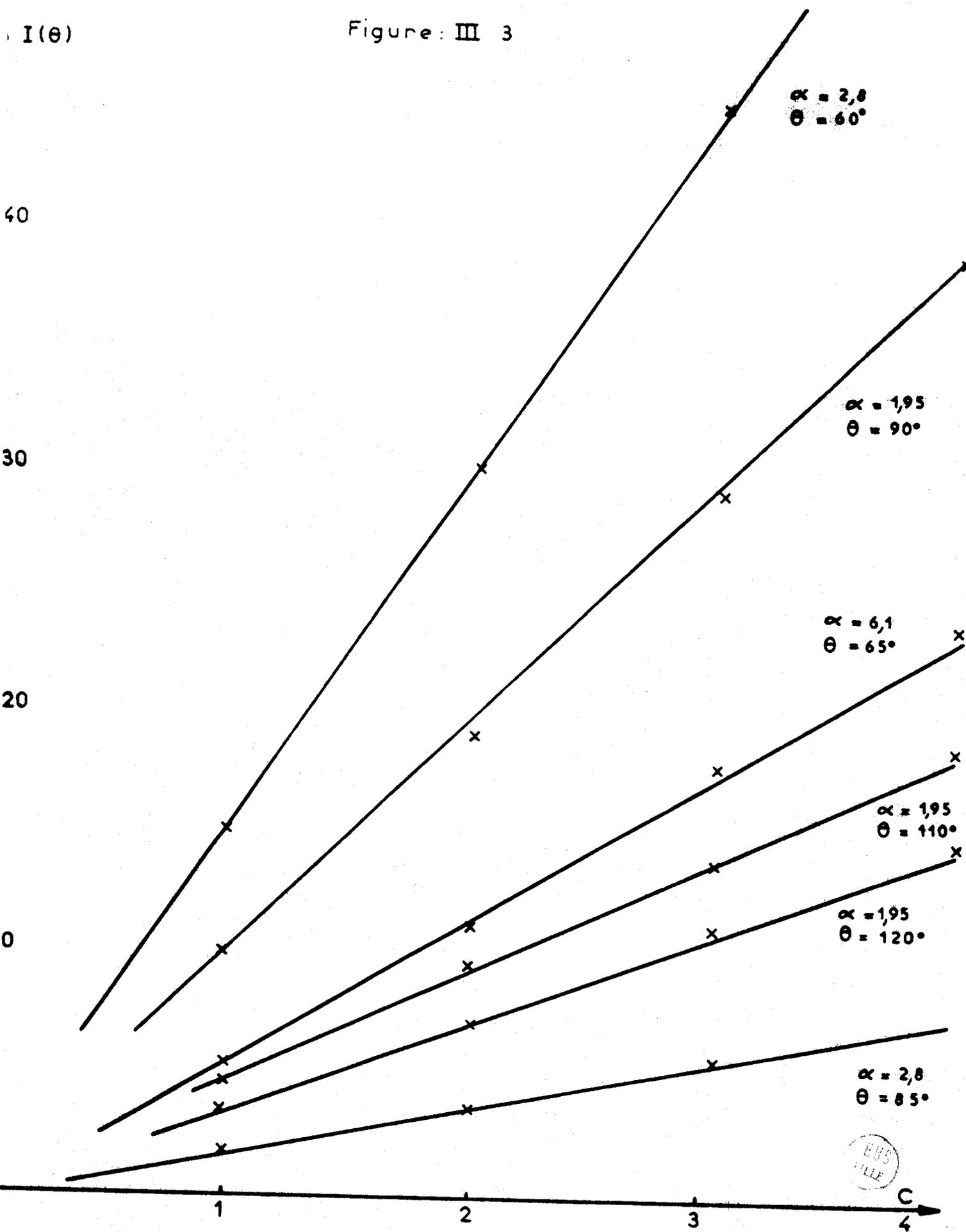
Figure: II 7

Figure: III 2



I(θ)

Figure: III 3



$\alpha = 2,8$
 $\theta = 60^\circ$

$\alpha = 1,95$
 $\theta = 90^\circ$

$\alpha = 6,1$
 $\theta = 65^\circ$

$\alpha = 1,95$
 $\theta = 110^\circ$

$\alpha = 1,95$
 $\theta = 120^\circ$

$\alpha = 2,8$
 $\theta = 85^\circ$



C
4

Figure: III 4

$$\alpha = 6,21$$

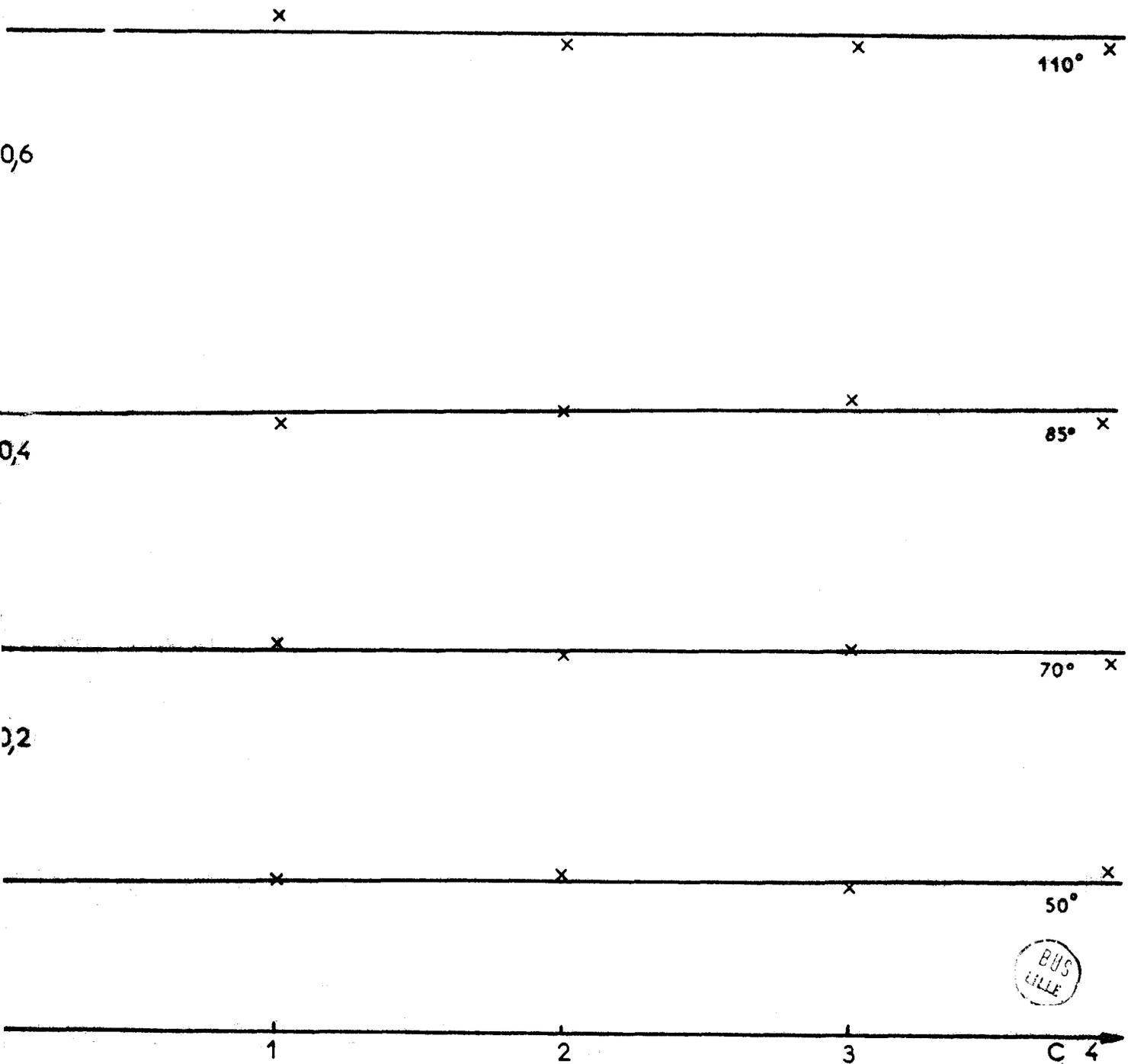
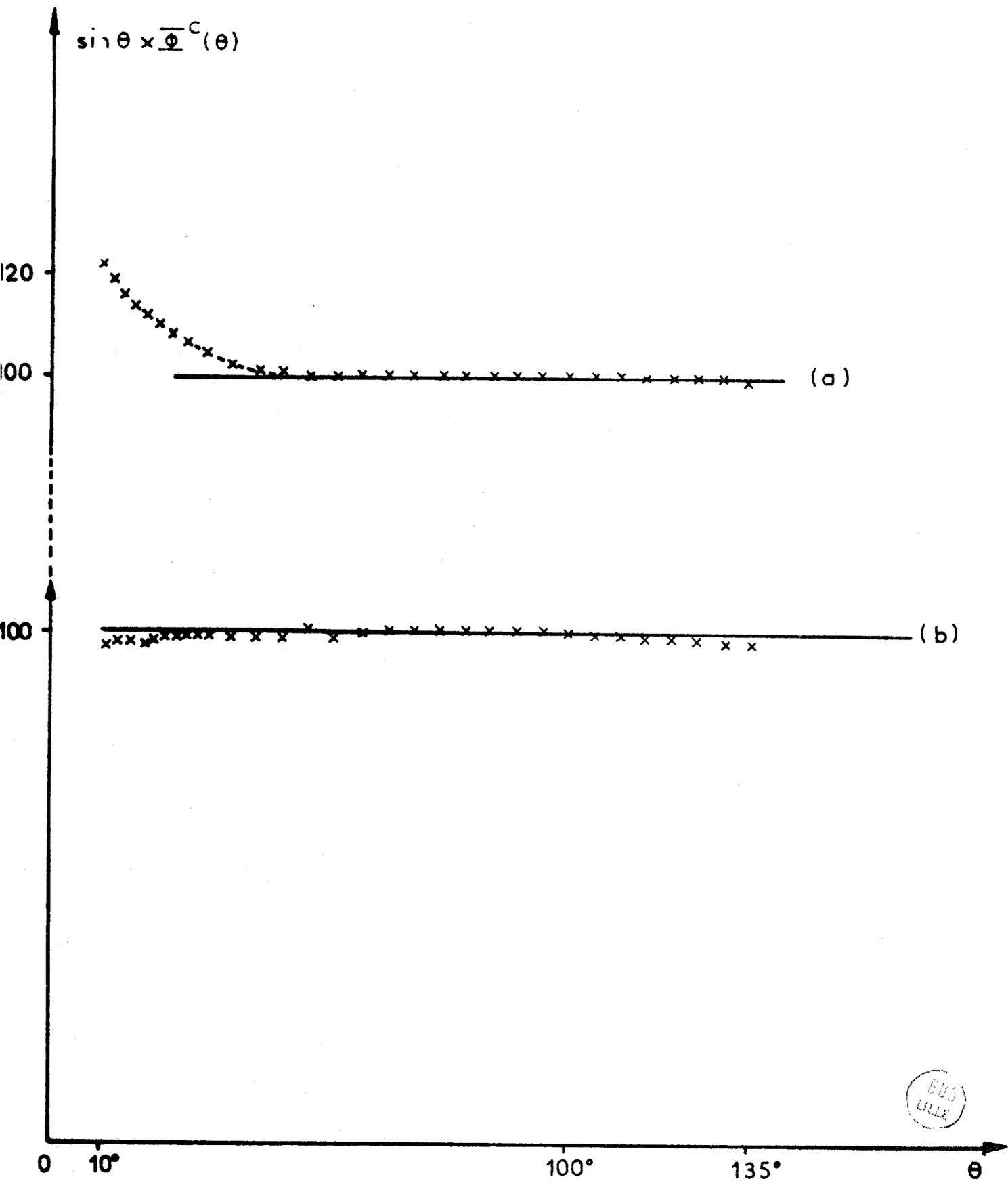
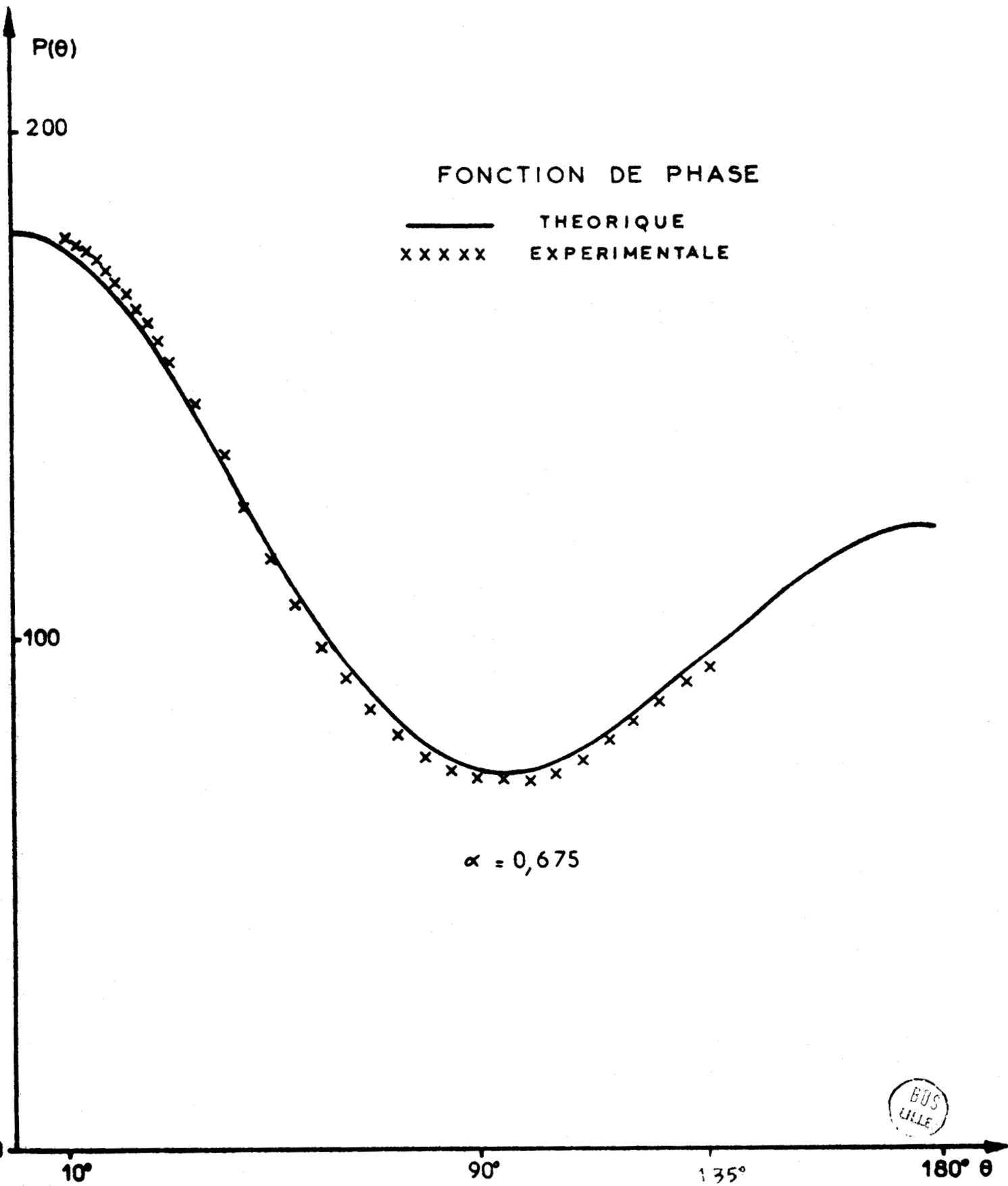


Figure: III 6



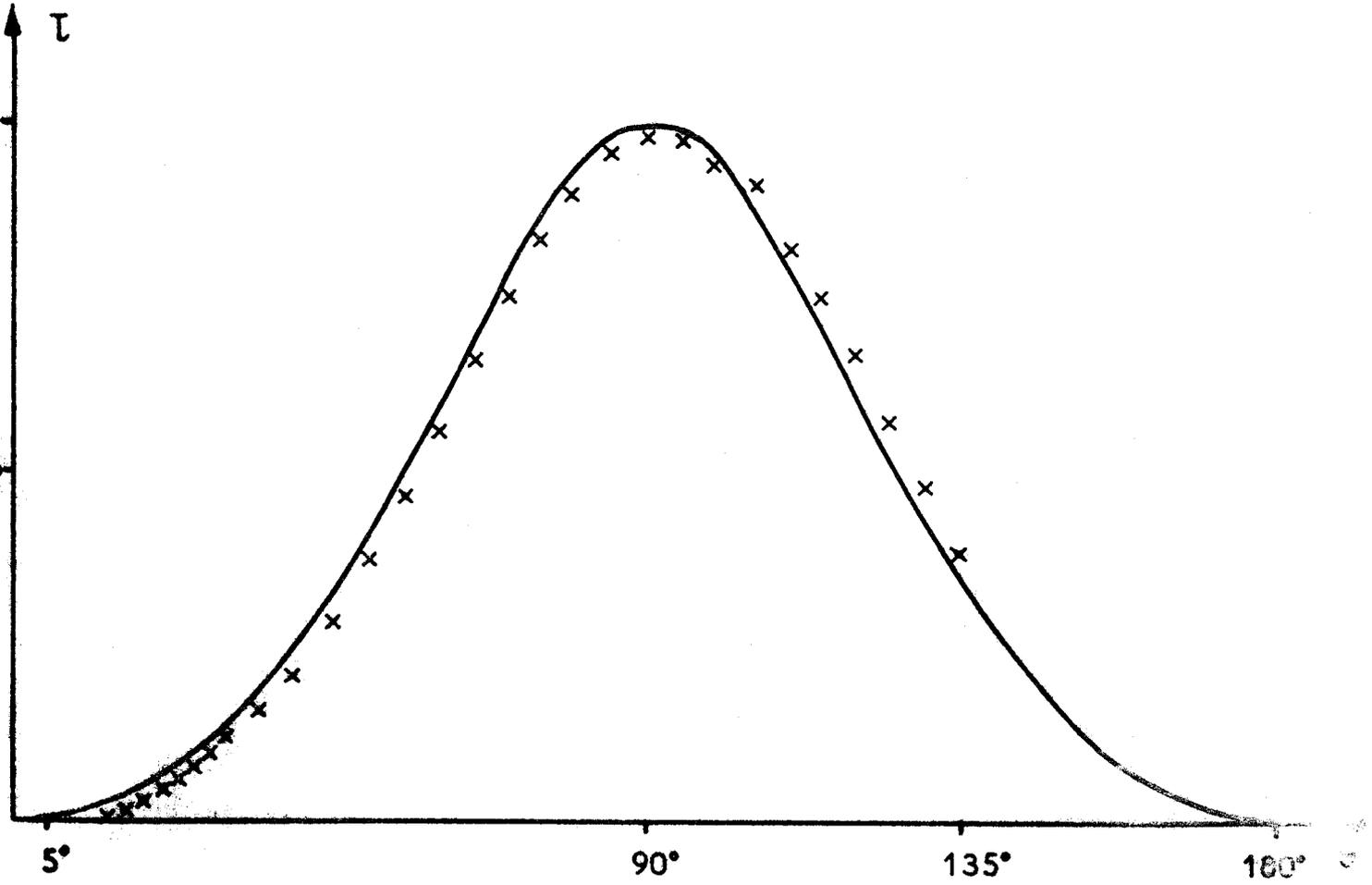
BUS
LILLE

Figure III 7



TAUX POLARISATION

— THEORIQUE
XXXX EXPERIMENTAL

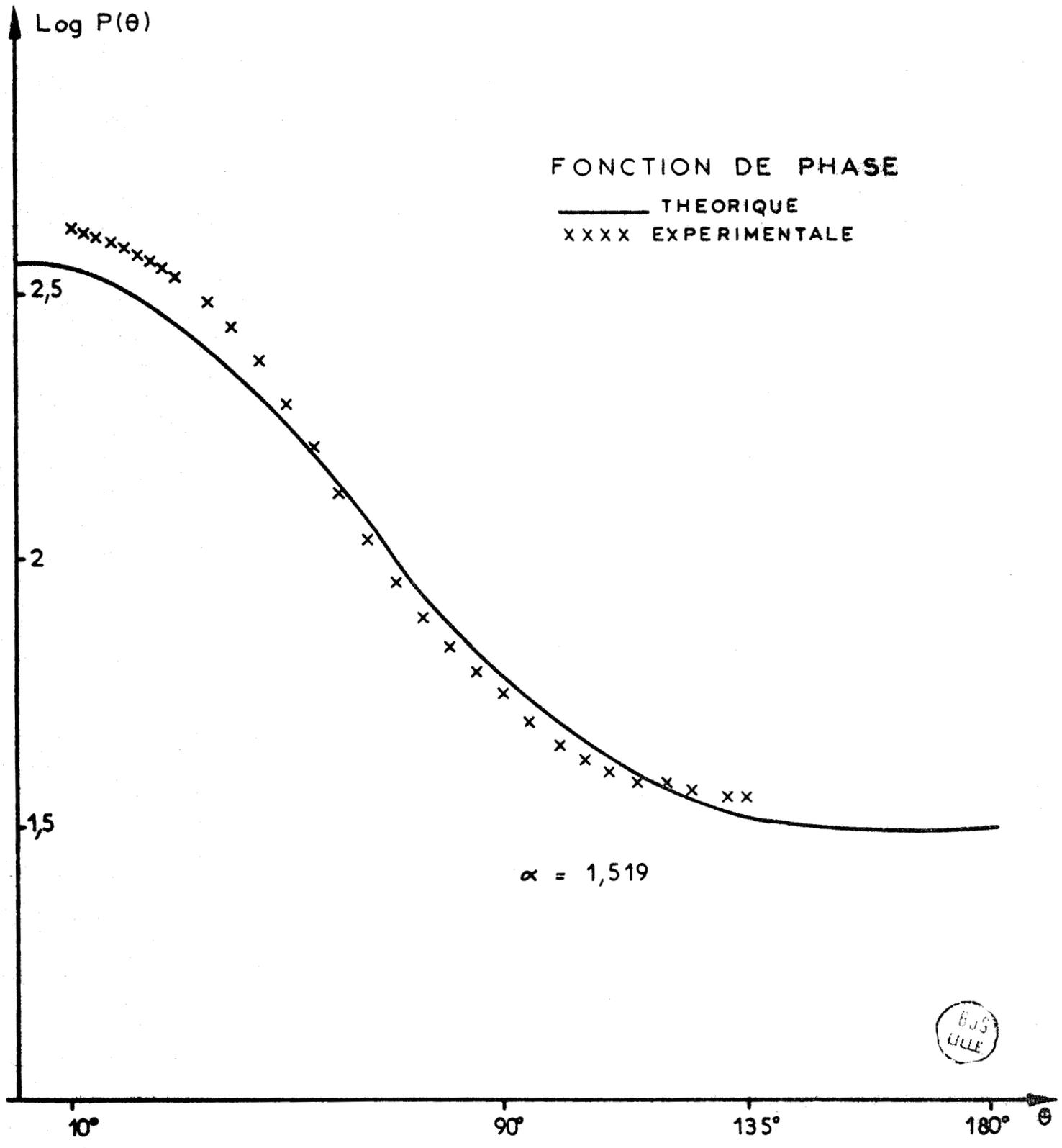


$$\alpha = 0,675$$

Figure: III 8



Figure: III 9



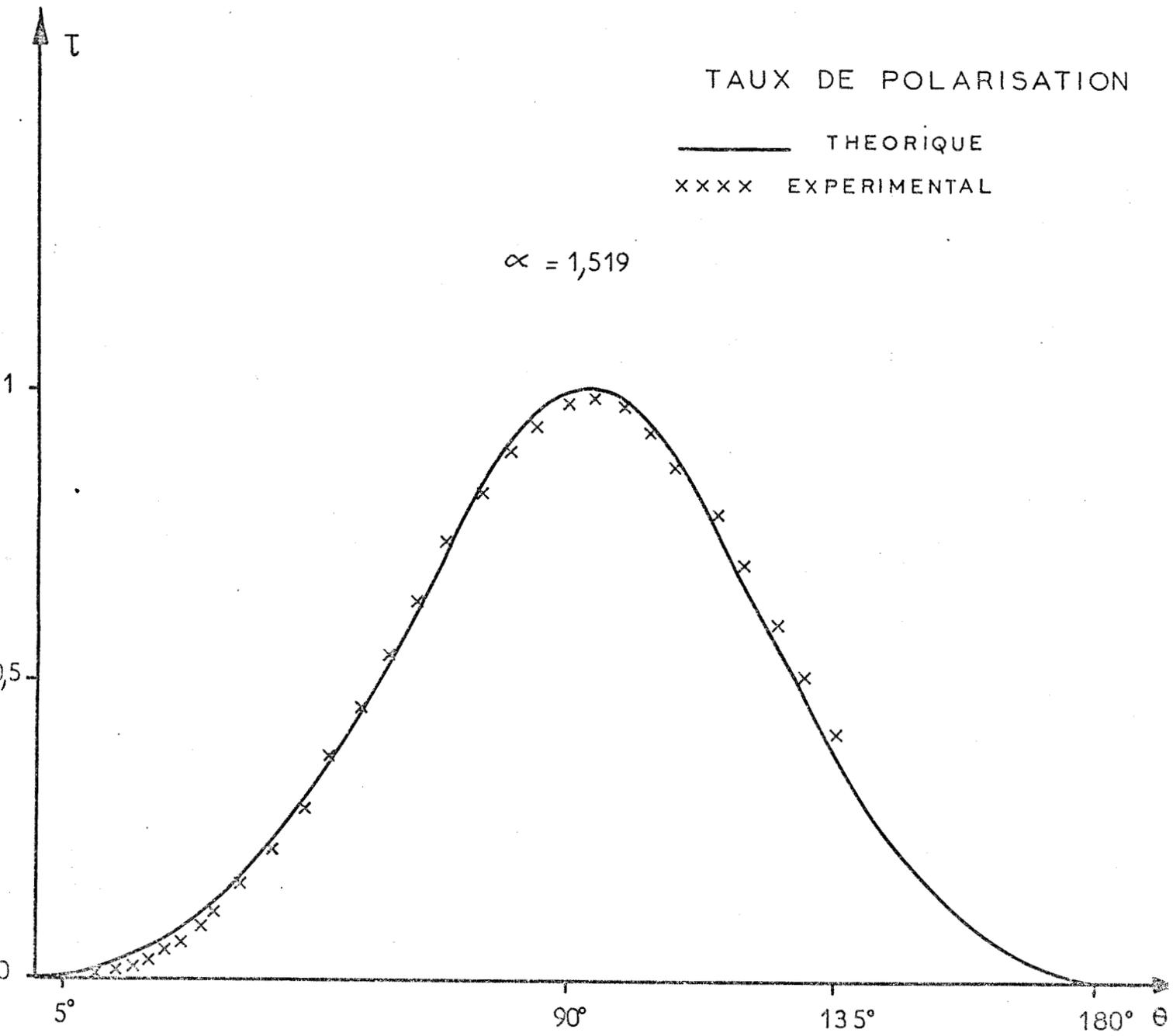
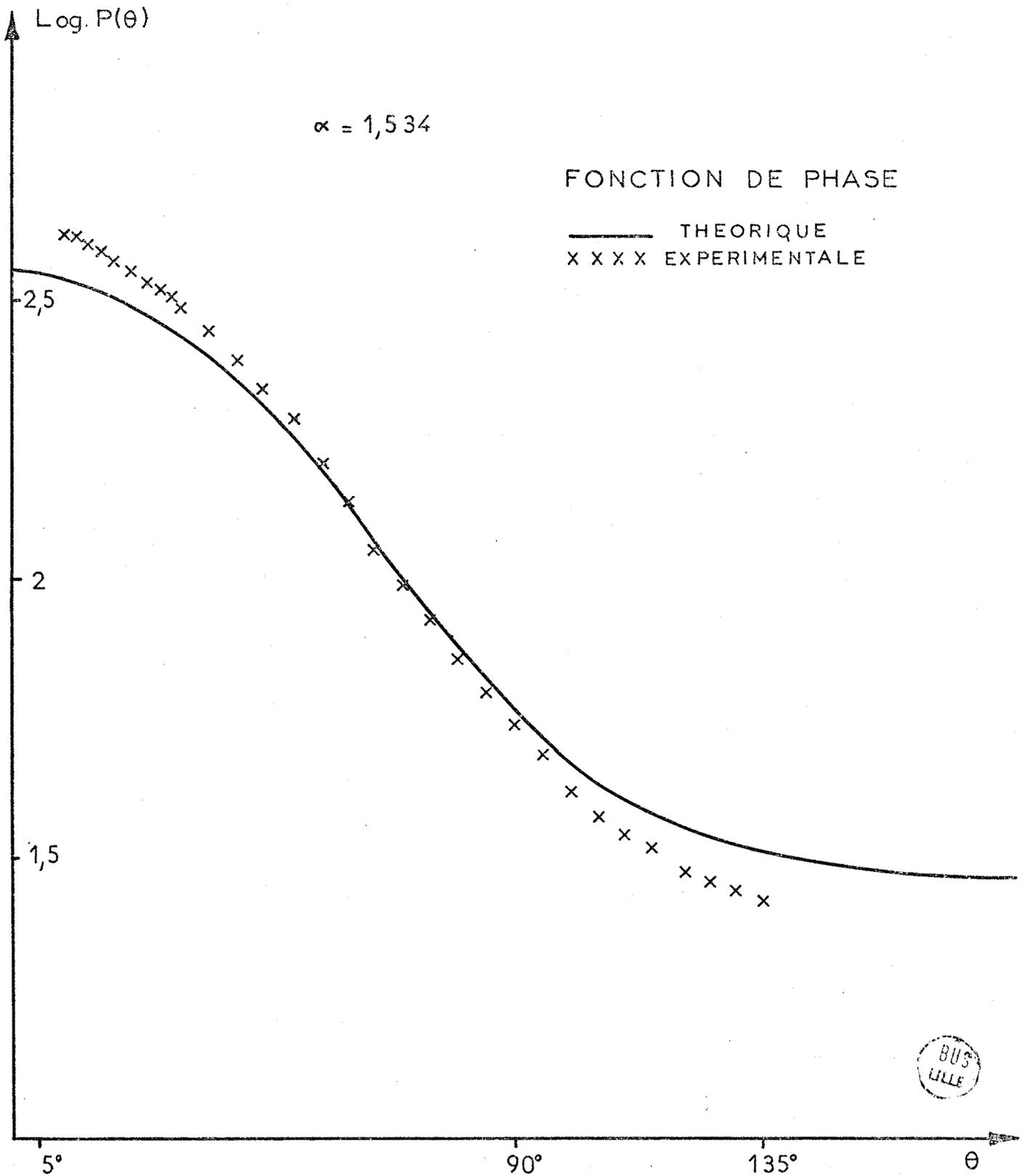


Figure: III 10



Figure: III 11



BUS
LILLE

TAUX DE POLARISATION

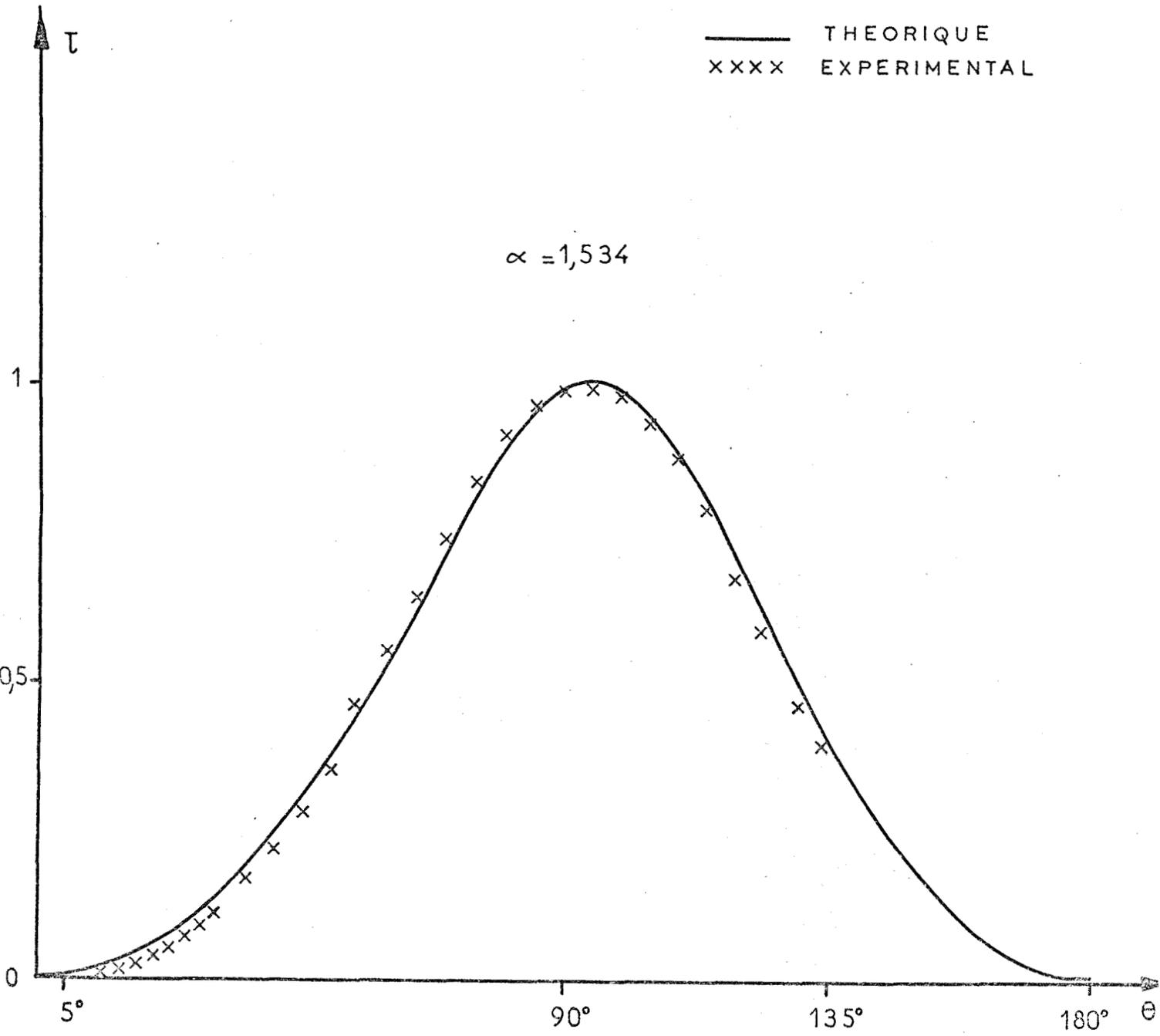
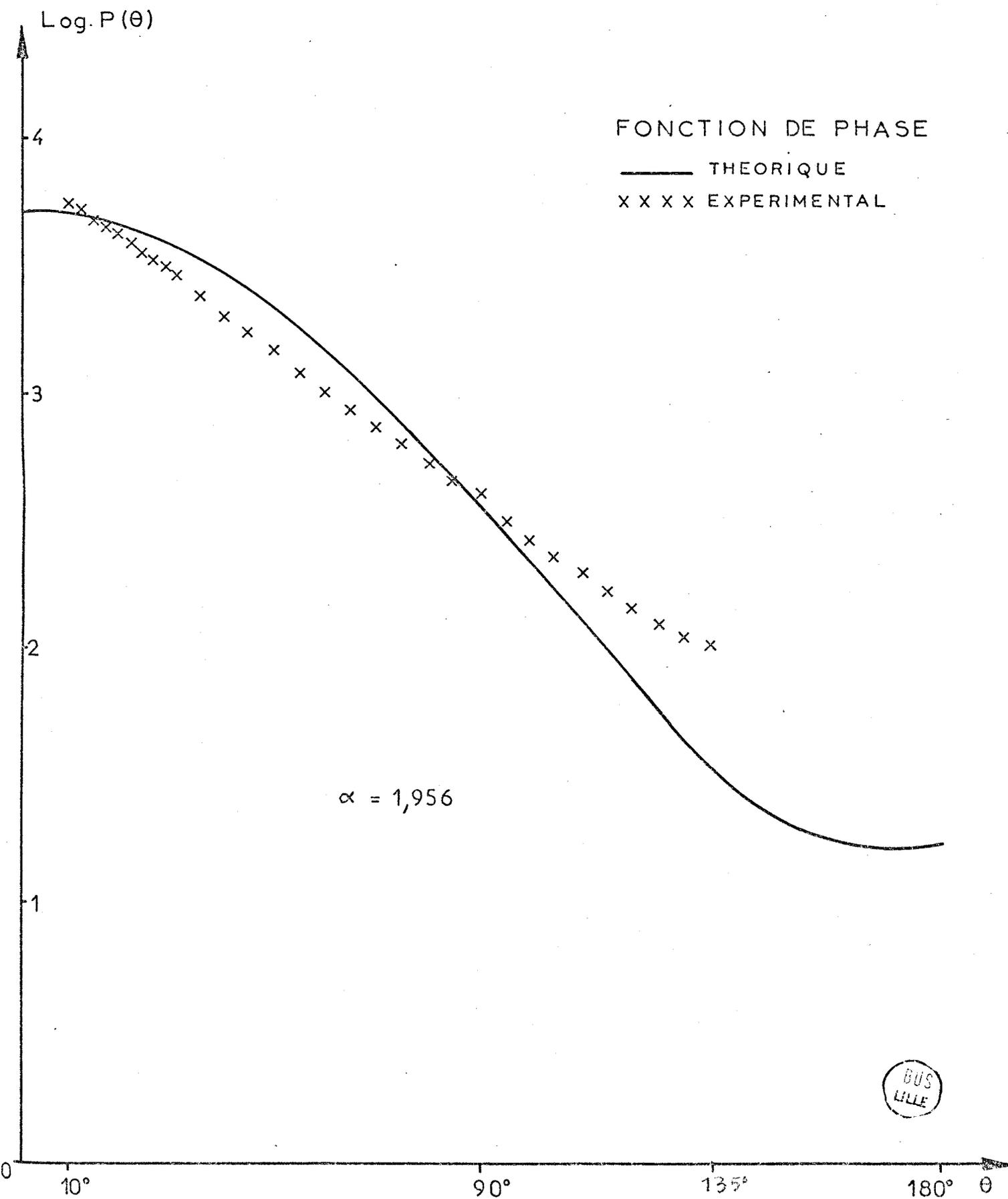
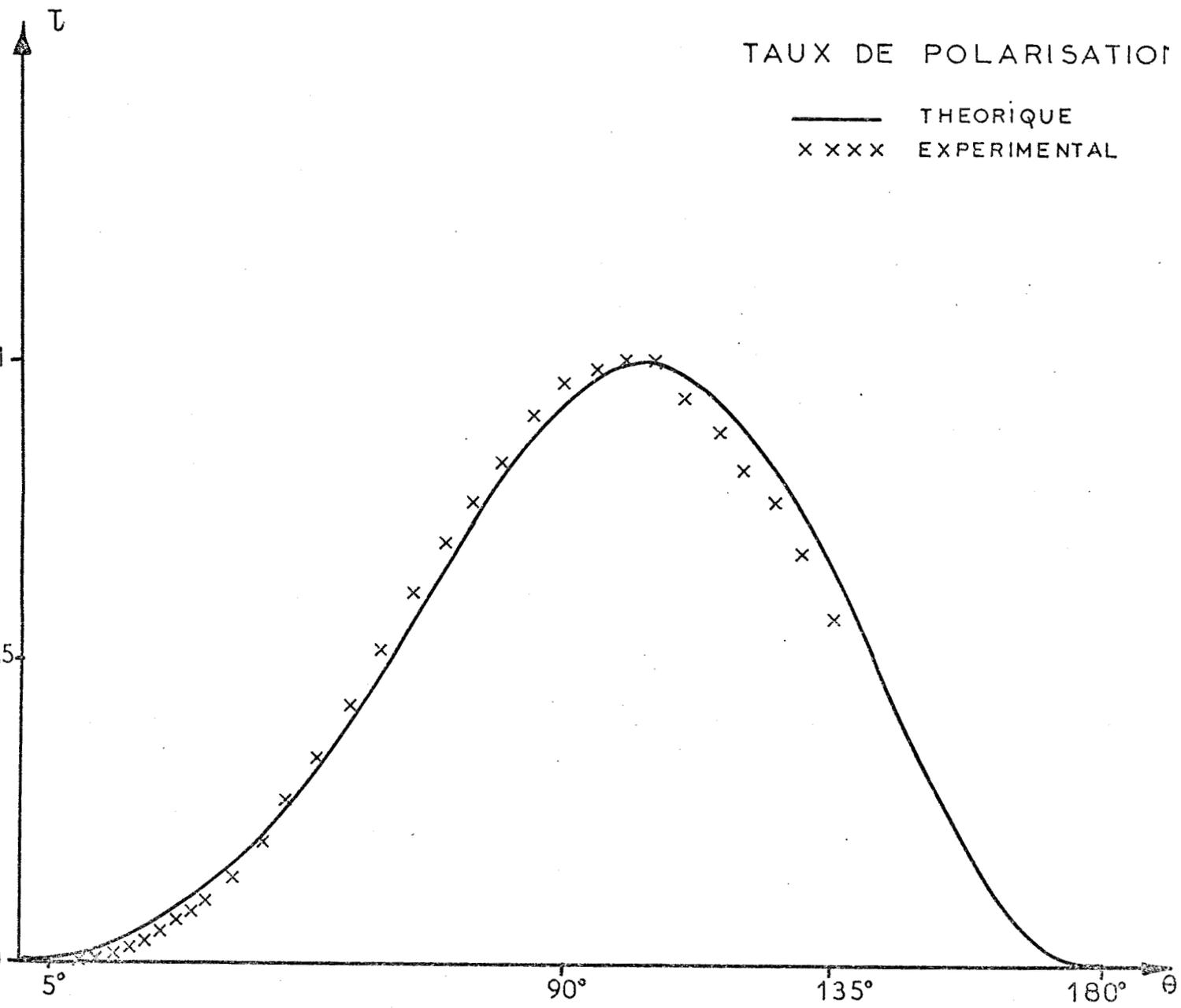


Figure: III 12



Figure: III 13





$\alpha = 1,956$

Figure: III 14



Figure 15

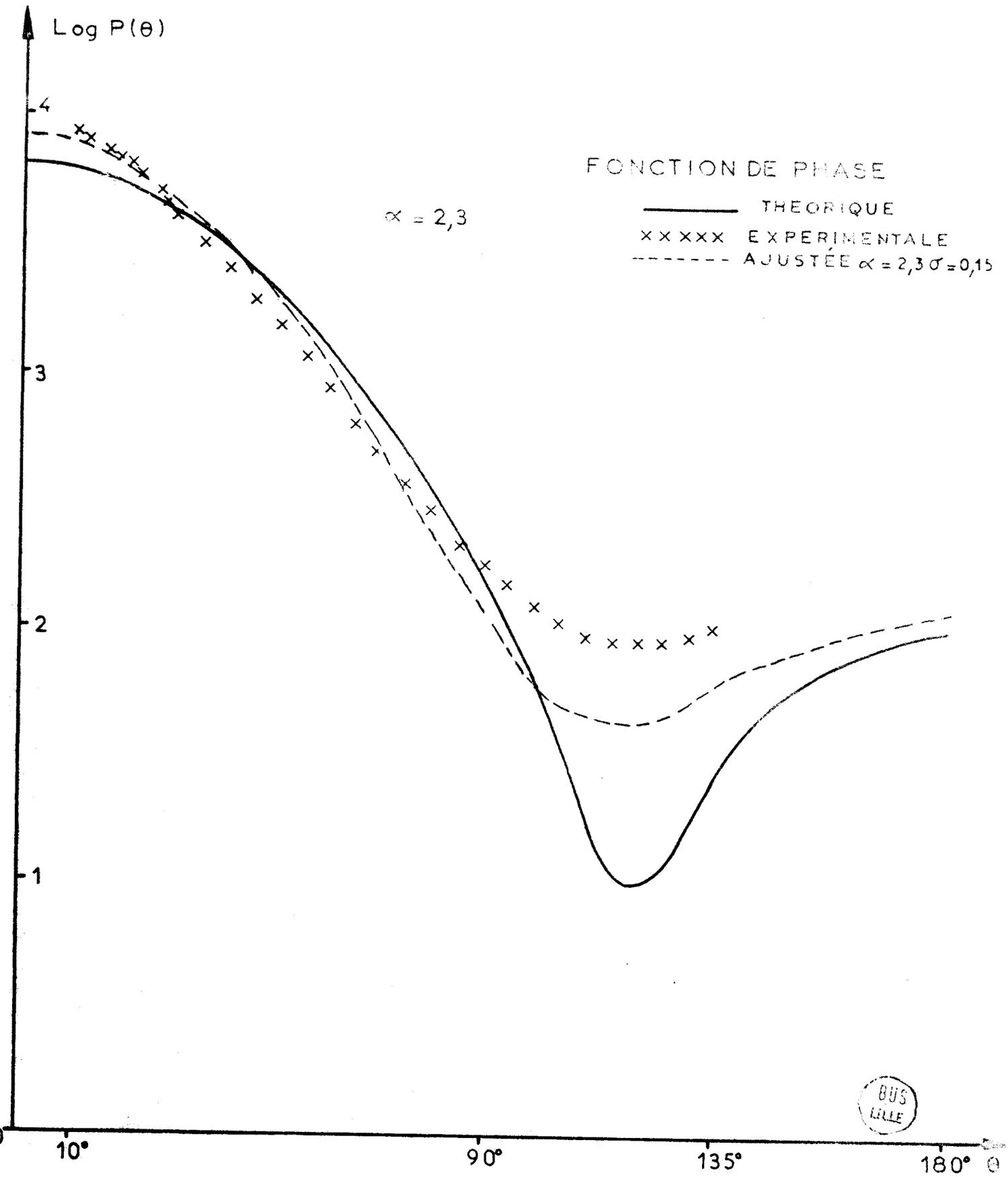


Figure: III 16

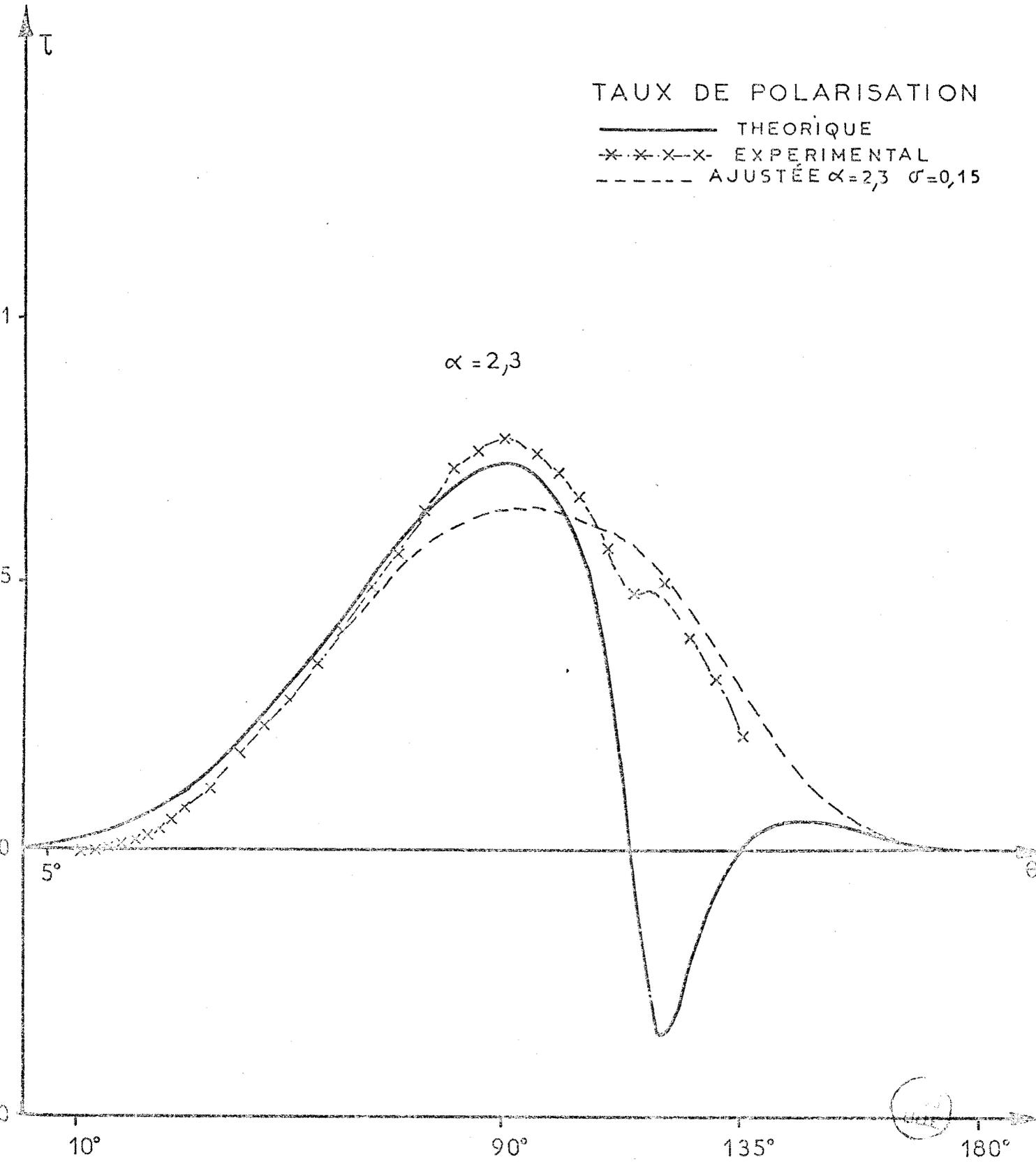
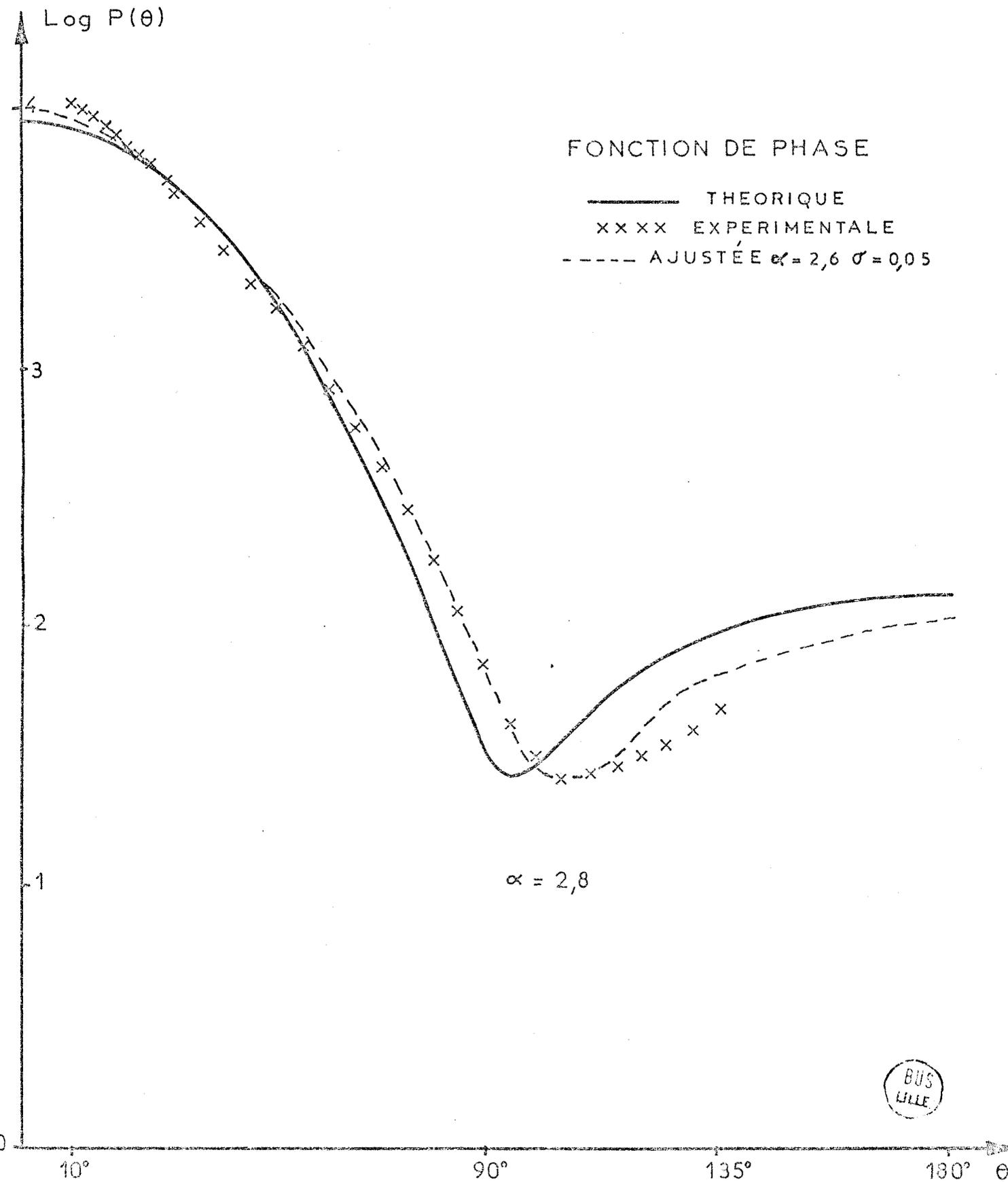


Figure: III 17



BUS
LILLE

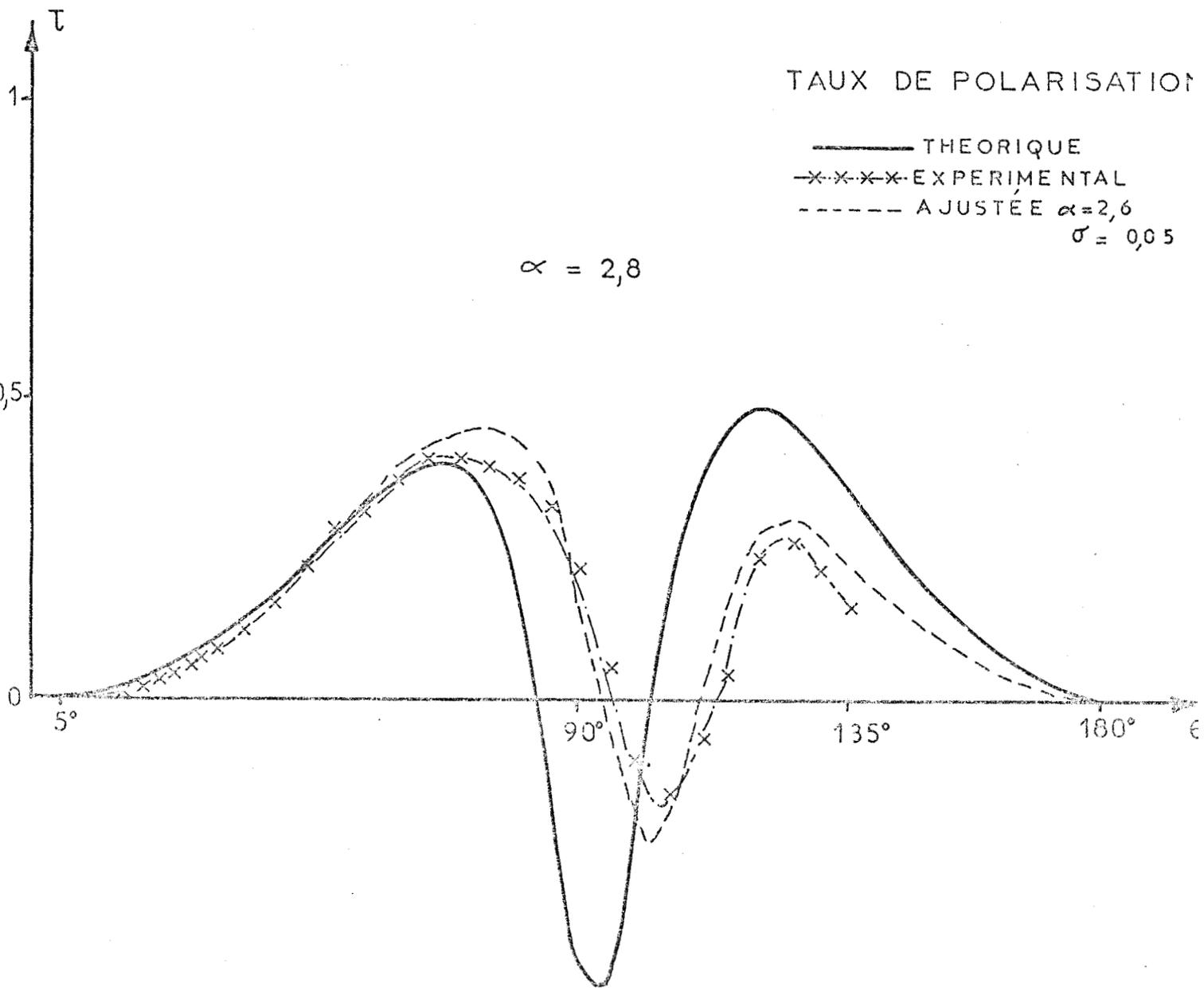


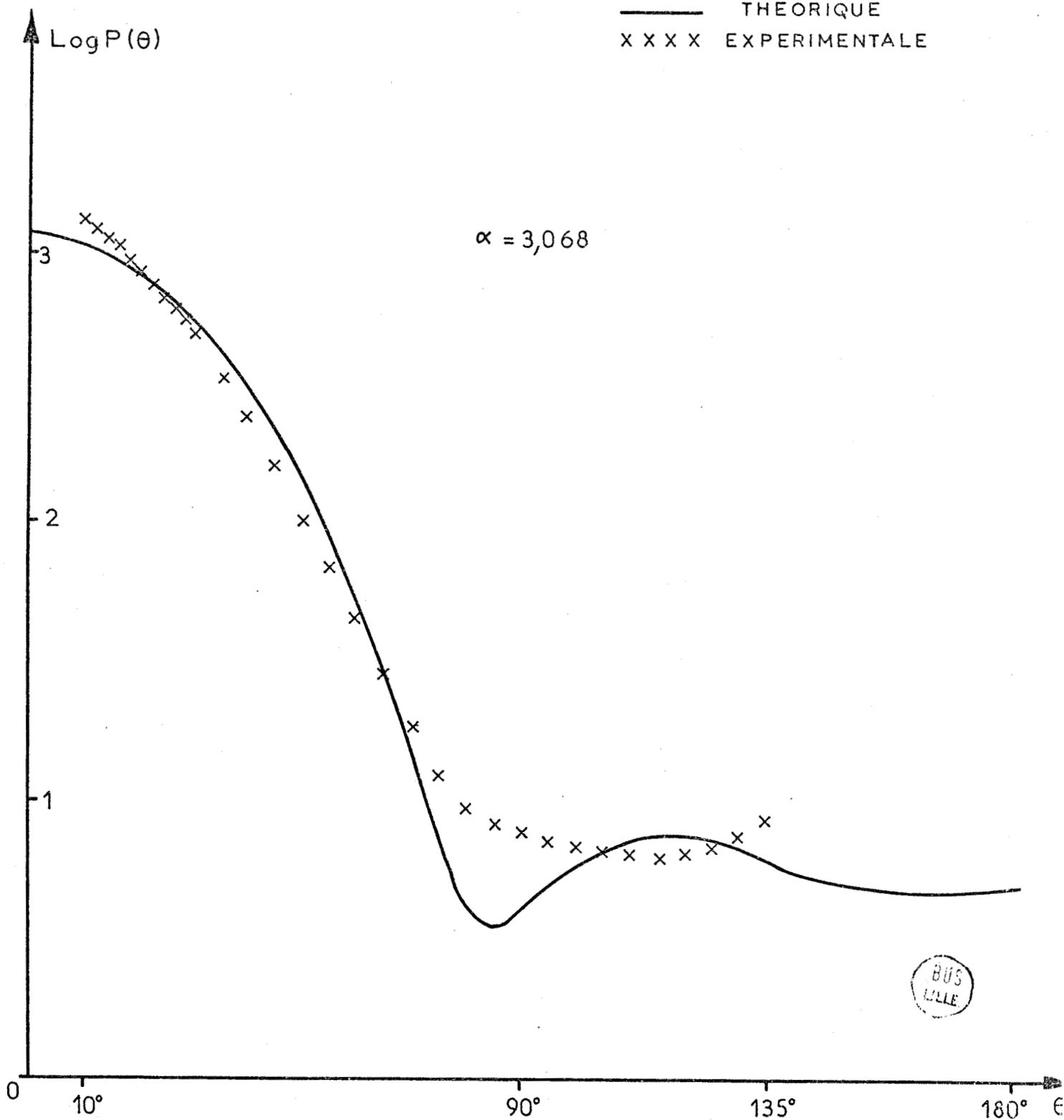
Figure: III 18



Figure: III 19

FONCTION DE PHASE

— THEORIQUE
X X X X EXPERIMENTALE



TAUX DE POLARISATION

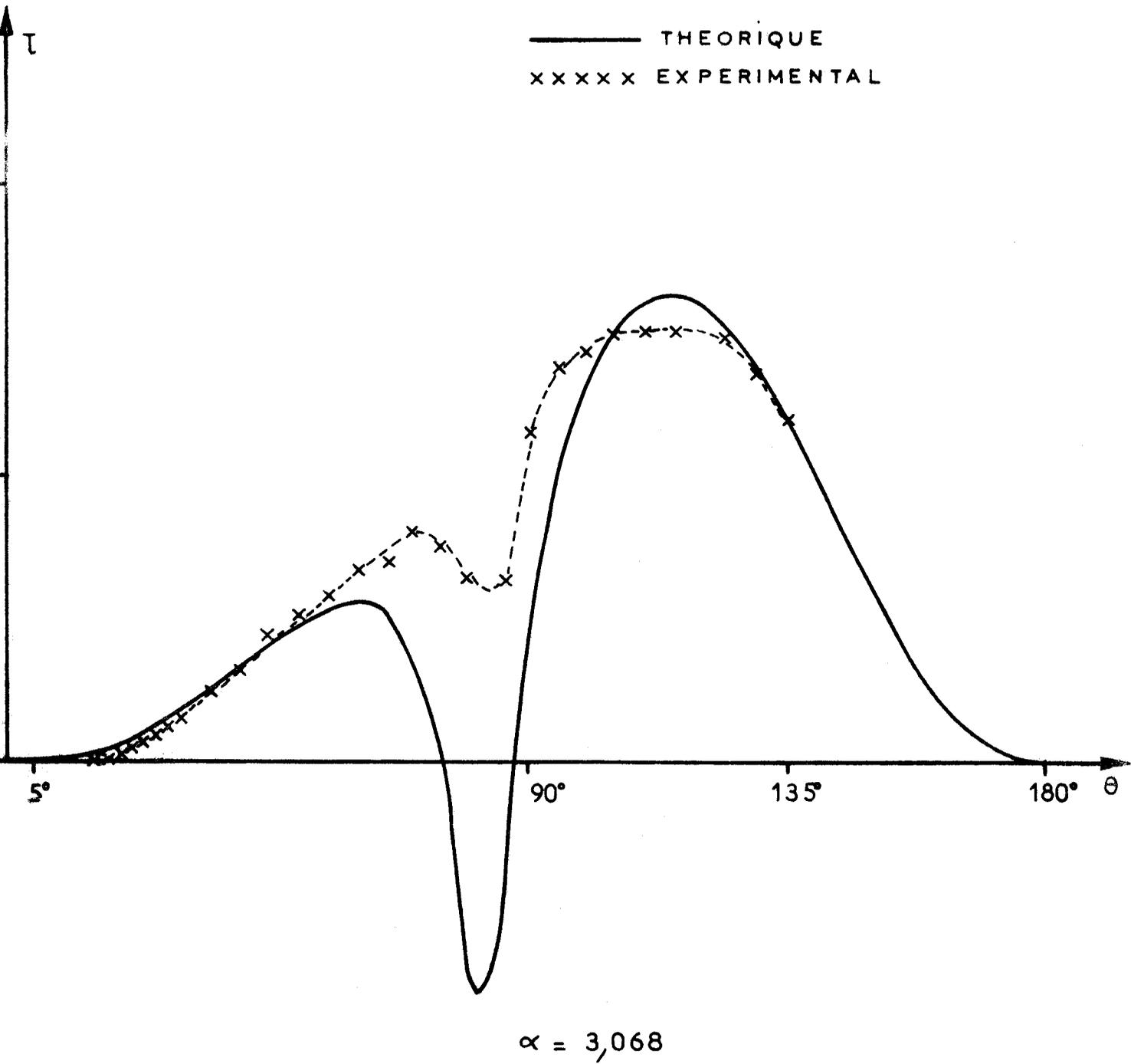
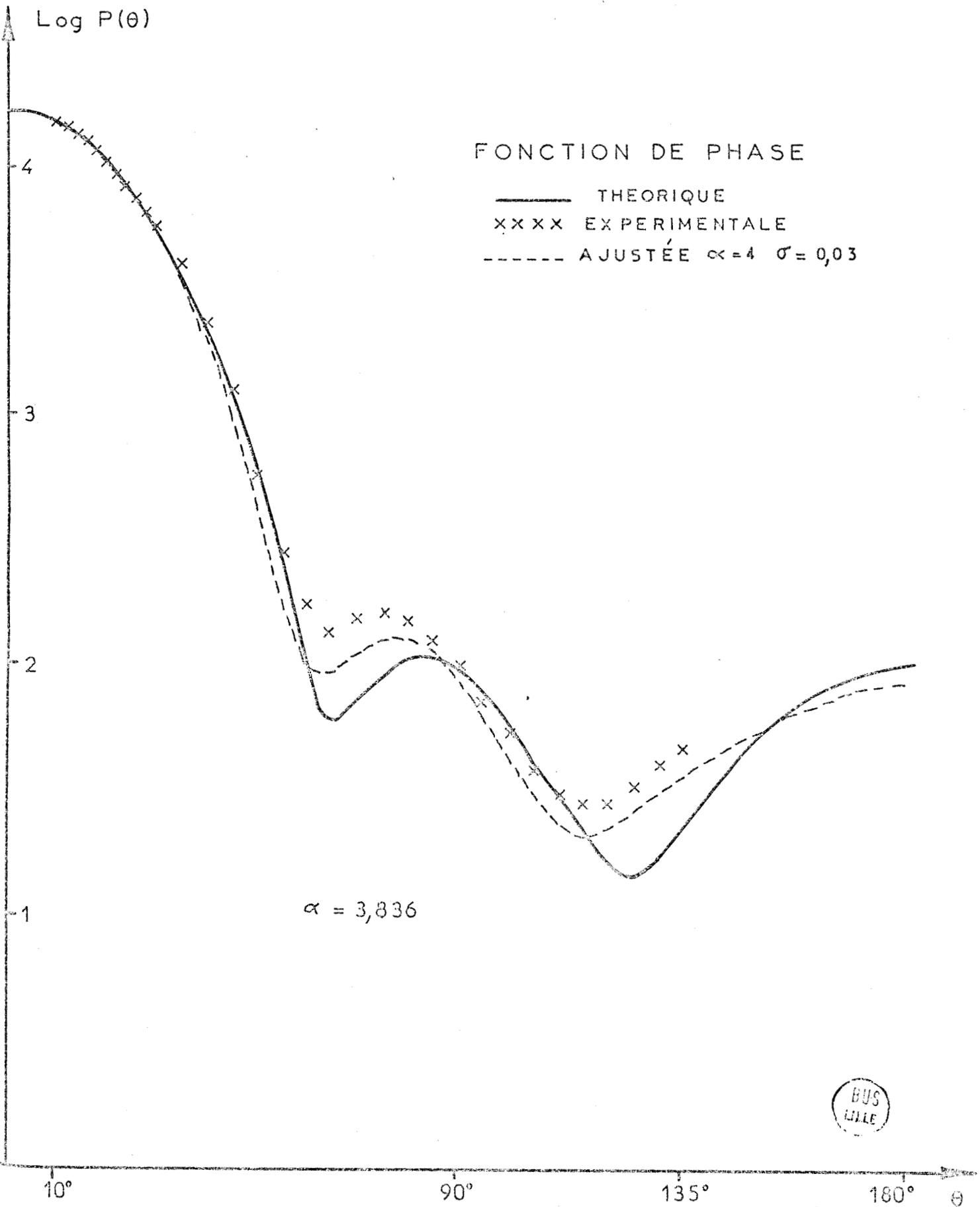


Figure: III 20



Figure: III 21



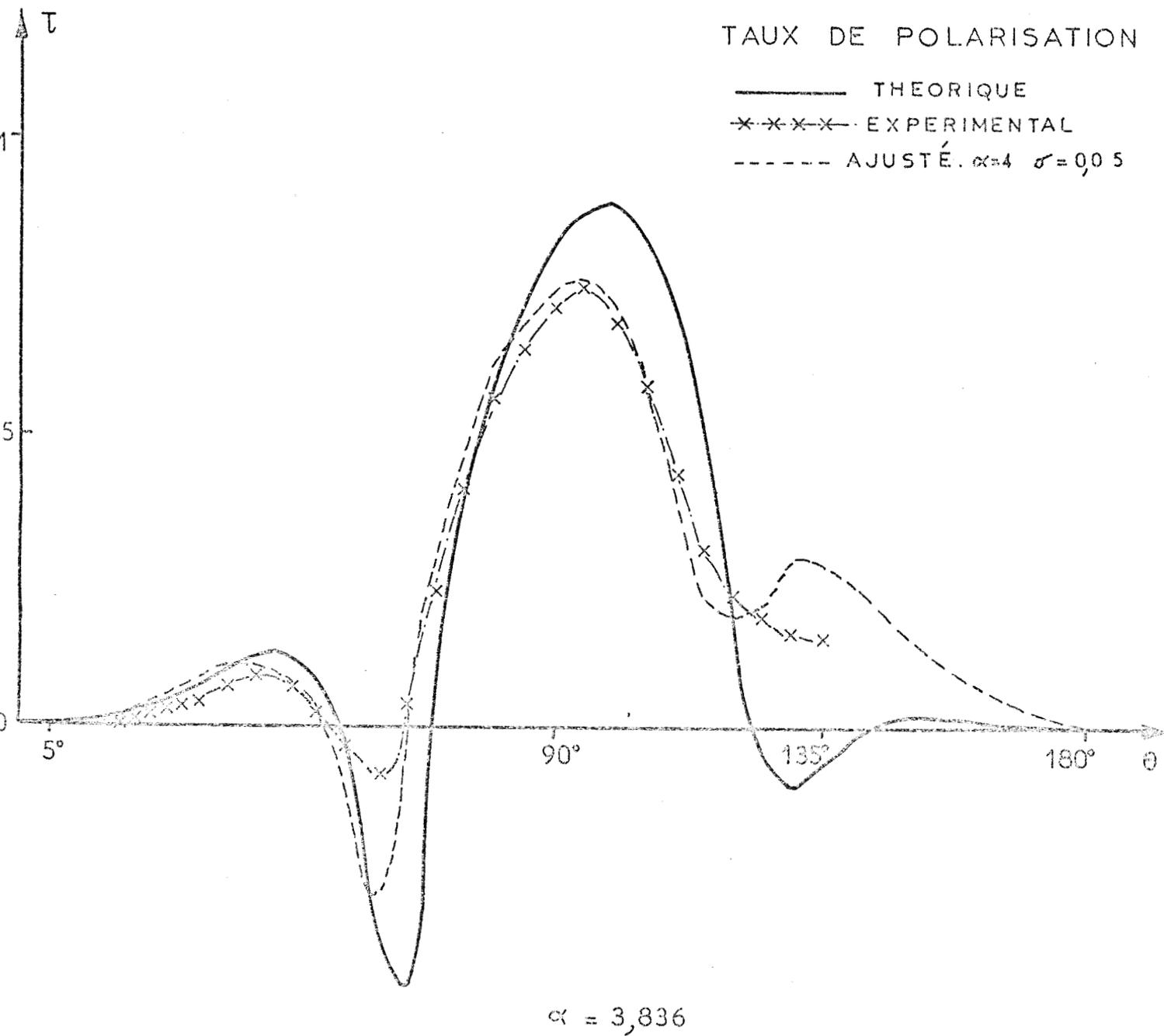
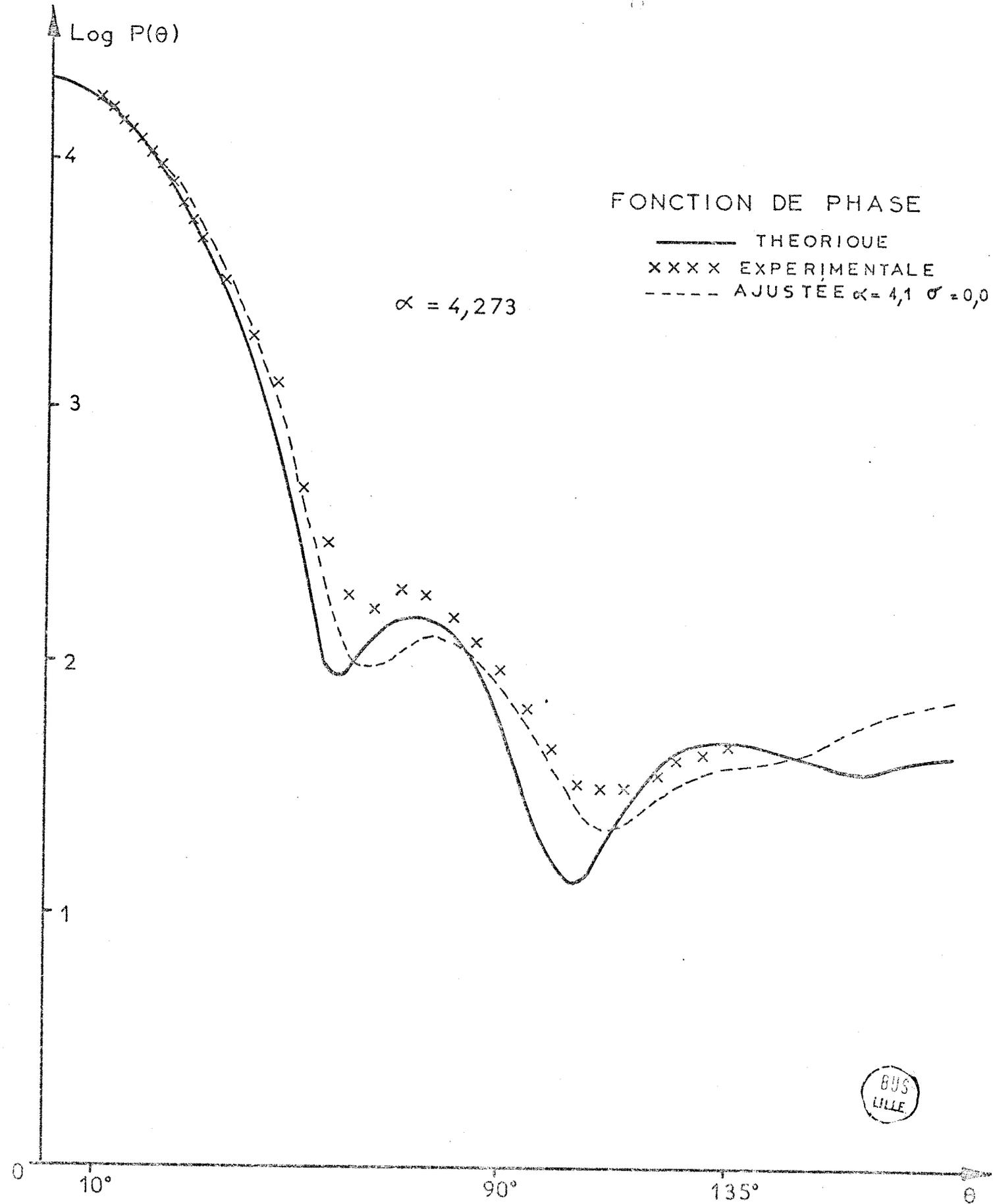
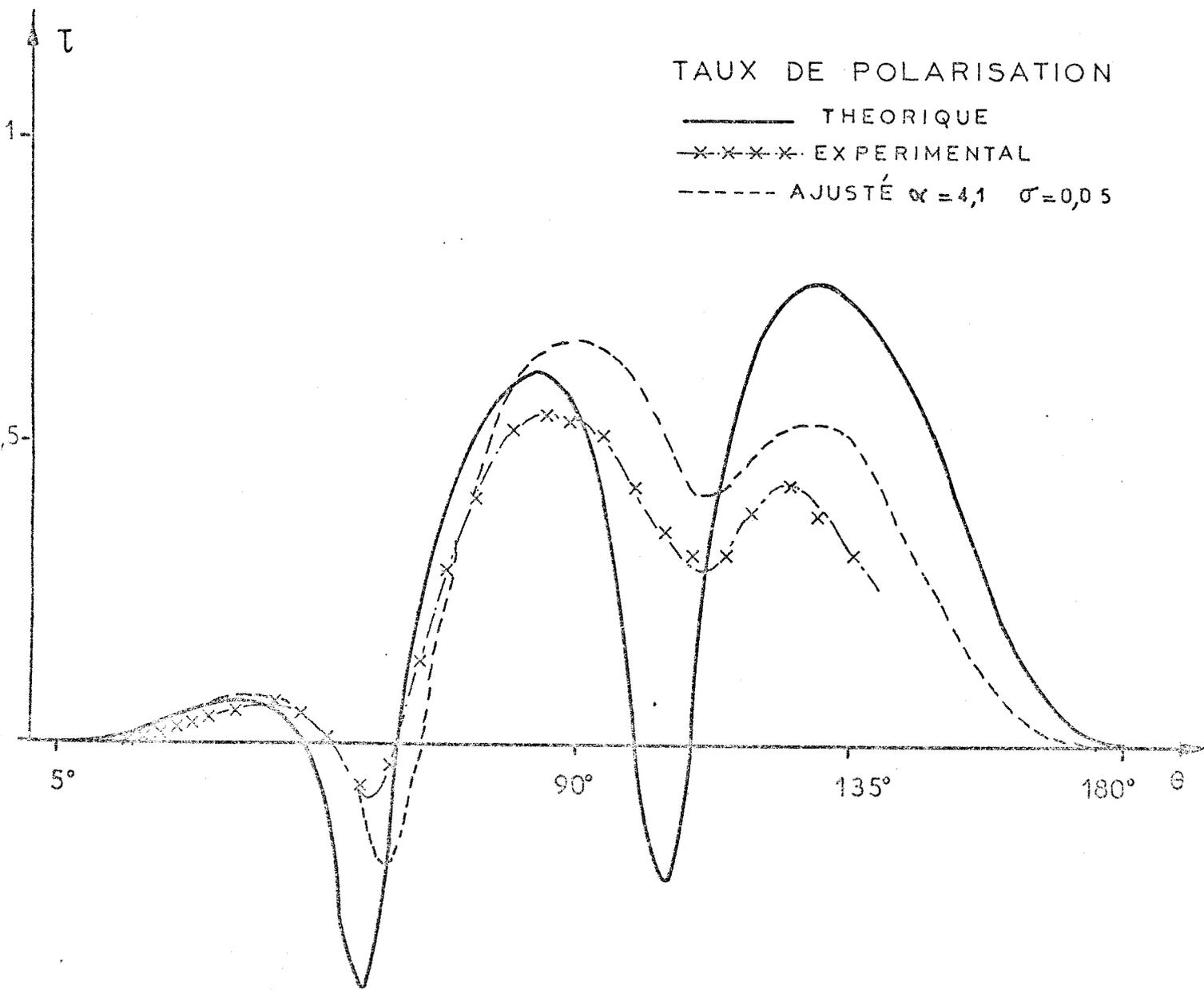


Figure: III 22



Figure: III 23



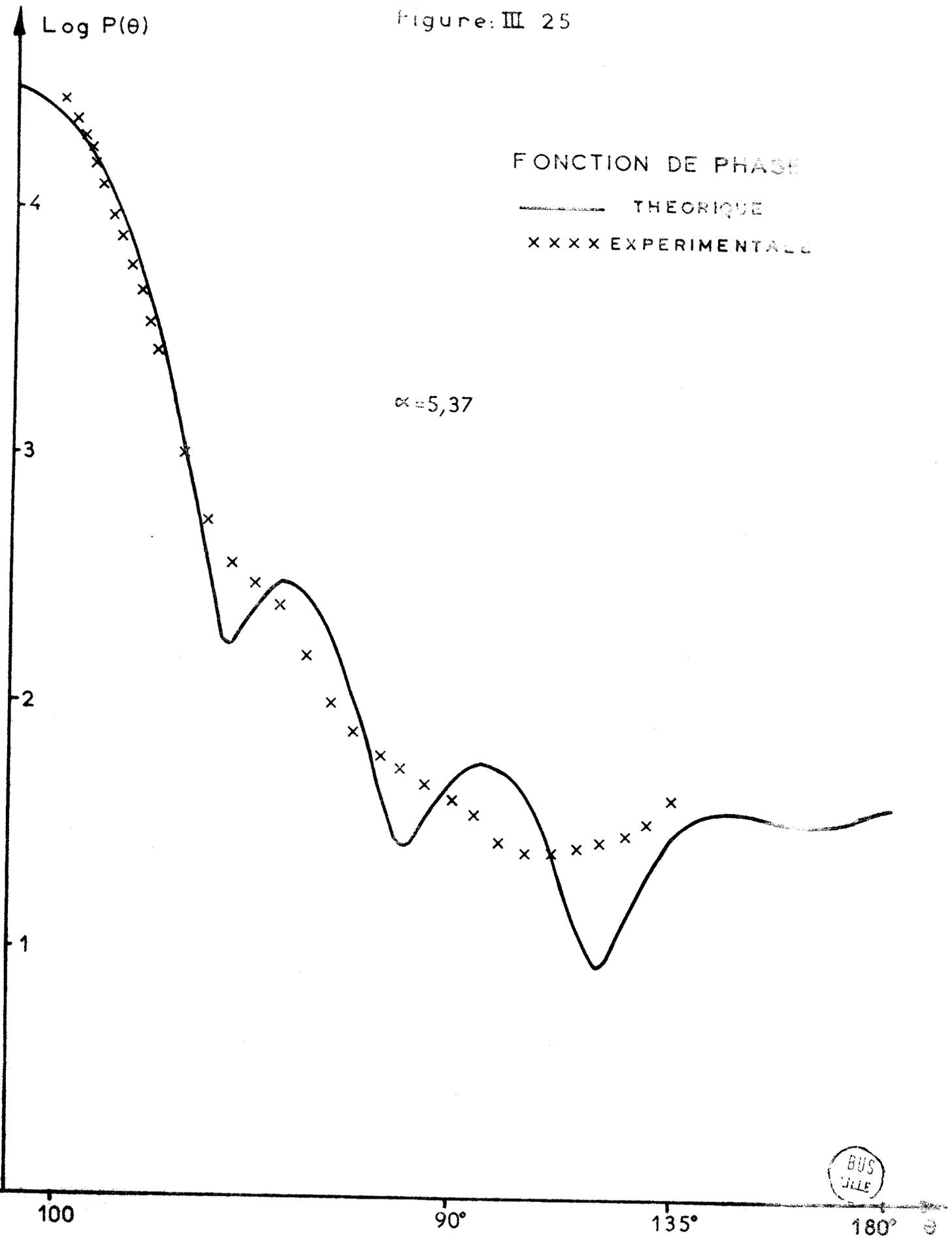


$\alpha = 4,273$

Figure: III 24



Figure: III 25



BUS
JILE

TAUX DE POLARISATION

— THEORIQUE
-x-x-x- EXPERIMENTAL

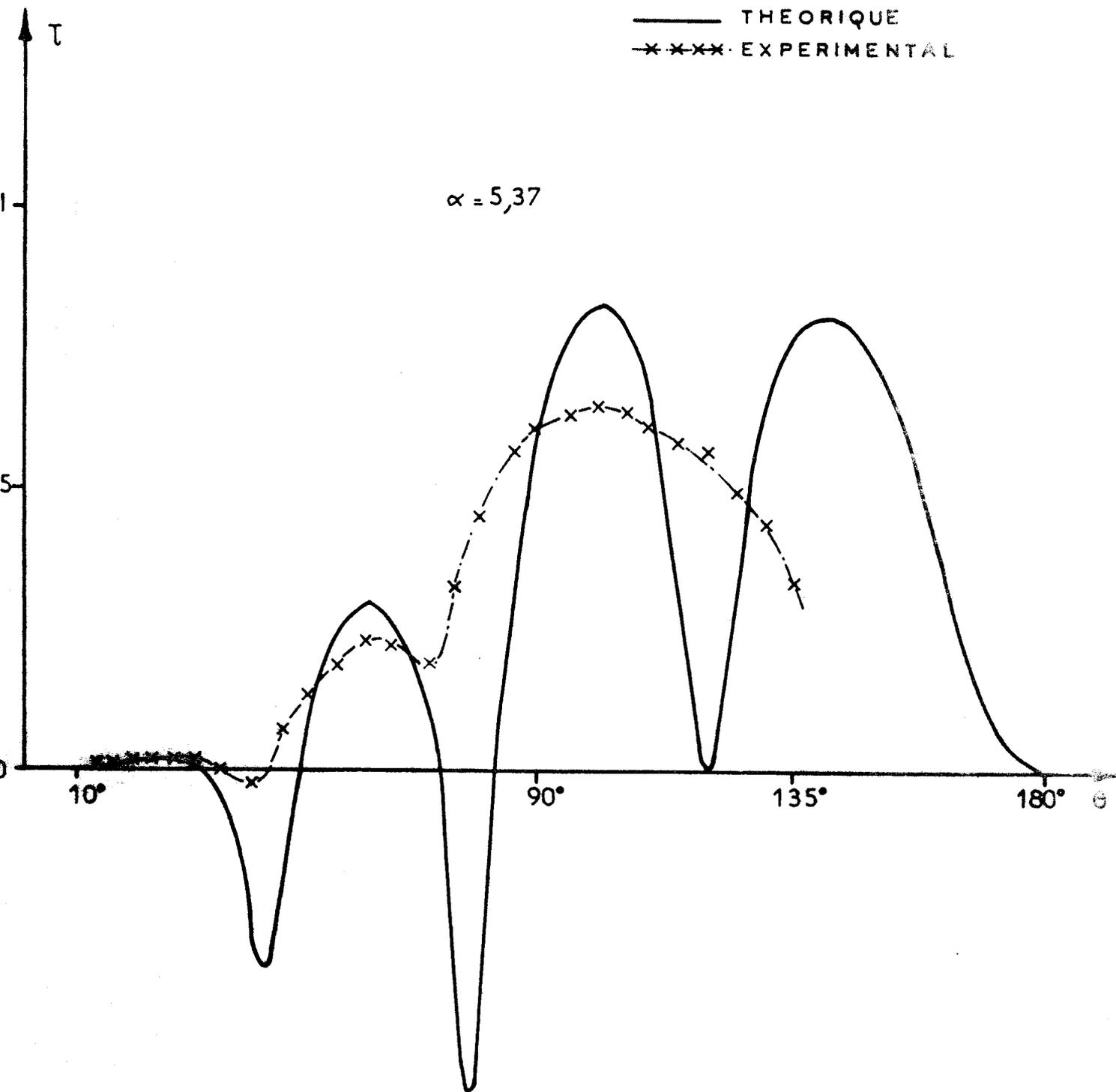
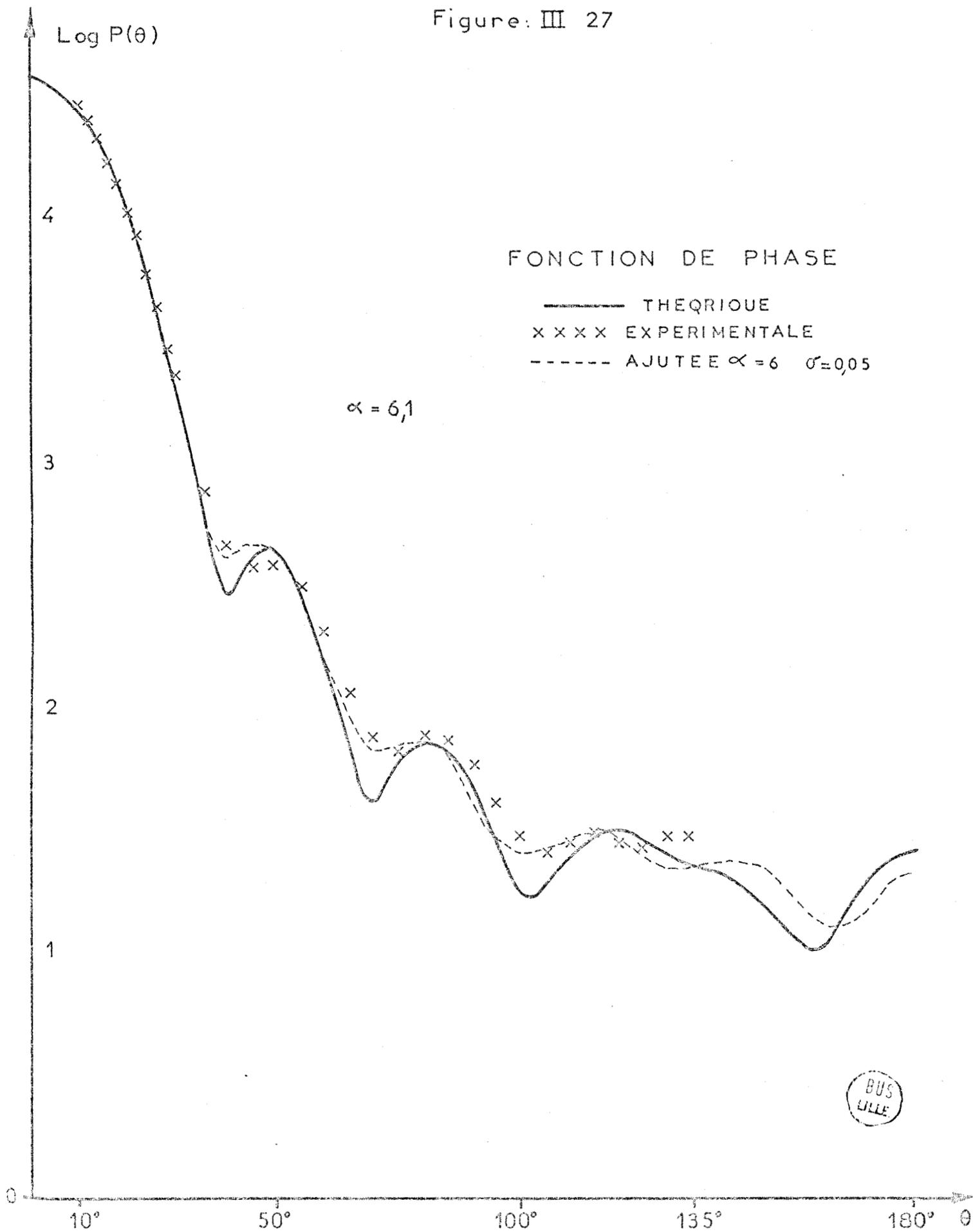


Figure:III 26



Figure: III 27



BUS
LILLE

TAUX DE POLARISATION

- THEORIQUE
- x-x-x- EXPERIMENTAL
- - - - - AJUSTÉ $\alpha = 6 \quad \sigma = 0,05$

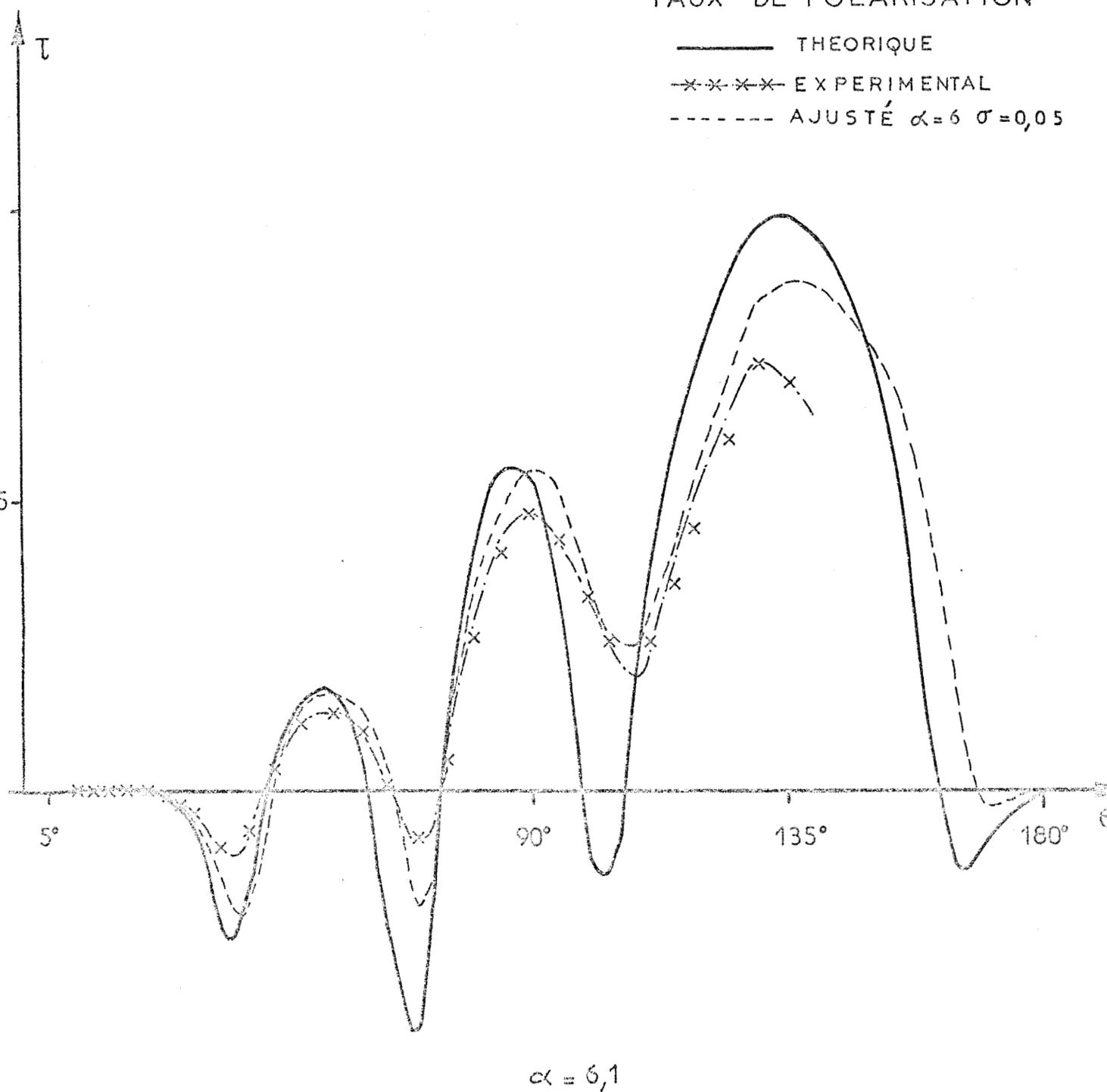
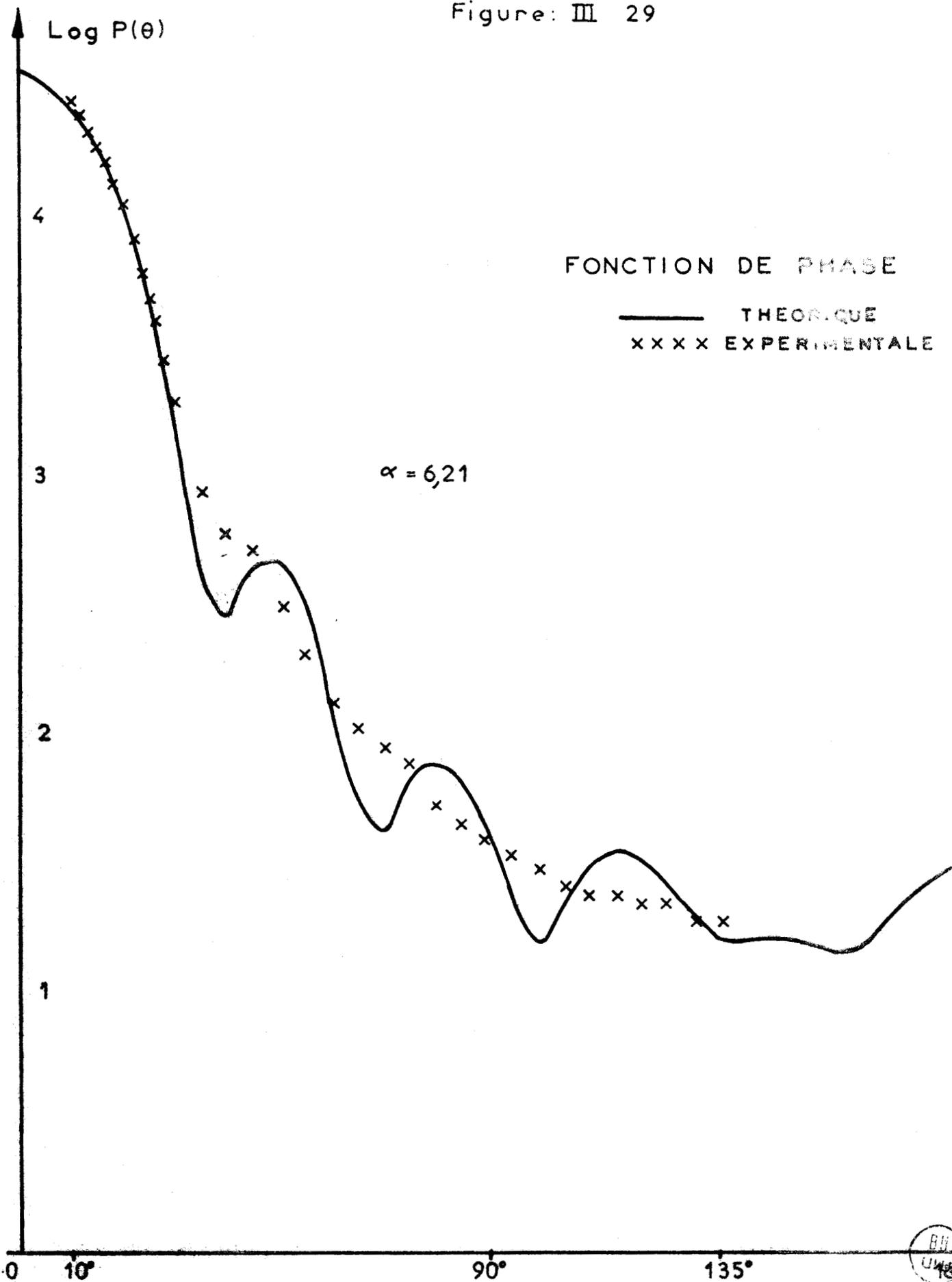


Figure: III 28

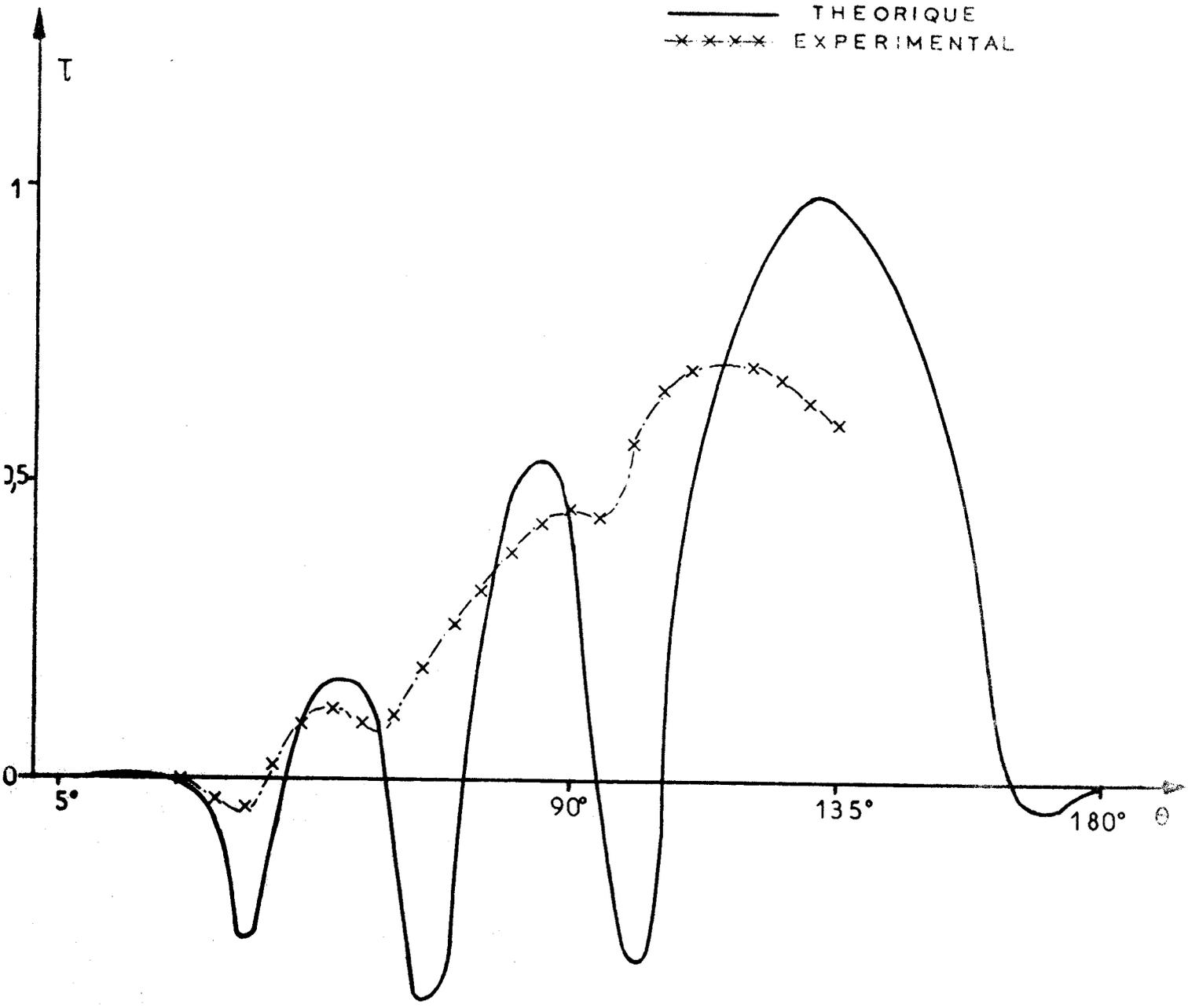


Figure: III 29



TAUX DE POLARISATION

— THEORIQUE
-x-x-x- EXPERIMENTAL

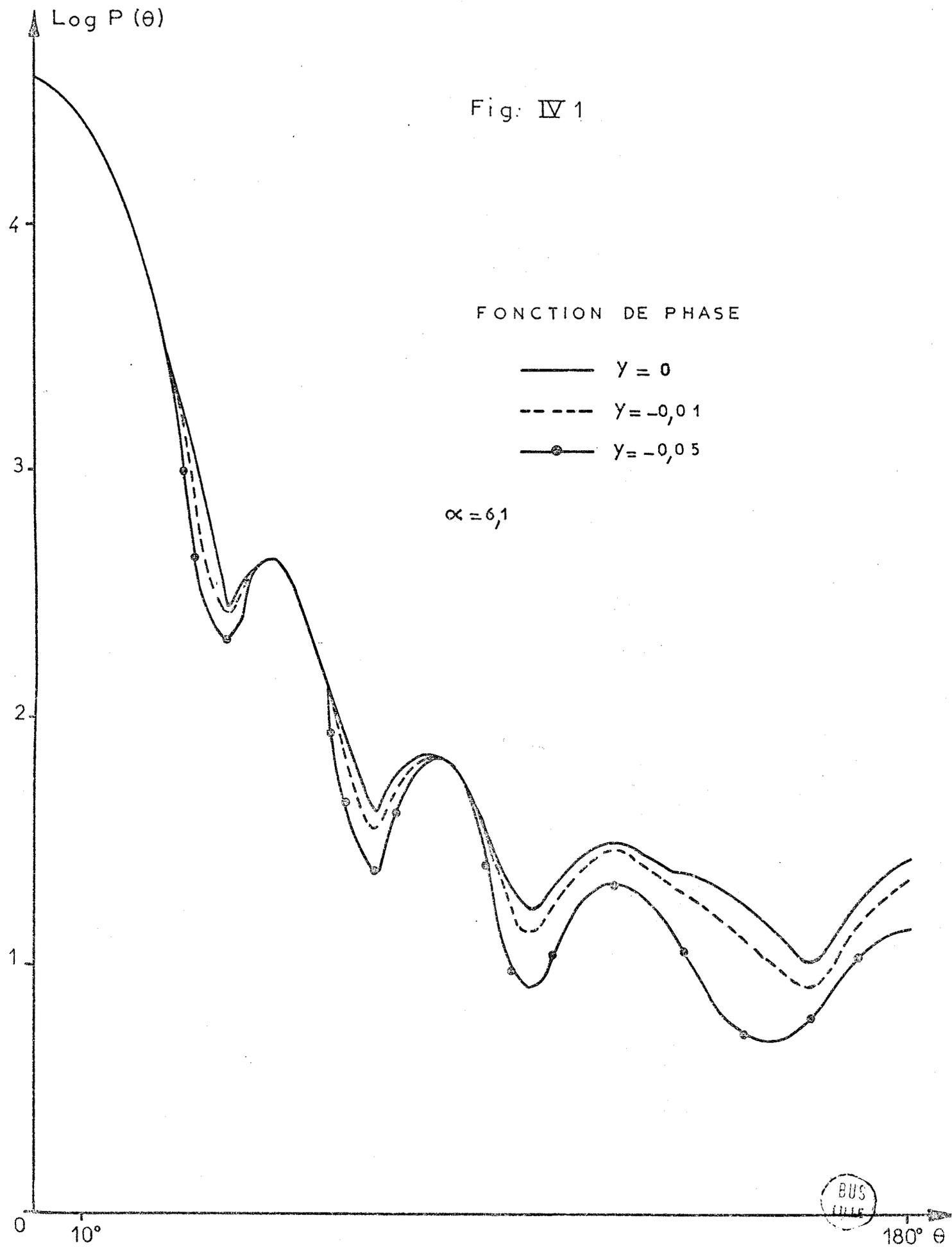


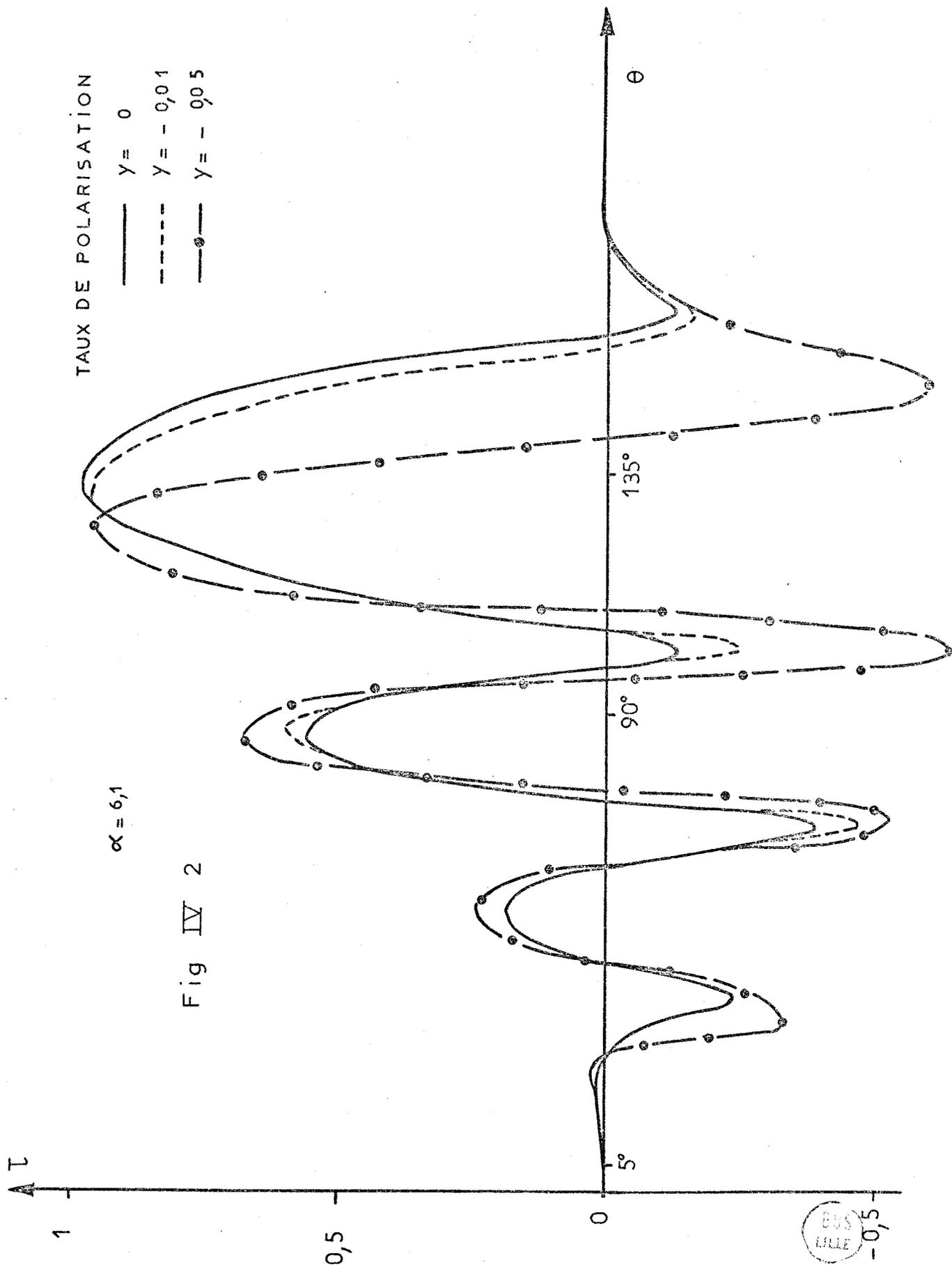
$\alpha = 6,21$

Figure: III 30



Fig: IV 1





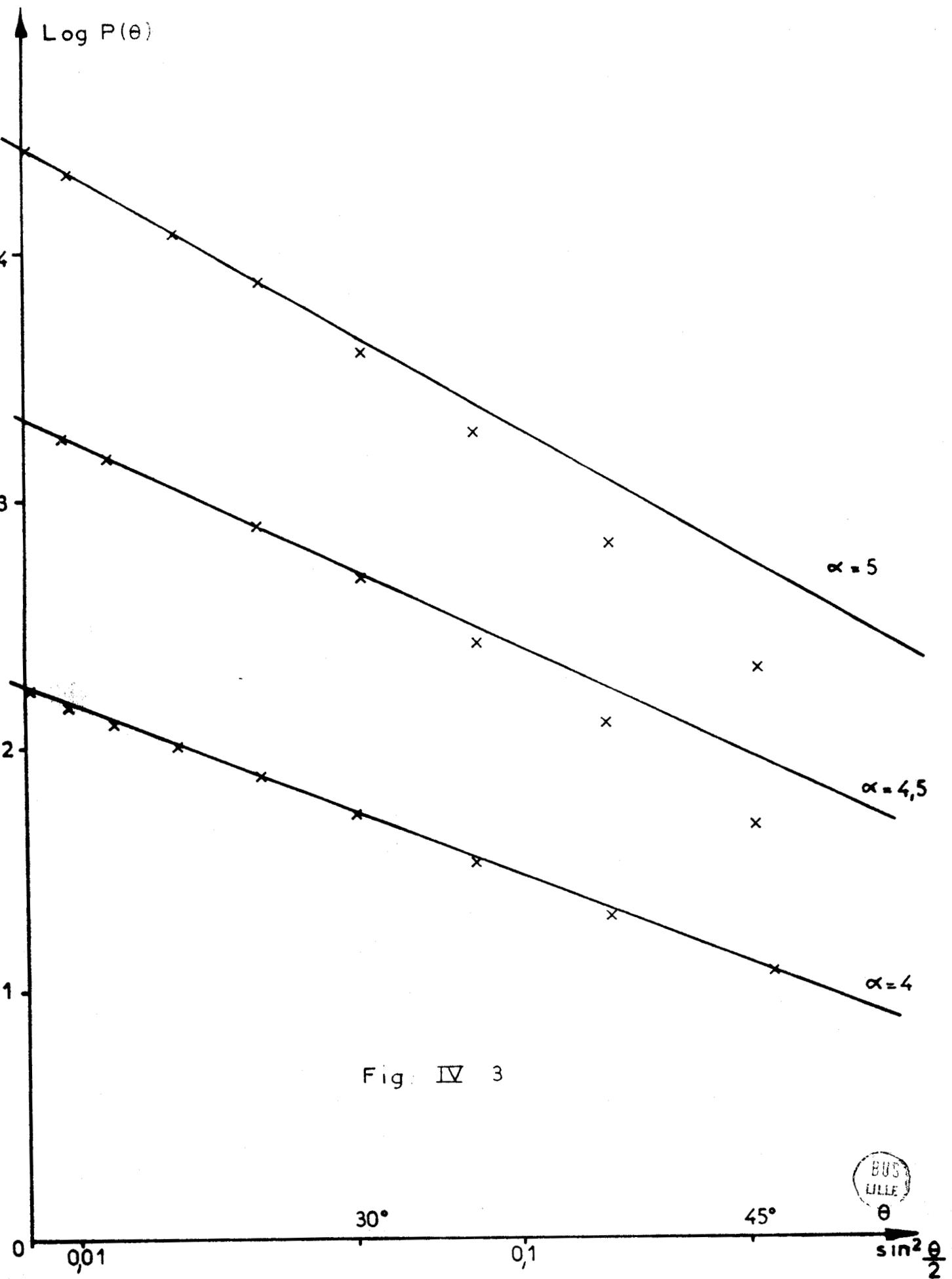


Fig. IV 3



30°

45°

θ
 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$

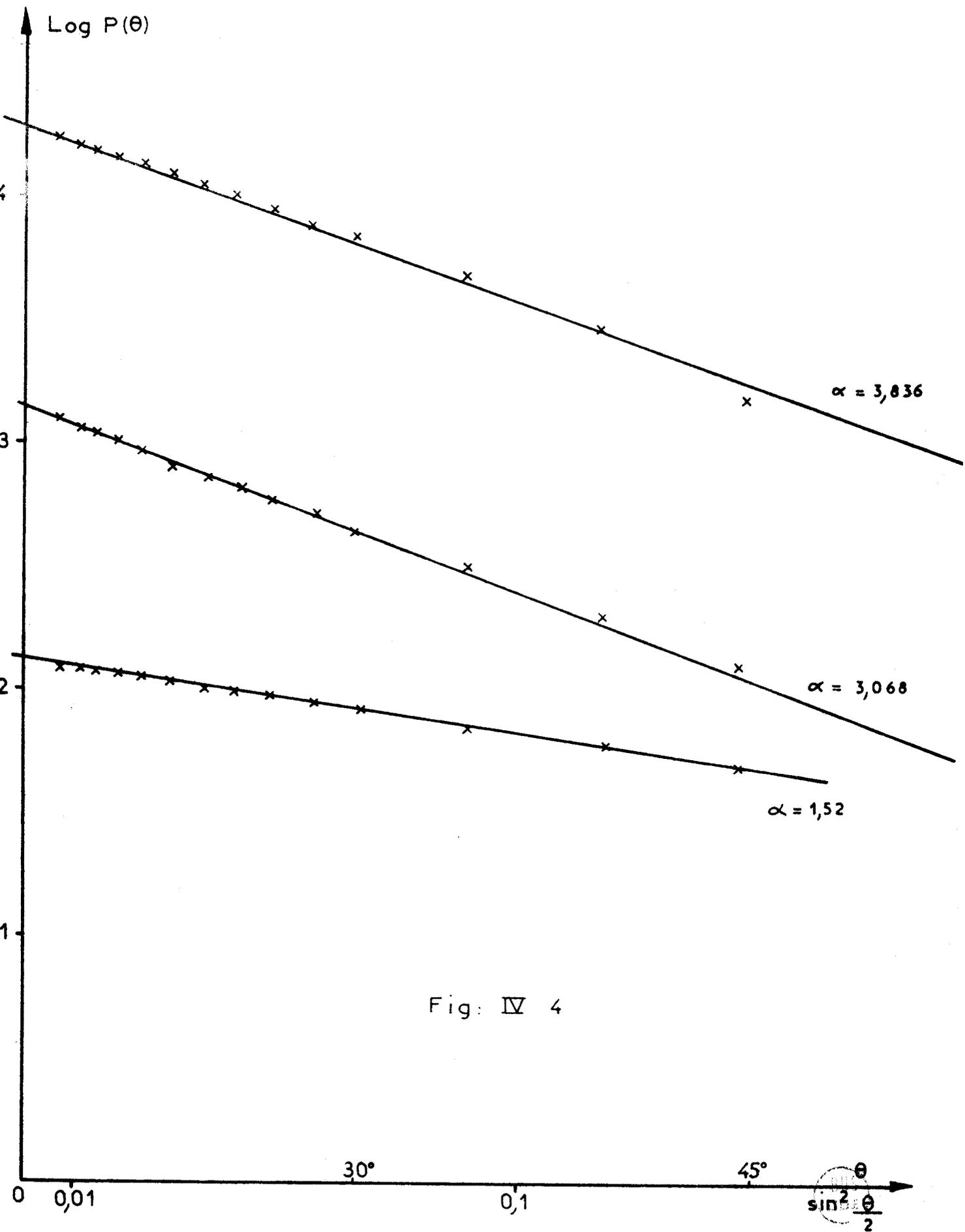


Fig: IV 4

COEFFICIENTS B_2 EN FONCTION DE α

$\alpha = 2,3$ θ_2 EXPERIMENTAUX Δ

$\alpha = 5,37$ " " Δ

LATEX PECHINEY

Fig: IV 5

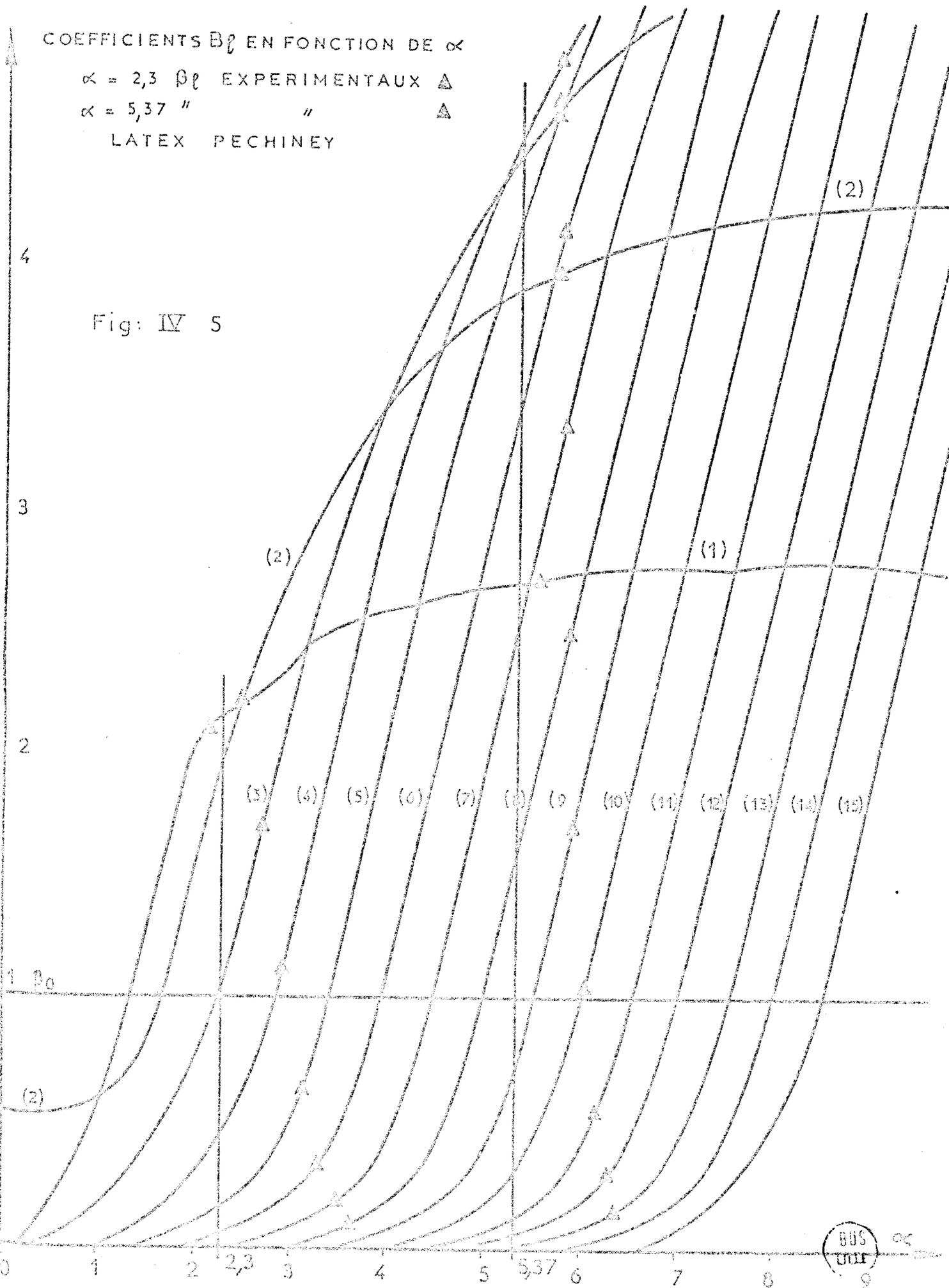
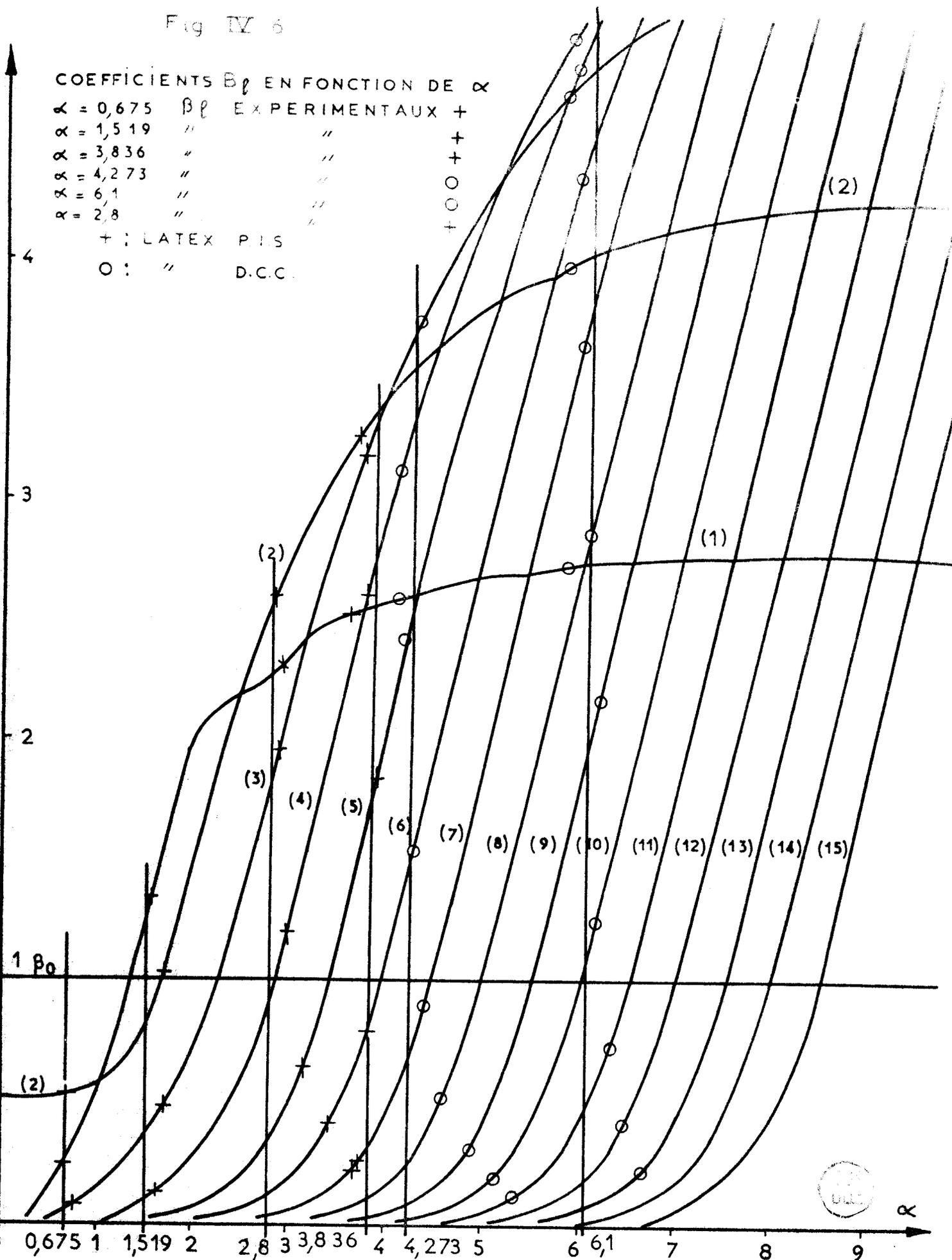


Fig IV 6

COEFFICIENTS B_{β} EN FONCTION DE α

$\alpha = 0,675$ B_{β} EXPERIMENTAUX +
 $\alpha = 1,519$ " " +
 $\alpha = 3,836$ " " +
 $\alpha = 4,273$ " " +
 $\alpha = 6,1$ " " +
 $\alpha = 2,8$ " " +

+ : LATEX P.I.S
 O : " D.C.C.



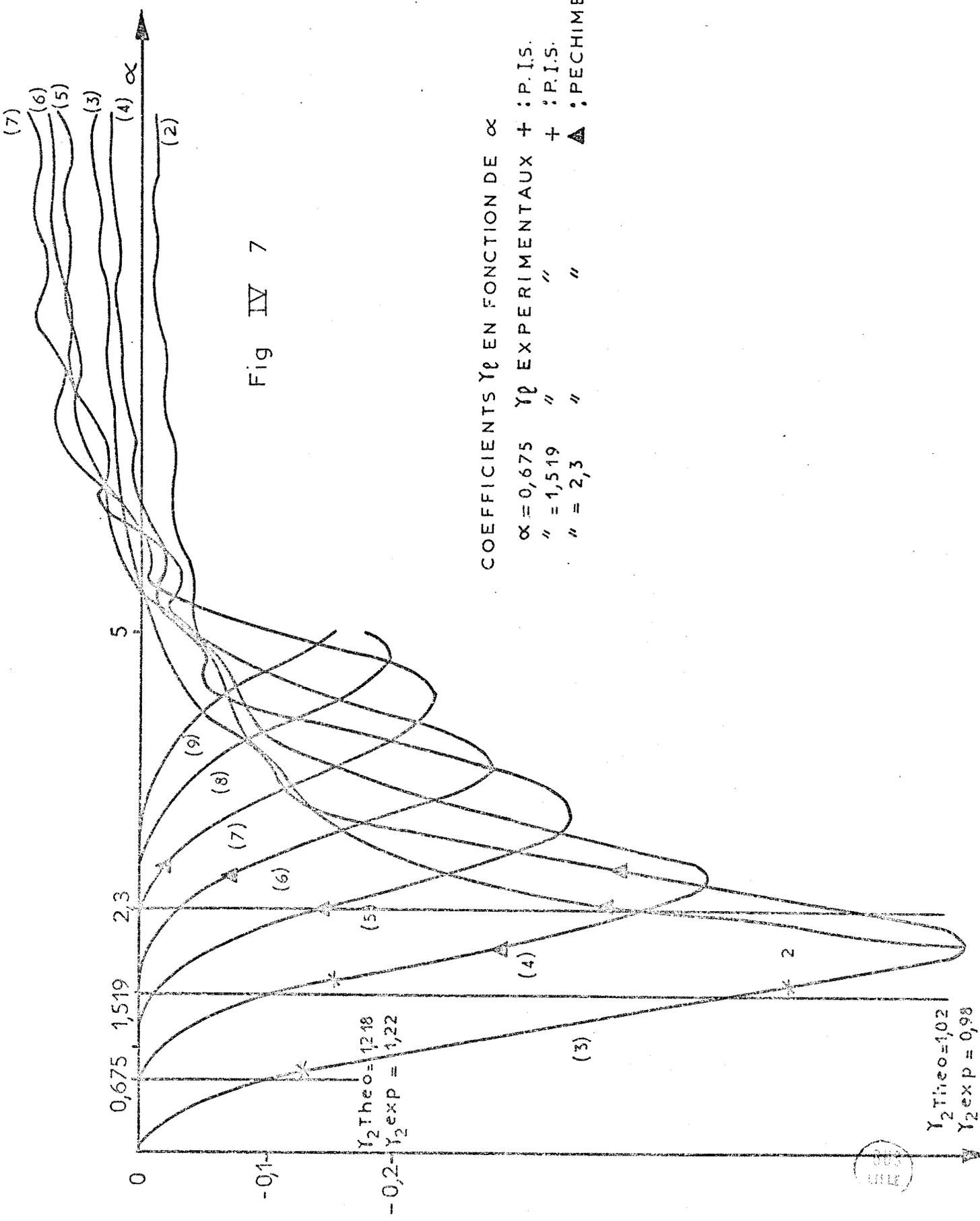


Fig IV 7

COEFFICIENTS γ_p EN FONCTION DE α [3;7]

$\alpha = 3,836$

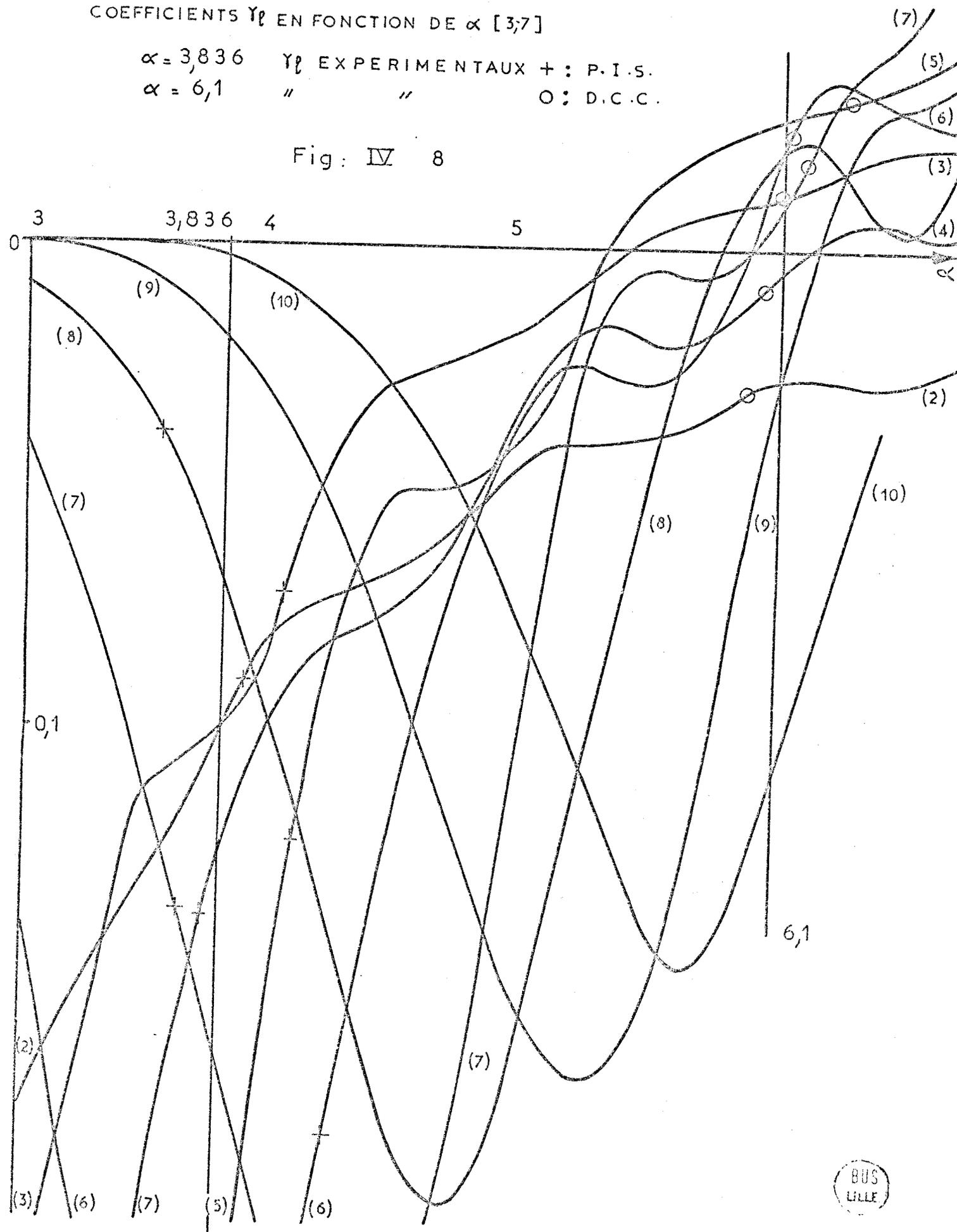
γ_p EXPERIMENTAUX + : P.I.S.

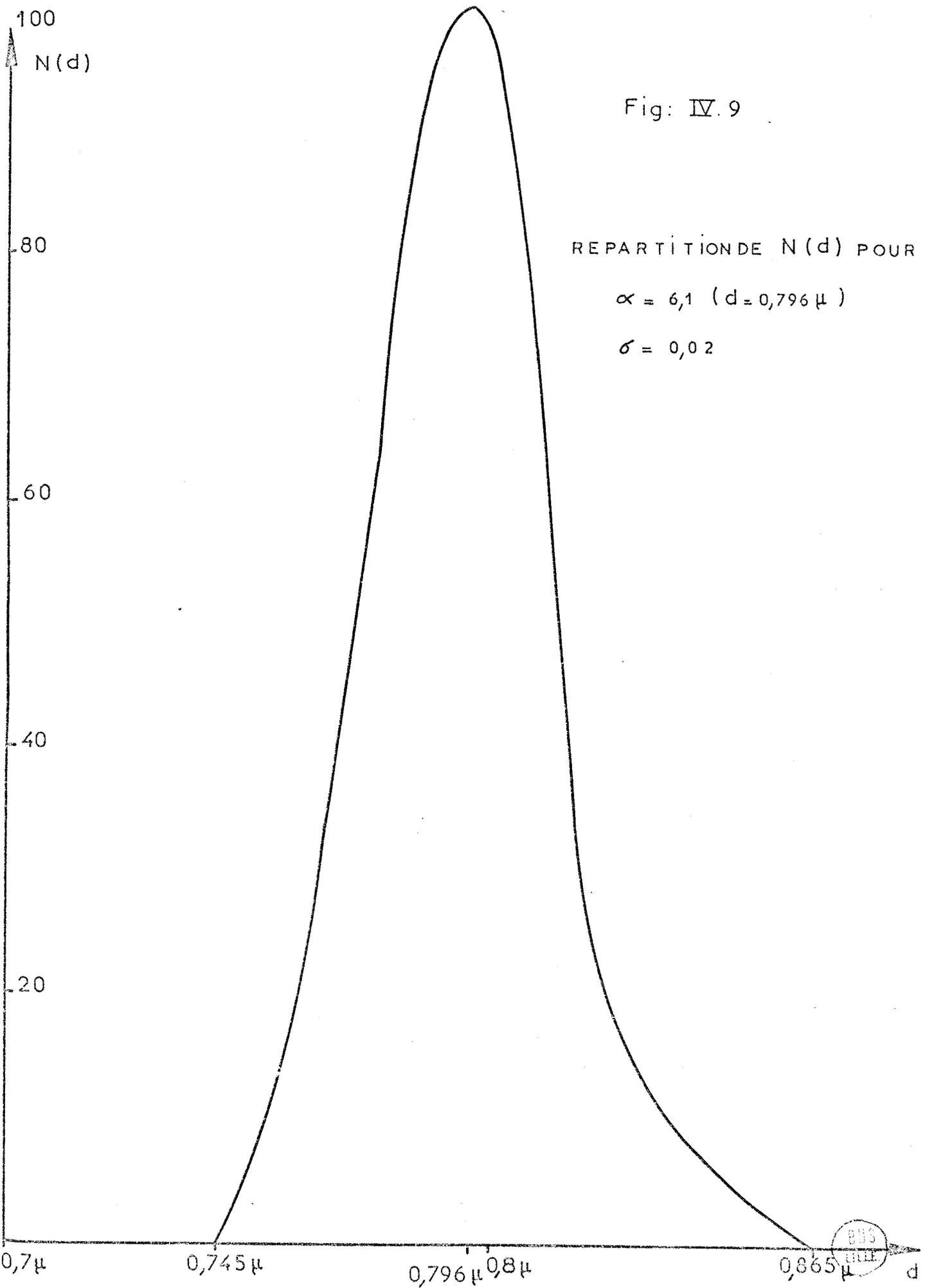
$\alpha = 6,1$

" " " "

O : D.C.C.

Fig: IV 8





FONCTION DE PHASE

○ ○ ○ $\sigma = 0,01$

● ● ● $\sigma = 0,05$

TAUX DE POLARISATION

▲ ▲ ▲ $\sigma = 0,01$

++++ $\sigma = 0,05$

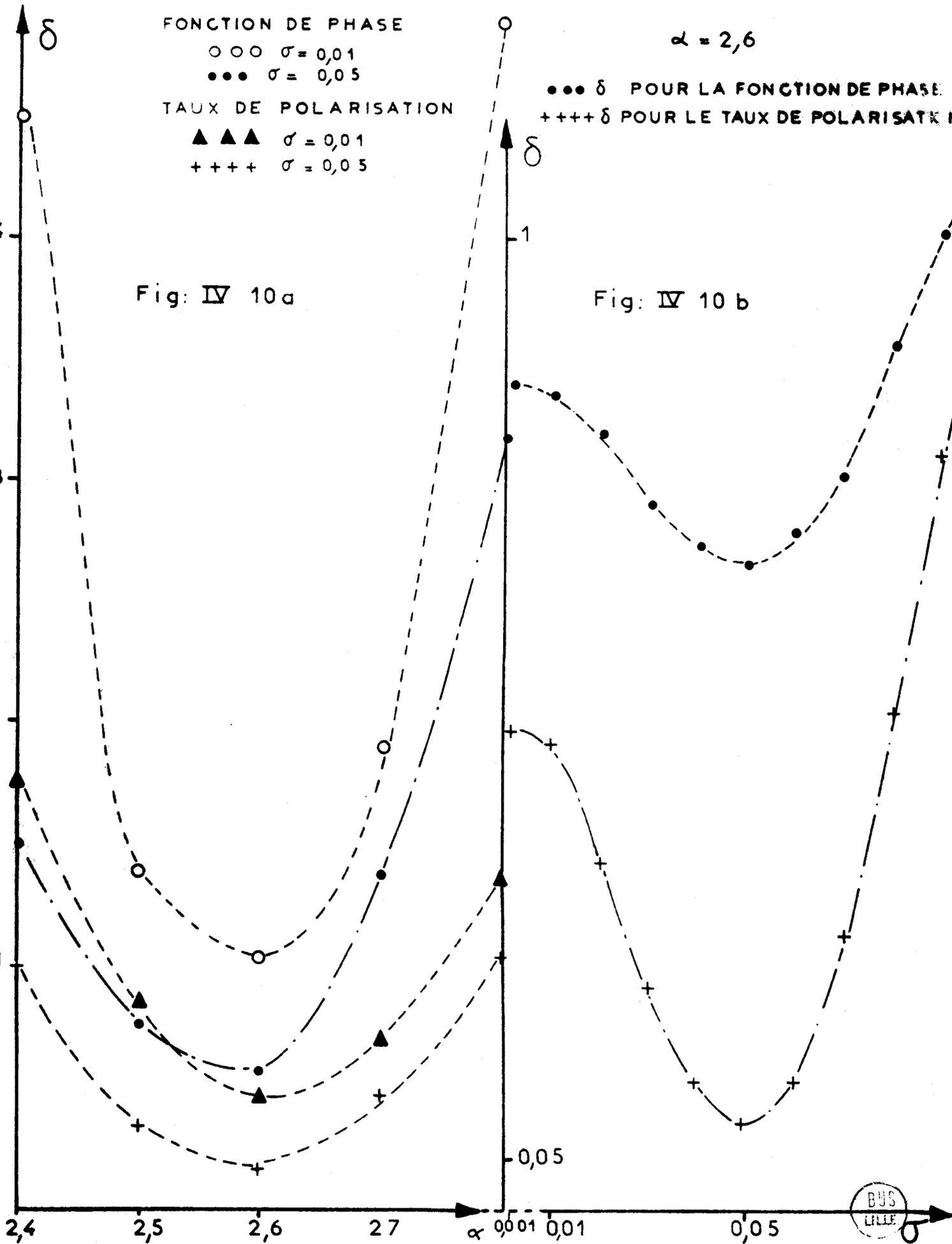
Fig: IV 10 a

$\alpha = 2,6$

● ● ● δ POUR LA FONCTION DE PHASE

++++ δ POUR LE TAUX DE POLARISATION

Fig: IV 10 b



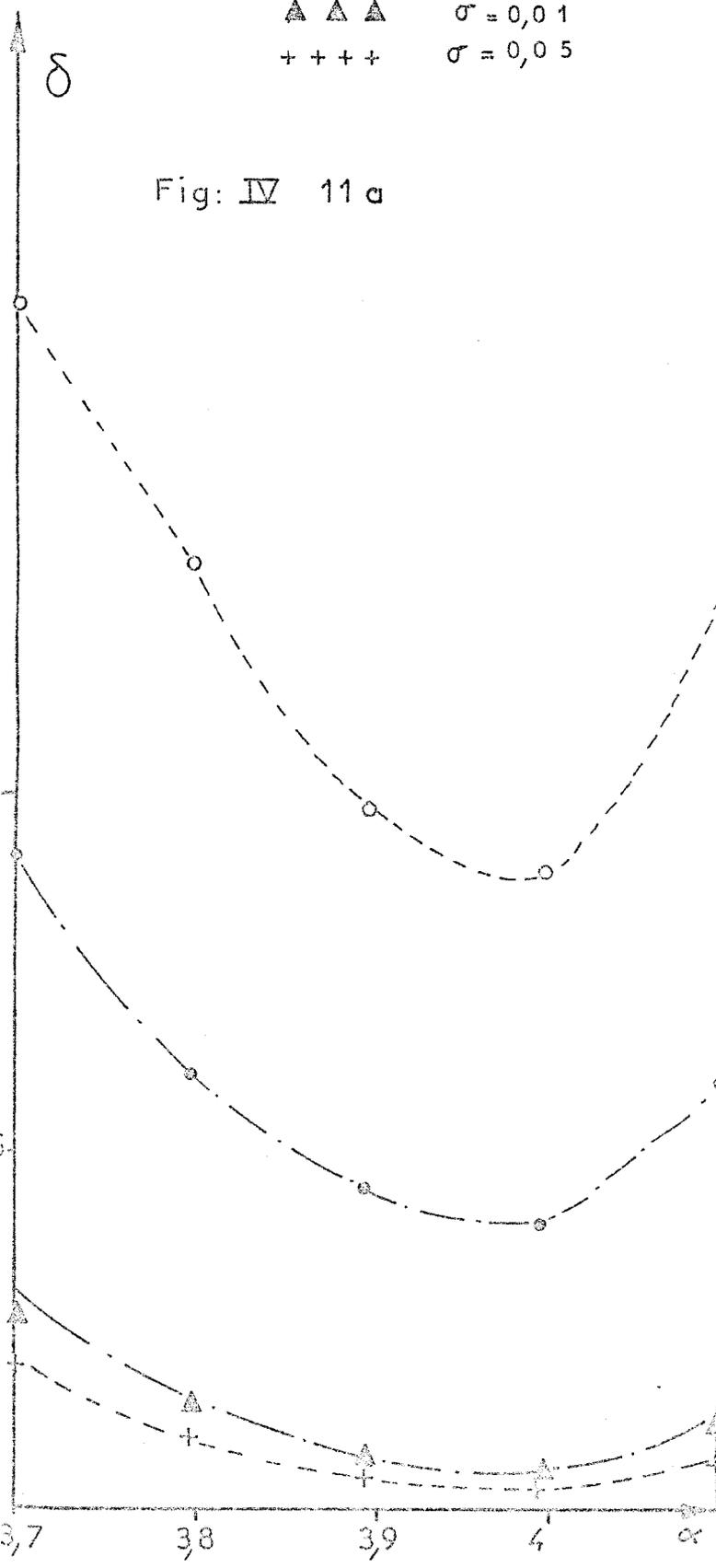
FONCTION DE PHASE

- ooo $\sigma = 0,01$
- $\sigma = 0,05$

TAUX DE POLARISATION

- ▲▲▲ $\sigma = 0,01$
- ++++ $\sigma = 0,05$

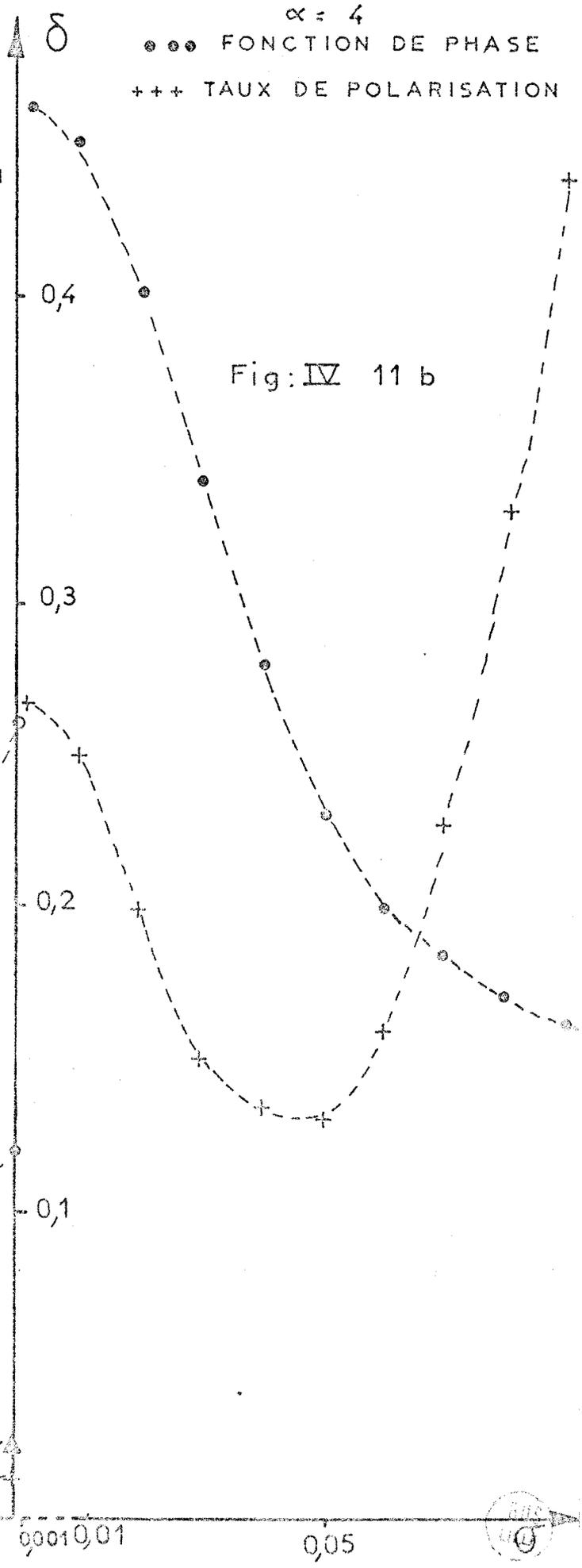
Fig: IV 11 a

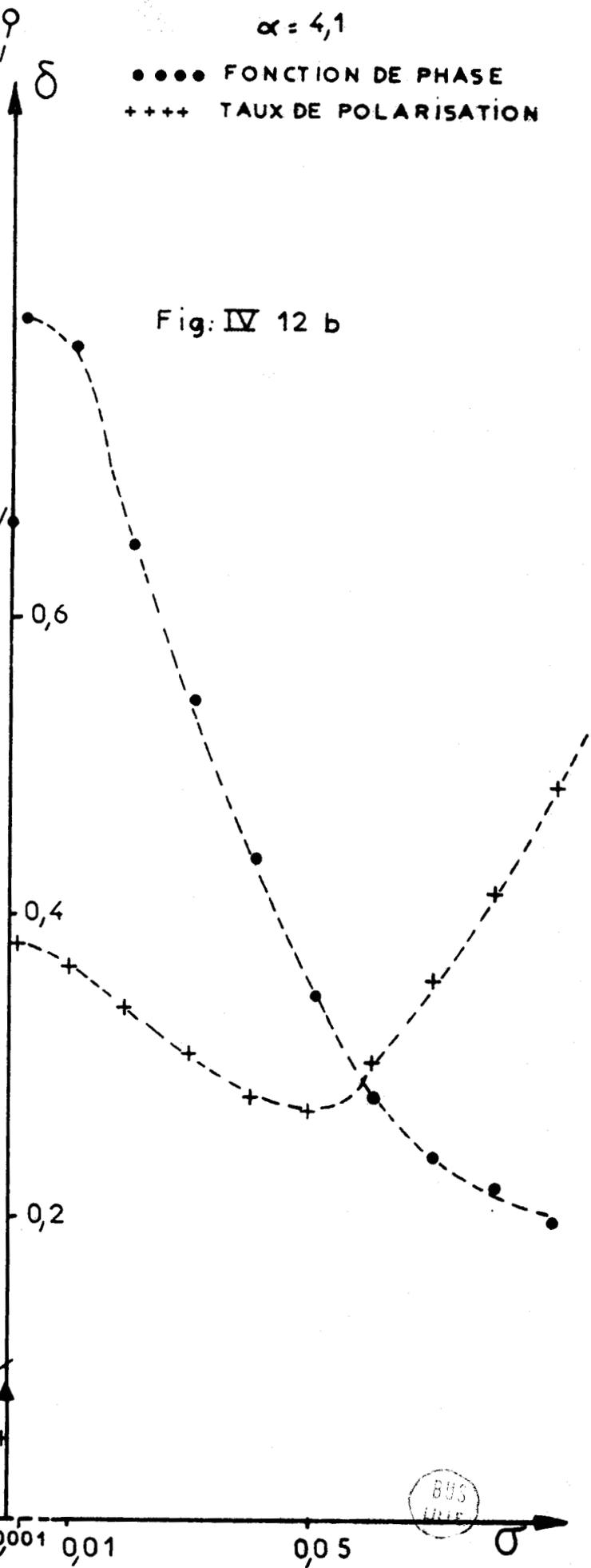
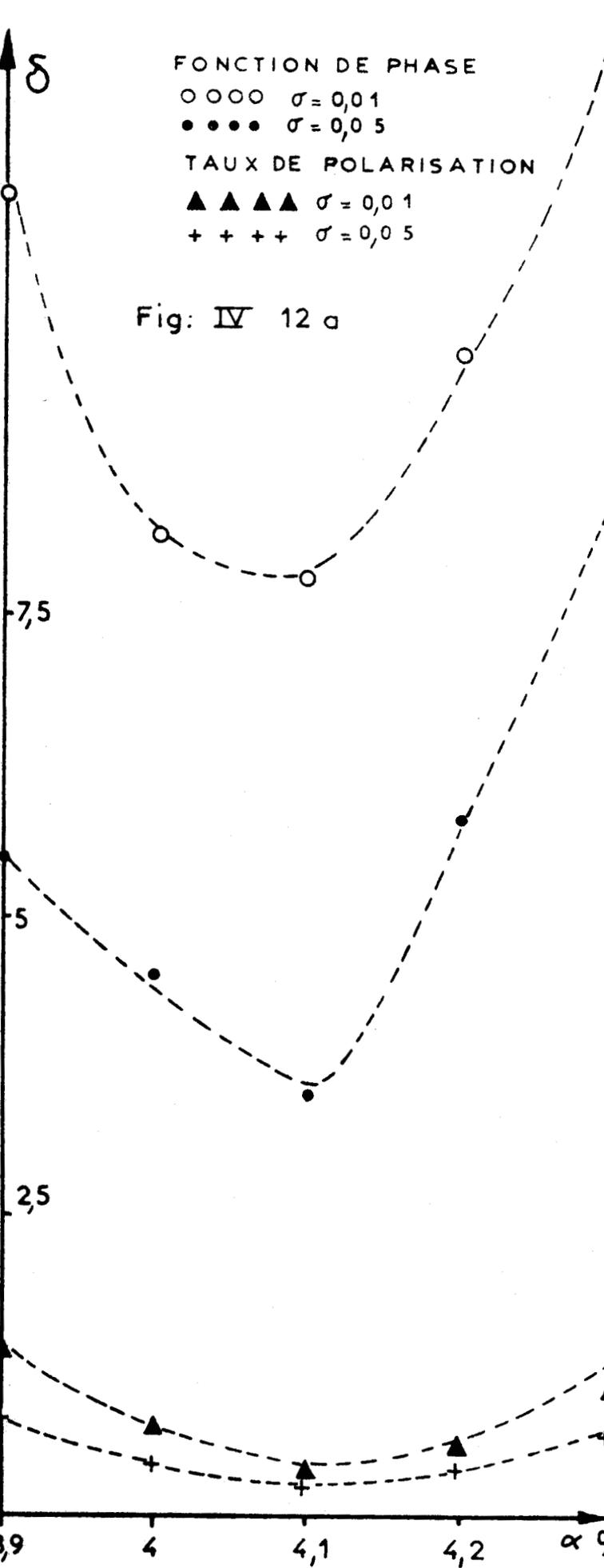


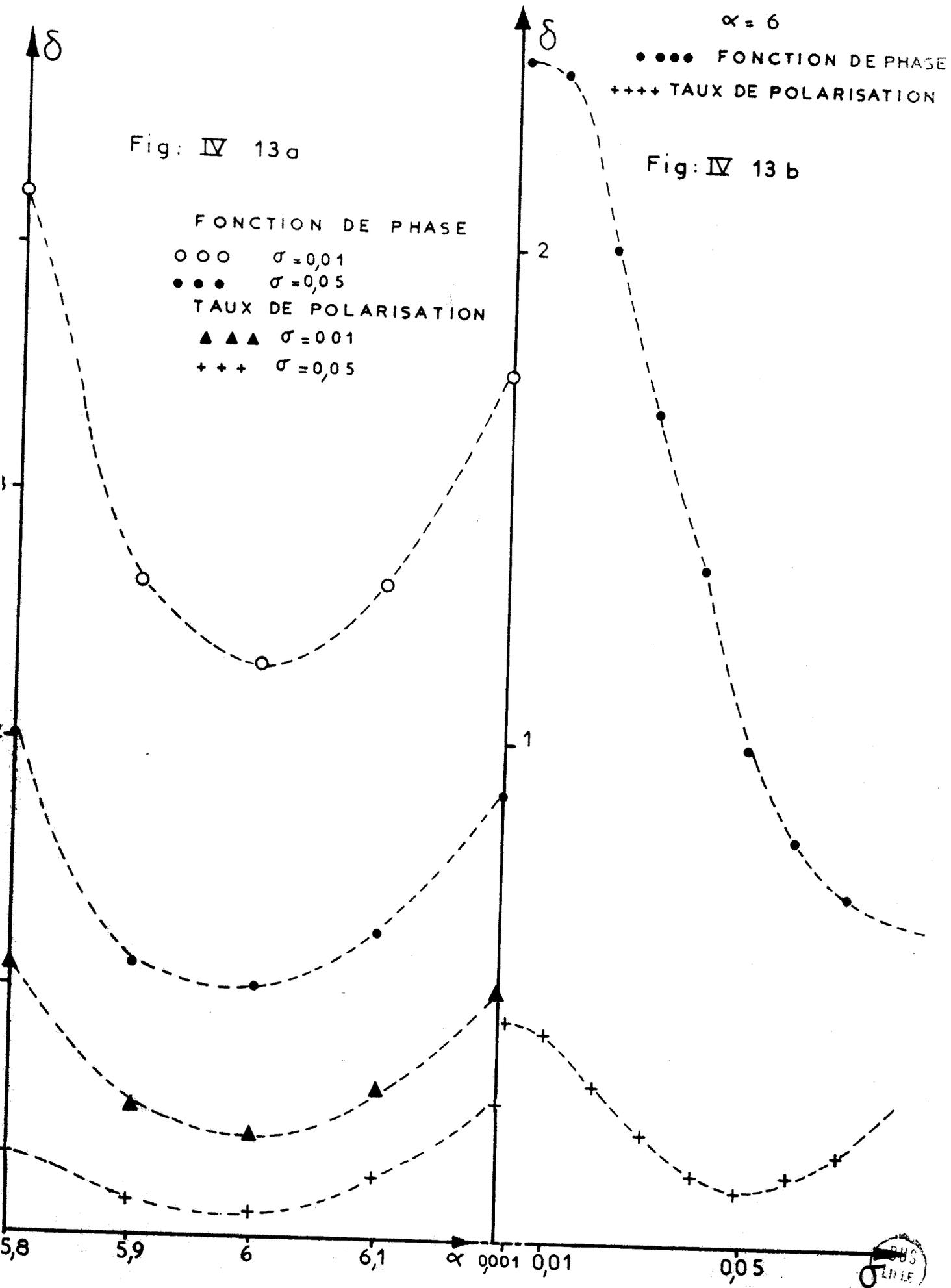
$\alpha = 4$

- FONCTION DE PHASE
- +++ TAUX DE POLARISATION

Fig: IV 11 b







GRANULOMETRIE
LATEX PECHINEY $d = 0,3 \mu$
 $s = 0,045 \mu$ $\sigma = 0,15$

Fig: IV 14

