



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par **l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace**  
Spécialité : Photonique

---

Présentée et soutenue par **Marie BARTHÉLEMY**  
le 23 février 2009

**Apport d'une source laser femtoseconde amplifiée  
pour la mesure de spectre d'extinction  
d'un milieu optiquement dense**

---

### JURY

Mme Béatrice Biscans, présidente du jury  
M. Xavier Briottet  
M. Thibault Dartigalongue, co-directeur de thèse  
M. Jean-Christophe Delagnes  
M. Antonello De Martino, rapporteur  
M. Gérard Gréhan, directeur de thèse  
M. Gérard Jeandel, rapporteur  
M. Cameron Tropea, rapporteur

---

École doctorale : **Génie électrique, électronique, télécommunications**

Unités de recherche : **Équipe d'accueil ISAE-ONERA OLIMPES  
IRSAMC**

Directeur de thèse : **M. Gérard Gréhan**  
Co-directeur de thèse : **M. Thibault Dartigalongue**



# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Office National de Recherche en Aérospatiale dans le département d'Optique Théorique et Appliquée. Je remercie le chef de département René Jalin et l'adjoint de cite Bernard Rosier pour leur accueil. Je tiens à remercier Cameron Tropea, Gérard Jeandel et Antonello de Martino pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que les autres membres du jury, Béatrice Biscans, Béatrice Chatel, Xavier Briottet et Jean Christophe Delagnes. Je remercie Gérard Gréhan qui a dirigé cette thèse depuis le Laboratoire CORIA de l'INSA de Rouen ainsi que Loïc Mèès pour ses nombreux conseils éclairés.

J'exprime ma reconnaissance à Thibault Dartigalongue et Laurent Hespel qui ont encadré ce travail, pour leurs qualités scientifiques et leurs encouragements tout au long de mon travail. Une mention spéciale pour Nicolas Rivière et Xavier Orlik qui, entre autres, ont répondu sans relâche à mes questions. Merci à Jules, Pierre et Stéphanie qui m'ont tour à tour supportée dans leur bureau. Sans oublier les autres thésards Isabelle, Sébastian, Mickael, Audrey, Guillaume avec qui j'ai partagé de bons moments. Je tiens également à remercier Geneviève Corrège pour son soutien et pour la façon dont elle s'occupe de "ses petits" thésards.

Au cours de cette thèse, j'ai également travaillé avec l'équipe femto du Laboratoire Collisions Agrégats et Réactivité dont je tiens à remercier les membres Bertrand Girard, Béatrice Chatel et Valérie Blanchet pour leur accueil. Un grand merci à Béatrice Chatel pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien qui m'ont permis de découvrir les plaisirs de la recherche expérimentale et de continuer sur cette voie. Merci aussi à Arnaud Arbouet du CEMES qui m'a fait découvrir le monde des nanocolonnes et de la technique pompe sonde. Je n'oublie pas non plus l'ensemble du personnels du Dota et du Lcar, permanents, thésards ou stagiaires, qui m'ont accompagnée au quotidien au cours de ces trois années et dont je garderai un bon souvenir.

Merci enfin à ceux qui m'ont soutenue en dehors du travail. Merci à mes parents, à ma soeur Nadia, à mon Pierre, non seulement pour avoir supporté mes états d'âmes mais aussi pour leur discernement et leurs encouragements. Pour finir je tiens à remercier Audrey, Rabah et tous ceux que j'ai pu noyer sous la physique ou l'optique contre leur grès.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Position du problème</b>	<b>13</b>
1.1 Turbidimétrie spectrale . . . . .	13
1.1.1 Définitions . . . . .	13
1.1.2 Principe d'une mesure de turbidimétrie . . . . .	15
1.1.3 Avantages par rapport aux autres méthodes optiques . . . . .	16
1.2 Limites de la méthode . . . . .	18
1.2.1 Taille des diffuseurs . . . . .	18
1.2.2 Forme des diffuseurs . . . . .	18
1.2.3 Diffusion dépendante . . . . .	19
1.2.4 Epaisseur optique maximale mesurable . . . . .	20
1.3 Apport d'une source laser femtoseconde . . . . .	21
1.3.1 Brillance et accordabilité . . . . .	21
1.3.2 Filtrage spatial et temporel . . . . .	22
1.3.3 Limites du filtrage temporel . . . . .	25
<b>2 Simulations numériques de la diffusion temporelle</b>	<b>27</b>
2.1 Diffusion de la lumière par une particule sphérique . . . . .	28
2.1.1 Théorie de Lorenz Mie dans le formalisme de Jones . . . . .	28
2.1.2 Formalisme de Stokes . . . . .	32
2.1.3 Calcul de fonction de Phase temporelle . . . . .	37
2.1.4 Modes de Debye . . . . .	43
2.2 Simulation d'une expérience d'extinction spectrale mono-couche . . . . .	47
2.2.1 Description d'un code de Monte Carlo spécifique . . . . .	47
2.2.2 Dimensionnement du filtrage spatial . . . . .	52
2.2.3 Rejection temporelle et polarimétrique de l'effet Kerr . . . . .	55
2.3 Validation du code et influence du temps intraparticule . . . . .	60

2.3.1	Fonction de phase stationnaire comparée au code de Mischenko . . . . .	60
2.3.2	Fonction de phase temporelle comparée au code Pulsediff . . . . .	61
2.3.3	Comparaison de notre code pseudo Monte Carlo à notre code de Monte Carlo . . . . .	62
2.3.4	Comparaison de notre code pseudo Monte Carlo à d'autres codes temporels . . . . .	63
2.3.5	Temps de vol inter et intra particule . . . . .	66
2.3.6	Angle de collection . . . . .	68
2.4	Développements prospectifs : structures multi-couche et interfaces . . . . .	70
2.4.1	Principes généraux et initialisation du code de Monte Carlo . . . . .	70
2.4.2	Approche Monte Carlo Classique . . . . .	71
2.4.3	Approche Pseudo Monte Carlo . . . . .	74
2.4.4	Etude numérique : influence des interfaces et de la structure multicouches. . . . .	75
2.4.5	Perspectives . . . . .	79
2.5	Synthèse du chapitre 2 . . . . .	80
<b>3</b>	<b>Inversion spectrale</b> . . . . .	<b>81</b>
3.1	Problématique . . . . .	81
3.2	Problèmes mal posés . . . . .	85
3.2.1	Introduction . . . . .	85
3.2.2	Régularité de la courbe expérimentale . . . . .	85
3.2.3	Caractère passe bas du noyau $\sigma$ . . . . .	86
3.2.4	Etat de l'art . . . . .	87
3.3	Résolution du problème inverse : structure globale du code d'inversion . . . . .	88
3.3.1	Transformation de l'équation intégrale en système carré . . . . .	89
3.3.2	Optimisation du maillage de $f^{(0)}$ . . . . .	91
3.3.3	Inversion du système rectangulaire par méthode des moindres carrés positifs . . . . .	92
3.3.4	Translation de l'intervalle $[R_{min}, R_{max}]$ . . . . .	93
3.4	Etude de sensibilité . . . . .	94
3.4.1	Procédure du test de validité . . . . .	94
3.4.2	Influence du rayon moyen et des bornes d'inversion . . . . .	99
3.4.3	Sensibilité à l'incertitude de mesure $\Delta eo/\bar{eo}$ . . . . .	100
3.4.4	Sensibilité à l'encadrement $Enc/\bar{eo}$ . . . . .	102
3.4.5	Influence de la largeur de distribution . . . . .	103

3.5	Synthèse et perspectives . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Mesures et exploitation</b>	<b>107</b>
4.1	Dispositif expérimental . . . . .	107
4.1.1	La chaîne laser . . . . .	108
4.1.2	Dispositif global . . . . .	108
4.1.3	Sonde accordable . . . . .	110
4.1.4	Principe de l'échantillonnage temporel . . . . .	113
4.2	Mesure de spectre d'extinction . . . . .	117
4.2.1	Description de l'échantillon . . . . .	117
4.2.2	Optimisation du signal Kerr . . . . .	118
4.2.3	Principe de la mesure d'épaisseur optique . . . . .	119
4.2.4	Saturation de l'échantillonnage . . . . .	119
4.2.5	Erreur de mesure liée à la largeur spectrale . . . . .	122
4.2.6	Faisabilité de l'inversion spectrale . . . . .	124
4.3	Echantillonnage temporel des photons diffusés . . . . .	126
4.3.1	Changement de la configuration expérimentale . . . . .	127
4.3.2	Mesure de diffusion temporelle . . . . .	131
4.4	Synthèse et perspectives expérimentales . . . . .	135
	<b>Conclusion</b>	<b>140</b>
	<b>Annexes</b>	<b>140</b>
<b>A</b>	<b>Définition des angles <math>\sigma_i</math> et <math>\sigma_d</math></b>	<b>141</b>
<b>B</b>	<b>Formalisme de Mellin</b>	<b>145</b>
B.1	Réécriture des fonctions propres . . . . .	145
B.2	Étapes de l'inversion . . . . .	146
<b>C</b>	<b>Méthode des moindres carrés à contrainte positive</b>	<b>147</b>
C.1	Moindres carrés . . . . .	147
C.2	Décomposition orthogonale de la matrice A . . . . .	148
C.3	Moindres carrés avec contrainte positive . . . . .	149
<b>D</b>	<b>Traitement des interfaces</b>	<b>151</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>160</b>



# Table des figures

1.1	Montage classique d'un turbidimètre. . . . .	16
1.2	Filtrage temporel et filtrage spatial. . . . .	23
1.3	Discrimination temporelle des photons directs et diffusés. . . . .	24
2.1	Définition des différents repères pour la diffusion par une sphère. . . . .	29
2.2	Définition des différents angles et plan pour le traitement de la diffusion résolue en polarisation. . . . .	34
2.3	Définition du maillage angulaire pour différents rayons de particules. . . . .	39
2.4	$M_{11}(t, \theta)$ pour des particules sphérique de $SiO_2$ dans de l'eau. . . . .	41
2.5	Rôle du chirp. . . . .	41
2.6	Définition des coefficients de transmission et de réflexion. . . . .	43
2.7	Représentation géométrique des modes de Debye. . . . .	44
2.8	Représentation des modes de Debye pour une particule de $50 \mu m$ . . . . .	45
2.9	Représentation de notre détection. . . . .	48
2.10	Représentation des flux balistique et collecté. . . . .	52
2.11	Représentation des flux collecté et échantillonnés en fonction du rayon de porte. . . . .	53
2.12	Dépolarisation induite par trois diffusions successives. . . . .	55
2.13	Dépolarisation en fonction du retard temporel en fonction de l'épaisseur optique. . . . .	56
2.14	Définitions des axes de polarisation dans l'effet Kerr. . . . .	57
2.15	Fonctions de phase intégrées sur le temps et stationnaires pour différents rayons. . . . .	61
2.16	Comparaison de notre code avec le code Pulsediff. . . . .	62
2.17	Comparaison de notre code de Monte Carlo et de notre code semi analytique. . . . .	63
2.18	Comparaison de notre code de Monte Carlo avec les résultats décrite par Calba et al. . . . .	64
2.19	Superposition des intensités diffusées de Wang et al. et celles obtenues avec notre code. . . . .	65
2.20	Influence du trajet optique. . . . .	67

2.21	Influence du rayon de la particule sur le profil de diffusion avec ou sans temps intra-particule. . . . .	67
2.22	Intensité diffusée collectée normalisée en fonction du diamètre des diaphragmes.	68
2.23	Intensité diffusée échantillonnée normalisée en fonction de la taille de porte. .	69
2.24	Géométrie du code de Monte Carlo avec structure multicouche. . . . .	71
2.25	Description du milieu bicouche étudié. . . . .	75
2.26	Effet d'une structuration du milieu. . . . .	76
2.27	Effet des interfaces sur l'intensité temporelle transmise. . . . .	77
2.28	Effet des interfaces sur l'intensité temporelle en détection ponctuelle. . . . .	78
3.1	Efficacité d'extinction en fonction du paramètre de taille. . . . .	83
3.2	Fréquence de coupure. . . . .	92
3.3	Résultat de l'inversion. . . . .	95
3.4	Distribution lognormale. . . . .	96
3.5	Regressions quadratiques des indices optiques de $SiO_2$ et $H_2O$ dans le visible.	97
3.6	Spectres d'épaisseurs optiques. . . . .	97
3.7	Etude de sensibilité au rayon modal avec $R_{max} = 30 \mu m$ . . . . .	100
3.8	Etude de sensibilité à l'incertitude de mesure. . . . .	101
3.9	Influence de l'intervalle de confiance sur l'encadrement des solutions $R_{mod} =$ $1\mu m$ . . . . .	102
3.10	Influence de la largeur de distribution. . . . .	103
4.1	Signal d'autocorrélation en sortie de compresseur. . . . .	108
4.2	Montage pour la mesure de spectre d'extinction. . . . .	109
4.3	Schéma du <i>NOPA</i> simple étage. . . . .	110
4.4	Augmentation de la sélectivité de la pompe du <i>NOPA</i> . . . . .	112
4.5	Spectres issus du <i>NOPA</i> avec ou sans dérive de fréquence sur le continuum.	112
4.6	Influence de l'énergie de pompe. . . . .	120
4.7	Densité avant ou après la lame Kerr . . . . .	121
4.8	Comparaison des signaux de crosscorrélation avec densité avant ou après la lame Kerr. . . . .	121
4.9	Signal de crosscorrélation non saturé. . . . .	122
4.10	Influence de la largeur spectrale des impulsions sur la mesure de transmission.	123
4.11	Spectre d'extinction déduit des mesures. . . . .	125
4.12	Distributions en taille issues de l'inversion du spectre et d'une mesure par diffractométrie. . . . .	126
4.13	Configuration 1 : mesure d'extinction. . . . .	128

4.14	Crosscorrélations normalisées pour différents recouvrements latéraux de pompe et de sonde. . . . .	130
4.15	Configuration 2 : mesure de profils temporels de diffusion. . . . .	131
4.16	Superposition de deux mesures d'échantillonnage temporel avec les simulations Monte Carlo. . . . .	132
4.17	Etude du rôle du polariseur avant la lame Kerr. . . . .	133
4.18	Enchantillonnage temporel des photons diffusés avec ou sans polariseur P pour la solution $S_1$ . . . . .	134
4.19	Enchantillonnage temporel des photons diffusés avec ou sans polariseur P pour la solution $S_0$ . . . . .	134
A.1	Définition des angles $\sigma_i$ et $\sigma_d$ . . . . .	142
D.1	Définitions de l'interface entre les milieux 0 et 1. . . . .	151



# Introduction

Les milieux diffusants optiquement épais sont présents dans un grand nombre de domaines : chambres de combustion, sorties de tuyère, peintures, sprays, crèmes cosmétiques, tissus biologiques. Le développement de moyens de diagnostic *in situ* non invasifs de tels milieux est de la plus haute importance car l'enjeu est de pouvoir mesurer les propriétés physiques à l'intérieur même du système sans le perturber. Ceci est rendu possible grâce au diagnostic optique, qui permet de venir interroger l'état du système à distance grâce à l'interaction entre la lumière et la matière. Ceci est d'une importance capitale lorsque :

- l'on souhaite effectuer une mesure dynamique, comme pour le suivi de réactions chimiques par exemple,
- on ne peut physiquement pas s'approcher du système d'étude, comme pour les sorties de tuyère ou chambres de combustion,
- le système d'étude ne peut être dégradé comme pour des mesures *in vivo*.

Parmi les différents moyens de diagnostic optique existants, ce manuscrit se restreint à l'étude et à la mise en oeuvre d'une mesure de turbidimétrie ou spectrophotométrie d'extinction. Cette mesure simple de mise en oeuvre apporte bien souvent une riche variété d'informations sur la nature du système. Nous étudierons le cas particulier de petites billes sphériques et nous verrons que pour un tel système modèle, une mesure de spectre d'extinction permet de déterminer la distribution en taille des billes.

Une telle mesure est cependant très délicate pour les milieux très épais cités précédemment. Le signal mesuré *i.e.* l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon devient en effet très faible devant l'intensité lumineuse diffusée dans toutes les directions de l'espace, et en particulier devant celle collectée par le détecteur. L'intensité lumineuse transmise est alors systématiquement surévaluée car accrue par cette diffusion parasite. De plus, une telle expérience nécessite l'utilisation d'une source lumineuse suffisamment intense (pour que le rapport entre le signal utile, *i.e.* les quelques photons d'intérêt détectés, et le bruit de détection soient acceptables) et accordable (si l'on souhaite disposer de quelques longueurs d'onde utiles pour le diagnostic).

L'objet de ce travail de thèse est de démontrer que l'utilisation d'un laser femtoseconde amplifié permet de répondre à tous ces points durs et apporte une extension sensible des limites usuelles des techniques de turbidimétrie. En effet, l'énergie par impulsion est suffisamment intense pour permettre la mesure d'épaisseurs optiques considérables si elle est associée à une chaîne de détection performante. De plus, une source femtoseconde couplée avec des *NOPA* (amplificateur paramétrique optique non colinéaire) ou des *OPA* permet aisément d'obtenir une accordabilité conséquente. Un tel système permet également d'effectuer des mesures de temps de vol des photons, et de discriminer ainsi les photons les plus "en avance" dits balistiques, par rapport à ceux diffusés qui arrivent sur le détecteur avec un retard. Cette discrimination permet ainsi d'amplifier le signal mesuré constitué des photons balistiques, respectivement au signal parasite issu des photons diffusés.

L'objectif de ce travail de thèse est donc double. Il s'agit tout d'abord d'identifier au travers d'une étude numérique et expérimentale dans quelle mesure la séparation temporelle entre les photons balistiques et diffusés permet d'éliminer la diffusion parasite dans une mesure d'extinction. Ensuite, il vise à utiliser les outils numériques nécessaires à la détermination de la distribution en taille d'une suspension granulaire modèle à partir d'une mesure expérimentale d'extinction spectrale.

A l'occasion du **premier chapitre**, nous décrivons le principe général d'une mesure d'extinction spectrale, en nous attachant à dimensionner le problème, c'est-à-dire, comprendre à partir de quel niveau d'épaisseur optique un filtrage spatial et/ou temporel des photons devient nécessaire. Nous détaillons également la validité d'un tel filtrage en examinant qualitativement le retard des photons faiblement diffusés par rapport aux photons directs. Cette étude qualitative montre qu'il est nécessaire d'introduire un formalisme plus poussé afin d'appréhender plus précisément le problème et de développer des outils sur cette base.

Dans le **deuxième chapitre**, nous détaillons le phénomène de diffusion de la lumière par une particule sphérique isolée, puis par un ensemble de particules. La diffusion multiple est quant à elle abordée par une approche radiative de type Monte Carlo. Cette étude sera conduite successivement dans le formalisme stationnaire puis temporel suivant une logique visant à définir les paramètres radiatifs et lois de probabilité associées nécessaires à l'approche Monte Carlo. En particulier, nous nous sommes attachés à calculer le temps passé à l'intérieur de chaque particule et le temps de vol entre deux particules. Il s'agit tout d'abord d'exploiter le code de Monte Carlo spécifique qui permet de modéliser les courbes de diffusion temporelle dans la configuration expérimentale du chapitre 4. Puis, une extension de ce code nous permet de mener une étude prospective des milieux diffusants comportant une structure en couches.

A l'occasion du **troisième chapitre**, nous décrivons le principe du code d'inversion permettant de remonter à la distribution en taille d'une suspension granulaire à partir d'un spectre d'extinction mesuré expérimentalement. Nous nous sommes aussi attachés à tester son domaine d'emploi par rapport aux paramètres expérimentaux du montage utilisé.

Le **quatrième** et dernier **chapitre** présente les expériences de faisabilité effectuées. Compte tenu de la disponibilité du matériel, cette partie expérimentale se limite à valider les outils numériques développés. Il s'agit d'une part, de mesures de courbes de diffusion temporelle et d'autre part, de mesures de spectres d'extinction. Après avoir décrit les montages réalisés, les étalonnages associés et présenté les mesures obtenues, une exploitation par comparaison aux simulations et utilisation de la méthode inverse décrite est conduite.



# Chapitre 1

## Position du problème

De nombreuses applications nécessitent de bien connaître la distribution en taille d'une assemblée de particules. Sans être exhaustif, nous pouvons citer l'étude des aérosols [1], [2] et des suspensions colloïdales [3], la caractérisation de poudres [4] et d'émulsions [5] ou plus récemment des nanotechnologies [6]. Les méthodes de diagnostic optique en général, et la turbidimétrie spectrale en particulier, permettent des mesures *in situ* avec une grande précision pour des objets de taille de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Après avoir exposé le principe d'une telle méthode, les avantages de la turbidimétrie par rapport aux autres méthodes de diagnostic optique sont abordés. Nous présentons également les limitations de cette méthode, ce qui nous permet d'introduire les gains possibles qu'apporte l'utilisation d'une source laser femtoseconde comme solution novatrice aux points durs évoqués. Pour finir, nous introduisons les quelques notions permettant au lecteur d'appréhender et d'entrevoir les limites du filtrage temporel.

### 1.1 Turbidimétrie spectrale

#### 1.1.1 Définitions

La turbidimétrie est la mesure de la turbidité d'un milieu. Il s'agit d'un indicateur renseignant à quel point un milieu est trouble. La turbidité est le plus généralement créée par des particules en suspension dans un fluide homogène appelé liant. Le liant pourra être par exemple de l'air ou de l'eau. Notons que dans le cas de l'atmosphère, la notion de turbidité est peu usitée, la référence utilisée étant plutôt la visibilité, en référence à une valeur d'extinction définie pour une unique longueur d'onde à  $550 \text{ nm}$ . Le principe d'une mesure de turbidimétrie spectrale est d'éclairer un milieu turbide avec un faisceau lumineux incident et de mesurer l'atténuation de l'énergie lumineuse dans le milieu à différentes longueurs d'onde.

Cette perte en énergie, aussi appelée Epaisseur Optique, notée  $eo$ , se calcule de la manière suivante, d'après la loi de Beer Lambert :

$$eo = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.1.1)$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident, et  $I$  l'intensité lumineuse du faisceau après la traversée du milieu turbide. Décrivons à présent brièvement l'origine de cette atténuation. Les particules et le liant peuvent avoir des indices de réfraction différents, et cette variation locale d'indice induit une excitation locale des charges qui oscillent en phase avec le champ incident et rayonnent. C'est le phénomène de diffusion de la lumière caractérisé par la grandeur  $\sigma_{diff}$  appelée section efficace de diffusion. L'indice de la particule peut également être complexe. Ceci implique des pertes par absorption qui définissent  $\sigma_{abs}$ , la section efficace d'absorption des particules.

Ces deux mécanismes sont intimement liés. Dans le cas d'un liant sans pertes, la grandeur réellement mesurée, l'épaisseur optique, renseigne sur la perte totale en énergie, que cela soit par diffusion ou par absorption. Elle est donc liée à la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  définie comme suit :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$

On parle donc indistinctement de mesure d'extinction spectrale ou de turbidimétrie spectrale. L'épaisseur optique s'écrit donc de la manière suivante :

$$eo = N_p \sigma_{ext} L$$

où  $N_p$  est le nombre de particules par unité de volume, et  $L$  est la longueur de l'échantillon. Le produit  $k_{ext} = N_p \sigma_{ext}$  se définit comme le coefficient d'extinction. Nous verrons à l'occasion du deuxième chapitre, dans le cas idéal de particules sphériques dans un liant sans perte, le calcul de  $\sigma_{abs}$  et  $\sigma_{ext}$  en fonction du contraste d'indice complexe  $m$  entre la particule et le liant, du rayon  $R$  de la particule, et de la longueur d'onde du faisceau incident  $\lambda$ . Ces sections efficaces sont définies à travers un bilan d'énergie effectué en champ lointain autour de la particule.

Dans le cas d'un liant avec pertes, si l'extinction (ou l'épaisseur optique) demeure la somme des deux contributions, à l'absorption des particules vient s'ajouter celle du liant. De nombreuses approches ont tenté de répondre à cette problématique en particulier en discutant sur la notion même de section efficace qui est peu évidente dans un milieu à pertes [7], [8]. Cependant, il n'existe pas à ce jour de théorie unifiée quant au calcul de l'extinction de milieux diffusants à pertes. Ces approches se heurtent en effet à l'absence de données

de validation. En l'absence de modèle avéré, dans ce qui suit, nous nous limiterons à des liants sans pertes. Notons toutefois que la méthodologie mise en place pourra être à l'avenir étendue au cas des milieux à pertes, en particulier pour fournir des données expérimentales actuellement manquantes.

Dans la suite de ce mémoire, nous nous limitons par commodité à des systèmes modèles où l'on négligera  $\sigma_{abs}$  des particules afin de n'étudier que la diffusion appliquée à la détermination de la taille des particules. Cependant, le formalisme adopté et l'étude effectuée sont transposables sans difficulté au cas de particules absorbantes.

### 1.1.2 Principe d'une mesure de turbidimétrie

Le principe est désormais de considérer un milieu turbide complexe, où des particules de rayons différents sont en suspension dans le milieu. Nous supposons un régime de diffusion indépendante (*i.e.* les sections efficaces d'une particule n'étant pas modifiées par la présence des autres particules, autrement dit elles sont indépendantes de la fraction volumique). Cette hypothèse est vérifiée pour des taux de charge modérés [9], [10].

La loi de Beer Lambert se réécrit alors de la manière suivante :

$$eo(\lambda) = N_p \cdot L \cdot \int f(R) \sigma_{ext}(m, \lambda, R) dR \quad (1.1.2)$$

où l'on a introduit la fonction de distribution en taille des particules  $f(R)$ , ou *PSD* (pour *Particle Size Distribution*). Il s'agit de la densité de probabilité de trouver une particule ayant un rayon entre  $R$  et  $R+dR$  lorsque l'on effectue un tirage au hasard d'une particule du milieu turbide. Une expérience de turbidimétrie spectrale consiste donc à mesurer l'épaisseur optique d'un milieu pour plusieurs longueurs d'onde, afin de déterminer la distribution en taille  $f(R)$  des particules, en supposant connue la fonction  $\sigma_{ext}(m, \lambda, R)$ . L'inversion de l'équation 1.1.2, c'est à dire la détermination  $f(R)$ , n'est pas un problème trivial [2], [11]. La solution que nous avons apportée à cette problématique est détaillée à l'occasion du troisième chapitre.

Expérimentalement, un turbidimètre classique est un spectrophotomètre auquel on a ajouté un filtrage spatial (figure 1.1). Il s'agit d'un appareil constitué d'une source de lumière blanche. Le premier filtrage spatial fournit un faisceau le plus collimaté possible. Après la traversée de l'échantillon, l'idée est de refocaliser le faisceau dans un iris afin d'éliminer le maximum de diffusion possible. Les photons diffusés sont effectivement déviés et ne passent pas à travers l'iris. Le faisceau transmis par l'échantillon est quand à lui toujours collimaté et transmis sans pertes à travers l'iris. Le faisceau passe ensuite dans un monochromateur à prisme ou réseau avant d'être envoyé sur un détecteur.

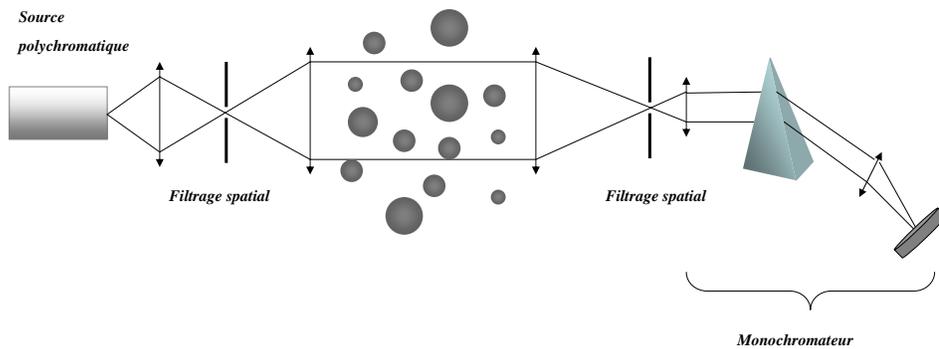


FIGURE 1.1 – Montage classique d'un turbidimètre [12].

La différence principale entre un spectrophotomètre conventionnel et un turbidimètre est donc bien ce deuxième filtrage spatial. Ce dernier est inutile dans le cas d'un spectrophotomètre où le but est en général de mesurer l'absorption de milieux optiques non diffusants comme des solutions chimiques. En revanche, une mesure de turbidimétrie spectrale peut être complètement faussée si une diffusion parasite arrive sur le détecteur. On mesure effectivement une intensité transmise apparente supérieure à sa valeur réelle, ce qui a pour conséquence de sous-évaluer l'épaisseur optique mesurée.

### 1.1.3 Avantages par rapport aux autres méthodes optiques

Nous entendons par le vocable "autres méthodes optiques" toutes les méthodes basées sur la mesure angulaire de la diffusion ou diffraction. Sur cette base, une liste non exhaustive des techniques les plus utilisées pour la détermination de distribution en taille est la suivante :

- **la néphélométrie** : les grosses particules ont un lobe de diffusion très piqué vers l'avant, alors que les petites particules ont une diffusion quasi isotrope. La mesure de l'intensité lumineuse diffusée en fonction de l'angle de diffusion renseigne donc sur la géométrie des particules [13].
- **l'effet arc-en-ciel** : l'intensité diffusée vers les grands angles de diffusion (proche de

la rétrodiffusion) chute brutalement pour un angle de diffusion correspondant à une réflexion totale à l'intérieur de la particule. Ceci s'appelle l'effet arc-en-ciel. Cet angle limite est directement relié à l'indice des particules [14].

- **la diffractométrie** : lorsque des particules sphériques diffractent la lumière, l'angle de la première frange sombre correspond au premier zéro de la fonction de Bessel  $J_0$ . Ceci constitue une mesure directe du rayon des particules [15], [16].

Bien que les phénomènes mis en jeu soient différents, le principe de ces méthodes est identique : il s'agit de mesurer une distribution angulaire d'énergie lumineuse  $I(\theta)$  reliée à la distribution en taille par une relation équivalente à l'équation 1.1.2 :

$$I(\theta) = \int f(R)\kappa(m, \theta, R)dR$$

$\kappa$  désigne ici l'indicatrice de diffusion ou de diffraction suivant les cas. La procédure d'inversion est en tout point équivalente à celle appliquée pour la turbidimétrie spectrale. Cependant, l'inconvénient de ces méthodes angulaires vient du fait que l'on doit impérativement se placer dans le cadre de l'approximation de diffusion simple. En effet, dès qu'un photon subit statistiquement plus d'un événement de diffusion, l'équation ci-dessus n'est plus vérifiée car il s'agit alors de prendre des convolutions de multiples intégrales pour chaque élément de diffusion. Le problème d'inversion ainsi posé est alors insoluble dès que l'on considère plus de deux diffusions ou sans hypothèses simplificatrices majeures. Contrairement à ces méthodes angulaires, une mesure de turbidimétrie spectrale est moins sensible au caractère simple ou multiple de la diffusion, tant que l'on est capable de filtrer efficacement la contribution diffusée.

Calculons à présent le niveau d'épaisseur optique à partir duquel la diffusion multiple devient gênante, *i.e.* le niveau limite où la turbidimétrie devient incontournable par rapport aux autres méthodes optiques. La loi donnant la probabilité  $P(k)$  d'avoir  $k$  événement de diffusion suit une statistique de Poisson :

$$P(k) = \frac{eo^k}{k!} \exp(-eo) \quad (1.1.3)$$

Le rapport d'intensité entre la diffusion multiple et la diffusion simple s'écrit alors :

$$\left( \sum_{k=2}^{\infty} P(k) \right) / P(1) = \frac{\exp(eo) - 1 - eo}{eo}$$

Pour une épaisseur optique de 1.2, il y a autant de diffusion simple que de diffusion multiple et ceci correspond clairement à un régime de diffusion multiple. Pour une épaisseur optique

de 0.1, 5 % de la diffusion est multiple, ce qui est amplement suffisant pour rendre l'inversion impossible. On considère donc généralement que la turbidimétrie spectrale devient incontournable pour des épaisseurs optiques supérieures à 0.1 par rapport à la néphélométrie.

La méthode de turbidimétrie spectrale n'est cependant pas sans inconvénient et elle n'est pas applicable dans tous les cas. L'objet du prochain paragraphe est d'énumérer ces limites ainsi que les points durs à résoudre.

## 1.2 Limites de la méthode

### 1.2.1 Taille des diffuseurs

Nous verrons en détail à l'occasion du troisième chapitre quelles tailles de particules sont mesurables en fonction des gammes de longueurs d'onde, ainsi que l'origine de cette limitation. La plupart des lampes commerciales usuelles fournissent une accordabilité allant de  $200\text{nm}$  à  $5\ \mu\text{m}$  pour les spectrophotomètres les plus performants. Ceci nécessite des changements de lampe pour chaque gamme de longueur d'onde, et il est techniquement impossible de disposer de cuves ou d'optiques permettant de réaliser des expériences sur toute cette gamme spectrale d'un seul coup. Pour une gamme de fréquences plus raisonnable allant de l'UV au proche IR (de  $300\ \text{nm}$  à  $1\ \mu\text{m}$ ), la gamme de rayons typiquement mesurables ira de quelques dizaines de nanomètres, à quelques micromètres. Ceci constitue donc une limite intrinsèque d'une mesure de turbidimétrie spectrale.

Pour des domaines de rayons inférieurs (nanométrique et subnanométrique), aucune méthode optique ne fonctionne, à moins de descendre en longueur d'onde ou d'utiliser des méthodes qui se basent sur l'incandescence induite comme la *LII* (pour *laser induced incandescence* [17]). Certains appareils commerciaux de diffractométrie permettent de mesurer des tailles d'une cinquantaine de nanomètres lorsqu'ils sont associés à d'autres approches comme par exemple la *PIDS* (pour *Polarized Intensity Differential Scattering*).

### 1.2.2 Forme des diffuseurs

La détermination de la distribution en taille  $f(R)$  en fonction d'une mesure d'épaisseur optique  $eo(\lambda)$  repose entièrement sur la connaissance préalable de la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$ . Nous verrons à l'occasion du deuxième chapitre que la théorie de Lorenz Mie [18] permet de calculer cette grandeur pour des particules homogènes sphériques. Cette théorie peut être étendue assez facilement au cas de sphères creuses concentriques mais ceci dépasse

le cadre de cette étude. De manière générale, la procédure numérique d'inversion nécessite une expression analytique ou un calcul numérique aisé de  $\sigma_{ext}$  en fonction de  $R$  et  $\lambda$ .

De nombreux travaux tentent de calculer les corrections aux modèles de diffusion existants lorsque les diffuseurs ne sont plus sphériques. Dans le cas de particules axisymétriques orientées aléatoirement, certaines méthodes de calculs (par exemple, T-Matrice) [19], [20] sont suffisamment efficaces et rapides pour permettre une utilisation directe dans l'outil d'inversion ou être compatibles avec une génération des tables de sections efficaces d'extinction calculées au préalable. Dans les méthodes inverses ou les méthodes directes, les distributions de particules non sphériques orientées aléatoirement peuvent être généralement représentées par une distribution de particules sphériques équivalentes [21], [20]. Dans ce qui suit, nous nous limiterons donc au modèle de sphère homogène qui constitue une bonne approximation dans la majorité des cas. Dans le cas d'un système diffusant constitué de particules à forte dissymétrie et orientées, la turbidimétrie spectrale apporte une information limitée et la détermination de rayons équivalents est *a fortiori* un résultat incomplet, ce qui constitue une limitation de la méthode. Une des méthodes envisageables pour répondre à cette problématique serait d'implémenter des mesures d'extinction spectrale résolues en polarisation [22], mais cette étude dépasse le cadre de ce travail de thèse.

Une autre limitation importante est l'existence d'agrégats. Certaines particules ont tendance à s'agréger et à former des éléments diffusants constitués de deux, trois ou quelques particules. Une hypothèse simplificatrice consiste là encore à parler de particules équivalentes et à définir une nouvelle distribution en taille effective.

### 1.2.3 Diffusion dépendante

Dans le cas d'un milieu très concentré, typiquement lorsque la distance entre deux particules devient du même ordre de grandeur que le diamètre des particules [23], le faisceau lumineux n'est plus diffusé de manière indépendante par une particule [24], mais par un ensemble de particules. Autrement dit, l'interaction des champs diffusés en champ proche modifie localement la diffusion des particules [25], [26]. L'extinction globale du milieu ne peut alors plus s'écrire comme la combinaison linéaire de l'extinction de chaque particule. La loi de Beer Lambert et l'équation 1.1.2 ne sont donc plus vérifiées. Ainsi, si l'on trace l'épaisseur optique mesurée pour différent  $N_p$ , nous n'obtenons pas une droite pour les forts taux de charge.

La diffusion dépendante est un phénomène complexe et relativement peu étudié. Certains modèles prennent en compte le couplage de deux diffuseurs [27], mais au delà, le problème

devient vite extrêmement lourd à modéliser pour un ensemble de diffuseurs, de surcroît de tailles différentes. Bien que certains travaux proposent des corrections à la loi de Beer Lambert, le terme correctif dépend fortement du rapport  $R/\lambda$  [9], [25]. Si l'applicabilité de telle correction était avérée, l'introduction d'un tel terme correctif dans l'équation 1.1.2 ne serait envisageable que dans le cas de distributions monodisperses. Ceci n'est effectivement pas faisable dans le cadre de distributions polydisperses, où des phénomènes de diffusion dépendante entre particules de rayons différents sont à prendre en compte. Cette étude se limitera donc au cas de la diffusion indépendante.

### 1.2.4 Epaisseur optique maximale mesurable

Bien que simple de mise en oeuvre, la mesure d'extinction devient problématique aux fortes épaisseurs optiques. Tout d'abord, le problème du nombre de photons collectés rapporté à la sensibilité du détecteur se pose rapidement. Les spectrophotomètres usuels mesurent très difficilement des épaisseurs optiques supérieures à 3. Cette sensibilité s'effondre complètement dans le domaine de l'ultra violet car les optiques deviennent absorbantes, les lampes sont moins brillantes et les chaînes de détection moins sensibles.

Ce problème peut être résolu en utilisant des lasers. Les puissances lumineuses peuvent alors être considérables. Cependant, la plupart des lasers ne sont pas accordables et toute expérience de turbidimétrie spectrale devient alors problématique, à moins de prendre un laser différent pour chaque longueur d'onde, ou d'envisager des lasers OPO (oscillateur paramétrique optique) ou des sources laser (par exemple fibrée) à supercontinuum de lumière [28].

En parallèle de ces problèmes de détectivité, se pose également celui lié à l'augmentation du niveau de photons diffusés avec l'épaisseur optique. Ainsi, à partir d'une épaisseur optique limite  $eo_{lim}$ , le niveau de diffusion parasite collectée dans l'angle solide  $\Omega$  du détecteur, ou plutôt à travers l'iris du filtrage spatial, devient supérieur au niveau de signal transmis. Pour fixer des ordres de grandeurs, nous supposons ici que l'absorption est négligeable devant la diffusion. Tout ce qui n'est pas transmis est alors diffusé. L'intensité diffusée  $I_s$  s'écrit donc :

$$I_s = I_0(1 - \exp(-eo)) \approx I_0$$

De plus, si la diffusion est isotrope, le détecteur ne collecte qu'une proportion  $\Omega/4\pi$  de l'intensité diffusée dans tout l'espace. Afin d'exprimer  $eo_{lim}$ , nous identifions l'intensité transmise au niveau de diffusion parasite :

$$I_0 \cdot \exp(-eo_{lim}) = I_0 \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \Rightarrow eo_{lim} = -\ln\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$$

Pour une estimation rapide de  $\Omega$ , on pourra prendre un iris de 5 *mm* situé typiquement à 10 *cm* de la cuve. Ceci donne une épaisseur optique limite de 9. L'aspect limitant des systèmes de mesure conventionnels repose plus sur la brillance des sources et la sensibilité de la chaîne de détection que sur le niveau de diffusion parasite vue par le détecteur.

Cependant, ce calcul d'ordre de grandeur suppose une diffusion isotrope, ce qui est le cas pour une suspension de petites particules. En revanche, pour des particules plus grosses, le lobe de diffusion est plus fortement piqué vers l'avant. La part de lumière diffusée arrivant sur le détecteur est alors bien supérieure à  $\Omega/4\pi$ . L'épaisseur optique limite de 9 calculée ci-dessus peut donc devenir une prévision très optimiste. La diffusion parasite est donc un problème au même titre que la sensibilité des détecteurs dans le cas des grosses particules. Seules les simulations plus poussées réalisées à l'occasion du deuxième chapitre pourront prédire avec précision ce niveau limite.

## 1.3 Apport d'une source laser femtoseconde

La section précédente nous a permis de dégager trois points durs à résoudre : la brillance des sources, leur accordabilité, et le problème de la diffusion parasite. Nous allons voir que les sources laser femtoseconde permettent d'offrir un certain nombre de solutions à ces problèmes.

### 1.3.1 Brillance et accordabilité

Les sources laser femtoseconde disponibles dans le commerce délivrent des impulsions typiquement de l'ordre de 1 *mJ*, avec une durée de 100 *fs* =  $10^{-13}$  *s*. Le taux de répétition est typiquement de 1 *kHz*. La longueur d'onde centrale est située à 800 *nm*. La puissance crête de telles impulsions est gigantesque 1 *mJ*/100 *fs*  $\approx$  10 *GW*, et il est alors possible en utilisant la non linéarité optique de certains cristaux d'obtenir une très grande accordabilité. Distinguons les deux technologies suivantes :

- la technologie développée dans le cadre de ce travail de thèse, et qui sera détaillée à l'occasion du quatrième chapitre, délivre typiquement 1  $\mu$ *J* sur la bande du visible [29]. Nous verrons que la brillance obtenue est largement suffisante pour dépasser les performances d'un éclairage continu.
- les systèmes commerciaux appelés Topas [30] délivrent typiquement 100  $\mu$ *J* et ils sont accordables de 200 *nm* à 30  $\mu$ *m*,

De par leurs spécifications, les systèmes laser femtoseconde répondent au besoin d'avoir simultanément une grande gamme d'accordabilité et une forte luminosité sur toute la gamme spectrale et sont donc des sources performantes pour réaliser des expériences de turbidimétrie spectrale.

Coté détection, il semble pertinent d'utiliser un système adapté constitué de photomultiplicateurs couplés avec une amplification électronique permettant d'intégrer les signaux photoélectriques uniquement pendant la fenêtre temporelle du laser (quelques nanosecondes autour de l'impulsion laser). On obtient alors une sensibilité très poussée, proche du régime de comptage de photons et on élimine le fond lumineux non lié au rayonnement laser car celui-ci arrive en dehors de la fenêtre temporelle du laser. Le taux de répétition de 1  $kHz$  permet également d'accumuler rapidement un grand nombre de tirs laser et d'atténuer le bruit résiduel.

Calculons à présent l'épaisseur optique maximale mesurable avec un tel système. Avec l'hypothèse de 30 photons transmis et détectés comme seuil de sensibilité, si  $E$  désigne l'énergie par impulsion avant la traversée du milieu turbide, on obtient l'inégalité suivante :

$$\frac{E}{hc/\lambda} \cdot \exp(-eo) \geq 30$$

Pour une longueur d'onde centrale de 550  $nm$  et une énergie de 100  $\mu J$ , une épaisseur optique maximale mesurable de 30 est obtenue. Pour de telles épaisseurs optiques, le niveau de diffusion parasite devient prédominant. Il devient alors indispensable de disposer d'un moyen de filtrage performant.

### 1.3.2 Filtrage spatial et temporel

Une description détaillée du montage optique utilisé dans le cadre de cette thèse est présentée dans le quatrième chapitre. Nous décrivons simplement ici de manière succincte le principe de la méthode de filtrage de la diffusion parasite implémentée lors de ce travail de thèse. Le principe général est de prendre une impulsion laser femtoseconde et de la séparer en deux répliques grâce à une lame séparatrice. La première réplique est envoyée dans le milieu turbide. La deuxième impulsion, appelée porte temporelle, passe par un chemin optique différent. Un jeu de miroirs permet de régler la différence de trajet optique entre les deux impulsions.

Le principe de l'échantillonnage Kerr est de superposer dans une lame de verre le faisceau "porte temporelle" avec le faisceau ayant traversé le milieu diffusant (figure 1.2). On réalise ainsi un trou de filtrage virtuel : seuls les photons traversant la zone d'interaction sont

échantillonnés [31], [32], [33]. Le faisceau "porte temporelle" vient effectivement modifier la polarisation du faisceau traversant l'échantillon. Le polariseur ne laisse alors passer le faisceau que, si et seulement si, les deux impulsions sont superposées temporellement et spatialement.

Le montage obtenu est ainsi strictement analogue à un montage de filtrage spatial classique, à l'exception du fait que l'on peut facilement varier le diamètre du trou virtuel (réglage de la focalisation) et centrer le trou avec précision (optimisation du signal Kerr). C'est donc un filtrage spatial infiniment plus souple et performant que celui réalisé avec un simple iris. En comparaison avec le filtrage spatial grossier mentionné à la section 1.2.4, on peut espérer focaliser la porte temporelle à  $20 \mu\text{m}$  au lieu de  $5 \text{ mm}$ , et gagner un facteur  $(250)^2$  sur l'intensité diffusée, soit 10 points de densité optique. Le filtrage spatial idéal par laser femtoseconde, dans le cas de petites particules permettrait donc de mesurer des épaisseurs optiques de 20.

• Filtrage spatial



• Filtrage spatial et temporel

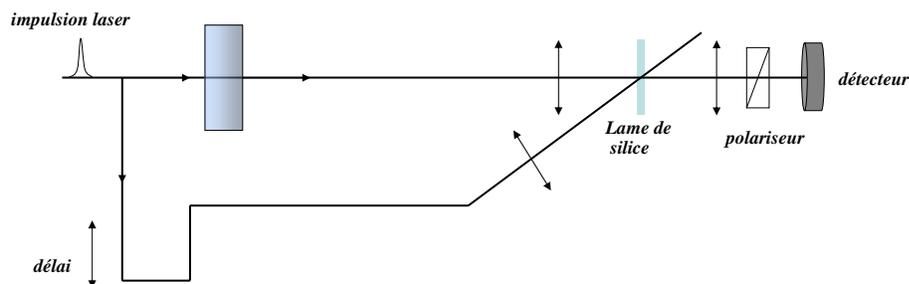


FIGURE 1.2 – Filtrage temporel et filtrage spatial.

L'échantillonnage Kerr offre également la possibilité de mesurer le temps de vol des photons arrivant sur le détecteur (figure 1.3). En effet, il suffit de mesurer l'intensité du signal transmis à travers le polariseur en fonction du retard entre les deux impulsions afin de mesurer successivement les photons balistiques arrivant en premier, suivi des photons diffusés retardés car parcourant un trajet optique plus long [34], [35].

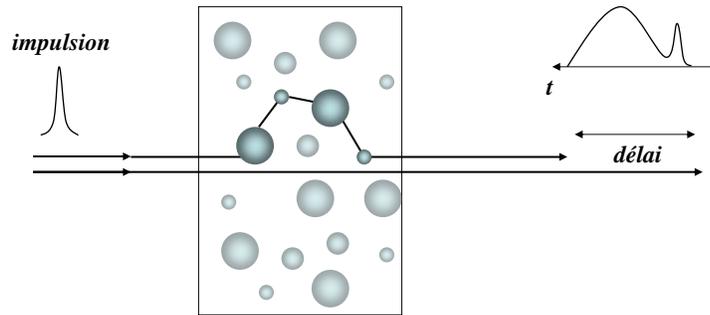


FIGURE 1.3 – Discrimination temporelle des photons directs et diffusés.

La diffusion parasite de la mesure de transmission collimatée est donc doublement filtrée : en addition du filtrage spatial, la mesure du temps de vol permet de s'assurer que tous les photons détectés sont bien des photons balistiques. Dans le pire des cas, on obtient l'information sur les poids relatifs de la composante directe et de la composante diffusée, éventuellement exploitable pour d'autres besoins.

Un petit récapitulatif des ordres de grandeur d'épaisseurs optiques présentés dans ce chapitre est le suivant :

- $eo < 0.1$  limite à partir de laquelle une expérience de turbidimétrie spectrale devient incontournable par rapport aux mesures de diffusion simple angulaire,
- $eo < 3$  limite de sensibilité des appareils traditionnels à lampe,
- $eo < 10$  limite de validité d'un filtrage spatial grossier,
- $eo < 20$  limite de validité d'un filtrage spatial optimal par laser femtoseconde,
- $eo < 30$  limite de sensibilité d'un appareil basée sur des lasers femtoseconde.

L'utilité du filtrage temporel additionnel se pose donc pour une gamme d'épaisseurs optiques allant de 10 à 30. Le filtrage temporel ne fonctionne que si la lumière diffusée est suffisamment séparée temporellement de la lumière directe. L'objet du prochain paragraphe est de donner quelques ordres de grandeur permettant d'appréhender cette condition.

### 1.3.3 Limites du filtrage temporel

Nous prenons comme hypothèse de départ des impulsions d'une durée de 100 *fs*. Ceci constitue alors la limite de résolution temporelle de notre appareil. Tous les phénomènes plus rapides que 100 *fs* ne sont pas mesurables. Or, en 100 *fs*, la lumière parcourt 30  $\mu m$  dans l'air. Par conséquent, tous les photons diffusés dont le chemin optique supplémentaire est inférieur à 30  $\mu m$  ne sont pas séparés des photons balistiques. Nous avons vu au paragraphe 1.1.3 que le nombre d'évènements de diffusion obéit à une statistique de Poisson. On peut ainsi calculer les probabilités qu'un photon a de subir 1, 2,  $N$  évènements de diffusion.

- les photons balistiques ou directs :  $P(0) = \exp(-eo)$
- les diffusés une seule fois :  $P(1) = eo \exp(-eo)$
- les photons diffusés deux fois  $P(2) = eo^2 \exp(-eo)/2$
- *etc.*

Les photons ayant subi un seul élément de diffusion sont déviés, mais s'ils sont détectés, c'est que le rayon lumineux diffusé est passé par l'iris, image du point source " particule diffusante " par la lentille de focalisation. L'approximation de stigmatisme permet donc d'écrire qu'ils parcourent exactement le même chemin optique qu'un rayon lumineux balistique. Ils ne sont pour ainsi dire pas retardés : le seul retard à prendre en compte est celui dû au phénomène de diffusion, et nous verrons dans le prochain chapitre que celui-ci est faible.

Les photons ayant subi deux évènements de diffusion sont également faiblement retardés. L'ordre de grandeur du retard cumulé avec uniquement deux évènements de diffusion est le suivant. La première diffusion dévie le photon d'un angle  $\theta$  et la seconde remet le photon dans la direction du détecteur. La différence de chemin optique entre ce photon diffusé et un photon balistique est donc égale à  $l(1 - \cos(\theta))$ , où  $l$  est la distance statistique moyenne entre deux évènements de diffusion, autrement dit le libre parcours moyen donné par la relation suivante :

$$l = \frac{L}{eo}$$

Si on considère une épaisseur optique de 20, un milieu d'épaisseur centimétrique, et une déviation d'une dizaine de degrés, on obtient alors une différence de marche de 15  $\mu m$ . Cette valeur est à comparer au 30  $\mu m$  et indique que ces photons sont à la limite de séparation avec les photons balistiques.

En résumé, les photons diffusés une fois ne sont quasiment pas retardés, les photons diffusés deux fois sont retardés mais sans vraiment pouvoir les séparer des photons balistiques.

Les photons diffusés plus de 3 fois commencent statistiquement à être au dessus du seuil de discrimination temporelle. Ces considérations nous permettent d'aboutir à la classification des photons suivant 3 types :

- les photons balistiques  $P(0)$ ,
- les photons serpentiles  $P(1) + P(2)$  ayant subit peu de diffusions, ou les photons très faiblement déviés, et que par conséquent on ne peut pas séparer temporellement,
- les photons fortement diffusés et que l'on pourra séparer temporellement.

Les photons serpentiles peuvent être très gênants car ils échappent au filtrage temporel [36], [37]. Pour une épaisseur optique de 20, on peut noter que l'on a  $P(1) = 20P(0)$  et  $P(2) = 200P(0)$ . La contribution serpentile est donc *a priori* grande devant la composante balistique, mais très faible devant la composante fortement diffusée (typiquement plus faible d'un facteur  $\exp(-20)$ ).

Le filtrage temporel ne pouvant éliminer les photons serpentiles, c'est au filtrage spatial de le faire. Celui-ci rejette typiquement  $\exp(20)$  photons pour 1 dans le cas idéal. Les photons serpentiles sont cependant moins bien filtrés spatialement car ils sont peu déviés. La question qui se pose est la suivante : l'efficacité du filtrage spatial des photons serpentiles est elle supérieure au rapport entre le poids des photons serpentiles et balistiques ?

Dans notre approche simpliste, la réponse à cette question est positive car nous avons  $\exp(20) > 200$ . Néanmoins, seule une simulation numérique moins approximative permettra de répondre à cette question. L'évaluation du poids relatif des trois types de photons, balistiques, serpentiles et fortement diffusés est donc un paramètre clé qui gouverne la faisabilité du filtrage temporel et spatial, et donc d'une mesure de turbidimétrie. Le développement des méthodes numériques présentées dans le prochain chapitre vise à apporter, entre autre, une réponse à cette question.

# Chapitre 2

## Simulations numériques de la diffusion temporelle

Nous souhaitons à l'occasion de ce chapitre modéliser l'interaction entre une impulsion lumineuse ultra brève et une assemblée de particules sphériques en suspension. La méthode employée est un code de Monte Carlo. Cette approche très souple permet de modéliser le transfert radiatif dans des milieux diffusants (*i.e.* la diffusion multiple) dans des géométries quelconques [38] (aptés par exemple à reproduire une configuration expérimentale). De plus, cette méthode peut tenir compte du temps car elle s'avère, contrairement aux autres approches, capable de prendre en compte des paramètres radiatifs eux même temporellement dépendants. Il s'agit d'une méthode de simulation basée sur une approche stochastique. On considère un grain de lumière que nous appellerons par abus de langage "photon". Ce photon a une certaine probabilité d'être diffusé, absorbé, réfléchi dans l'échantillon. A chaque évènement, on effectue un tirage aléatoire sur l'angle de diffusion, la distance parcourue ou d'autres paramètres reliés à l'évènement physique envisagé. Dans une première partie, nous reprenons le formalisme de Lorenz Mie et de Stokes, que nous étendons ensuite en y introduisant une dimension temporelle. L'objectif est de pouvoir définir toutes les lois de probabilité nécessaires à l'approche Monte Carlo. Au cours de la deuxième partie de ce chapitre, nous abordons la présentation du code de Monte Carlo développé et que nous avons dédié à la modélisation de notre problème. Au travers de son exploitation, nous tentons de répondre aux questions posées précédemment sur le dimensionnement d'un filtrage spatial et d'un filtrage temporel et regardons quelques phénomènes d'intérêt comme par exemple la dépolarisation. Dans une troisième partie, nous validons notre code numérique. Dans une quatrième partie, en forme de perspective, une extension du code est présentée afin de pouvoir traiter le problème des milieux multicouches. L'objectif est ici de pouvoir traiter proprement les interfaces, ainsi que de discuter l'apport d'une mesure de diffusion angulaire et temporelle

sur un tel système.

## 2.1 Diffusion de la lumière par une particule sphérique

### 2.1.1 Théorie de Lorenz Mie dans le formalisme de Jones

Nous allons nous attacher dans ce paragraphe à décrire la diffusion de la lumière par des particules sphériques homogènes en suspension dans un liant. Ce problème étant très connu et détaillé dans la littérature [18], nous nous contentons ici de faire un résumé rapide du formalisme, afin de pouvoir introduire toutes les grandeurs utiles à notre problème. On considère une particule unique, homogène et sphérique de rayon  $R$ . L'indice de cette particule, éventuellement complexe vaut  $n_{pa}$ . Cette particule est en suspension dans un milieu liquide homogène, appelé liant, d'indice  $n_{li}$ . Considérons une onde plane, monochromatique de pulsation  $\omega$ , polarisée arrivant sur cette particule isolée. Le repère canonique (ou référentiel du laboratoire) pour décrire cette onde est le suivant :

$$(\vec{e}_P, \vec{e}_S, \vec{e}_Z)$$

- où  $Z$  désigne la direction de propagation, *i.e.* l'axe optique,
- où  $P$  est un vecteur dans le plan de la table de l'expérience,
- où  $S$  est un vecteur perpendiculaire au plan de la table.

L'onde étant pleinement polarisée, le vecteur champ électrique  $\vec{e}_i$  de l'onde incidente peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\vec{e}_i(z, t) = \vec{E}_i \exp\left(i\omega\left(t - \frac{n_{li}z}{c}\right)\right)$$

$$\vec{E}_i = E_{ip}\vec{e}_P + E_{is}\vec{e}_S$$

où  $E_{ip}$  et  $E_{is}$  sont les **composantes de Jones** [39] du champ électrique incident  $\vec{E}_i$ . Il s'agit de grandeurs complexes. La particule va diffuser la lumière dans une direction donnée de l'espace, repérée par le vecteur unitaire  $\vec{e}_d$  (figure 2.1) :

$$\vec{e}_d = \cos(\theta)\vec{e}_Z + \sin(\theta) (\cos(\phi)\vec{e}_P + \sin(\phi)\vec{e}_S)$$

où l'on a introduit l'angle de diffusion  $\theta$  et l'angle azimutal  $\phi$ . Le champ électrique diffusé dans cette direction donnée s'écrit alors :

$$\vec{e}_d(r, t) = \vec{E}_d \frac{\exp\left(i\omega\left(t - \frac{n_{li}r}{c}\right)\right)}{-i(n_{li}r\omega/c)}$$

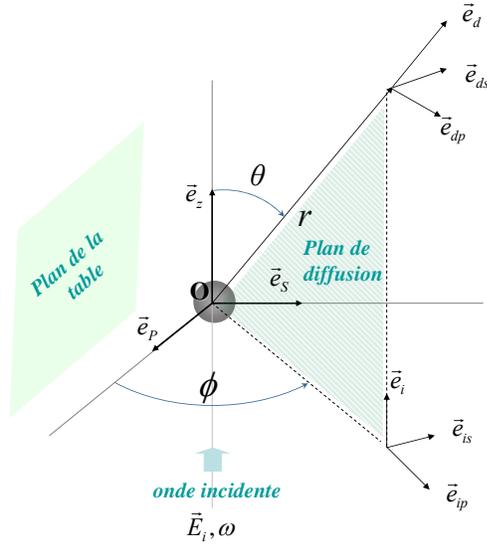


FIGURE 2.1 – Définition des différents repères pour la diffusion par une sphère. Repère du laboratoire  $\vec{e}_P, \vec{e}_S, \vec{e}_Z$ , repère de l'onde incidente et diffusée par rapport au plan de diffusion.

où  $r$  désigne la distance parcourue depuis l'évènement de diffusion, et  $\vec{E}_d$  est le vecteur de Jones caractérisant la polarisation du vecteur diffusé. Le dénominateur de cette expression est caractéristique d'une onde sphérique, où le point source est le centre de la particule diffusante. Notre objectif est de calculer les composantes du vecteur  $\vec{E}_d$  en fonction de  $\vec{E}_i$  et des caractéristiques de la particule diffusante. Les deux vecteurs  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_d$ , *i.e.* les deux directions de propagations de l'onde incidente et diffusée définissent un plan, appelé plan de diffusion. Tous les calculs dans le formalisme de Lorenz Mie sont effectués par rapport à ce plan de diffusion [21]. Il nous faudra donc toujours nous ramener dans ce plan. On définit alors les bases directes  $(\vec{e}_{ip}, \vec{e}_{is}, \vec{e}_i)$  pour l'onde incidente, et  $(\vec{e}_{dp}, \vec{e}_{ds}, \vec{e}_d)$  pour l'onde diffusée où les indices désignent les directions parallèles et perpendiculaires au plan de diffusion. Ici, on a  $\vec{e}_i = \vec{e}_Z$  car il s'agit d'une diffusion isolée, ceci ne sera plus le cas lorsque l'on considèrera une succession de diffusions. La solution générale sera de la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} E_{ds} \\ E_{dp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{is} \\ E_{ip} \end{pmatrix} \quad (2.1.1)$$

Où l'on a introduit la matrice des amplitudes de diffusion  $S$ . Le formalisme de la théorie de Lorenz Mie permet le calcul de ces coefficients. Le principe est de décomposer le champ électrique sous forme d'harmoniques sphériques, ce qui permet d'écrire les conditions de continuité des champs à l'interface entre la particule et le liant. Pour des particules sphériques

homogènes, nous avons alors :

$$S_3 = S_4 = 0$$

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\tau_n^1 a_n - \tau_n^2 b_n)$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\tau_n^2 a_n - \tau_n^1 b_n)$$

L'expression des  $\tau_n$ , ainsi que des coefficients de diffusion externe  $a_n$  et  $b_n$  sont données sur la référence [18]. Notons cependant que les  $a_n$  et  $b_n$  ne dépendent que du contraste d'indice  $m = n_{li}/n_{pa}$  et du paramètre de taille  $x$  :

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde incidente. Les  $\tau_n$  ne dépendent eux que de l'angle de diffusion  $\theta$ . Ceci nous amène à deux remarques importantes :

- La dépendance du champ électrique diffusé avec l'angle  $\phi$  vient de la décomposition des polarisations sur le plan de diffusion. La matrice des amplitudes  $S$  n'a elle aucune dépendance avec  $\phi$ . Cependant, l'intensité diffusée peut dépendre de  $\phi$  si l'onde incidente est polarisée. Considérons en effet une onde complètement polarisée selon  $P$ . Si  $\phi = 0$ , alors la direction ( $\vec{e}_{ip}$ ) est confondue avec  $P$ , et alors  $\vec{E}_d = (0, S_2)$ . Si  $\phi = \pi/2$ , c'est l'inverse et  $\vec{E}_d = (S_1, 0)$ . Il suffit alors que  $S_1 \neq S_2$  pour que l'intensité diffusée dépende de  $\phi$ .
- La nullité des termes non diagonaux montre qu'un élément de diffusion ne perturbe que très peu la polarisation si  $S_1 \sim S_2$ . Pour observer un changement conséquent de la polarisation, il faut considérer plusieurs éléments de diffusion successifs, et pour des angles  $\theta$  importants. Dans le cas contraire, on a effectivement  $\vec{e}_{is} = \vec{e}_{ds}$  et  $\vec{e}_{ip} = \vec{e}_{dp}$  et  $S_1 = S_2$  donc pas de dépolarisation.

Ceci permet d'effleurer le rôle de la polarisation dans le mécanisme de diffusion et justifie sa prise en compte pour traiter correctement le problème posé. Laissons de coté pour le moment les considérations de polarimétrie qui seront approfondies lors de la prochaine section. Le formalisme développé ci-dessus nous permet de calculer, après une intégration sur tous les angles de diffusion, les sections efficaces de diffusion  $\sigma_{diff}$  et d'extinction  $\sigma_{ext}$  introduites dans le premier chapitre :

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n)$$

Ceci nous permet de calculer les premières lois de probabilité nécessaires au tirage de Monte Carlo. D'après le chapitre précédent, on sait que la perte en énergie dans le milieu composé de particules de section efficace  $\sigma_{ext}$  au bout d'une épaisseur  $z$  est  $\exp(-N_p \sigma_{ext} z)$  avec  $N_p$  le nombre de particules par unité de volume. Il s'agit donc de tirer un nombre aléatoire  $\alpha$  entre 0 et 1. Le photon aura parcouru la distance  $D_{ext} = \frac{-\ln(\alpha)}{N_p \sigma_{ext}}$  avant d'interagir avec une particule. On compare alors cette distance  $D_{ext}$  à la distance  $D_{int}$  entre la position actuelle du photon et la sortie du milieu diffusant dans la direction de propagation du photon. Si  $D_{ext}$  est inférieur à  $D_{int}$ , une interaction a lieu. Dans le cas contraire, le photon sort du milieu.

Supposons à présent que le photon ait interagi avec une particule. Il reste à savoir si il a été absorbé ou diffusé. On tire de nouveau un nombre  $\alpha$  entre 0 et 1 que l'on vient comparer à l'albédo défini comme le rapport  $\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}}$ . Si  $\alpha < \frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}}$ , le photon est diffusé, sinon il est absorbé. Une autre approche consiste à multiplier le poids du photon (défini lorsqu'il est lancé) par l'albédo à chaque interaction et tant qu'il n'a pas quitté le milieu diffusant.

Ces lois de probabilité se généralisent au cas d'un milieu composé d'un ensemble de particules de tailles différentes, *i.e.* avec une granulométrie  $f(R)$ . Il s'agit pour cela de calculer l'extinction moyenne du milieu  $k_{ext} = eo/L$ , soit d'après l'équation 1.1.2 :

$$k_{ext} = N_p \int \sigma_{ext}(R) f(R) dR$$

Le tirage sur la distance devient  $D_{ext} = \frac{-\ln(\alpha)}{k_{ext}}$  et le test qui en découle reste identique. Si une interaction survient, on détermine alors quelle est la particule (*i.e.* le rayon) concernée en calculant la loi de probabilité suivante :

$$P(R) = \frac{\int_0^R \sigma_{ext}(R') f(R') dR'}{\int_0^{\infty} \sigma_{ext}(R') f(R') dR'}$$

On tire alors aléatoirement  $\alpha$  entre 0 et 1 et on cherche le rayon donnant  $\alpha = P(R)$ . Le rayon étant connu, on détermine l'albédo correspondant en faisant le rapport des sections efficaces que l'on vient comparer à un nombre aléatoire ou multiplier au poids du photon.

### 2.1.2 Formalisme de Stokes

Le paragraphe précédent nous a permis de décrire tous les outils nécessaires au calcul du champ électrique diffusé par une particule sphérique. Il est à présent nécessaire d'introduire le formalisme de Stokes [40]. Il s'agit d'un formalisme analogue au formalisme de Jones, sauf qu'il porte directement sur les intensités réelles associées au champ électrique, plutôt que sur les amplitudes complexes [41]. La manipulation des intensités sera plus adaptée lorsque l'on voudra ajouter des contributions incohérentes de différents éléments de diffusion (ce qui est le cas dans le formalisme du transfert radiatif). Au vecteur de Jones suivant

$$\vec{E} = E_p \vec{e}_P + E_s \vec{e}_S$$

nous allons pouvoir associer le vecteur de Stokes

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} I = \langle |E_p|^2 + |E_s|^2 \rangle \\ Q = \langle |E_p|^2 - |E_s|^2 \rangle \\ U = \langle E_p^* E_s + E_p E_s^* \rangle \\ V = i \langle E_p^* E_s - E_p E_s^* \rangle \end{pmatrix} \quad (2.1.2)$$

Cette équivalence nous permet d'écrire aisément les polarisations les plus usuelles : la polarisation sur  $P$   $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ , la polarisation sur  $S$   $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ , et les polarisations circulaires :  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$ . Il faut noter que l'équation 2.1.2 est plus qu'une formule de correspondance entre deux formalismes. Les crochets  $\langle \rangle$  dénotent en effet une moyenne des intensités (une superposition incohérente) de plusieurs ondes totalement polarisées pouvant avoir des polarisations différentes. Suivant les conditions expérimentales, cette moyenne pourra être temporelle (sur un système qui évolue), mais aussi spatiale (si le détecteur est assez grand pour intégrer la contribution de plusieurs speckles individuellement bien polarisés) ou encore spectrale (si le détecteur intègre les contributions spectrales avec des polarisations dépendant de la longueur d'onde). Il s'agit donc d'une véritable définition, et à chacune des composantes  $I, Q, U, V$  est associée une méthode de mesure d'intensité.

- une mesure de flux permet de déterminer  $I$ , il s'agit de l'intensité totale,
- une mesure d'intensité pour deux polarisations rectilignes croisées permet de déterminer  $Q$  et  $U$ ,
- un montage simple avec une lame retard ( $\lambda/4$ ) et un polariseur permet de mesurer  $V$ .

Il est donc possible de mesurer et de formaliser aisément le vecteur de Stokes pour n'importe quel type d'onde, même partiellement polarisée. Le vecteur de Stokes d'une onde complètement dépolarisée s'écrit :  $\vec{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ . Pour une onde quelconque, on tire

très facilement de l'équation 2.1.2 l'inégalité suivante  $I^2 \geq Q^2 + U^2 + V^2$ , et l'égalité est vérifiée lorsque l'onde est complètement polarisée, *i.e.* lorsque l'on peut complètement décrire le champ électrique sous la forme d'un vecteur de Jones classique. Il devient alors commode d'introduire le degré de polarisation d'une onde, noté *DOP* (pour *Degree Of Polarization*) :

$$DOP = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I}$$

Ceci permet effectivement d'écrire n'importe quelle onde partiellement polarisée comme la somme d'une onde totalement polarisée, et totalement dépolarisée :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} DOP.I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (1 - DOP).I \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

La définition du vecteur de Stokes est dépendante du choix des axes de référence  $P$  et  $S$ . Si l'on décide de calculer ou de définir les paramètres  $I, Q, U, V$  dans un nouveau système d'axe  $P'$  et  $S'$  tourné d'un angle  $\sigma$  par rapport au premier repère, le nouveau vecteur de Stokes s'écrit de la manière suivante [42] :

$$\vec{S}_{nouveau} = R(\sigma) \cdot \vec{S}_{ancien} \tag{2.1.3}$$

où l'on a introduit la matrice  $R(\sigma)$  de rotation du vecteur de Stokes :

$$R(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2(\sigma) & \sin(2\sigma) & 0 \\ 0 & -\sin(2\sigma) & \cos 2(\sigma) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Décrivons maintenant le formalisme complet de la diffusion, en utilisant cette fois le formalisme de Stokes. Le référentiel absolu du laboratoire est le même qu'à la section précédente ( $\vec{e}_P, \vec{e}_S, \vec{e}_Z$ ). On considère à présent un vecteur incident quelconque  $\vec{e}_i$  et un vecteur diffusé  $\vec{e}_d$ . Dans le repère du laboratoire, ces vecteurs s'écrivent :

$$\vec{e}_i = \begin{pmatrix} \sin\theta_i \cdot \cos\phi_i \\ \sin\theta_i \cdot \sin\phi_i \\ \cos\theta_i \end{pmatrix}, \vec{e}_d = \begin{pmatrix} \sin\theta_d \cdot \cos\phi_d \\ \sin\theta_d \cdot \sin\phi_d \\ \cos\theta_d \end{pmatrix}$$

Trois plans distincts sont à prendre en compte (figure 2.2) :

- le plan du vecteur incident défini par les vecteurs  $\vec{e}_Z$  et  $\vec{e}_i$ ,

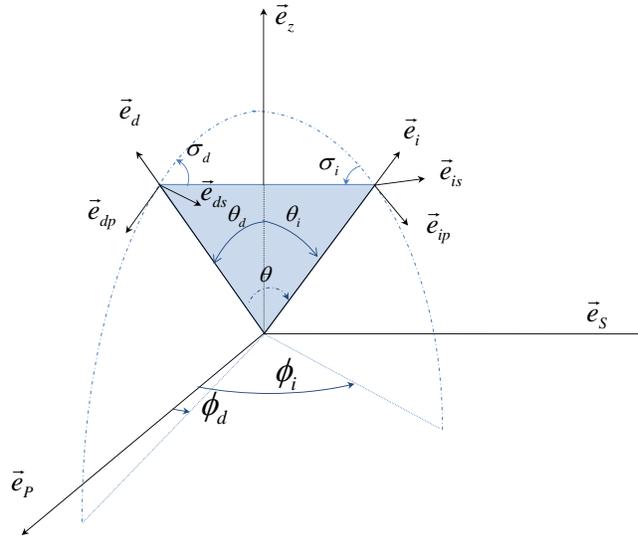


FIGURE 2.2 – Définition des différents angles et plan pour le traitement de la diffusion résolue en polarisation.

- le plan du vecteur diffusé défini par les vecteurs  $\vec{e}_z$  et  $\vec{e}_d$ ,
- le plan de diffusion défini par les vecteurs  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_d$ .

Il devient alors commode de définir les bases locales  $(\vec{e}_{ip}, \vec{e}_{is}, \vec{e}_i)$  associées au faisceau incident, où  $\vec{e}_{ip}$  est un vecteur appartenant au plan du vecteur incident et  $\vec{e}_{is}$  est perpendiculaire au plan. On effectue exactement la même démarche pour le faisceau diffusé, en introduisant la base  $(\vec{e}_{dp}, \vec{e}_{ds}, \vec{e}_d)$ . Ceci nous permet d'écrire le vecteur diffusé  $\vec{e}_d$  dans la base locale associée au faisceau incident :

$$\vec{e}_d = \cos(\theta)\vec{e}_i + \sin(\theta) (\cos(\phi)\vec{e}_{ip} + \sin(\phi)\vec{e}_{is})$$

où l'angle de diffusion  $\theta$  et l'angle azimutal  $\phi$  ont les mêmes significations que celles définies précédemment. Le vecteur de Stokes diffusé  $S_d$  a comme axes de définition les vecteurs  $(\vec{e}_{dp}, \vec{e}_{ds})$ , et de manière analogue, le vecteur de Stokes incident est défini dans la base locale du vecteur incident.

La matrice de Mueller  $M$  [39] permet de passer du vecteur  $S_i$  au vecteur  $S_d$ , mais de manière analogue à la section précédente, tout doit être ramené dans le plan de diffusion de la particule. La relation reliant le vecteur  $S_d$  au vecteur  $S_i$  est donc la suivante :

$$S_d = R(\sigma_d).M.R(\sigma_i)S_i \quad (2.1.4)$$

où la matrice de rotation  $R(\sigma_i)$  permet d'amener le vecteur  $\vec{e}_{ip}$  dans le plan de diffusion, et la matrice de  $R(\sigma_d)$  permet d'exprimer le vecteur de Stokes dans la base du vecteur diffusé. L'expression analytique de  $\sigma_i$  et  $\sigma_d$  est donnée en annexe A. La matrice de Mueller pour une particule sphérique est la suivante :

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & 0 & 0 \\ M_{12} & M_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M_{33} & M_{34} \\ 0 & 0 & -M_{34} & M_{33} \end{pmatrix}$$

Elle est constituée de 4 paramètres indépendants, directement reliés à la matrice des amplitudes de diffusion  $S$  introduite plus haut :

$$\begin{aligned} M_{11} &= |S_1^2| + |S_2^2| \\ M_{12} &= |S_1^2| - |S_2^2| \\ M_{33} &= 2.Re(S_1 S_2^*) \\ M_{34} &= -2.Im(S_1 S_2^*) \end{aligned} \tag{2.1.5}$$

Le paramètre  $M_{11}$  qui dépend de  $\theta$  est aussi appelé fonction de phase car il donne la répartition angulaire de l'intensité diffusée par la particule. Toujours dans la logique de relier les paramètres radiatifs à l'approche Monte Carlo, on peut donc désormais décrire deux tirages supplémentaires du code de Monte Carlo. Nous avons vu précédemment comment on pouvait, en tirant aléatoirement la distance avant que le photon n'interagisse avec une particule, savoir si le photon était diffusé ou absorbé. Il s'agit maintenant de déterminer dans le cas d'une diffusion, quels sont les angles  $\theta$  et  $\phi$  ainsi que l'état de polarisation après la diffusion.

Plusieurs approches existent [43], [44], [45], [46] et diffèrent sur les fonctions utilisées pour le tirage des angles. Nous avons choisi la méthode proposée par Tynes et al [47]. Elle consiste tout d'abord à tirer l'angle  $\theta$  sur la fonction de phase. Pour ce faire, on calcule la densité de probabilité  $dp(\theta)$  d'avoir un angle de diffusion inférieur à  $\theta$ .

$$dp(\theta) = \frac{\int_0^\theta \sin(\theta') M_{11}(\theta') d\theta'}{\int_0^\pi \sin(\theta') M_{11}(\theta') d\theta'}$$

où le  $\sin(\theta)$  vient du fait que l'on intègre l'intensité diffusée sur un angle solide. Le tirage aléatoire de l'angle  $\theta$  se fait alors de la manière suivante. On tire aléatoirement un nombre  $\alpha$  entre 0 et 1, et on recherche l'angle dans le maillage angulaire réalisant :

$$dp(\theta(i)) < \alpha < dp(\theta(i+1))$$

On effectue alors une interpolation linéaire entre les deux angles pour déterminer l'angle de diffusion et les valeurs de la matrice de Mueller correspondantes. L'angle  $\theta$  et les termes

de la matrice étant connus, on tire aléatoirement un angle  $\phi$  entre 0 et  $2\pi$ . On calcule alors la fonction suivante :

$$P(\phi) = \frac{M_{11}(\theta) + M_{12}(\theta) [Q_i \cos(2\phi) + U_i \sin(2\phi)]}{M_{11}(\theta)I_i + \sqrt{M_{12}^2(\theta)(Q_i^2 + U_i^2)}}$$

où  $(I_i, Q_i, U_i, V_i)$  sont les composantes du vecteur de Stokes incident. On tire un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Si ce nombre est inférieur à la fonction, l'angle  $\phi$  est conservé. Dans le cas contraire, on recommence et on tire un nouvel angle  $\phi$ .

Globalement, cette approche revient à calculer entièrement la matrice de Mueller  $M$  ainsi que les matrices de rotation. On exprime ainsi le vecteur de Stokes diffusé en fonction du vecteur de Stokes incident. Il s'agit alors de vérifier si le taux de dépolarisation  $DOP$  correspondant est bien compris entre 0 et 1. Si ce n'est pas le cas, c'est que l'on a tiré un couple angle  $\phi$  et  $\theta$  interdit. On recommence donc le tirage jusqu'à trouver un couple conduisant à un taux de dépolarisation correct. Ceci s'appelle un tirage des angles  $\phi$  et  $\theta$  par réjection.

$I$  et  $M_{11}$  renseignant respectivement sur l'énergie et le transfert d'énergie, il convient de normaliser de vecteur de Stokes par rapport à  $I$  et la matrice de Mueller par rapport à  $M_{11}$ . La perte d'énergie est effectivement traitée dans les lois de probabilité précédentes prenant en compte les pertes par extinction et la probabilité que cette perte soit issue d'une absorption. Cette étape de la simulation ne doit traiter que la polarisation et du changement du vecteur de propagation et ne tient pas compte de la perte d'énergie dans le milieu.

Nous nous sommes à présent dotés des lois de probabilité permettant de tirer aléatoirement la distance au bout de laquelle un photon est diffusé ou absorbé, de choisir les angles de diffusion et donc de modifier en conséquence les vecteurs de propagation et l'état de polarisation du photon diffusé.

Il s'agit à présent de se doter des outils permettant de savoir combien de temps le photon passe à l'intérieur d'une particule. Le temps passé dans le liant, à l'extérieur des particules, est immédiat à calculer. Si on connaît effectivement la distance  $d$  entre chaque diffusion, et la vitesse  $c/n_{li}$  de la lumière dans le liant, ce temps s'exprime  $t_{inter} = n_{li} \cdot d/c$ .

### 2.1.3 Calcul de fonction de Phase temporelle

L'objectif est de caractériser l'interaction entre une particule en suspension dans un liant avec une impulsion laser ultracourte. Nous détaillons également ici la méthode numérique employée afin de calculer les fonctions de phase et autres grandeurs nécessaires au code de simulation. Nous nous restreignons au cas d'impulsions gaussiennes. Le champ électrique d'une impulsion incidente s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E_i(t) &= \int G(\omega) \exp(i(\phi(\omega) + \omega t)) d\omega \\ \phi(\omega) &= \phi_0 + \phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 \\ G(\omega) &= \exp\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

où  $G(\omega)$  et  $\phi(\omega)$  sont respectivement l'amplitude et la phase spectrale.  $\phi_0$  est la phase relative de l'enveloppe,  $\phi_1$  est un retard global de l'impulsion, et  $\phi_2$  est le retard relatif entre les différentes composantes spectrales, communément appelé *chirp*. Pour nos besoins, on se limite ici à ces trois premiers ordres dans le développement de la phase spectrale.  $\omega_0$  est la fréquence centrale de l'impulsion et  $\Delta\omega$  la largeur spectrale. Avec ces notations, on exprime la largeur temporelle à mi-hauteur en intensité de l'impulsion, notée *FWHM* (pour *Full Width Half Maximum*), reliée à la largeur temporelle  $\Delta t$  de la manière suivante :

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{\ln(2)} \cdot \Delta t = \frac{4\sqrt{\ln(2)}}{\Delta\omega} \sqrt{1 + \phi_2^2/4 \cdot \Delta\omega^4} \quad (2.1.7)$$

Si  $\phi_2 = 0$ , on parle d'impulsion limitée par transformée de Fourier. On retrouve alors la relation temps-fréquence classique : l'impulsion a un spectre d'autant plus large qu'elle est courte temporellement. Lorsque  $\phi_2$  augmente, l'impulsion s'étale temporellement à largeur spectrale fixe (eq 2.1.7). C'est une impulsion à dérive de fréquence. Généralement, lorsque l'on envoie une impulsion limitée par transformée de Fourier dans un milieu dispersif,  $\phi_2$  augmente au cours de la propagation, et l'impulsion devient d'autant plus longue.

L'équation 2.1.6 exprime le fait que le champ électrique est une combinaison linéaire d'un ensemble continu de différentes composantes spectrales, avec  $G(\omega)\exp(i\phi(\omega))$  comme coefficient complexe. L'idée du calcul est d'utiliser le formalisme de Lorenz Mie et de Stokes expliqués précédemment pour chacune des composantes spectrales de l'impulsion [34], [48]. On calcule alors  $S_1(\omega)$  et  $S_2(\omega)$  pour chaque composante spectrale, et on utilise ensuite l'équation 2.1.6 en effectuant une translation de  $\omega_0 t$  afin d'extraire les enveloppes temporelles  $\widehat{S_{1,2}(t)}$  :

$$\widehat{S_{1,2}(t)} = \int S_{1,2}(\omega) \exp\left(\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega}\right)^2 + i\left(\phi_0 + \phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 + (\omega - \omega_0)t\right)\right) d\omega$$

La dernière étape du calcul consiste alors à reporter le résultat trouvé dans les équations 2.1.5 afin d'exprimer les coefficients de la matrice de Mueller temporelle, et en particulier, la fonction de phase temporelle  $M_{11}(t, \theta)$ . Il s'agit d'une matrice pouvant avoir un nombre conséquent d'éléments. Il s'agit donc d'avoir des maillages fréquentiel, temporel et angulaire optimaux afin de limiter au maximum le temps de calcul. Discutons brièvement de cette optimisation.

**Optimisation de la taille du maillage fréquentiel.** Le maillage s'étend sur l'intervalle suivant :  $[\omega_0 - \frac{\omega_{coupure}}{2}, \omega_0 + \frac{\omega_{coupure}}{2}]$ , où l'on a introduit une fréquence de coupure. Plus on cherche à étudier des impulsions courtes, plus on doit travailler avec une fréquence de coupure élevée si l'on ne souhaite pas commettre une erreur trop importante. Ne pas mener l'intégration sur toutes les composantes fréquentielles de l'impulsion revient effectivement à multiplier le spectre par une fonction créneau, soit à convoluer la réponse temporelle par une fonction sinus cardinal. L'erreur commise est de la forme  $1 - erf(\frac{\omega_{coupure}}{2\Delta\omega})$  où  $erf$  désigne la fonction erreur, soit l'intégrale d'une gaussienne. Ainsi, si l'on prend un facteur 8 entre la fréquence de coupure et la largeur spectrale, on obtient une précision de l'ordre de  $10^{-8}$ , ce qui est amplement suffisant dans notre cas.

**Optimisation du pas du maillage fréquentiel.** Il s'agit de réaliser le calcul de Mie pour  $N_{freq}$  valeurs fréquentielles. On effectue alors une discrétisation numérique de l'intégration avec un pas dans le domaine des fréquences égal à  $\frac{\omega_{coupure}}{N_{freq}}$ , ce qui a pour conséquence de faire apparaître des rebonds périodiques dans le domaine temporel dont le premier est au temps  $t = \frac{2N_{freq}}{\omega_{coupure}}$ . Nous avons pu vérifier *a posteriori*, qu'au bout d'un temps correspondant à quatre allers et retours dans la particule, soit  $t = 16\frac{R.n_{pa}}{c}$ , il n'y avait plus d'énergie à l'intérieur de la particule. On adapte donc  $N_{freq}$  de manière à ce que le premier rebond dû à la discrétisation numérique apparaisse après ce temps, soit :

$$N_{freq} = \frac{8\omega_{coupure}R.n_{pa}}{c}$$

**Optimisation du maillage temporel.** Par construction, le calcul n'est pas valable pour des temps plus grands que  $t = 16\frac{R.n_{pa}}{c}$ . Il n'est donc pas nécessaire de calculer la fonction de phase pour des temps plus importants que cette valeur. Le temps zéro correspond au temps de vol d'un photon imaginaire traversant la particule jusqu'à son centre, mais en remplaçant la particule par le liant. Cette considération nous permet de calculer le temps de vol du photon le plus en avance, avec un retard négatif. Il s'agit du photon réfléchi sur la face arrière de la particule et qui est rétrodiffusé. Le temps négatif maximal s'écrit alors  $2\frac{R.n_{li}}{c}$ . On doit de plus imposer que la taille du maillage temporel soit supérieure à la taille effective de l'impulsion laser  $\Delta t$  donnée par l'équation 2.1.7. Le maillage temporel idéal s'écrit donc :

$$\left[ \min\left(-2\frac{R.n_{li}}{c}, -2\Delta t\right), \max\left(16\frac{R.n_{pa}}{c}, 2\Delta t\right) \right]$$

Le nombre de pas du maillage temporel n'est pas critique et on prend typiquement une cinquantaine de pas.

### Optimisation du maillage angulaire

Des particules de grosses tailles ont un lobe de diffusion très piqué vers l'avant, alors que les petites particules ont un lobe de diffusion plus isotrope. Ceci peut alors poser de gros problèmes pour le maillage angulaire.

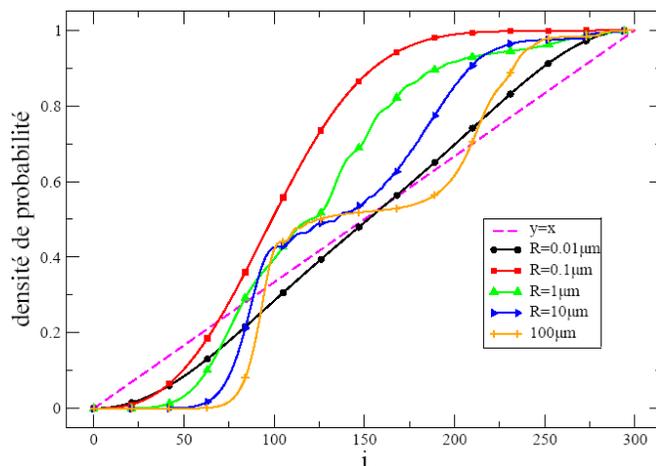


FIGURE 2.3 – Définition du maillage angulaire pour différents rayons de particules allant de  $0.01 \mu m$  à  $100 \mu m$ . On représente la densité de probabilité angulaire en fonction de  $i$ . Le maillage est bien adapté à chaque fois, car les courbes ne sont jamais trop éloignées de  $\theta(i) = \left(\frac{i}{N_{angle}}\right)\pi$ .

En effet, si l'on dispose typiquement de  $N_{angle} = 45$  points angulaires, et que la fonction de phase est suffisamment piquée pour que toute l'énergie soit concentrée dans les deux premiers degrés autour de l'axe optique, on obtient une fonction identiquement nulle. Nous avons donc mené une petite étude afin de trouver un maillage angulaire qui s'adapte automatiquement en fonction de la taille des particules. Ce maillage s'écrit :

$$\theta(i) = \left(\frac{i}{N_{angle}}\right)^\kappa \pi$$

$$\kappa = \ln\left(e + \frac{n_{pa} - n_{li}}{n_{li}} \cdot \frac{R}{\lambda}\right)$$

Avec un tel maillage, pour de petites particules, ou pour des contrastes d'indices faibles, l'exposant  $\kappa$  est proche de 1 et on retrouve une échelle linéaire. En revanche, si  $\kappa$  augmente,

on réduit fortement le pas de maillage pour les petits angles. A la figure 2.3, on trouve une vérification de cette loi empirique.

L'optimisation de tous ces maillages nous a permis de reproduire avec le niveau de précision nécessaire les fonctions de phase temporelles en minimisant le temps de calcul. Il s'agit dans un premier temps de vérifier que l'on retrouve bien la fonction de phase stationnaire à la fréquence centrale du laser lorsque l'on intègre  $M_{11}(t, \theta)$  sur le temps :

$$M_{11}^{stat.}(\theta) = \int M_{11}(t, \theta) dt$$

Cette fonction de phase stationnaire (*et/ou*) intégrée, nous permet de calculer la densité de probabilité  $dp(\theta)$  d'avoir un angle de diffusion inférieur à  $\theta$  comme nous l'avons décrit précédemment. On note que le tirage aléatoire de  $\theta$  est effectué grâce à  $dp(\theta)$  et dépend de manière critique du maillage angulaire. Nous représentons à présent les fonctions de phase  $M_{11}(t, \theta)$  obtenues dans deux cas limites (figure 2.4). Vu que ces fonctions sont très décroissantes avec  $\theta$  dans le cas de grosses particules, nous avons effectué la normalisation suivante :

$$M_{11}(t, \theta) = \frac{M_{11}(t, \theta)}{M_{11}^{stat.}(\theta)}$$

Les deux cas limites que nous avons considérés correspondent à des particules de rayon  $1 \mu m$  et  $50 \mu m$ , en interaction avec une impulsion limitée par transformée de Fourier de  $100 fs$ .

Avec  $1 \mu m$  de rayon, le temps de traversée de la particule par la lumière est petit devant la durée de l'impulsion laser. La particule peut donc être considérée comme ponctuelle. La diffusion se fait avec le même retard quel que soit l'angle de diffusion. Pour les particules de  $50 \mu m$ , c'est l'inverse. Le temps de traversée de la particule est supérieur à la durée de l'impulsion. On observe une séparation temporelle des différents modes de diffusion.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence du *chirp* de l'impulsion. On représente (figure 2.5) la fonction de phase que l'on obtient avec et sans *chirp* pour deux impulsions de même durée. On note qu'il y a une influence du chirp.

L'influence est cependant minime et on observe très clairement que la densité d'énergie est globalement située au même endroit sur le plan  $(\theta, t)$ . Statistiquement, lorsque l'on intègre cette donnée dans un tirage de multiples diffusions, les détails que l'on voit apparaître à cause du chirp sont gommés. Par souci de simplification, nous ne tiendrons pas compte du chirp dans cette étude.

Le but est à présent de se doter de l'outil nous permettant de tirer aléatoirement le temps passé à l'intérieur de la particule, connaissant au préalable l'angle de diffusion  $\theta$ . La méthode

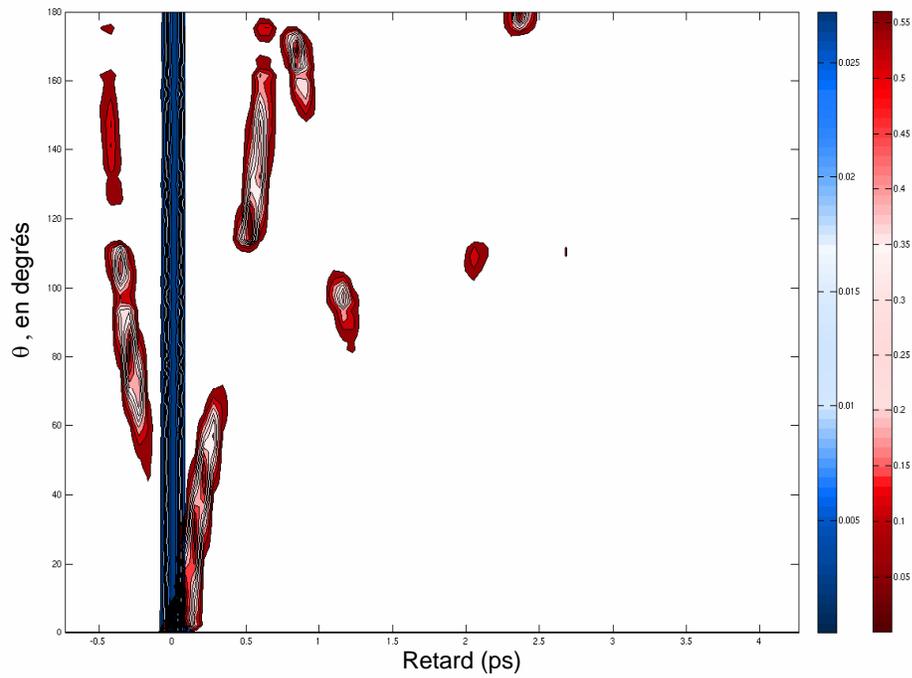


FIGURE 2.4 –  $M_{11}(t, \theta)$  pour des particules sphérique de  $SiO_2$  dans de l'eau.  $R = 1 \mu m$  en bleu,  $R = 50 \mu m$  en rouge. Impulsion laser centrée à  $400 nm$ ,  $FWHM = 100 fs$ . L'axe des abscisses représente le retard, l'axe des ordonnées l'angle de diffusion  $\theta$ .

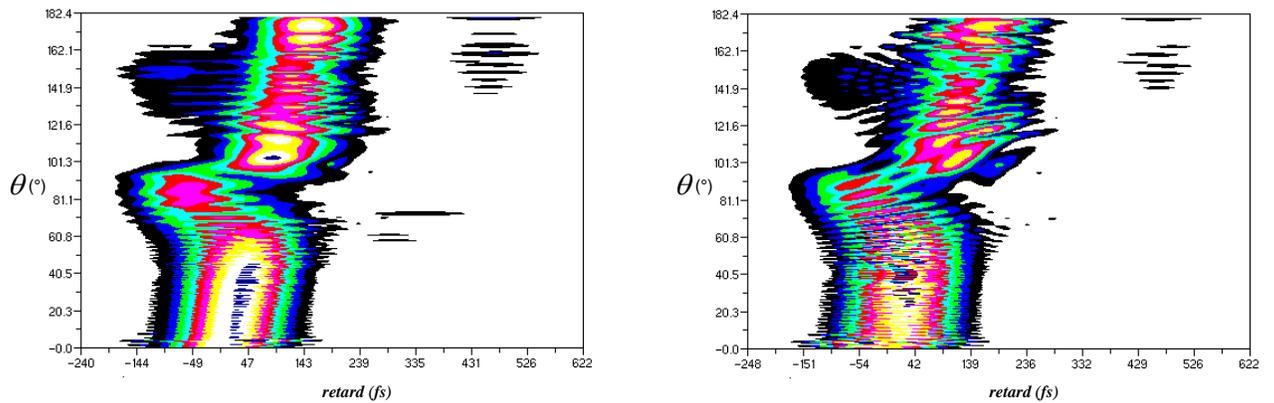


FIGURE 2.5 – Rôle du chirp : Encart de gauche, impulsion de  $200 fs$ , limitée par transformée de Fourier. Encart à droite : impulsion chirpée de  $200 fs$  ( $50 fs$  si elle était limitée par transformée de Fourier).

est la suivante. Pour chaque angle  $\theta$ , on est capable de calculer la probabilité  $dp(\theta, t)$  que la

particule ait été diffusée pour un temps inférieur à  $t$ .

$$dp(\theta, t) = \frac{\int_0^t M_{11}(t', \theta) dt'}{\int_0^\infty M_{11}(t', \theta) dt'}$$

Ce moyen permet bien de tirer aléatoirement le temps passé dans une particule, mais cette densité de probabilité ajoute un biais systématique à chaque tirage. Effectivement, on s'aperçoit (figure 2.4) que chaque mode de diffusion temporelle est une réplique temporelle de l'impulsion initiale, avec la même largeur temporelle. Ainsi, si l'on effectue  $N$  tirages sur le temps,  $N$  étant égal au nombre d'événements de diffusion sur le parcours d'un photon, on obtient une distribution statistique sur les temps de vol d'une largeur égale à  $N$  fois la largeur temporelle de l'impulsion. Ceci est une erreur car il convient de ne tenir compte qu'une seule fois de la largeur temporelle de l'impulsion. Ceci s'effectue lorsque l'on initialise le parcours d'un photon. On effectue alors deux tirages aléatoires pour déterminer sa position transversale initiale dans le faisceau gaussien et deux tirages aléatoires afin de déterminer le temps initial<sup>1</sup>.

$$\begin{aligned} x_0 &= \Delta xy \sqrt{-\log(\alpha_1)} \cos(2\pi\alpha_2) \\ y_0 &= \Delta xy \sqrt{-\log(\alpha_1)} \sin(2\pi\alpha_2) \\ z_0 &= 0 \\ t_0 &= \Delta t \sqrt{-\log(\alpha_3)} \cos(2\pi\alpha_4) \end{aligned} \tag{2.1.8}$$

où  $\Delta xy$  désigne le waist à  $(1/e)$  du faisceau Gaussien de l'onde incidente (soit un facteur  $1/\sqrt{2}$  par rapport au waist traditionnel  $1/e^2$ ),  $\Delta t$  est la largeur temporelle de l'impulsion donnée par l'équation 2.1.7 et les  $\alpha_i$  désignent les 4 tirages aléatoires nécessaires à l'initialisation du photon. Il devient alors nécessaire d'éliminer l'élargissement temporel introduit par l'utilisation de la densité de probabilité temporelle. Une idée possible est d'identifier les maxima successifs de la fonction de phase  $M_{11}$  pour chaque angle et d'effectuer un tirage de probabilité grâce au poids de chacun des maxima. Une autre méthode, plus physique, consiste à réécrire ce formalisme en décomposant la réponse de Mie en mode de Debye. Ceci permet effectivement de comprendre la signification de chaque mode de diffusion temporelle et d'effectuer ainsi un tirage direct sur les modes de Debye.

---

1. Notons que le tirage sur la fonction cosinus permet de bien représenter une gaussienne à une dimension.

### 2.1.4 Modes de Debye

Le modèle de Debye permet d'identifier les modes géométriques correspondant à un certain nombre de réflexions internes dans la particule. Les coefficients de Mie  $a_n$  et  $b_n$  peuvent se réécrire de la manière suivante [49] :

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - R_{n,a}^{li} - \sum_{p=1}^{\infty} T_{n,a}^{li} (R_{n,a}^{pa})^{p-1} T_{n,a}^{pa} \\ 1 - R_{n,b}^{li} - \sum_{p=1}^{\infty} T_{n,b}^{li} (R_{n,b}^{pa})^{p-1} T_{n,b}^{pa} \end{pmatrix}$$

où l'on a introduit les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface entre le liant et la particule (figure 2.6). Les indices  $n, a$  et  $n, b$  font référence aux coefficients  $a_n$  et  $b_n$ .

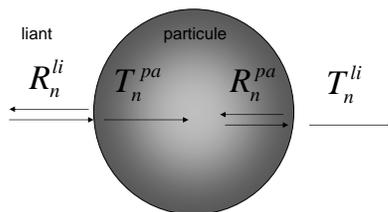


FIGURE 2.6 – Définition des coefficients de transmission et de réflexion.

La décomposition naturelle des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  est alors la suivante :

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{p=0}^{\infty} a_n^{(p)} \\ \sum_{p=0}^{\infty} b_n^{(p)} \end{pmatrix}$$

où l'on a fait apparaître les modes de Debye successifs :

**Pour**  $p = 0$ , le mode 0 de Debye, les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  sont égaux à  $1 - R_n^{li}$ . Ceux ci correspondent à un mode de réflexion. La lumière ne pénètre pas dans la particule. Soit elle est globalement réfléchi en arrière, c'est le mode 0 –  $b$ , soit elle est guidée en surface pour être réémise en avant, on parle alors du mode 0 –  $f$ .

**Pour**  $p = 1$ , le premier mode de Debye, les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  sont égaux à  $T_n^{pa} T_n^{li}$ , ce qui correspond à une transmission de la lumière à travers l'intérieur de la particule.

**Pour**  $p = 2$ , le second mode de Debye,  $a_n$  et  $b_n$  sont égaux à  $T_n^{pa} R_n^{pa} T_n^{pa}$ . La lumière est transmise dans la particule et elle subit une réflexion interne vers l'arrière.

Pour  $p = 3$ , le troisième mode de Debye,  $a_n$  et  $b_n$  sont égaux à  $T_n^{pa}(R_n^{pa})^2T_n^{pa}$ . La lumière est transmise dans la particule et elle subit deux réflexions internes.

Nous représentons sur la figure 2.7 des rayons optiques classiques équivalents aux différents modes de Debye. Ceci nous permet de visualiser que les modes 2 et d'ordres supérieurs correspondent à des rayons éloignés du centre de la particule. Ils peuvent donc subir une succession de réflexions quasi-totales avec très peu de transmission vers l'extérieur de la particule. En revanche, les rayons proches du centre ont une incidence quasi-normale à l'interface et sont préférentiellement transmis hors de la particule après un faible nombre de réflexions.

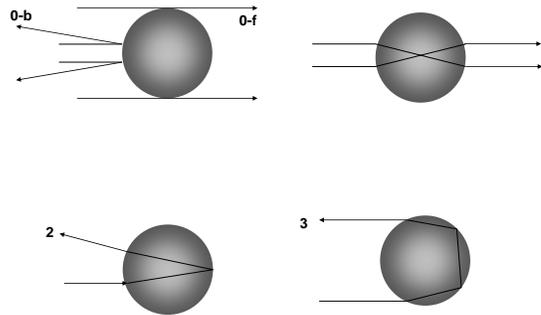


FIGURE 2.7 – Représentation géométrique des modes de Debye.

Il s'agit à présent d'utiliser cette nouvelle expression des modes de Debye dans le calcul des fonctions de phase angulaire et temporelle. On introduit ainsi les matrices de Mueller  $M^i$  calculées pour le mode de Debye  $i$ . La figure 2.8 représente  $M_{11}^i$  calculée pour les modes 0, 1, 2 et 3, d'une impulsion de  $100 fs$  à  $400 nm$  diffusée par une particule de  $50 \mu m$ . Il s'agit des mêmes conditions que le calcul de fonction de phase effectué à la section précédente, et on retrouve tous les modes de diffusions représentés à la figure 2.4, exception faite de quelques pics satellites dûs à des ordres supérieurs.

Le mode  $0 - f$  est observé au retard zéro et pour de petits angles. Nous rappelons qu'il s'agit du mode guidé à l'interface entre le liant et la particule. Un photon parcourt donc la même distance que le photon imaginaire donnant le retard zéro (le photon passant par le centre de la particule, où la particule a été remplacée par le liant). Le mode  $0 - b$  est visible dans les directions de  $50^\circ$  à  $150^\circ$  et à des temps négatifs. Cela correspond à des photons réfléchis par la face arrière de la particule, en avance par rapport au photon référence qui a fait l'aller retour jusqu'au centre de la particule. Il s'agit du même calcul que celui effectué pour l'optimisation du maillage temporel, l'avance est de

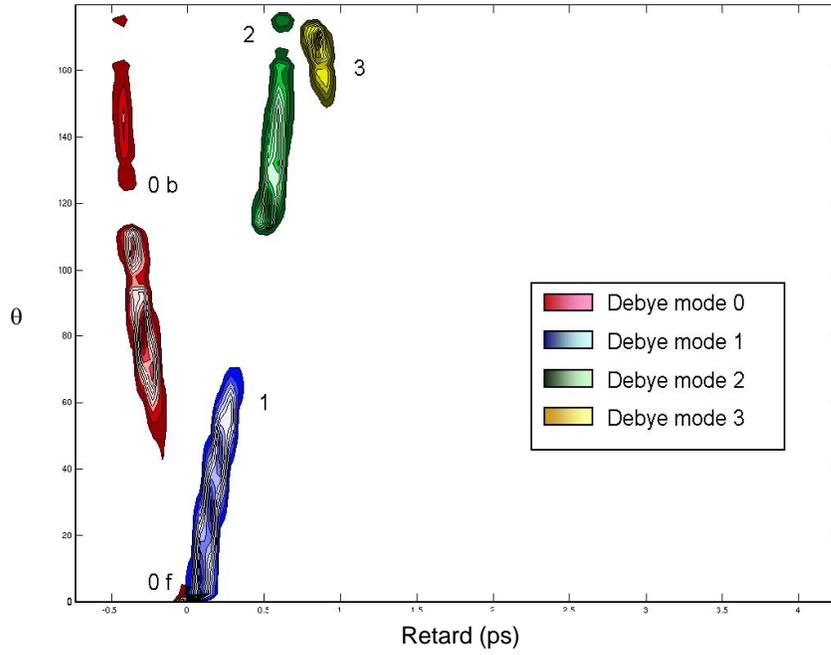


FIGURE 2.8 – Représentation des modes de Debye pour une particule de  $50 \mu m$  en interaction avec une impulsion de  $100 fs$  à  $\lambda = 400 nm$ .

$$-n_{li} \cdot \frac{2R}{c} \quad (2.1.9)$$

Le mode  $p = 1$  parcourt globalement le même trajet que le photon référence, mais dans la particule plutôt que dans le liant. Il est donc globalement retardé de :

$$(n_{pa} - n_{li}) \frac{2R}{c} \quad (2.1.10)$$

Les modes  $p = 2$  et  $p = 3$  sont plus retardés car ils correspondent à des trajets plus importants. Il est intéressant d'évaluer l'énergie relative  $I_i$  des différents modes de Debye, en intégrant l'énergie diffusée dans l'espace et dans le temps.

$$I_i = \int \int M_{11}^i(t, \theta) \sin \theta d\theta dt \quad (2.1.11)$$

Pour la séparation entre le mode  $0 - b$  et  $0 - f$ , nous avons arrêté l'intégrale à une limite arbitraire d'une dizaine de degrés. Nous avons effectué le calcul pour différentes tailles de particules que l'on a reportées dans le tableau 2.1.

La majeure partie de l'énergie est contenue dans les modes  $0 - f$  et  $1$  vers l'avant. Un faible pourcentage est diffusé vers l'arrière ( $0 - b$  et  $2$ ) et les modes supérieurs sont négligeables.

mode de Debye rayon	$0 - f$	$0 - b$	1	2	3
$5\mu m$	$8.10^{-1}$	$6.10^{-3}$	1	$3.10^{-2}$	$7.10^{-3}$
$10\mu m$	$8.10^{-1}$	$4.10^{-2}$	1	$3.10^{-2}$	$6.10^{-3}$
$50\mu m$	$8.10^{-1}$	$4.10^{-2}$	1	$3.10^{-2}$	$2.10^{-3}$

TABLE 2.1 – Poids relatifs des modes de Debye.

Pour les petites particules, la séparation entre les modes de Debye perd son intérêt car les modes deviennent confondus, et le temps passé à l'intérieur de la particule négligeable. En revanche, pour les grosses particules, une manière simpliste de résumer la situation est de dire que le photon est diffusé vers l'avant, qu'il a une chance sur deux d'être guidé à l'interface (tout se passe comme si il n'y avait pas de particule), et une chance sur deux de passer par l'intérieur de la particule (mode 1, il est retardé de  $(n_{pa} - n_{li})\frac{2R}{c}$ ). Il devient donc pertinent de tirer aléatoirement sur les mode de Debye, plutôt que sur la fonction de phase. Pour ce faire, pour chaque angle  $\theta$ , on introduit la probabilité  $\xi(\theta, j)$  que le photon ait traversé la particule avec un mode de Debye inférieur ou égal à  $j$  :

$$\xi(\theta, j) = \left( \sum_{p=1}^{p=j} \int M_{11}(\theta, t) dt \right) / \left( \sum_{p=1}^{p=\infty} \int M_{11}(\theta, t) dt \right)$$

Mais grâce à l'étude précédente sur les poids relatifs des modes de Debye, on peut faire l'hypothèse que seuls les 3 premiers sont représentatifs. Pour chaque mode de Debye, et pour chaque angle, on trouve le retard correspondant au maximum d'intensité noté  $\tau(\theta, j)$ . Ainsi, les tirages successifs sur l'angle, puis sur le mode de Debye, déterminent le temps passé à l'intérieur de la particule.

## 2.2 Simulation d'une expérience d'extinction spectrale mono-couche

Nous venons de décrire les lois fondamentales utiles au développement d'un code de Monte Carlo temporel. Il s'agit à présent de détailler les hypothèses simplificatrices que nous avons faites afin de simuler précisément une expérience de mesure d'extinction spectrale d'un système monocouche. Ceci nous a permis de développer un outil numérique spécifique pour modéliser notre expérience. Nous avons pu modéliser l'efficacité relative des filtrages temporel et spatial décrit à l'occasion du premier chapitre.

### 2.2.1 Description d'un code de Monte Carlo spécifique

Nous avons fait l'hypothèse de particules et d'un liant non absorbant. De plus, on suppose que l'on a une solution mono-disperse, ce qui nous permet de supprimer le tirage additionnel sur le rayon de la particule. Nous faisons également l'hypothèse d'un système monocouche. Il s'agit d'une cuve d'une épaisseur  $L = 1 \text{ cm}$ . Nous ne traitons pas les réflexions entre les parois de la cuve et les milieux extérieurs ou intérieurs. On initialise le lancer de chaque photon au niveau de la face d'entrée à  $z = 0$  en utilisant les équations 2.1.8.

Afin d'accélérer le temps de calcul, nous effectuons une détection de type semi analytique [50]. Ceci signifie qu'à chaque élément de diffusion, on calcule le flux équivalent collecté par le détecteur, que l'on pondère de l'extinction existante dans la couche traversée entre l'élément de diffusion et la fin de la cuve. Avec une telle méthode, chaque élément de diffusion contribue au signal, ce qui permet d'augmenter sensiblement le rapport signal à bruit. Notons effectivement qu'après chaque détection partielle, le photon continue à subir un certain nombre de diffusions, jusqu'à sa sortie de l'échantillon (par les faces avant, arrière ou latérales), ce qui déclenche le lancement d'un nouveau photon.

Après la cuve, nous plaçons deux diaphragmes, l'un est collé à la face de sortie de la cuve, l'autre est situé à une distance  $l_1$  de la face d'entrée. Le but est de pré-filtrer la lumière diffusée, et de ne garder que la partie la plus collimatée possible. On veille à ce que ces diaphragmes soient suffisamment ouverts pour laisser passer toute la composante directe, soit une ouverture supérieure au diamètre du faisceau laser. Le système est conçu de telle manière que tous les photons ayant franchi les deux premiers diaphragmes arrivent sur le détecteur. On parle de photons collectés. Cette schématisation simplifiée nous permet de ne conserver que la partie diffusée vers l'avant, parallèlement à l'axe optique  $\vec{e}_Z$ . La détection semi analytique s'effectue donc en considérant le flux diffusé dans la direction  $\vec{e}_Z$ . Nous

comparons plus loin cette détection avec un code de Monte Carlo complet dans un cas test.

Juste derrière le deuxième diaphragme, on place une lentille de focalisation dans la lame d'échantillonnage. Le deuxième faisceau, appelé « porte temporelle », est focalisé sur la lame Kerr. A ce niveau de simulation, on ne cherche pas à décrire l'efficacité de l'effet Kerr. Notre but est effectivement de calculer des niveaux d'intensité relatifs. On calcule simplement la part du flux lumineux diffusé qui est passé à travers cette porte temporelle. On parle alors de photons échantillonnés. Tout se passe comme si la porte était un trou de filtrage. On suppose que tous les photons directs passent à travers ce trou.

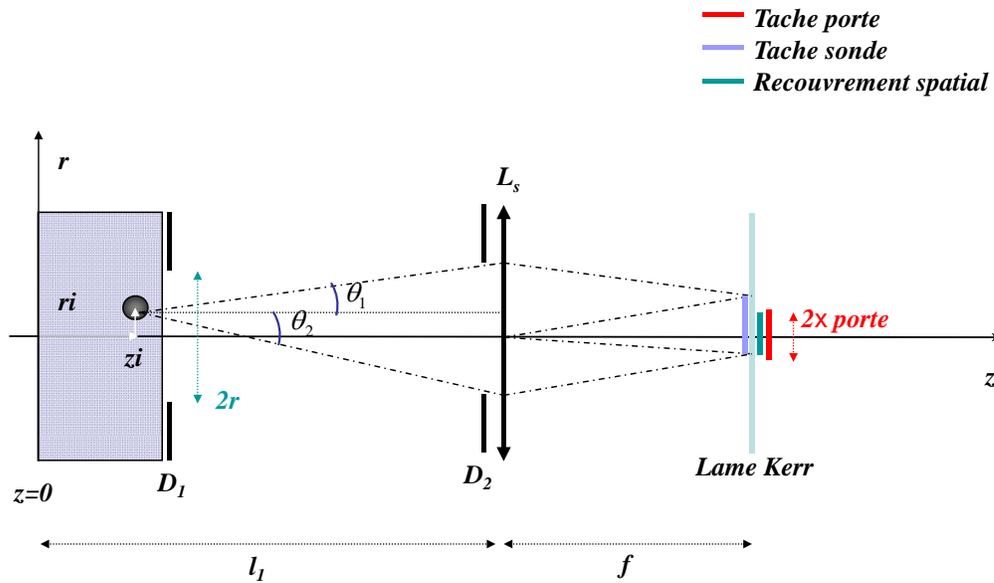


FIGURE 2.9 – Représentation de notre détection.  $L_s$  : lentille de focale  $f$ ,  $D_1$  et  $D_2$  : diaphragmes de diamètre  $2 * r$ .

On représente (figure 2.9) notre détection spécifique, où l'on a introduit les coordonnées de la particule diffusante  $(r_i, z_i)$ , le diamètre des deux diaphragmes  $2.r$ , et le diamètre de la porte  $2.porte$ .  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les deux angles limites du cône de diffusion, conditionnés par le deuxième diaphragme et qui vérifient :

– si  $r_i < r$ , on a  $\theta_1 = \frac{r-r_i}{l_1-z_i}$  et  $\theta_2 = -\frac{r+r_i}{l_1-z_i}$ ,

– si  $r_i > r$  aucun signal n'est détecté.

A ces deux angles limites correspondent deux points limites sur la lame Kerr situés à  $f'\theta_1$  et  $f'\theta_2$ . Il s'agit alors de calculer la taille de l'intersection ou du recouvrement  $D_\cap$  de ce segment avec le segment  $[-porte, +porte]$ , ce qui nous permet de calculer la fraction d'angle solide vue depuis la particule. Rappelons que l'angle solide d'un disque de diamètre  $D$  situé à une distance  $d$ , ramené au  $4\pi$  stéradian de l'espace s'écrit :

$$\frac{\pi(D/2)^2}{4\pi d^2} = \frac{D^2}{16d^2}$$

Ceci nous permet donc d'écrire l'efficacité de collection  $\eta_{col}$  correspondant au flux lumineux arrivant sur le détecteur et l'efficacité d'échantillonnage  $\eta_{ech}$  correspondant au flux qui a réellement traversé la lame Kerr.

$$\eta_{col} = \frac{(\theta_1 - \theta_2)^2}{16}$$

$$\eta_{ech} = \frac{(D_\cap)^2}{16f'^2}$$

On remarque que si la porte est assez large,  $D_\cap = f'(\theta_1 - \theta_2)$  et par conséquent  $\eta_{ech} = \eta_{col}$ . Le filtrage dans le plan de Fourier de la lentille n'apporte plus aucune sélection. Ces efficacités vont nous permettre d'écrire les flux lumineux équivalents collecté et échantillonné. A chaque élément de diffusion, on considère le trièdre du faisceau incident  $(\vec{e}_{ip}, \vec{e}_{is}, \vec{e}_i)$  défini précédemment. On cherche l'efficacité de diffusion dans la direction du détecteur  $\vec{e}_d = \vec{e}_z$ . Les coordonnées de ce vecteur dans cette base s'écrivent  $(-\sin(\theta), 0, \cos(\theta))$ , où l'angle de diffusion  $\theta$  est égal à l'angle  $\theta_i$  entre  $\vec{e}_i$  et  $\vec{E}_z$  calculé depuis l'évènement de diffusion précédent.

Le plan du vecteur incident, le plan du vecteur diffusé, et le plan de diffusion sont alors confondus : on est dans le cas où la figure 2.2 se réduit à la figure 2.1. Il n'est donc plus nécessaire d'effectuer les rotations  $R(\sigma_i)$  et  $R(\sigma_d)$ . Nous effectuons au préalable la normalisation suivante de la fonction de phase stationnaire.

$$M_{11}^{stat}(\theta) = \frac{M_{11}^{stat}(\theta)}{2\pi \int \sin(\theta) M_{11}^{stat}(\theta) d\theta} \quad (2.2.12)$$

où le dénominateur désigne une intégration sur les  $4\pi$  stéradians de l'espace. Afin de calculer le vecteur de Stokes  $S_d$  diffusé vers le détecteur, il s'agit ici de prendre garde aux normalisations standards décrites à l'occasion de la section 2.1.2 décrivant le formalisme de Stokes. On avait effectivement mentionné que l'on normalisait  $M$  par rapport à  $M_{11}$  et le

vecteur de Stokes par rapport à son premier terme afin de ne pas traiter la perte d'énergie dans le milieu de manière redondante. Ici, nous sommes dans une situation différente. Il nous faut calculer le vecteur de Stokes réellement diffusé vers le détecteur en réécrivant l'équation 2.1.4 sans les matrices de rotation.

$$S_d = M_{11}^{stat}(\theta)MS_i$$

où  $S_i$  et  $M$  ont subi la normalisation standard. En revanche,  $M_{11}^{stat}$  n'a subi que la pré-normalisation (équation 2.2.12). Il s'agit de faire subir à  $S_d$  une dernière rotation afin de se ramener dans le référentiel  $(\vec{e}_S, \vec{e}_P, \vec{e}_Z)$  du laboratoire :

$$S_d = R(-\phi_i)S_d$$

Ainsi, la part de l'énergie effectivement collectée s'écrit comme un produit de trois termes :

$$I_d \cdot 4\pi\eta_{col} \cdot \exp(-(L - z_i)N\sigma_{ext})$$

où  $I_d$  est le premier terme du vecteur de Stokes  $\vec{S}_d$  non normalisé, donc portant toute l'information de la densité d'énergie angulaire contenue dans  $M_{11}^{stat}(\theta)$ . Ensuite,  $4\pi\eta_{col}$  est l'angle solide de collection. On aurait pu écrire la même formule pour les flux échantillonnés. L'atténuation exponentielle rend compte de la perte d'énergie équivalente lors de la propagation jusqu'à la fin de la cuve ( $z = L$ ).

Nous pouvons donc grâce au formalisme développé ci-dessus calculer trois intensités distinctes :

- le niveau de flux des photons collectés par le détecteur  $\phi_{col}$ ,
- le niveau de flux échantillonné par la lame Kerr  $\phi_{ech}$ ,
- le niveau de flux balistique :  $\phi_{bal}$ . Il suffit pour cela à chaque initialisation de photon de collecter un photon pondéré d'un poids  $\exp(-LN\sigma_{ext})$ .

En toute rigueur, une mesure expérimentale optimale consiste à placer un polariseur orienté selon  $P$  avant le filtrage spatial. Les vecteurs de Stokes sont alors projetés sur la polarisation incidente et ceci permet de réduire l'intensité du lobe diffusé. Il s'agit donc de multiplier le vecteur de Stokes par la matrice de Mueller d'un polariseur linéaire.

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} I + Q \\ I + Q \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Les différents flux recherchés s'expriment alors :

$$\begin{aligned}
 \phi_{col} &= 4\pi\eta_{col} \sum_{diffusions} \frac{I_d + Q_d}{2} \exp(-(L - z_i)N\sigma_{ext}) \\
 \phi_{ech} &= 4\pi\eta_{ech} \sum_{diffusions} \frac{I_d + Q_d}{2} \exp(-(L - z_i)N\sigma_{ext}) \\
 \phi_{bal} &= \sum_{diffusions} \exp(-L.N.\sigma_{ext})
 \end{aligned} \tag{2.2.13}$$

On rappelle que pour les photons balistiques, le vecteur de Stokes s'écrit  $(1, 1, 0, 0)$  car il n'y a pas de modification de la polarisation. Le signe "somme" désigne le fait que l'on a ajouté les contributions diffusées par tous les évènements de diffusion. Il s'agit de traiter l'aspect temporel, et de n'additionner que les composantes correspondant au même temps d'arrivée sur le détecteur. Après chaque évènement de diffusion, on considère le rayon partant parallèlement à l'axe optique vers le détecteur. Les conditions de stigmatisme imposent qu'il n'y aura pas de décalage temporel supplémentaire jusqu'à la lame Kerr. Tous les rayons arrivent en même temps au foyer de la lentille. On retranche donc simplement au temps de vol du photon, celui d'un photon balistique ayant parcouru la même distance *i.e.*  $-z_i \frac{n_i}{c}$ . Ceci définit le temps zéro comme étant égal au temps de vol des photons balistiques et nous permet alors d'obtenir  $\phi_{bal}$ ,  $\phi_{col}$  et  $\phi_{ech}$  en fonction du temps.

Nous allons conduire l'étude numérique de la manière suivante. Nous fixons les indices de la particule et du liant, la taille et la position des diaphragmes, l'épaisseur de la cuve, la longueur d'onde du laser, ainsi que la durée de l'impulsion. Nous faisons varier la taille des particules, la concentration, et le diamètre de la porte. Notre objectif est dans un premier temps de dimensionner le filtrage spatial. Il s'agira donc de trouver pour quelle taille de porte, le flux échantillonné intégré est négligeable devant le flux balistique, pour différentes épaisseurs optiques et différents rayons de particule. Cette étude s'applique indistinctement à un trou de filtrage virtuel ou réel.

Dans un deuxième temps, nous étudions la réjection en polarisation et temporelle de l'effet Kerr. Il s'agit d'exprimer précisément le signal mesuré en fonction des composantes du vecteur de Stokes diffusé. Cette étude nous permet de dimensionner précisément le filtrage temporel. Pour une taille de porte raisonnable, il s'agit alors de déterminer le poids relatif de la partie serpente par rapport à la diffusion totale afin de déterminer dans quels cas le filtrage temporel constitue un apport pertinent.

## 2.2.2 Dimensionnement du filtrage spatial

Commençons par rappeler les constantes de notre simulation, correspondant sensiblement aux paramètres de l'expérience que nous décrivons plus loin :

- Nous utilisons une cuve d'1 *cm* d'épaisseur.
- On étudie un faisceau sonde laser centré à 400 *nm*, de 100 *fs* de largeur à mi-hauteur, sans *chirp*. Le waist en  $1/e$  du faisceau laser est de 3 *mm* (4.25 *mm* en  $1/e^2$ ).
- Les particules sont supposées non absorbantes. On prendra 1.60 pour l'indice de la particule et 1.33 pour le liant, soit une suspension de billes de latex dans de l'eau [51].
- Les deux diaphragmes de filtrage ont des diamètres de 1 *cm*. Ils sont situés à 1 *cm* et 40 *cm* de la face d'entrée de la cuve.
- la distance focale de la lentille est de 10 *cm*, *i.e.*  $f'_s = 10$  *cm*.

Les résultats typiques obtenus sont représentés sur la figure 2.10. On représente  $\phi_{col}$  et  $\phi_{bal}$ . On considère ici une épaisseur optique de 10 et des particules de rayon de 0.5  $\mu\text{m}$ . Le lobe balistique correspond bien à une gaussienne de 100 *fs* de largeur à mi-hauteur centrée au retard zéro. Pour les retards positifs, on observe un lobe de diffusion. L'aire sous la courbe diffusée est ici supérieure à l'aire sous la courbe balistique. Une telle situation n'est donc pas satisfaisante et on ne peut pas se passer ici du filtrage de la porte Kerr.

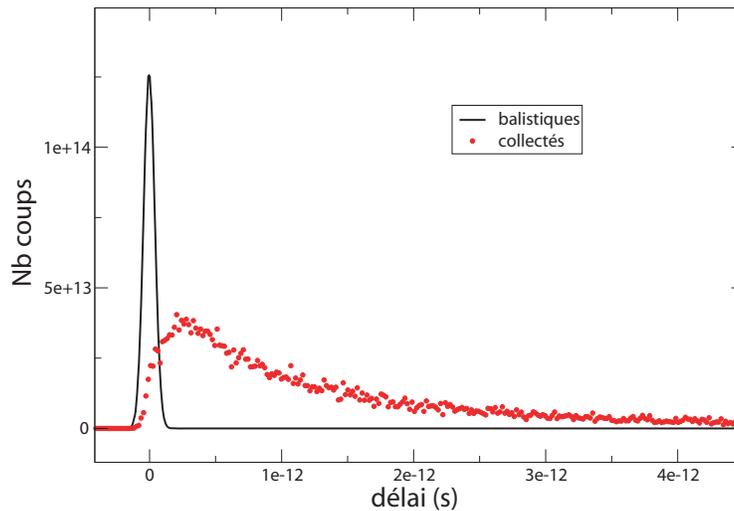


FIGURE 2.10 – Représentation des flux balistiques  $\phi_{bal}$  (trait noir) et collectés  $\phi_{col}$  (points rouges) en nombre de coups en fonction du temps.

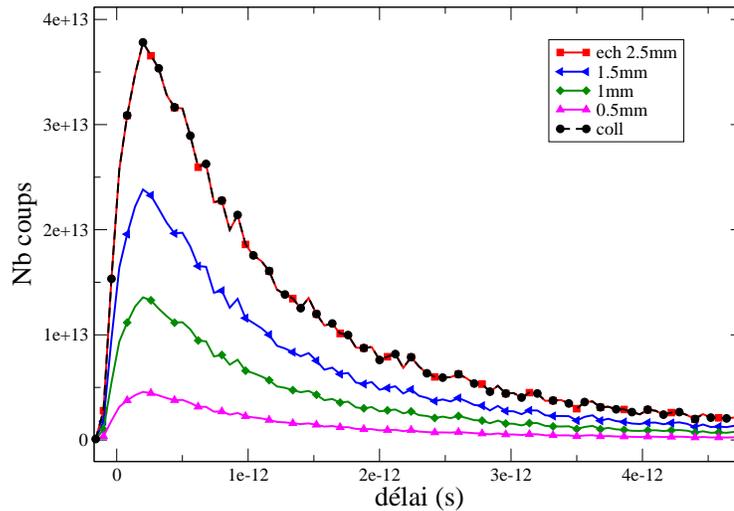


FIGURE 2.11 – Représentation du flux collecté (ronds noirs) ; flux échantillonnés pour plusieurs rayons de porte (triangles haut :  $0.5\text{ mm}$  , losanges :  $1\text{ mm}$  , triangles gauche :  $1.5\text{ mm}$  et carrés :  $2.5\text{ mm}$  ) en nombre de coups en fonction du temps.

On représente également (figure 2.11) les flux échantillonnés que l'on obtient pour différentes tailles de rayons porte :  $0.5$ ,  $1$ ,  $1.5$  et  $2.5\text{ mm}$ . Pour une valeur critique  $2.5\text{ mm}$ , correspondant sensiblement à la taille de l'image géométrique du premier diaphragme projetée sur la lame, les intensités échantillonnées et collectées se superposent. On se retrouve dans le cas limite où la porte n'apporte plus aucun filtrage supplémentaire. Tout le filtrage spatial est assuré par les deux premiers diaphragmes. Ceci constitue la limite supérieure du rayon de porte que nous étudions. Pour calculer la limite inférieure  $R_{lim}^{inf}$ , on prend la limite de diffraction du faisceau pompe. Sa longueur d'onde centrale est de  $800\text{ nm}$  et un waist avant focalisation  $\omega_{0,avant}$  de  $4.25\text{ mm}$ , et si on prend également une focale de pompe  $f'_p = 10\text{ cm}$ , nous obtenons :

$$2.R_{lim}^{inf} = \frac{\lambda f'_p}{\pi \omega_{0,avant}} \approx 5\mu\text{m}$$

Ceci correspond donc à un rayon de porte limite de  $2.5\mu\text{m}$ . On effectue le dimensionnement pour des particules de rayon égal à  $0.5\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$ . L'idée est donc de partir d'une épaisseur optique d'environ 6 et de trouver le diamètre de porte qui permet de réaliser l'égalité des flux diffusé et balistique.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{bal}(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{ech}(t) dt$$

Autrement dit, cette égalité correspond à une erreur de 100 % sur l'intensité, soit une erreur de  $\ln(2) = 0.7$  sur la mesure d'épaisseur optique. On augmente ensuite l'épaisseur

optique jusqu'à ce que le diamètre limite de la porte corresponde à la limite de diffraction. On reporte dans le tableau 2.2 les différents rayons de la porte limite obtenue exprimés en microns.

$R \backslash e.o$	6	8	10	12	14	16	18	20	22	>22
$0.5\mu m$	> 2500	> 2500	750	270	115	45	18	7.5	3	<2.5
$5\mu m$	800	450	305	170	95	40	17	7	2.9	<2.5
$50\mu m$	75	52	38	26	18	13	7.5	2.1	<2.5	<2.5

TABLE 2.2 – Rayons de porte limite (en  $\mu m$ ) pour différents rayons de particules  $R$  et épaisseurs optiques.

Ce tableau amène à plusieurs remarques :

- plus l'épaisseur optique est importante, plus il faut filtrer avec un petit diaphragme si l'on souhaite s'affranchir de la diffusion.
- Pour une épaisseur optique donnée, plus les particules sont grosses, moins le filtrage est efficace, car la diffusion globale est piquée vers l'avant.
- Plus l'épaisseur optique est importante, moins il y a de différence entre les grosses et les petites particules. Plus la diffusion est multiple, plus on se rapproche d'une diffusion globalement isotrope, quelle que soit la taille des particules.

Ceci nous permet de dire qu'avec un rayon de porte raisonnable de  $7.5 \mu m$ , on est capable de filtrer spatialement les diffus jusqu'à une épaisseur optique de 20 pour les particules de rayon  $R = 0.5 \mu m$  et  $R = 5 \mu m$  et jusqu' à une épaisseur optique de 18 pour les particules de rayon  $R = 50 \mu m$ . En effet, l'erreur correspondante sur les flux sera d'un facteur 2 (égalité entre flux balistique et diffusé échantillonné), soit une erreur de  $\ln(2) = 0.7$  sur l'épaisseur optique, soit finalement une erreur relative de  $0.7/20 = 3.5\%$ .

Dans le prochain paragraphe, le dimensionnement du filtrage temporel est donc effectué avec un rayon de porte de  $7.5 \mu m$  pour des épaisseurs optiques de 16 à 30, 30 étant la limite de détection des photons directs.

### 2.2.3 Rejection temporelle et polarimétrique de l'effet Kerr

Toute l'étude de la section précédente a été faite en plaçant un polariseur avant la lame Kerr. Ceci est justifié lorsque l'on effectue un filtrage spatial avec un iris traditionnel car on gagne un facteur 2 sur la réjection. En revanche, dans le cadre de notre étude, il peut s'avérer intéressant de regarder le signal sans polariseur afin d'utiliser la réjection polarimétrique de l'effet Kerr. On s'attend en effet à ce que la dépolarisation ait un fort couplage avec le temps de parcours des photons. Plus un photon subit un grand nombre de diffusions, plus il est dépolarisé. On illustre (figure 2.12) comment trois diffusions successives non dépolarisantes arrivent à tourner la polarisation incidente de 90 degrés.

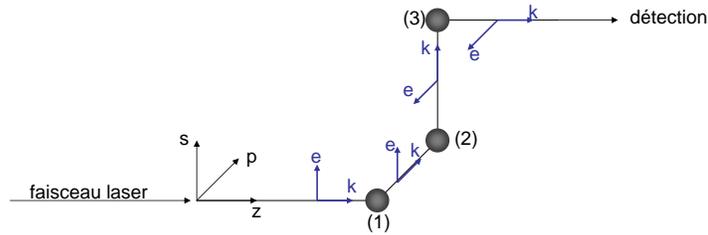


FIGURE 2.12 – Illustration de la dépolarisation induite par trois diffusions successives, soit trois rotations du dièdre  $(\vec{e}, \vec{k})$ .

Ceci nous permet de comprendre comment, pour des épaisseurs optiques importantes, la lumière diffusée a une polarisation complètement aléatoire, bien que nous la collectons dans la direction  $\vec{e}_z$  du faisceau laser incident [52], [53], [54]. Notre outil numérique nous permet de prendre en compte la dépolarisation. Nous représentons (figure 2.13) les intensités  $Q$  et  $I$  en fonction du retard pour 4 épaisseurs optiques (8, 16, 32 et 40). Plus on augmente l'épaisseur optique, plus la lumière est rapidement dépolarisée. Ceci est représentatif du fait que le temps de dépolarisation est lié au nombre de diffusions subies par un photon, donc à la distance moyenne entre deux éléments de diffusion [55]. Nous rappelons que pour les deux exemples ci-dessous, seule la concentration numérique a été modifiée.

Nous nous apercevons ici que les comportements temporels de  $I$  et  $Q$  sont différents pour

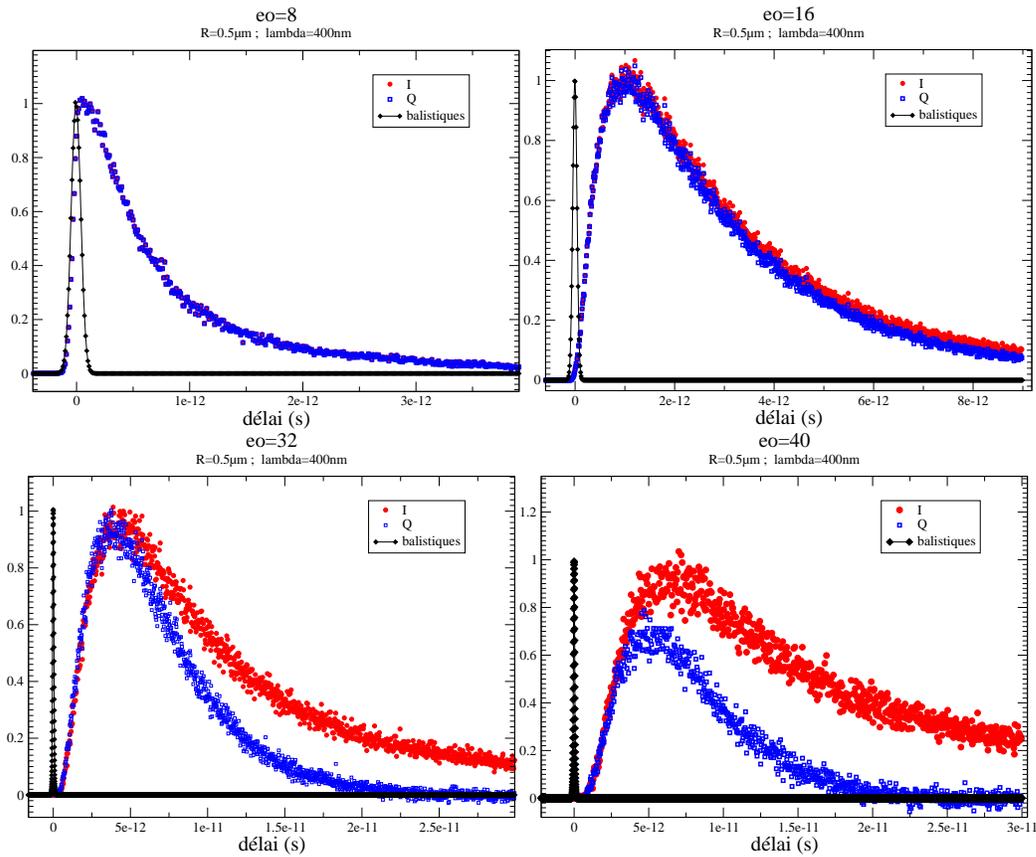


FIGURE 2.13 – Simulation de la dépolarisation en fonction du retard temporel pour des épaisseurs optiques  $eo=8,16,32$  et  $40$ . Particules de  $0.5 \mu\text{m}$  de rayon. En bleu (carrés),  $Q$ . En rouge (ronds),  $I$ . En noir (losanges), l'intensité balistique. Seule l'intensité balistique a été multipliée par un facteur d'échelle pour plus de lisibilité.

les fortes épaisseurs optiques. Il est donc impératif à ce stade du manuscrit de comprendre quelles sont les composantes polarimétriques détectées par notre technique d'échantillonnage. Nous reviendrons plus en détail sur le principe de l'effet Kerr à l'occasion du dernier chapitre. L'idée est d'induire une biréfringence dans une lame de silice grâce à une impulsion pompe.

On crée alors un axe lent et un axe rapide à  $45$  degrés par rapport à la polarisation de la lumière directe balistique (figure 2.14) et on règle l'intensité lumineuse de manière à ce que le déphasage induit entre les deux axes soit  $\pi$ . On obtient alors l'équivalent d'une lame demi onde. La lumière directe initialement polarisée en  $P$  se retrouve alors polarisée en  $S$ . Un analyseur selon la direction  $S$  ne laisse passer que la lumière qui a effectivement subi l'effet Kerr. Le vecteur de Stokes à la sortie de la lame subit donc la multiplication matricielle

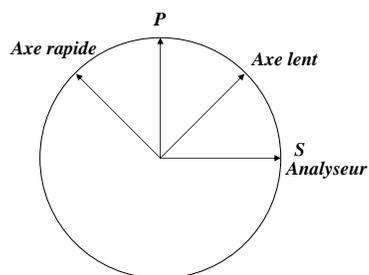


FIGURE 2.14 – Définitions des axes de polarisation dans l'effet Kerr.

suivante.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où l'on retrouve de droite à gauche le produit de 4 matrices : une rotation des axes de définition  $(S, P)$  de 45 degrés afin de se placer dans le système d'axe de la lame, la matrice de Mueller d'une lame demi-onde, la matrice de Mueller d'un polariseur à 45 degrés et la matrice de rotation des axes  $(S, P)$  afin de se ramener dans le système d'axe initial. Ceci nous donne, tous calculs faits, l'expression du vecteur de Stokes mesuré par le détecteur en fonction du vecteur de Stokes après la cuve :

$$\begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix}_{kerr=on} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix}_{cuve}$$

La grandeur réellement mesurée est la modulation de l'intensité mesurée avec et sans pompe. Il s'agit alors de réécrire la même formule en remplaçant la matrice de la lame demi onde par une matrice identité. Il vient alors :

$$\begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix}_{kerr=off} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix}_{cuve}$$

Le signal mesuré s'écrit donc :

$$I_{kerr=on} - I_{kerr=off} = Q$$

Ceci illustre le fait qu'un vecteur de Stokes complètement dépolarisé (1,0,0,0) n'est pas échantillonné. Effectivement, appliquer une lame retard demi onde sur une distribution isotrope de rotation donne la même distribution isotrope de polarisation, et on observe aucune modulation induite par l'effet Kerr. Si l'on place un polariseur **avant** et un analyseur **après** la lame Kerr, les deux vecteurs de Stokes avec et sans interaction Kerr s'écrivent respectivement  $\frac{I+Q}{2}(1, -1, 0, 0)$  et  $(0, 0, 0, 0)$ . On retrouve alors un signal égal à  $\frac{I+Q}{2}$ . Un tel système est alors équivalent à un échantillonnage par effet du second ordre à l'aide d'un cristal doubleur de BBO où la condition stricte d'accord de phase impose que seuls les photons ayant la polarisation  $P$  soient échantillonnés. On retrouve alors une configuration analogue à celle que l'on a dimensionnée lors de la section précédente. Ceci nous permet de mettre en évidence deux types d'expériences différentes :

- sans polariseur, on élimine toute la partie dépolarisée. Ceci est donc un moyen très commode d'amplifier la partie polarisée de la lumière directe par rapport à la lumière diffusée. C'est le montage de prédilection pour effectuer une mesure d'extinction.
- avec polariseur, ou bien avec un échantillonnage d'ordre deux, on détecte aussi bien la partie dépolarisée que la partie polarisée. Ceci nous permet de faire une mesure d'extinction spectrale si l'on arrive à séparer temporellement la lumière diffusée.

Nous pouvons maintenant reprendre l'analyse de la figure 2.13 de manière plus éclairée. Pour les faibles épaisseurs optiques,  $I$  et  $Q$  sont quasiment confondus, il est alors équivalent de mesurer  $Q$  ou  $(I+Q)/2$ . La différence ne devient notable que pour des épaisseurs optiques de l'ordre de 30. Pour de telles épaisseurs optiques, le niveau de  $Q$  est sensiblement plus faible que le niveau de  $(I+Q)/2$ . Mais alors, la réjection polarimétrique n'est pas pertinente pour le paramètre de taille étudié. En effet, d'une part les photons balistiques ne sont quasiment plus détectables, et d'autre part, la rejection temporelle reste bien plus efficace que la rejection polarimétrique car on observe une franche séparation temporelle du lobe de diffusion. Si l'on s'intéressait à des particules plus petites, avec des fonctions de phases plus isotropes, nous observerions un temps de dépolarisation plus rapide pour des épaisseurs optiques plus faibles. La réjection polarimétrique pourrait alors être pertinente [56].

Cependant, ceci dépasse le cadre de cette étude. Nous allons donc effectuer le dimensionnement de la réjection temporelle en considérant le flux échantillonné  $\phi_{ech}$  qui se base sur  $(I + Q)/2$ , avec un polariseur avant la lame, comme lors du dimensionnement du filtrage spatial.

L'erreur commise  $er_{temporelle}$ , *i.e.*, la limite de la réjection temporelle se calcule comme suit :

$$er_{temporelle} = \left( \int_{-\Delta t}^{+\Delta t} \phi_{ech}(t)dt \right) / \left( \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{bal}(t)dt \right)$$

On a intégré le signal mesuré pendant la largeur temporelle de l'impulsion, de  $-\Delta t$  à  $+\Delta t$ . Tous les photons diffusés intégrés dans cette porte temporelle correspondent aux photons serpentiles et sont responsables de l'erreur commise. On représente dans le tableau 2.3 les valeurs de  $er_{temporelle}$  pour différents rayons et épaisseurs optiques. Le rayon de la porte est fixé à  $7.5 \mu m$ , on recherche l'épaisseur optique maximale pour laquelle l'erreur relative commise sur l'épaisseur optique vaut 3.5% (par souci de cohérence avec le dimensionnement du filtrage spatial). Cette erreur relative s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{eO_{mes} - eO_{theo}}{eO_{theo}} &= \frac{\ln(I_0 / \int \phi_{bal}) - \ln(I_0 / (\int \phi_{bal} + \int \phi_{ech}))}{eO_{theo}} \\ &= \frac{\ln(1 + er_{temporelle})}{eO_{theo}} \end{aligned} \tag{2.2.14}$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente,  $eO_{mes}$  et  $eO_{theo}$  sont respectivement l'épaisseur optique mesurée et théorique. On résume dans le tableau 2.3 les épaisseur optique maximales mesurables avec une incertitude de 3.5% en utilisant un filtrage spatial et un filtrage temporel additionnel.

rayon	filtrage spatial	filtrage temporel additionnel
$0.5 \mu m$	20	30
$5 \mu m$	20	26
$50 \mu m$	18	22

TABLE 2.3 – Epaisseur optique maximale mesurable pour différents rayons avec filtrage spatial ou filtrage spatial et temporel.

Nous remarquons que, comme pour le filtrage spatial, le filtrage temporel fonctionne mieux pour les petites particules que pour les grosses. La réjection temporelle permet cependant d'augmenter l'épaisseur optique maximale mesurable de 18 à 22 pour les particules de  $50 \mu m$  de rayon. Notons ici que l'utilisation de  $er_{temporelle}$  est un traitement numérique

grossier. Une procédure d'ajustement plus fine, faisant la somme d'une gaussienne de largeur et de position connues pour reproduire le pic balistique, et d'une log normale [57] ou un modèle de diffusion [58], pour reproduire le lobe diffusé nous aurait vraisemblablement permis de calculer le poids des photons directs avec une meilleure précision pour des milieux plus épais.

## **2.3 Validation du code et influence du temps intraparticule**

Nous nous proposons dans cette section de valider notre code de simulation. Cette validation comprend tout d'abord la validation des fonctions de phase stationnaire et temporelle. Nous comparons ensuite les résultats de notre code semi analytique avec un résultat obtenu par notre code de Monte Carlo Complet. Deux résultats de simulation issus de la littérature nous ont permis de valider les profils de diffusions temporelle et polarisée. Finalement, une étude annexe montre que le tirage sur le temps passé à l'intérieur des particules est bien nécessaire. Nous étudions finalement l'influence de l'ouverture du diaphragme et de l'ouverture de la porte sur la dynamique observée.

### **2.3.1 Fonction de phase stationnaire comparée au code de Mischenko**

Nous comparons ici les fonctions de phase intégrées dans le temps avec les fonctions de phase monochromatiques obtenues à l'aide d'un code issu de la littérature [21] (figure 2.15). Nous traçons la fonction de phase en échelle logarithmique en fonction de l'angle  $\theta$  pour les 3 rayons que nous avons étudiés : 0.5, 5 et 50  $\mu m$ . L'accord est parfait pour les particules de 0.5  $\mu m$ . Pour les autres particules, les fonctions de phase intégrées dans le temps sont plus lisses que les fonctions de phase stationnaires. La présence de nombreuses composantes spectrales dans l'impulsion ont un effet de lissage de la distribution angulaire lorsqu'elles sont intégrées.

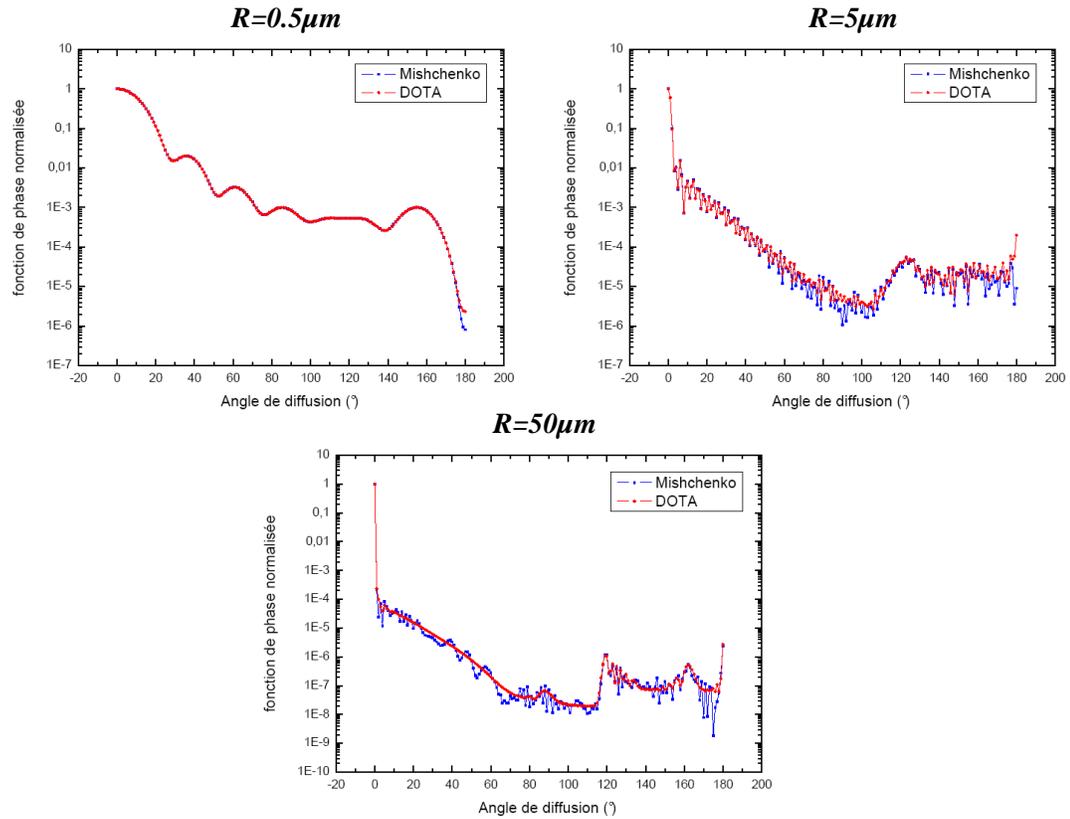


FIGURE 2.15 – Fonctions de phase intégrées sur le temps et stationnaires pour différents rayons :  $R = 0.5, 5$  et  $50 \mu m$ .

### 2.3.2 Fonction de phase temporelle comparée au code Pulsediff

Le CORIA (Université de Rouen) [48] a développé un code de simulation (*Pulsediff*) analogue au notre. Nous comparons (figure 2.16) les fonctions de phase temporelles obtenues pour une particule de  $50 \mu m$  et 3 angles test : 0, 90 et 180 degrés. L'accord obtenu est satisfaisant.

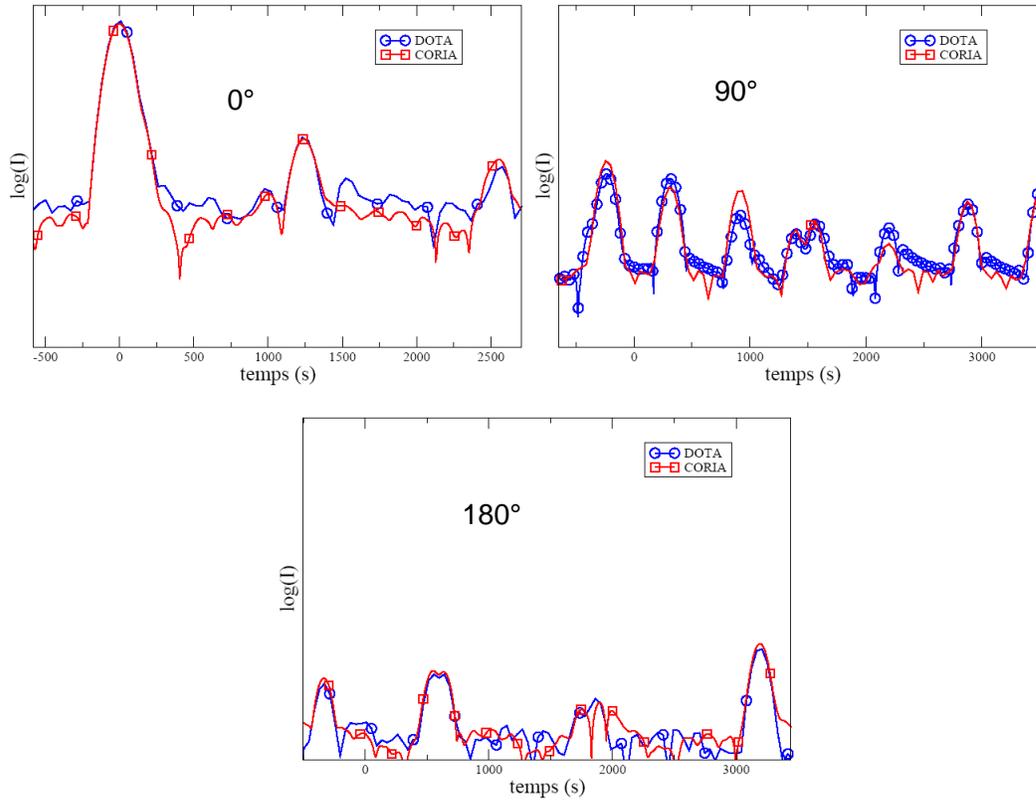


FIGURE 2.16 – Fonctions de phase temporelles pour  $\theta=0, 90$  et  $180^\circ$ . Comparaison de notre code avec le code Pulsediff.

### 2.3.3 Comparaison de notre code pseudo Monte Carlo à notre code de Monte Carlo

Nous avons également codé en parallèle une détection du type "Monte Carlo complet". A chaque évènement de diffusion, une portion de flux est détectée de manière semi-analytique, mais le photon continue sa course jusqu'à sortir du milieu. S'il sort vers l'avant de la cuve, et si le rayon vecteur passe par les deux diaphragmes, nous détectons alors un flux "collecté Monte Carlo complet"  $\phi_{col}^{MC}$ . Ce principe nous permet de collecter indistinctement les photons diffusés et balistiques. Il s'agit donc de vérifier que l'on a bien :

$$\phi_{col}^{MC} = \phi_{col} + \phi_{bal}$$

où  $\phi_{col}$  et  $\phi_{bal}$  sont les deux flux calculés par la méthode de calcul semi analytique et définis plus haut. Nous représentons (figure 2.17) le résultat de cette comparaison. Les deux résultats sont concordants, mais le code de Monte Carlo complet donne un résultat plus bruité. Nous avons lancé 10 millions de photons, soit un temps de calcul de 5 minutes environ.

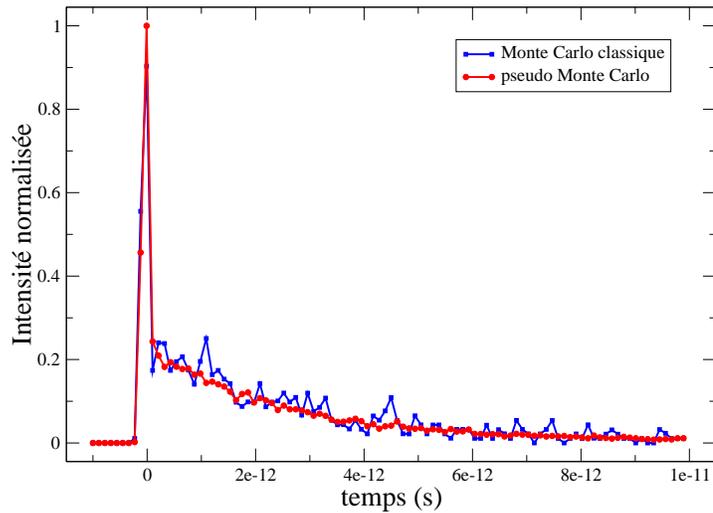


FIGURE 2.17 – Comparaison de notre code de monte Carlo et de notre code semi analytique. En rouge, le résultat semi analytique pour des particules de  $5 \mu m$  de rayon, épaisseur optique de 16. En bleu, le résultat Monte Carlo complet obtenu de manière simultanée.

### 2.3.4 Comparaison de notre code pseudo Monte Carlo à d'autres codes temporels

Nous avons tout d'abord comparé les résultats de notre code de pseudo Monte Carlo à un résultat typique de la thèse de Cécile Calba [57].

Nous avons récupéré deux figures de cette thèse que l'on a superposées avec nos résultats. Il s'agit de lobes de diffusion obtenus à partir d'un échantillon de billes de silice en suspension aqueuse. La longueur d'onde du laser est de  $800 \text{ nm}$ , le rayon des particules est de  $0.9 \mu m$ , et le trajet optique de  $1 \text{ mm}$ . Ils utilisent un processus de doublage (*BBO*) pour échantillonner le lobe de diffusion. Ils disposent du même type d'outils de simulation que nous et superposent simulation et expérience.

Deux cas sont testés : un premier à une épaisseur optique de 21 et un second à une épaisseur optique de 25 (figure 2.18, deux courbes à gauche). Pour ces deux épaisseurs optiques, nous trouvons un accord assez satisfaisant, mis à part le temps de descente du lobe diffusé qui est légèrement plus rapide avec notre code (en rouge à gauche).

Dans nos simulations, nous ne tenons compte de la distribution temporelle de l'impulsion sonde qu'au moment de l'initialisation des photons. On effectue en effet un tirage des photons sur une gaussienne temporelle. Or, le signal réellement mesuré dans la configuration expérimentale est proportionnel à un produit de convolution de l'impulsion pompe par l'impulsion sonde [35]. La réponse impulsionnelle de ce montage est estimée à  $140 \text{ fs}$  à mi hauteur. Nous avons convolué nos résultats par une gaussienne telle que  $FWHM \sim 100 \text{ fs}$ . Pour les deux

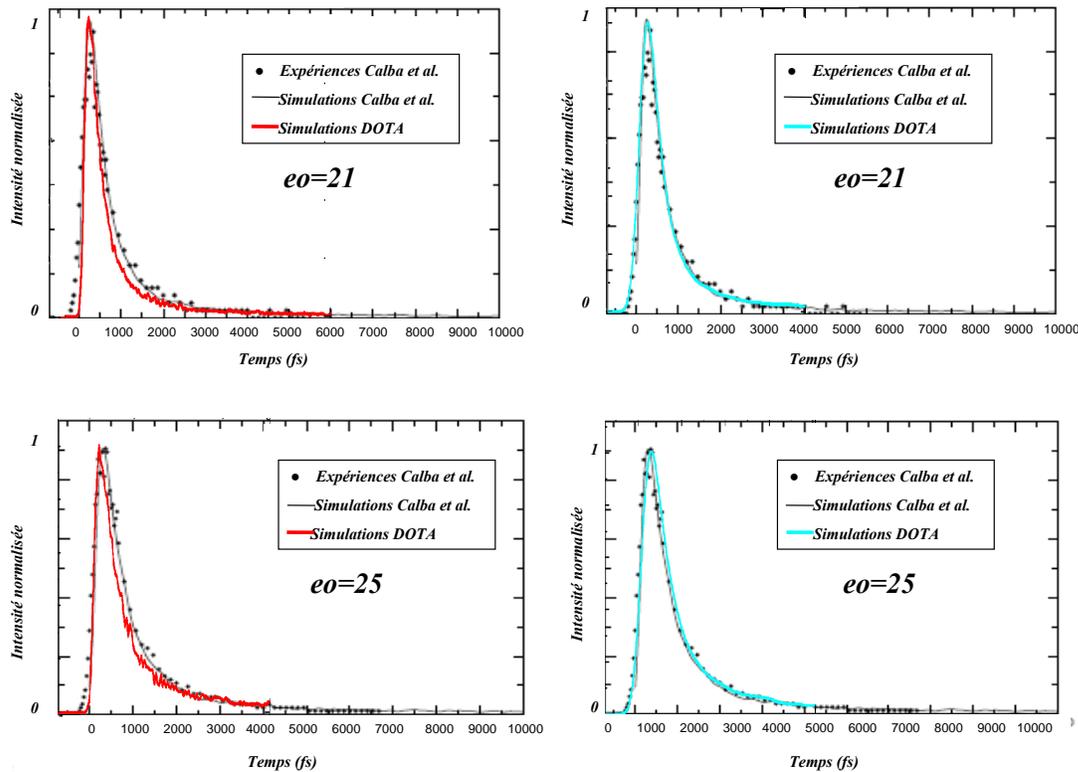


FIGURE 2.18 – Comparaison de notre code de Monte Carlo avec les résultats obtenus par Calba et al. dans [57]. Les courbes rouges à gauche représentent nos résultats sans convolution et les courbes bleues à droite avec convolution par une gaussienne de durée 100  $fs$ .

cas cités plus haut, nous avons représenté les résultats correspondants (en bleu à droite) et avons obtenu un accord beaucoup plus satisfaisant.

Ensuite, nous avons comparé nos résultats à ceux de Xueding Wang et al. [44] qui ont également approche polarimétrique. L'utilisation d'une streak caméra leur a permis de mesurer des profils temporels d'intensité diffusée ainsi que le second paramètre de Stokes, *i.e.*  $Q$ . Ils utilisent également une approche Monte Carlo qui se superpose bien à leurs résultats expérimentaux. Dans leur montage, ils utilisent des impulsions de durée 100  $fs$  de longueur d'onde 800  $nm$ . Le milieu d'épaisseur  $L = 2 cm$  contient une suspension aqueuse de particules en polystyrène, de rayon 190  $nm$  et de fraction volumique  $x_v = 0.133 \%$ . Ceci consitue un échantillon d'épaisseur optique proche de 20. La réponse impulsionsionnelle de leur système de détection est de durée 20  $ps$  à mi hauteur (limitée par la résolution de leur streak camera), ce qui correspond pour notre simulation à une convolution par une gaussienne telle que  $FWHM = 20 ps$ .

On a représenté (figure 2.19) la superposition des résultats théoriques et expérimentaux bibliographiques avec les résultats de nos simulations. Un accord tout à fait satisfaisant est obtenu. On notera que pour ce cas test, les temps de décroissance typiquement obtenus sont de l'ordre de quelques centaines de picosecondes alors que pour le cas test précédent, avec des épaisseurs optiques similaires (figure 2.18), les temps de décroissances étaient de quelques picosecondes. Cette différence s'explique par le fait qu'ici on ait dû convoluer avec le temps de réponse de la streak caméra, que les particules soient cinq fois plus petites, ce qui conduit à des lobes de diffusion plus isotropes donc à des trajets de photons diffusés plus longs. De plus, la cuve est ici deux fois plus épaisse que dans le cas précédent, ce qui contribue également à cette augmentation.

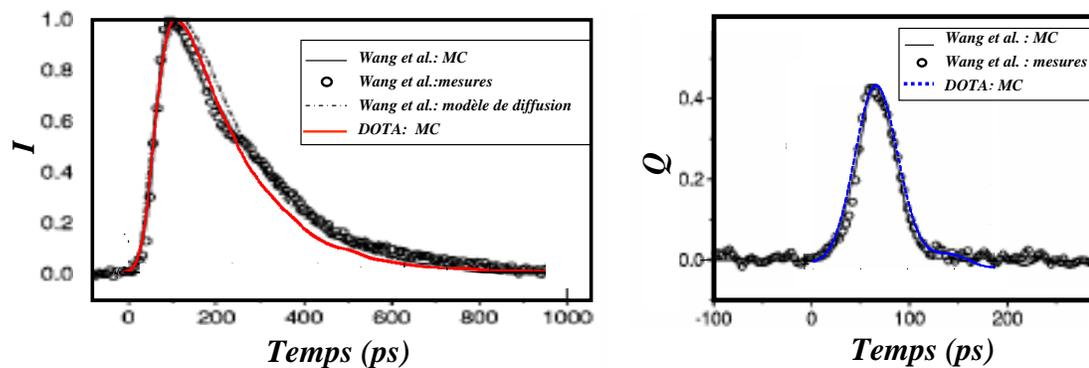


FIGURE 2.19 – A gauche, superposition des intensités diffusées de Wang et al. et celles obtenues avec notre code en rouge. A droite,  $Q$  obtenu par Wang et al. en noir, notre code en bleu.

### 2.3.5 Temps de vol inter et intra particule

Nous étudions ici le poids relatif du temps passé à l'intérieur des particules ( $t_{intra}$ , temps intra-particule) par rapport au temps de vol entre les particules ( $t_{inter}$ , temps inter-particule). Le formalisme de la réponse de Mie temporelle étant assez lourd, il s'agit de vérifier la pertinence de ce calcul, *i.e.* de voir si oui ou non on peut négliger  $t_{intra}$  par rapport à  $t_{inter}$  [59], [60]. Nous avons donc réalisé des simulations avec et sans le tirage additionnel sur les modes de Debye. Nous représentons (figure 2.20) les courbes obtenues pour un trajet optique de un millimètre à gauche, et un centimètre à droite avec la même épaisseur optique dans les deux cas,  $eo = 21$ . Il s'agit d'une suspension de billes de silice de  $0.9 \mu m$ . Le temps intra-particule a une influence notable pour la courbe obtenue avec  $1 mm$  de trajet optique, et très peu pour celle obtenue avec  $1 cm$  de trajet optique. La différence entre les deux s'explique par le fait que lorsque l'on augmente le trajet optique, le délai additionnel inter-particule devient prédominant, et rend alors négligeable le temps de vol intra-particule.

Nous avons également étudié l'influence du rayon des particules (figure 2.21). Nous avons considéré des billes de latex de différents rayons, en fixant l'épaisseur optique à  $20$  et  $1 cm$  de trajet optique. Plus on augmente le rayon, moins on peut négliger le temps de vol intra-particule.

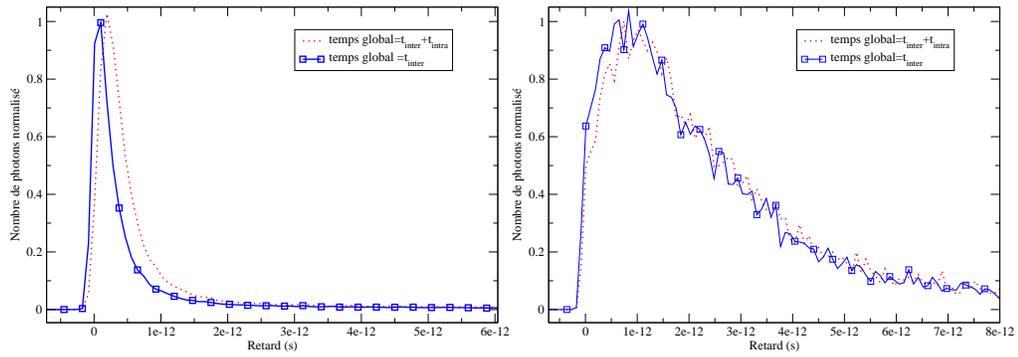


FIGURE 2.20 – Influence du trajet optique. A gauche  $L = 1 \text{ mm}$ , A droite  $L = 1 \text{ cm}$ .

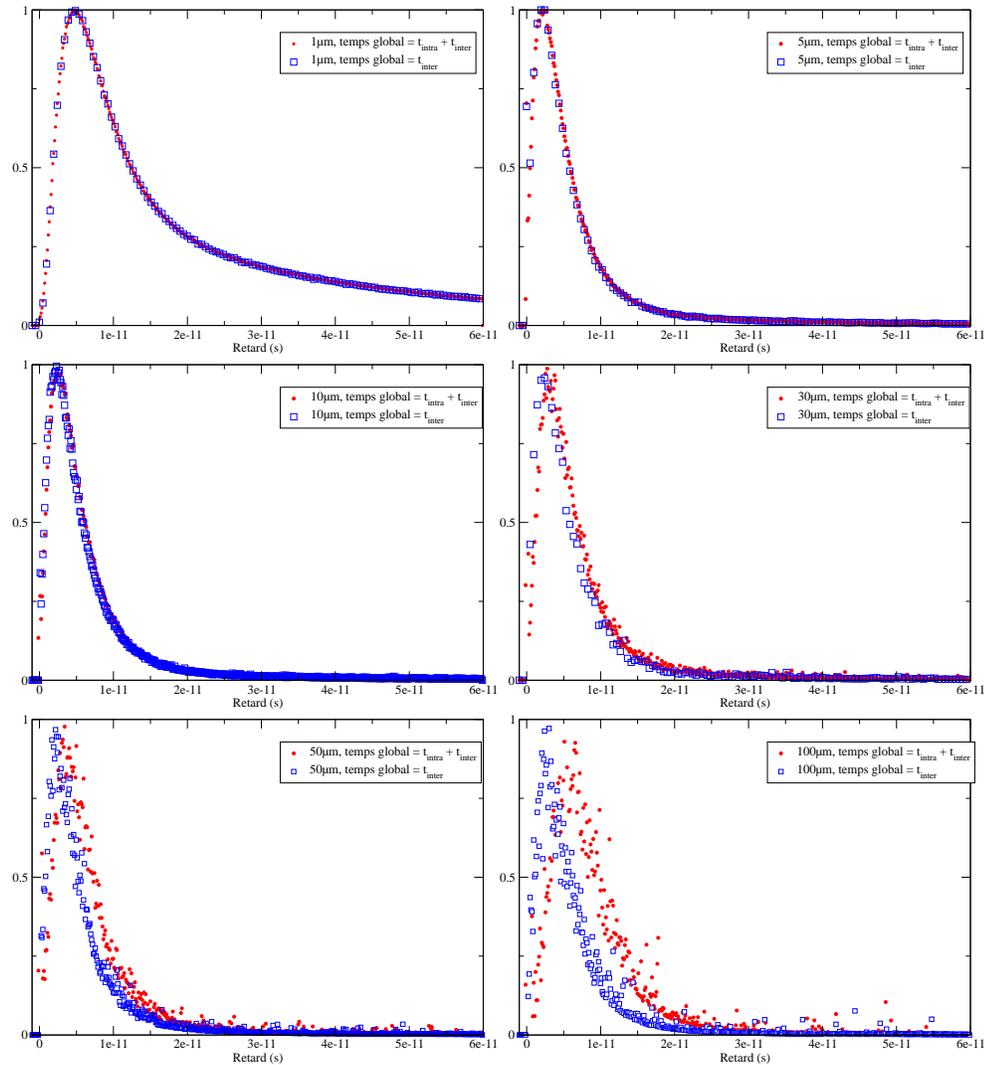


FIGURE 2.21 – Influence du rayon de la particule sur le profil de diffusion avec ou sans temps intraparticule,  $R=1, 5, 10, 30, 50$  et  $100 \mu\text{m}$ .

### 2.3.6 Angle de collection

Nous avons introduit plus haut les notions de flux collecté et échantillonné. Le but de cette section est d'étudier deux effets distincts. D'une part, nous examinons l'influence de la taille de porte sur l'échantillonnage des photons diffusés. D'autre part, nous analysons le rôle du diamètre  $2r$  des diaphragmes placés en sortie de cuve sur la collection des photons diffusés.

La figure 2.22 représente les lobes de diffusion collectés pour  $2r$  compris entre  $2.5 \text{ mm}$  et  $1 \text{ cm}$ . La cinétique du lobe de diffusion est modifiée. Plus le diamètre des diaphragmes

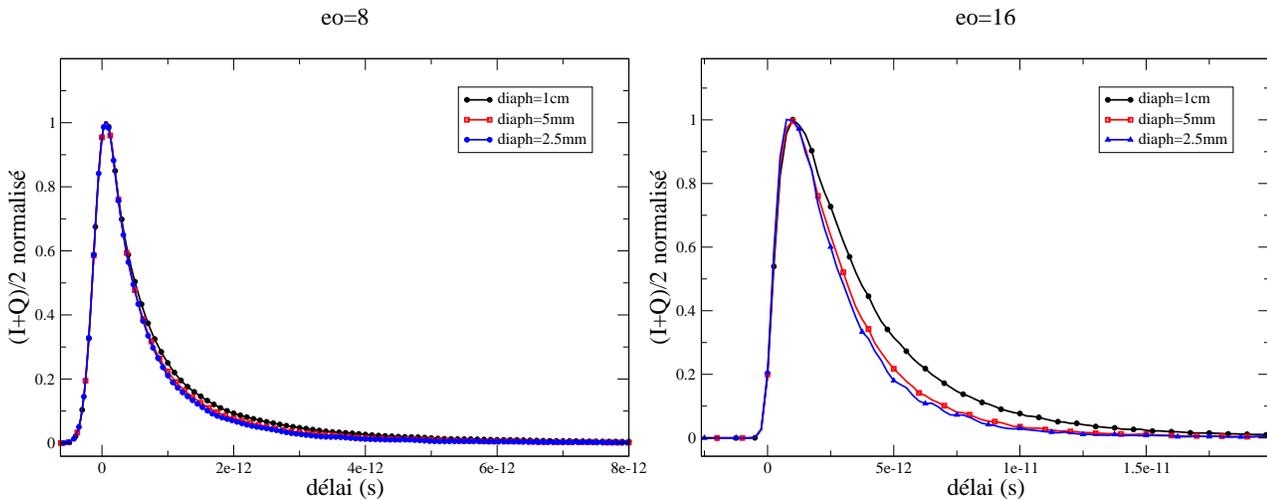


FIGURE 2.22 – Intensité diffusée collectée normalisée pour  $2r \in [0.25 \text{ cm}, 0.5, 1 \text{ cm}]$ . Particules de latex de rayon  $R = 0.5 \mu\text{m}$ . À gauche  $eo = 8$ , à droite  $eo = 16$ .

diminue, plus le temps de descente est court. En effet, les photons les plus déviés et donc les plus retardés, sont de moins en moins collectés sur le détecteur. Cette tendance est accentuée à forte épaisseur optique. Ceci s'explique simplement par le fait que plus l'épaisseur optique augmente, plus la proportion de photons déviés est importante.

Dans un second temps, nous étudions l'influence de la porte sur le flux échantillonné. La figure 2.23 montre les lobes de diffusion d'une suspension de sphères de latex, d'épaisseur optique  $e.o = 8$  en faisant varier le diamètre  $2 \cdot \text{porte}$  de  $15 \mu\text{m}$  à  $60 \mu\text{m}$ . Les profils normalisés sont identiques. La focalisation de la pompe induit donc une réduction quasi homothétique du flux diffusé échantillonné. Nous verrons à l'occasion du chapitre 4 que le réglage de la focalisation de la pompe peut parfois avoir un effet analogue à celui d'un diaphragme devant la cuve ou à celui d'un atténuateur en fonction de la configuration expérimentale envisagée. La conclusion de cette étude est que dans ce cadre, la notion d'angle de collection doit être manipulée avec précaution.

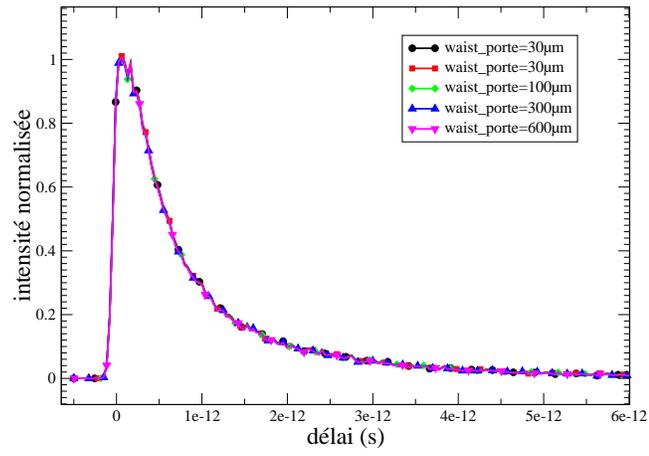


FIGURE 2.23 – Intensité diffusée échantillonnée normalisée pour  $(2.porte) \in [15, 30, 100, 300, 600 \mu m]$ . Particules de latex de rayon  $R = 0.5 \mu m$ .

## 2.4 Développements prospectifs : structures multi-couche et interfaces

Les principes de l'approche Monte Carlo exposés dans les paragraphes précédents et appliqués à la configuration expérimentale peuvent être étendus à une configuration typique de milieux multi-couches (*i.e.* possédant de propriétés radiatives différentes) avec ou sans interfaces [61] (*i.e.* avec ou sans variation d'indice optique). Ces milieux sont en effet représentatifs de situations réelles (revêtements, tissus...), dans lesquelles le diagnostic par laser femtoseconde pourra prendre à l'avenir toute sa place. Pour répondre à ce besoin, nous avons fait évoluer prospectivement l'outil précédemment développé. En première application, nous nous sommes limités à regarder l'effet de la structure multicouche et de la présence d'interfaces sur la transmission temporelle vers l'avant.

### 2.4.1 Principes généraux et initialisation du code de Monte Carlo

Par rapport au cas précédent, les modifications suivantes doivent être apportées :

- La présence de milieux différents modifie la méthode avec laquelle nous propageons le photon.
- La présence d'interfaces modifie la direction de propagation du photon et induit une condition supplémentaire lors du passage de ces interfaces.
- Le temps de vol inter-particule est corrélé à l'indice dans le milieu.
- L'approche Pseudo-Monte Carlo n'est plus applicable, sauf dans un cas simplifié où les indices optiques de toutes les couches sont identiques et équivalents à ceux du milieu environnant. On retombe alors sur le formalisme développé précédemment.
- Nous nous intéressons à ce qui est diffusé spatialement (et bien sûr temporellement) dans toutes les directions.

Nous considérons une géométrie cartésienne. Le milieu est constitué d'un empilement de  $i$  couches de propriétés radiatives (et donc de loi de probabilités associées) différentes avec  $i \in [1, N]$ . L'indice optique  $n_i$  de la couche  $i$  est supposé réel, *i.e.* on suppose les milieux sans pertes. Cet empilement définit  $N + 1$  interfaces. Si on considère le milieu environnant supérieur au rang 0 et le milieu environnant inférieur au rang  $N + 1$ , on pose l'interface de rang  $j$  comme l'interface entre le milieu de rang  $j$  et le milieu de rang  $j + 1$  avec  $j \in [0, N + 1]$ . Le milieu supérieur est un milieu transparent. Le milieu inférieur peut lui être opaque afin de prendre en compte le cas de revêtements déposés sur un substrat. Dans ce cas, seule la réflexion temporelle est accessible. Néanmoins, dans ce qui suit, pour simplifier et conserver la logique d'une étude en transmission, nous supposons que les deux milieux environnants

sont identiques et d'indice optique égal à 1.

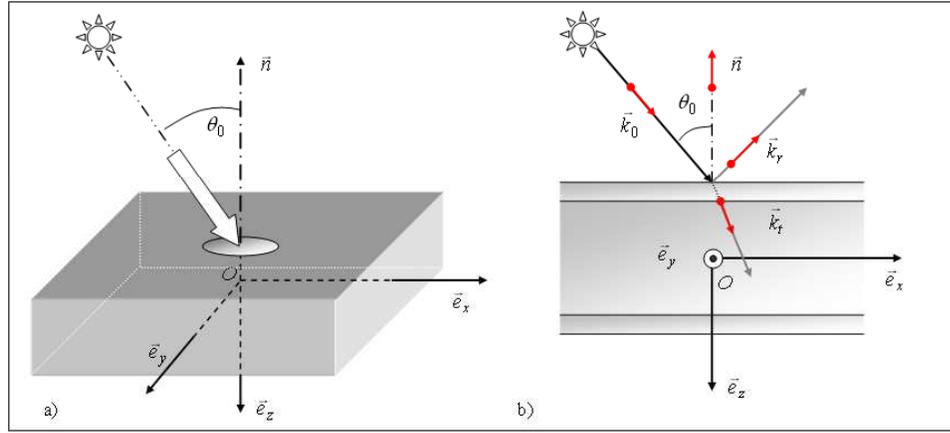


FIGURE 2.24 – Géométrie du code de Monte Carlo avec structure multicouche. (a) Définition des axes du repère  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  en géométrie 3D cartésienne et (b) vue en coupe.

On lance un photon à l'interface supérieure en utilisant une initialisation identique à celle décrite précédemment. Par exemple, on tire :

- soit aléatoirement le temps et la position par rapport à des gaussiennes comme décrit par l'équation 2.1.8,
- soit on fixe arbitrairement le temps initial à 0 et la position au point O.

La référence "0" du temps correspond donc à un photon lancé sur l'interface  $z = 0$ . A chaque fois qu'un photon est lancé, un compteur somme le poids total des photons lancés.

$$P_{total} = \sum_{m=1}^{N_{photon}} P(m)$$

avec  $P(m)$  le poids du photon de rang  $m$ .

## 2.4.2 Approche Monte Carlo Classique

Supposons maintenant que le photon est dans le milieu. Les étapes suivantes sont effectuées successivement.

**Etape 1 :** Soit un photon dans une couche  $i$  avec un vecteur de propagation  $\vec{k}$ . On tire comme décrit précédemment sur la distance avec le coefficient d'extinction  $k_{ext}(i)$  que l'on compare à la distance à l'interface  $i$  si  $\vec{k} \cdot \vec{e}_z > 0$  et à l'interface  $(i-1)$  si  $\vec{k} \cdot \vec{e}_z < 0$ .

Si le libre parcours tiré  $D_{ext}$  est plus petit que la distance aux interfaces  $D_{int}$ , le photon diffuse et on applique les règles précédemment décrites (paragraphe 2.1) sur le tirage des angles et les modifications du vecteur de Stokes. Si le libre parcours est plus grand que la distance aux interfaces, le photon est envoyé sur l'interface. Dans les deux cas, le temps de vol du photon  $t_{vol}^{MC}$  s'accroît de la distance parcourue suivant :

$$t_{vol}^{MC} \leftarrow t_{vol}^{MC} + \frac{n_i D}{c}$$

avec  $c$  la célérité de la lumière et sa position est modifiée selon :

$$\vec{x} \leftarrow \vec{x} + \vec{k} D$$

**Etape 2 :** Soit  $\vec{n}_{int}$  la normale locale de l'interface  $j$ . Si le photon arrive sur l'interface, on calcule tout d'abord, grâce aux relations de Snell-Descartes, les vecteurs de propagation réfléchis  $\vec{k}_r$  ou transmis  $\vec{k}_t$ . On se place dans le cas d'indices réels. Ces vecteurs se réécrivent dans le repère global :

$$\vec{k}_t = \frac{n_{j-1}}{n_j} \cdot \vec{k} + \vec{n}_{int} \cdot \left( \frac{n_{j-1}}{n_j} \cdot \cos\theta_0 - \cos\theta_1 \right)$$

$$\vec{k}_r = \vec{k} + 2\cos\theta_0 \cdot \vec{n}_{int}$$

Les cosinus utilisés dans l'équation précédente sont obtenus par :

$$\cos\theta_0 = -\vec{k} \cdot \vec{n}_{int}$$

$$\cos\theta_1 = \sqrt{1 - \left( \frac{n_{j-1}}{n_j} \right)^2 \cdot (1 - \cos^2\theta_0)}$$

Les coefficients de réflexion de Fresnel [62] dans les deux polarisations sont calculés pour en déduire d'une part le coefficient de réflexion en intensité  $R_{interface}$  de l'interface et d'autre part, les matrices de Mueller en transmission ou en réflexion (Annexe D).

**Etape 3 :** Cette étape se découpe en deux sous procédures, en fonction que nous sommes (ou pas) sur la première ou à la dernière interface.

Si nous ne vérifions pas cette hypothèse, un nombre aléatoire  $x$  entre 0 et 1 est comparé à  $R_{interface}$ . Si  $x > R_{interface}$ , le photon est réfracté et si  $x \leq R_{interface}$ , le photon est réfléchi. En fonction de l'événement, le vecteur de propagation est modifié en conséquence ainsi que

le vecteur de Stokes à l'aide de la matrice de Mueller normalisée. On continue alors à l'étape 1, en modifiant la couche dans laquelle cette étape se déroule si le photon est transmis et en la laissant identique si le photon est réfléchi.

Si nous vérifions cette hypothèse, les matrices de Mueller de transmission et de réflexion sont appliquées au vecteur de Stokes incident. On multiplie le poids du photon transmis par  $(1 - R_{interface})$  et celui du photon réfléchi par  $R_{interface}$ . Le photon transmis (poids et vecteur de Stokes transmis) est comptabilisé dans la chaîne de détection. Le photon réfléchi (poids et vecteur de Stokes réfléchi) repart et la chaîne d'événements revient à l'étape 1.

Notons que si le milieu inférieur est opaque, seule la réflexion est prise en compte.

**Etape 4** : l'élimination du photon intervient à partir du moment où :

- son poids  $P$  devient inférieur à une valeur minimale fixée par l'utilisateur,
- son temps de vol  $t_{vol}^{MC}$  devient supérieur à une valeur fixée par l'utilisateur.

Un nouveau photon est alors lancé.

**Etape 5** : Détection

Nous détectons les photons sous forme de compteurs incrémentés :

- Soit en sortie du milieu et nous considérons alors deux cas : interface supérieure / réflexion du milieu et interface inférieure / transmission du milieu.
- Soit sur  $N$  détecteurs ponctuels, identiques à ceux utilisés dans l'approche Pseudo Monte-Carlo (PSM), localisés loin du milieu, pour que l'approximation PSM soit réaliste.

Si la généralisation à  $N$  détecteurs ne pose aucun problème, nous nous sommes limités pour le moment à considérer uniquement un détecteur situé dans l'axe en transmission. De même, nous nous intéressons dans le formalisme développé uniquement à la partie transmise.

### Cas d'une détection directe à l'interface

On recherche tout d'abord sur le maillage temporel  $t_p, p \in [1, N_T]$  afin de trouver l'indice "p" tel que  $t_{vol}^{MC}$  vérifie  $t_p < t_{vol}^{MC} < t_{p+1}$ . La sommation des photons transmis après l'interface dans l'intervalle de temps "p" s'écrit :

$$I_{dif}^{\cap}(p) \leftarrow I_{dif}^{\cap}(p) + PI_{dif}$$

avec  $P$  le poids du photon et avec  $I_{dif}$  la première composante du vecteur de Stokes. Cette valeur normalisée par le poids total  $P_{total}$  permet de calculer la transmissivité hémisphérique temporelle. Il est aussi possible de classer ces photons en fonction du cosinus directeur entre le vecteur  $\vec{k}$  et la normale à l'interface  $\vec{n}_{int}$ . On utilise une quadrature de Gauss-Lobatto  $\mu_i, i \in [1, N_G]$  avec  $\mu_1 = 1$  et  $\mu_{N_G} = 0$ . On cherche alors  $\cos\beta \geq \mu_j$  avec  $\cos\beta = -\vec{k} \cdot \vec{n}_{int}$ . En

repartant des opérateurs définis préalablement, on obtient finalement :

$$I_{dif}^{cos}(i, p) \leftarrow I_{dif}^{cos}(i, p) + PI_{dif} \text{ si } \cos\beta \geq \mu_i$$

que l'on normalise là encore par le poids total pour obtenir la transmission diffusée temporellement dans un cône de diffusion.

### Cas d'une détection directe sur un petit détecteur

Dans ce cas, nous considérons un détecteur circulaire défini par sa position  $\vec{x}_{det}$ , de diamètre  $\phi_{det}$  et de normale  $\vec{n}_{det}$ . Considérons un photon en sortie du milieu sur les interfaces externes de vecteur de propagation  $\vec{k}$  et de position  $\vec{x}_{inc}$ . La distance entre les deux points s'écrit alors  $L = \|\vec{x}_{inc} - \vec{x}_{det}\|$ . Pour pouvoir comparer nos résultats à l'approche Pseudo Monte Carlo dans l'hypothèse d'un lancer d'un grand nombre de photons, nous vérifions si le photon situé en sortie du milieu intercepte ou pas ce détecteur ponctuel. Pour cela, à partir de sa position dans le plan du détecteur définie par  $\vec{x} = \vec{x}_{inc} + \vec{k}L$ , nous vérifions que  $\|\vec{x} - \vec{x}_{det}\| < 0.5\phi_{det}$ . Si tel est le cas, on modifie le temps de vol  $t_{vol}^{MC} \leftarrow t_{vol}^{MC} + L/c$  et on incrémente le tableur correspondant au temps de vol du produit entre le poids et le vecteur de Stokes, qui subit comme décrit préalablement, une rotation et une projection (voir section 2.2.1) :

$$\vec{I}_{dif}^{sm} \leftarrow \vec{I}_{dif}^{sm} + PR(\phi)\vec{I}_{dif}^{sm}\cos\beta$$

Contrairement aux cas précédents, on s'intéresse ici au vecteur de Stokes et non plus à l'intensité.

### 2.4.3 Approche Pseudo Monte Carlo

Cette approche a été préalablement décrite et nous ne présentons ici que les grandes lignes des adaptations nécessaires pour prendre en compte la structure. Nous utilisons les mêmes détecteurs que ceux utilisés pour l'incrémentatation en Monte Carlo classique.

Dans cette approximation, les indices optiques de toutes les couches sont supposés identiques à ceux du milieu environnant. Cette unicité d'indice rend caduque le calcul des matrices et coefficients de réflexion/transmission aux interfaces. Les étapes 2 et 3 ne sont pas jouées mais la structure du code demeure identique pour conserver la propagation de proche en proche dans un milieu multi-couches. Autrement dit, des interfaces " virtuelles " sont simulées au moins pour la partie propagation, ce qui permet d'étendre l'approche pseudo MC à un milieu stratifié.

Contrairement au cas précédent, nous n'identifions pas ici  $\vec{k}_{dif}$  à l'axe  $\vec{e}_z$  mais calculons le vecteur à partir des positions respectives du détecteur et du point source. Ce vecteur et le vecteur incident définissent les angles de diffusion et de rotation nécessaires au calcul du vecteur de Stokes diffusé (cf. Annexe A). Tout demeure inchangé par ailleurs. Seule l'épaisseur optique est évaluée sur la ligne de visée et tient compte des différentes couches traversées.

$$eo(L) = \int_{s=0}^L k_{ext}(s) ds$$

avec  $s$  l'abscisse curviligne sur la visée et  $L$  la distance point - détecteur. Cette approche ne présentant pas d'avancée majeure par rapport au cas précédent, seule une non régression des résultats a été conduite et s'est avérée satisfaisante.

#### 2.4.4 Etude numérique : influence des interfaces et de la structure multi-couches.

Nous considérons des milieux constitués de particules de rayon 0.5, 5 et 50  $\mu m$ , d'indice optique 1.22. La longueur d'onde est de 400  $nm$ . Le calcul des fonctions de phase s'effectue dans un milieu environnant d'indice unitaire. Nous considérons une impulsion femtoseconde incidente de durée 100  $fs$ . Pour simplifier les calculs, les fonctions de phase évaluées sont appliquées de manière identique quelque soit l'indice du milieu. La polarisation incidente est rectiligne  $[1, 1, 0, 0]$  et nous sommes en incidence normale. Le milieu étudié est décrit dans la figure 2.25 ci-dessous. Les milieu 1 et 2 sont non absorbants et ont un  $k_{dif}$  de 1 ou 2  $mm^{-1}$ . L'épaisseur optique varie donc de 8 à 16.

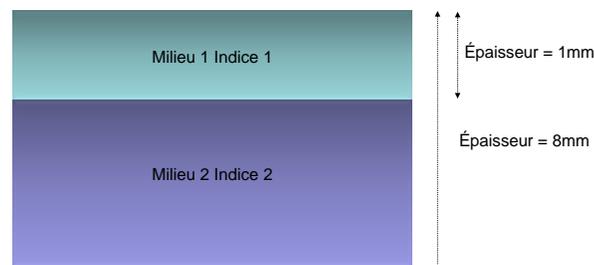


FIGURE 2.25 – Description du milieu bicouche étudié.

Les cas étudiés sont résumés dans le tableau 2.4.

Cas	Rayon R en $\mu m$ Milieu 1	Rayon R en $\mu m$ Milieu 2	Indice n°1	Indice n°2	<i>e.o</i>
1	0.5	0.5	1	1	8
2	50	50	1	1	8
3	0.5	50	1	1	8
4	50 à 50% 0.5 à 50%	0.5 à 50% 50 à 50%	1	1	8
5	0.5	0.5	1.33	1.33	8
6	5	5	1	1	16
7	5	5	1.5	1.5	16

TABLE 2.4 – Cas simulés pour l'étude de l'influence d'une structure du milieu.

Dans un premier temps, l'approche MC conventionnelle est utilisée (avec environ  $2.10^6$  photons) et nous calculons l'intensité transmise hémisphérique temporelle et celle comprise vers l'avant dans le cône défini entre la direction  $\mu = 1$  ( $\theta = 0^\circ$ ) et  $\mu = 0.92$  ( $\theta = 23^\circ$  environ).

Dans les quatre premiers cas (figure 2.26), on s'attache à regarder l'effet de la structure et d'un mélange en volume dans une couche.

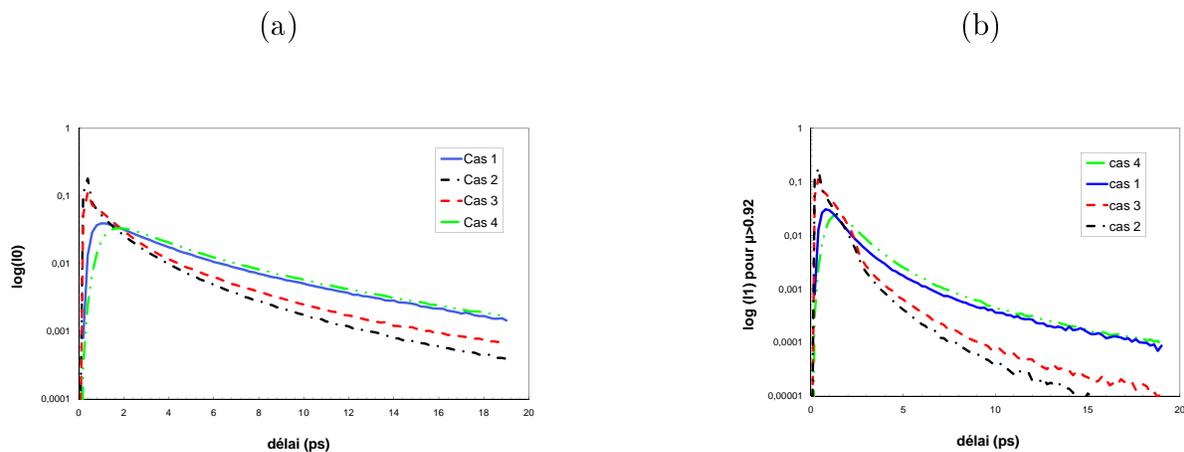


FIGURE 2.26 – Effet de la structure et d'un mélange sur l'intensité temporelle transmise. (a) :  $I_0$  Intensité hémisphérique. (b) :  $I_1$  Intensité diffusée dans le cône  $\mu > 0.92$ .

On peut constater l'effet de la structure en comparant les cas 3 et 2 où l'introduction d'une structure bicouche ( $e.o = 1$ ,  $R = 0.5 \mu m$ ;  $e.o = 7$ ,  $R = 50 \mu m$ ) par rapport à une structure monocouche ( $e.o = 8$ ,  $R = 50 \mu m$ ) modifie légèrement le lobe temporel de diffusion. Si on compare une monocouche composée par moitié en volume de particules de

rayon  $R = 0.5 \mu m$  et  $R = 50 \mu m$  (cas 4) aux cas monocouches  $R = 0.5 \mu m$  (cas 1) et  $R = 50 \mu m$  (cas 2), on peut constater :

- qu'elle se rapproche plus du cas  $R = 0.5 \mu m$ . En effet, un rapport 0.5 en volume donne un rapport 1 pour  $10^6$  en nombre en faveur des petites particules alors que le rapport des sections efficaces est ici de 1 pour 5600 en faveur des grosses. Au final, en terme de coefficient d'extinction, on obtient un rapport 180 en faveur des petites qui sont alors majoritaires lors des tirages aléatoires.
- qu'il existe un léger étalement temporel sur les intensités diffusées lié à la présence de grosses particules qui induisent un retard supplémentaire.

Dans les cas suivants, on s'attache à regarder l'effet d'une interface sur ces intensités. Il faut alors comparer les binômes suivants de cas : (1 et 5) et (6 et 7). Dans la figure 2.27, nous représentons en traits pleins les cas sans interface (1 et 6) et en traits avec symboles, les cas avec interfaces (5 et 7).

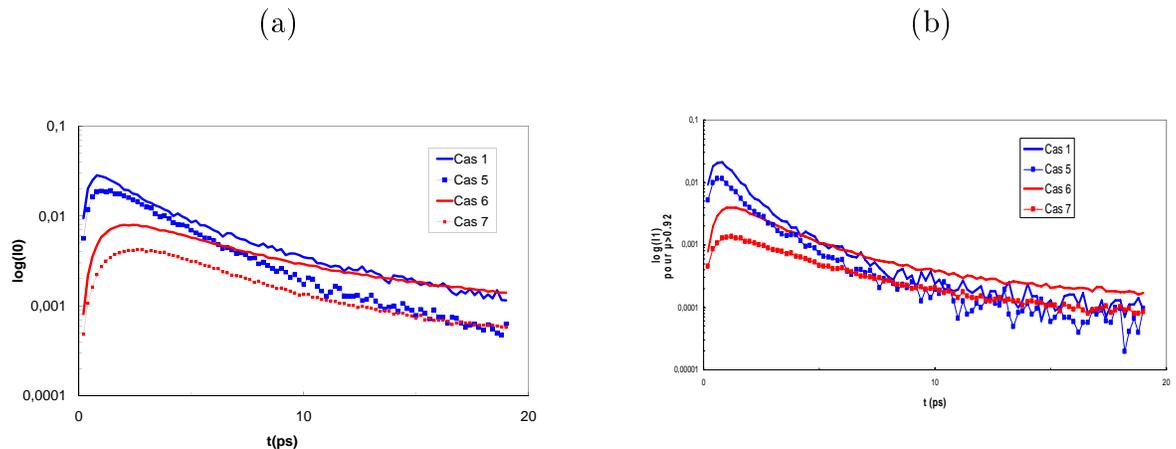


FIGURE 2.27 – Effet des interfaces sur l'intensité temporelle transmise. Cas (a) :  $I_0$  Intensité hémisphérique. Cas (b) :  $I_1$  Intensité diffusée dans le cône  $\mu > 0.92$ .

Si on compare les flux diffusés hémisphériques transmis et la part comprise dans les 20 premières picosecondes (tableau 2.5), on constate que la présence d'interfaces baisse la transmittance globale et l'étalement temporellement, la part diffusée dans les 20 premières picosecondes étant réduite. La réflexion partielle voir totale de l'interface piège en effet une partie de la lumière à l'intérieur du matériau et en retarde la sortie.

Dans un second temps, nous reprenons quelques cas de simulations (tableau 2.6) en augmentant fortement le nombre de photons et en détectant ce qui arrive sur le détecteur ponctuel (figure 2.28).

Cas	Transmittance hémisphérique	Contribution en % pour un temps $< 20ps$
Cas 1 sans interface	0.795	81.8
Cas 5 avec interface	0.690	66.7
Cas 6 sans interface	0.571	60.9
Cas 7 avec interface	0.529	32.5

TABLE 2.5 – Comparaison des flux diffusés hémisphériques transmis et la part comprise dans les 20 premières  $ps$ .

Cas	R (en $\mu m$ ) Milieu 1	R (en $\mu m$ ) Milieu 2	Indice n°1	Indice n°2	$e.o$
8	5	5	1	1	8
9	5	5	1	1.5	8
10	5	5	1.5	1.5	8

TABLE 2.6 – Cas simulés en détection ponctuelle.

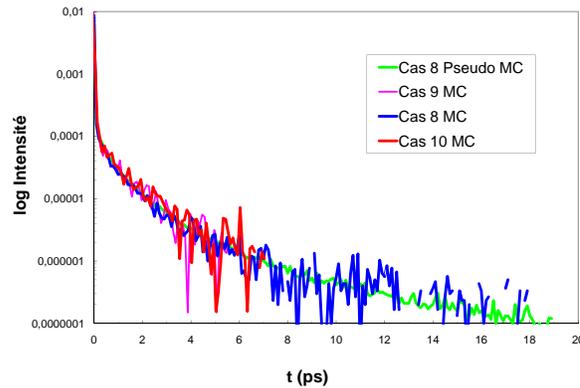


FIGURE 2.28 – Effet des interfaces sur l'intensité temporelle en détection ponctuelle.

A titre indicatif, on représente pour le cas 8 ce qui est obtenu par une approche PSM et une approche ponctuelle en MC classique. La détection ponctuelle en MC est ici fonctionnelle bien que beaucoup plus bruitée qu'avec l'approche PSM. Dans le cas d'une interface et pour pouvoir comparer les niveaux de diffus au cas sans interface, on corrige le niveau sans interface par  $T^2$  où  $T$  est la transmission d'une interface en incidence normale (ici,  $T = 0.96$ ). La figure 2.28 représente l'intensité détectée sur ce détecteur ponctuel pour les cas 8, 9 et 10. On peut

constater que l'on obtient la même décroissance temporelle. Ce résultat conforte l'idée que, dans le cas d'une mesure en stricte transmission avant, l'effet des interfaces n'est pas à prendre en compte.

### **2.4.5 Perspectives**

Ces travaux prospectifs ouvrent la voie à une utilisation plus large de la technique Monte Carlo pour étudier le diagnostic femtoseconde de milieux diffusants. La généralisation de l'approche présentée à des milieux multicouches et avec des interfaces semble utile pour des configurations géométriques représentatives de milieux réels, les interfaces ou l'aspect multi-couche modifiant la diffusion temporelle. L'exploitation complète de la diffusion temporelle (et de la dépolarisation temporelle) dans des directions particulières autre que la transmission constitue une perspective aux travaux présentés.

Cette généralisation ne présente pas beaucoup d'utilité dans la modélisation expérimentale préalablement décrite. Celle-ci pourrait néanmoins être améliorée en ajoutant la transmission normale des interfaces traversées dans l'approche pseudo Monte Carlo où l'axe de diffusion est fixé parallèlement à l'axe de propagation balistique.

## 2.5 Synthèse du chapitre 2

L'objectif de ce chapitre était de modéliser la diffusion multiple d'un milieu diffusant optiquement épais afin de dimensionner le filtrage spatial et temporel. Pour ce faire, nous avons brièvement rappelé le formalisme de la diffusion par une sphère homogène. Ceci nous a permis d'introduire les notions essentielles du traitement de la diffusion. Nous avons adapté le formalisme de Lorenz Mie au cas d'une impulsion ultracourte incidente afin de déterminer le temps passé à l'intérieur d'une particule.

Ceci nous a permis de développer un code de simulation de la diffusion multiple temporelle de type Monte Carlo. Nous avons adapté le code à notre configuration expérimentale. Le filtrage spatial est efficace jusqu'à une épaisseur optique de 18. L'efficacité d'un filtrage temporel additionnel nous a permis de monter jusqu'à une épaisseur optique de 22 pour les grosses particules ( $R = 50 \mu m$ ) et 30 pour les petites ( $R = 0.5 \mu m$ ).

Nous avons modélisé l'évolution temporelle de la dépolarisation. On observe une différence notable entre les deux premières composantes du vecteur Stokes au delà d'une épaisseur optique de 30 pour un paramètre de taille proche de 6. Nous avons mis en évidence qu'un montage qui se base sur l'effet Kerr avec ou sans polariseur permet de mesurer respectivement  $(I + Q)/2$  ou  $Q$ .

Nous avons confronté notre outil (fonction de phase temporelle, Monte Carlo complet et semi-analytique, polarisation) à d'autres résultats issus de la littérature. Pour toutes ces confrontations, l'accord est satisfaisant.

Enfin, nous avons fait évoluer le code de Monte Carlo de manière à étudier des milieux comportant une structuration en couches. L'évolution temporelle de l'intensité transmise est sensible à une structuration si l'on ouvre l'angle de détection. Pour des angles de collection très faibles tels ceux de notre expérience, on n'observe aucune influence des interfaces.

# Chapitre 3

## Inversion spectrale

Le chapitre 2 de ce manuscrit nous a permis de simuler l'efficacité d'un filtrage spatial et temporel dans le but de faire une mesure d'extinction spectrale en minimisant le signal parasite de diffusion. Nous abordons au cours de ce chapitre le deuxième volet du travail de simulation. On cherche à déterminer la distribution en taille d'un milieu diffusant à partir de la mesure de spectres d'extinction : on parle d'inversion spectrale.

Dans un premier temps, nous rappelons comment l'épaisseur optique s'exprime en fonction de la distribution en taille et nous décrivons les difficultés inhérentes à ce problème inverse particulier.

Dans un second temps, nous indiquons en quoi notre problème peut être considéré comme mal conditionné en décrivant l'instabilité des solutions vis à vis de l'incertitude de la mesure.

La méthode développée pour inverser est ensuite abordée. Elle est basée sur l'optimisation du maillage de la distribution en taille et se différencie ainsi des autres méthodes d'inversion classiques.

Pour finir, nous effectuons une étude de sensibilité du turbidimètre que nous avons développé sur la base du montage expérimental décrit au chapitre suivant.

### 3.1 Problématique

Dans les chapitres 1 et 2, nous avons pu distinguer les paramètres clés qui interviennent pour décrire la diffusion par une ou une assemblée de particules. Elles sont supposées sphériques et homogènes de rayon  $R$ ; ainsi, les sections efficaces d'extinction  $\sigma_{ext}(R, \lambda, m(\lambda))$  découlent de la théorie de Lorenz Mie [18], où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $m = n_{pa}/n_{li}$  est le contraste d'indice entre la particule et le liant. Dans le cadre de cette étude, l'indice de réfraction est connu et on se limite à des particules et des liants pour lesquels l'absorption est

négligeable, *i.e*  $m \in \mathbb{R}$ . Les mesures d'épaisseur optique  $eo(\lambda)$  effectuées pour  $N$  longueurs d'onde d'un échantillon d'épaisseur  $L$  vont nous permettre de déterminer la distribution en taille  $f(R)$ . Ainsi, toute l'étude présentée dans ce chapitre se base sur l'équation 1.1.2 que l'on réécrit :

$$\langle eo(\lambda) \rangle = N_p L \int f(R) \sigma_{ext}(m, \lambda, R) dR \quad (3.1.1)$$

Cette équation est une intégrale de Fredholm de première espèce dont le noyau est la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}(m, \lambda, R)$ . On cherche à inverser cette équation, autrement dit, on veut retrouver  $f(R)$  en fonction des mesures  $eo(\lambda)$  et connaissant au préalable  $\sigma_{ext}(m, \lambda, R)$ . Avant de décrire d'une manière détaillée la méthode d'inversion, on peut évaluer grossièrement la sensibilité d'une mesure de turbidimétrie à partir de quelques arguments simples.

L'efficacité d'extinction  $q_{ext}$  est définie comme étant le rapport entre la section efficace d'extinction et la surface de la particule dans le cas d'une onde plane incidente. Soit :

$$q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2}$$

$q_{ext}$  varie selon trois régimes en fonction du paramètre de taille :

- le domaine de Rayleigh pour les petits paramètres de taille,
- celui de la diffusion de Mie pour les paramètres de taille intermédiaires,
- le domaine de l'optique géométrique pour les grands paramètres de taille.

Nous allons maintenant discuter la pertinence d'une expérience de turbidimétrie pour chacun de ces trois régimes.

### Domaine de Rayleigh

Pour le cas d'une particule de rayon  $R$  petit devant la longueur d'onde, le diffuseur peut être décrit comme un dipôle. On est dans le cadre approximatif de la diffusion de Rayleigh, c'est à dire pour les paramètres de taille  $x$  vérifiant  $|mx| \ll 1$ . Notons que cette condition dépend tout autant du paramètre de taille  $x$  que du contraste d'indice  $m$ .

Sur la figure 3.1, on a représenté l'efficacité d'extinction sur un domaine fixé de rayons et deux contrastes d'indice différents :

- en bleu :  $SiO_2$  dans l'air
- en rouge :  $SiO_2$  dans l'eau.

On observe que la validité de l'approximation de Rayleigh dépend non seulement du paramètre de taille  $x$ , mais aussi du contraste d'indice  $m$ .

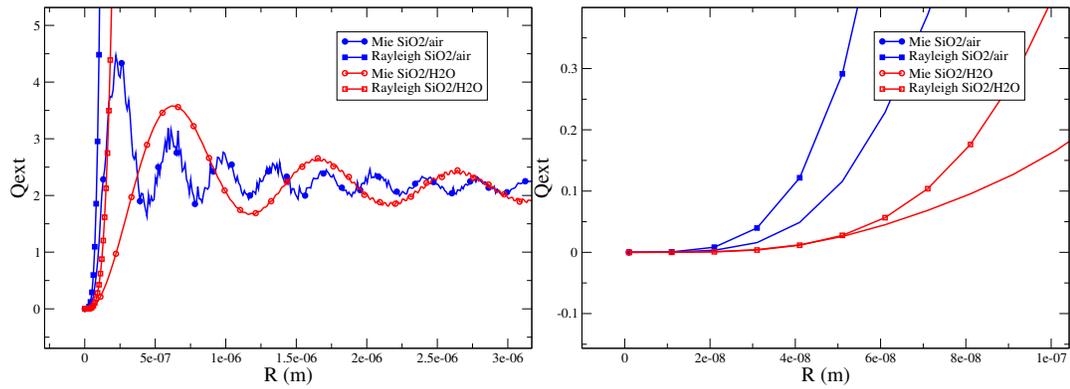


FIGURE 3.1 – Efficacité d’extinction  $q_{ext}$  à  $400 \text{ nm}$  en fonction du paramètre de taille pour  $\text{SiO}_2$  dans l’eau en rouge et dans l’air en bleu. Echelle dilatée à droite.

Effectivement, il est possible de montrer que l’épaisseur optique pour des particules de Rayleigh se retrouve par une approche perturbative de la théorie Mie en puissance de  $x$  si  $x \ll 1$  et  $|m|x \ll 1$  [18]. Dans ce cadre et en négligeant l’absorption, l’efficacité d’extinction s’exprime comme :

$$q_{ext} = 8x^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2$$

Ce qui nous permet de réécrire le système à inverser :

$$eo(\lambda) = N_p L \frac{C}{\lambda^4} \int R^6 f(R) dR \quad (3.1.2)$$

avec  $C = 128\pi^5 \Re\left(\frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2}\right)^2$ . L’équation 3.1.2 montre que l’épaisseur optique varie principalement en  $\frac{1}{\lambda^4}$ . Le seul paramètre accessible par des mesures spectrales d’épaisseur optique est donc  $I = N_p L \int R^6 f(R) dR$ , ce qui est largement insuffisant pour retrouver  $f(R)$ . Que l’on ait  $N$  mesures expérimentales, ou une seule, nous ne pourrions déterminer qu’une seule inconnue :  $I$ . Comme  $I$  est le produit de  $N_p L$  par l’intégrale  $\int R^6 f(R) dR$ , et que l’on cherche autant à déterminer la concentration  $N_p$  que  $f(R)$ , le problème est insoluble. Il n’est donc pas possible d’inverser des mesures faites dans le domaine de Rayleigh.

### Domaine de Mie

Pour des paramètres de taille intermédiaires ( $R/\lambda \sim 1$ ), il faut prendre des ordres supérieurs du développement multipolaire pour reproduire  $\sigma_{ext}(\lambda, R)$  convenablement. Dans l’idéal, s’il faut prendre  $p$  termes dans ce développement pour reproduire  $\sigma_{ext}(\lambda, R)$ , une mesure pour  $p$  longueurs d’ondes optimalement choisies pourrait permettre de retrouver  $p$  paramètres indépendants de la distribution en taille  $f(R)$ . Xiaogang Sun et Al. [63] ont utilisé la méthode des moments pour reproduire l’efficacité d’extinction en fonction du rayon

et remonter à la distribution en taille optimale grâce à un algorithme génétique. Le point de départ de la méthode est de décomposer l'efficacité d'extinction comme un polynôme d'ordre  $p$ . Ainsi, pour chaque longueur d'onde  $\lambda_j$ , on a :

$$q_{ext}(\lambda_j) = \sum_{i=0}^p A_{ij} R^i$$

On définit le **i-ème** moment  $M_i$  pour une distribution en taille de forme log normale  $f(R)$  de la manière suivante :

$$M_i = \int_0^{\infty} R^i f(R) dR \quad (3.1.3)$$

où  $i \in \mathbb{N}$ . Le moment d'ordre 1 étant la moyenne des rayons et celui d'ordre 2 la variance. L'épaisseur optique s'écrit alors de la manière suivante :

$$eo(\lambda_j) = \pi L N_p \sum_{i=0}^p A_{ij} M_{i+2}$$

Cet article montre que pour un contraste d'indice de 1.235, l'efficacité d'extinction était bien reproduite par :

- un polynôme d'ordre 3 pour des rayons compris entre 0.1 et 1  $\mu m$
- un polynôme d'ordre 10 pour des rayons compris entre 1 et 5  $\mu m$
- un polynôme d'ordre 20 pour des rayons compris entre 5 et 10  $\mu m$ .

Ceci illustre le fait que dans le domaine de Mie, la quantité d'informations nécessaires pour retrouver  $f(R)$  (ordre du polynôme) augmente avec le rayon.

### Domaine de l'optique géométrique

Lorsque l'efficacité d'extinction converge vers 2, on est dans le domaine de l'optique géométrique. L'épaisseur optique s'écrit alors :

$$eo(\lambda) = 2N_p L \int f(R) \pi R^2 dR \quad (3.1.4)$$

On se retrouve dans une situation équivalente au cas du domaine de Rayleigh, un seul moment d'intégration  $\int f(R) \pi R^2 dR$  de la distribution en taille est accessible, ce qui est encore un fois insuffisant pour déterminer  $f(R)$ .

Cette approche montre que le nombre de paramètres indépendants qu'il est possible d'extraire après inversion et par conséquent, le nombre pertinent de mesures spectrales à

effectuer, est très dépendant de la gamme de paramètres de tailles. Or, la gamme de paramètres de taille est justement inconnue dans notre problème d'inversion. La détermination du nombre de paramètres indépendants constitue donc une première difficulté du problème inverse. Décrivons à présent la seconde : le problème inverse est mathématiquement "mal posé".

## 3.2 Problèmes mal posés

### 3.2.1 Introduction

Certains problèmes de la physique mathématique ont des solutions instables vis à vis de faibles variations des données initiales. Ceci apparaît généralement dans tous les systèmes gouvernés par des équations différentielles non linéaires : structure chaotique, bistabilité, où une infime variation des conditions initiales à un instant  $t_0$  peut avoir des conséquences dramatiques à un instant  $t_0 + \Delta t$ , on parle d'effet papillon.

L'objectif de ce paragraphe est d'adapter le formalisme développé pour ces équations différentielles non linéaires, à notre problème d'équation intégrale linéaire, qui possède le même genre d'instabilité numérique. On étudie la stabilité des solutions  $f(R)$ , en fonction des données expérimentales  $eo(\lambda)$ . Les mesures de  $eo(\lambda)$  sont analogues aux conditions initiales (situation du problème à  $t = t_0$ ) et  $f(R)$  est l'analogie des conditions finales,  $t = t_0 + \Delta t$ . Dans notre problème d'inversion, l'incertitude sur les données expérimentales peut engendrer des erreurs conséquentes sur la granulométrie recherchée. On parle de problème mal posé au sens de Hadamard. On trouve dans la littérature anglaise "ill posed, ill-conditioned, improperly-posed, incorrectly-posed". Cette instabilité, liée au fait que les mesures ne sont pas connues de façon exacte, fait que la solution approchée n'est pas unique ou instable. Nous allons maintenant expliquer, grâce à quelques arguments mathématiques, pourquoi l'équation (3.1.1) n'aura pas toujours de solution. Deux problèmes fondamentaux peuvent se poser : celui de la régularité de la courbe expérimentale  $eo(\lambda)$  et la faible transmission des contributions de  $f(R)$  variant rapidement avec  $R$ .

### 3.2.2 Régularité de la courbe expérimentale

$$LN_p \int \sigma_{ext}(\lambda, R) f_0(R) dR = eo(\lambda) \quad (3.2.5)$$

Le terme de droite de l'équation 3.2.5,  $eo(\lambda)$  est obtenu de manière expérimentale et peut contenir des singularités comme des points anguleux. La régularité du terme de gauche

dépend du noyau  $\sigma_{ext}(\lambda, R)$  qui dans notre cas est obtenu par la théorie de Lorenz Mie, et admet des dérivées par rapport à  $\lambda$ . Le terme de gauche est donc une fonction de  $\lambda$  au moins de classe  $C^1$ .<sup>1</sup> Cette première approche nous montre que pour toutes les fonctions  $eo(\lambda)$  non  $C^1$ , l'équation n'aura pas de solution. De manière générale, si l'on essaye de résoudre cette équation en prenant pour deuxième membre des données expérimentales brutes, proches mais non rigoureusement égales à une fonction  $eo(\lambda)$  acceptable, le système n'aura pas de solution. On entend par "fonction  $eo(\lambda)$  acceptable" tous les éléments de l'ensemble  $\sigma F$ , images de  $F$  par l'application linéaire  $\hat{\sigma}$  :

$$\hat{\sigma} : f \in F \rightarrow eo(\lambda) = \int LN_p \sigma_{ext}(\lambda, R) f(R) dR$$

La solution ne pourra être trouvée que si l'on considère la courbe expérimentale avec une certaine incertitude, de manière à englober une fonction acceptable dans l'intervalle d'erreur.

### 3.2.3 Caractère passe bas du noyau $\sigma$

D'après le théorème de Riemann Lebesgue, parce que le noyau  $\sigma_{ext}(\lambda, R)$  est continu, on a :<sup>2</sup>

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int \sigma_{ext}(R, \lambda) \sin(nR) dR = 0$$

L'application linéaire  $\hat{\sigma}$  ne transmet pas les composantes hautes fréquences. Ceci illustre parfaitement l'instabilité de ce problème mal posé. Effectivement, si  $f_0$  est solution pour une mesure  $eo_0$  alors

$$f(R) = f_0(R) + A \sin(jR)$$

sera solution du problème pour

$$eo_j = eo_0 + LN_p \int \sigma_{ext}(\lambda, R) A \sin(jR) dR$$

On trouve donc une famille de couple  $(f_j, eo_j)$  avec  $eo_j$  arbitrairement proche de  $eo_0$  et  $f_j$  très différents de  $f_0$  à condition de prendre  $j$  et  $A$  suffisamment grands. Ainsi, l'opérateur  $\sigma_{ext}$  coupe les composantes qui oscillent rapidement avec  $R$  : il se comporte comme un filtre passe bas. Il faudra donc que la solution ne varie pas trop brutalement avec le rayon, car si une telle contribution n'a que très peu d'impact sur l'épaisseur optique, elle modifie complètement la solution finale. Ceci sera possible grâce à l'optimisation du maillage des rayons que l'on choisira suffisamment large.

---

1. On rappelle qu'une fonction de classe  $C^1$  est continûment dérivable.

2. En toute rigueur, on restreint ici l'intervalle d'intégration sur un segment  $[R_{min}, R_{max}]$ .

Nous venons de voir que la résolution du problème inverse présente trois principales difficultés :

- On ne sait pas à priori quel est le nombre pertinent  $M$  de paramètres indépendants accessibles avec  $N$  points de mesures ( $M \leq N$ )
- Une courbe  $eo(\lambda)$  ne pourra admettre de solutions  $f(R)$  que sous certaines hypothèses de régularité. La solution ne pourra être trouvée que si l'on considère la courbe expérimentale avec une certaine incertitude.
- L'opérateur intégral coupe les variations rapides de la distribution  $f(R)$

Directement inversée, cette équation intégrale a une infinité de solutions possibles. De nombreuses équipes ont proposé des méthodes numériques pour surmonter ces difficultés qui se retrouvent dans des domaines qui aussi variés que l'astrophysique [64], la météorologie [65] ou l'imagerie médicale [66].

### 3.2.4 Etat de l'art

Pour surmonter les difficultés que nous venons de voir, les méthodes classiques requièrent presque toujours une information supplémentaire ou contrainte sur le système (limites, condition de régularité, continuité). Ce problème a plus d'un siècle et les méthodes développées pour le résoudre sont très nombreuses. Un article de revue très détaillé [67] reprend la plupart de ces méthodes. Le but de cette section est de décrire de manière très succincte les différentes classes de techniques d'inversion afin de pouvoir introduire celle que nous avons utilisée.

Les méthodes peuvent être dépendantes ou indépendantes, linéaires ou non linéaires. Une méthode sera dite indépendante si l'on ne fait pas d'hypothèse sur le type de solution. Dans le cas contraire, une méthode dépendante suppose une expression analytique simple de la solution avec un nombre limité de paramètres indépendants à déterminer. Citons l'exemple d'une log normale, le but est alors de déterminer le rayon modal et l'écart type de la distribution. La détermination de ces deux ou trois paramètres indépendants n'est cependant pas aisé et nécessite l'introduction d'une méthode numérique évoluée. Deux stratégies existent. La première est une méthode statistique du type algorithme génétique [68], [63]. Le principe est d'essayer aléatoirement les mutations sur les rayons modaux et les largeurs spectrales qui satisfont le critère de sélection afin de trouver la meilleure distribution. La deuxième technique est du type optimisation itérative basée par exemple sur les gradients conjugués [69]. L'idée est ici de minimiser la fonction objectif, écart entre la solution itérée et la fonction résultat.

Sans doute une des plus citées, la méthode de Chahine [70] [71] se base sur ce principe. Son initialisation se base sur une forme analytique supposée connue et strictement positive de la solution. Afin de supprimer les composantes oscillantes trouvées avec cette technique, Twomey et al. [72] utilisent une approche similaire en adoptant une hypothèse de noyau de l'équation intégrale suffisamment lisse pour régulariser le problème. Appliquée à la granulométrie par Hitzenberger et al. [73], cette méthode s'est avérée efficace. Si l'hypothèse de noyau lisse n'est pas vérifiée, les solutions sont instables, ce qui constitue la principale limitation de cette approche. L'idée d'ajouter une contrainte de lissage sur la solution a permis de lever cette limitation. On peut citer par exemple Ferri et al. qui associent cette contrainte à la technique de Chahine pour caractériser en taille des objets fractals à partir de mesures de coefficients de diffusion [74]. Roth et al. [75] l'ont associée à la méthode de Twomey [76] pour obtenir la distribution en taille de particules en mesurant leur radiation thermique.

Plutôt que d'étudier une méthode de type dépendante comme ci-dessus, nous avons souhaité utiliser une méthode indépendante. Nous ne faisons donc aucune hypothèse sur la forme a priori des solutions. En revanche, nous linéarisons le problème. Ceci consiste à décomposer une solution possible sur un ensemble de fonctions de base. L'équation intégrale 3.2.5 se réduit alors un système d'équations linéaires. Pour régulariser le problème, un grand nombre de techniques existent [77], [69], [78]. Box et al. ont implémenté une méthode pour l'inversion spectrale basée sur la transformation de Mellin [79]. Cette technique de filtrage permet de régulariser le problème directement sur l'incertitude de mesure. L'association de ce filtrage avec une contrainte de solution strictement positive a permis de réaliser un code d'inversion propre au *DOTA*. Cette méthode a fait ses preuves pour retrouver la distribution en taille à partir de mesures de néphélométrie [11]. Il y a quelques années, ce code a été transposé à l'inversion spectrale en vue de travaux prospectifs tels que l'inversion de mesures issues d'un lidar multispectral [80], [81], [82]. Une partie importante de ce travail de thèse a été de comprendre le fonctionnement de ce code afin d'en tester l'applicabilité et d'en définir les limites.

### 3.3 Résolution du problème inverse : structure globale du code d'inversion

L'originalité de notre méthode réside dans l'optimisation du maillage de la distribution en taille, qui permet de trouver automatiquement le nombre de points pertinents  $M$  pour retrouver  $f(R)$ . La distribution finale est obtenue en imposant la contrainte  $f(R) \geq 0$  à chaque étape.

Cette démarche se déroule en quatre étapes :

- La première consiste à discrétiser et exprimer le système d'équations intégrales sous forme d'un système carré. L'inversion de ce système permet d'obtenir une première solution de la distribution en taille  $f^0(R)$ .
- La seconde étape recherche  $M$ .
- La troisième inverse le nouveau système rectangulaire avec contrainte (incertitude de mesure).
- Enfin dans la dernière étape, on teste la stabilité du spectre optimisé vis à vis d'une translation de l'intervalle  $[R_{min}, R_{max}]$ , en s'assurant qu'il soit toujours inclus dans l'intervalle de confiance.

Les paramètres d'entrée du code sont les suivants :

- Tout d'abord, l'utilisateur fixe un intervalle  $[R_{min}, R_{max}]$ .  $R_{max}$  est le rayon supposé maximal des particules et vaut typiquement quelques dizaines de microns.  $R_{min}$  sera fixé à  $20nm$  tout au long de ce chapitre. Il n'est pas pertinent de choisir  $R_{min}$  plus petit en travaillant sur la gamme visible puisqu'on serait dans le domaine de Rayleigh.
- On a effectué plusieurs mesures de spectres dont on déduit les écarts types  $\Delta eo(\lambda_i)$ , les valeurs minimales  $eo_{min}(\lambda_i)$  et maximales  $eo_{max}(\lambda_i)$  et les valeurs moyennes  $\bar{eo}(\lambda_i)$   $i \in [1, N]$ .
- Pour chaque longueur d'onde  $\lambda_i$ , on entre les indices  $n_{li}(\lambda_i)$  du liant et  $n_{pa}(\lambda_i)$  de la particule. Enfin, on donne les valeurs de  $L$  et  $N_p$ .

Il est ainsi possible de précalculer  $\sigma_{ext}(\lambda, R)$  sur  $[R_{min}, R_{max}]$  pour les  $N$  valeurs de  $\lambda$ .

### 3.3.1 Transformation de l'équation intégrale en système carré

L'initialisation du code d'inversion se base sur les  $N$  points de mesures. On espère extraire  $N$  paramètres indépendants de cette expérience. On va donc chercher une solution  $f(R)$  qui s'exprime sous la forme d'une combinaison linéaire de  $M$  fonctions adaptées notées  $S_j$ , avec ici  $N = M$ .

$$f(R) = \sum_{j=1}^M c_j S_j(R) \quad (3.3.6)$$

où les  $c_j$  sont les coefficients de la combinaison linéaire de  $f(R)$ .

Ce développement doit s'appuyer sur un maillage de l'intervalle  $[R_{min}, R_{max}]$ . La forme la plus simple pour  $S_j$  serait un histogramme, tel que :

$$\begin{aligned} S_j &= 1 && \text{sur } [R_j, R_{j+1}] \\ S_j &= 0 && \text{partout ailleurs.} \end{aligned} \tag{3.3.7}$$

Ces fonctions sont discontinues. Or, nous recherchons un résultat qui s'approche le plus possible d'une distribution  $f(R)$  réelle, ce qui imposerait pour un histogramme un nombre élevé de classes, incompatible avec le nombre limité de mesures spectrales.

La fonction obtenue sera beaucoup plus lisse si on choisit la suite  $S_j$  en tant que fonction b-spline cubique.  $S_j$  est dans ce cas définie par morceaux sur les 4 segments  $[R_{j-2}, R_{j-1}]$ ,  $[R_{j-1}, R_j]$ ,  $[R_j, R_{j+1}]$  et  $[R_{j+1}, R_{j+2}]$  où les  $R_j$  sont appelés noeuds. 4 polynômes différents de degrés 3 sont définis sur chaque segment. En dehors de  $[R_{j-2}, R_{j+2}]$ ,  $S_j = 0$ . On choisit ces polynômes de manière à ce que  $S_j$  soit  $C^2$  sur  $[R_{min}, R_{max}]$ .

Notons qu'il y a  $M$  termes dans la décomposition linéaire  $S_j$ ,  $j \in [1, M]$  et  $M + 4$  noeuds  $R_j$ ,  $R_j \in [-1, M + 2]$ .

Pour avoir  $R_{min} = R_{-1}$ ,  $R_j$  doit vérifier :

$$R_j = R_{min} k^{j+1}$$

avec  $k$  défini par

$$k = R_{j+1}/R_j$$

et pour que  $R_{max} = R_{M+2}$  :

$$R_{M+2} = R_{min} k^{M+3}$$

et

$$k^{M+3} = \frac{R_{max}}{R_{min}}$$

Le maillage est ainsi défini par le pas suivant :

$$\ln k = \frac{1}{M + 3} \ln\left(\frac{R_{max}}{R_{min}}\right) \tag{3.3.8}$$

Puisque  $R_{min}$  et  $R_{max}$  sont fixés, le pas du maillage dépend de  $M$ .

Plus  $M$  est petit, plus le pas du maillage est grand, moins on autorise la solution finale à varier rapidement.

En injectant le développement de  $f(R)$  (équation 3.3.6) dans l'équation intégrale (équation 3.1.1), on obtient :

$$eo(\lambda_i) = \sum_{j=1}^M K_{ij} c_j$$

En définissant  $K_{ij}$  comme :

$$K_{ij} = LN_p \int_{R_{min}}^{R_{max}} \sigma_{ext}(\lambda_i, R) S_j(R) dR \quad (3.3.9)$$

$j \in [1, M], i \in [1, N]$ . On a finalement une expression du système intégral sous forme d'un système d'équations linéaires qui se réécrit matriciellement :

$$\mathbf{eo}(\lambda) = \mathbf{Kc} \quad (3.3.10)$$

Ici,  $M = N$  et on a un système carré inversible. L'inversion par pivot de Gauss de ce système de dimensions  $N \times N$  donne une première estimation de la distribution en taille notée  $f^{(0)}$ .

### 3.3.2 Optimisation du maillage de $f^{(0)}$

On vient de calculer une solution  $f^{(0)}$  qui est forcément inexacte car elle peut avoir des contributions négatives d'une part, et d'autre part, on a voulu extraire  $M = N$  termes de la décomposition linéaire.

Il existe une famille de vecteurs propres pour l'opérateur  $\sigma_{ext}$ , de la forme (cf. Annexe B)

$$U_\omega = \frac{\cos(\omega \ln(R))}{\pi \sqrt{R}}$$

où  $\omega$  est la fréquence d'oscillation de  $U_\omega$  avec  $\ln(R)$ .

Cet ensemble de vecteurs propres constitue une base de l'ensemble des fonctions, et l'idée est dans un premier temps de décomposer la solution approchée  $f^{(0)}$  sur cette base. Ce développement est *a priori* infini. Ensuite, on se fixe  $\omega_{max}$ , une nouvelle borne d'intégration arbitraire finie. On ne garde que les composantes pour lesquelles  $\omega$  vérifie  $\omega < \omega_{max}$ . Pour chaque  $\omega_{max}$  et  $\lambda_i$ , on calcule  $eo(\omega_{max}, \lambda_i)$  après troncature (cf. Annexe B). On a représenté (figure 3.2), l'évolution de la fonction  $eo(\omega_{max}, \lambda_i)$  en fonction de  $\omega_{max}$  pour  $\lambda_i$  fixé.

Enfin, on définit une fréquence de coupure  $\omega_{cut}$  qui réalise :

$$eo(\omega_{cut}, \lambda_i) \in [eo(\lambda) - \Delta eo, eo(\lambda) + \Delta eo], \forall \lambda_i$$

$\omega_{cut}$  correspond à la fréquence maximale d'oscillation de  $U_\omega$  avec  $\ln(R)$  compte tenu de l'incertitude de mesure. Elle va donc nous permettre de définir un nouveau pas de maillage  $\Delta \ln R$  :

$$\frac{\pi}{\omega_{cut}} = \Delta \ln R \quad (3.3.11)$$

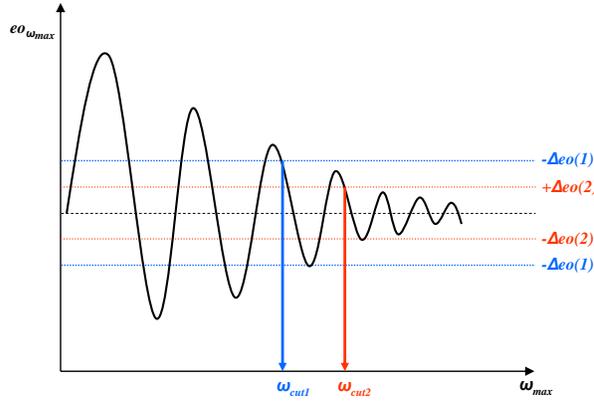


FIGURE 3.2 – Fréquence de coupure. Evolution de  $eO(\omega_{max}, \lambda)$  en fonction de  $\omega_{max}$ .

Effectivement, avec un tel maillage on interdit à  $f$  de varier plus rapidement que  $\cos(\omega_{cut} \ln(R))$ , autre manière de dire que l'on a supprimé toutes les fréquences supérieures à  $\omega_{cut}$ .

En posant  $k = R_{j+1}/R_j$ , on a alors :

$$\Delta \ln R = \ln k$$

et d'après les équations 3.3.11 et 3.3.8, on peut écrire :

$$\Delta \ln R = \frac{\pi}{\omega_{cut}} = \frac{1}{M+3} \ln\left(\frac{R_{max}}{R_{min}}\right) \quad (3.3.12)$$

Cette relation est centrale, puisqu'elle permet de relier la fréquence de coupure  $\omega_{cut}$  au nombre de coefficients  $M$  de la décomposition en fonctions spline de la distribution. Pour l'intervalle  $[R_{min}, R_{max}]$  fixé, plus l'incertitude est grande, plus  $\omega_{cut}$  diminue (figure 3.2). Par conséquent, plus le pas augmente, plus  $M$  diminue. En effet, plus la mesure est incertaine, moins on dispose d'informations et donc de termes indépendants pour retrouver la distribution  $f(R)$ .

### 3.3.3 Inversion du système rectangulaire par méthode des moindres carrés positifs

La solution recherchée  $f^{(1)}$  s'exprime maintenant comme une combinaison linéaire de  $M$  ( $M < N$ ) fonctions splines, soit un vecteur  $\mathbf{c}^1$  correspondant tel que  $\mathbf{c}^1 \in \mathbb{R}^M$ . L'expression matricielle 3.3.13 de notre système d'équations n'est donc plus carré mais rectangulaire :

$$\mathbf{eo}(\lambda) = \mathbf{K}\mathbf{c}^1 \quad (3.3.13)$$

avec  $\mathbf{eo} \in \mathbb{R}^N$  et  $\mathbf{K} \in \mathbb{R}^{N \times M}$ .

Pour retrouver les solutions  $\mathbf{c}^1$  de ce système rectangulaire (équation 3.3.13), on utilise la méthode des moindres carrés positive ("Non Negative Least Square" method) proposée par Lawson et Hanson [83].

Elle consiste à trouver le vecteur  $\mathbf{c}^1$  qui minimise  $\|\mathbf{K}\mathbf{c}^1 - \mathbf{eo}\|^2$ , tout en respectant la contrainte  $c_j > 0$  (cf. Annexe C). On obtient une seconde solution  $f^{(1)}$  strictement positive cette fois. Enfin, on vérifie que l'épaisseur optique  $eo^1$  calculée à partir de la solution  $f^{(1)}$  se trouve toujours dans l'intervalle de confiance  $[eo_{min}, eo_{max}]$  défini au départ. Si ce n'est pas le cas, on choisit une nouvelle fréquence de coupure plus faible, donc moins contraignante, correspondant à une nouvelle distribution en taille  $f^{(2)}$ . On recommence jusqu'à ce que l'on trouve une distribution  $f^\infty(R)$  dont l'épaisseur optique correspondante appartienne à l'intervalle  $[eo_{min}, eo_{max}]$ .

### 3.3.4 Translation de l'intervalle $[R_{min}, R_{max}]$

Cette dernière étape permet de déterminer un encadrement  $[f_{min}, f_{max}]$  pour la solution  $f^\infty(R)$  que nous venons d'obtenir. Elle consiste à traduire très légèrement l'intervalle  $[R_{min}, R_{max}]$  d'un pas très inférieur au pas entre deux noeuds. A chaque translation, on inverse le système. On vérifie que la solution ainsi obtenue donne bien un spectre d'épaisseurs optiques appartenant à l'intervalle de confiance. Si cela n'est pas le cas, le processus s'arrête. On calcule alors  $f_{min}$  et  $f_{max}$  définies par les valeurs minimales et maximales de toutes les solutions obtenues.  $f_{min}$  et  $f_{max}$  constituent alors un encadrement de la distribution  $f^\infty(R)$ . On peut cependant faire la remarque que  $f_{min}$  et  $f_{max}$  peuvent ne pas être solution, *i.e.*, ne pas donner une épaisseur optique dans l'intervalle de confiance.

L'ensemble de ces étapes constitue une méthode efficace qui permet de retrouver la solution  $f(R)$  à partir d'une mesure de spectre d'extinction  $eo(\lambda)$ . Dans ce qui suit, nous déterminons son domaine de validité.

## 3.4 Etude de sensibilité

Cette étude est entièrement numérique. Dans un premier temps, nous décrivons la méthode utilisée pour étudier la validité de l'inversion. Dans un second temps, les principaux résultats de simulation sont exposés.

Cela nous donne une gamme de distributions en tailles pour laquelle l'inversion est valide, compte tenu de la gamme spectrale accessible par notre turbidimètre. Comme nous le verrons au chapitre 4, nous disposons d'une mesure d'épaisseur optique à  $400nm$  et de 11 mesures entre  $500$  et  $620nm$ .

### 3.4.1 Procédure du test de validité

On a vu plus haut que le code d'inversion nécessite quatre paramètres d'entrée pour chaque longueur d'onde  $\lambda_i$  : la moyenne  $\bar{e}o(\lambda_i)$ , mais aussi  $eo_{min}(\lambda_i)$ ,  $eo_{max}(\lambda_i)$  et  $\Delta eo(\lambda_i)$ . On rappelle que l'écart type  $\Delta eo$  est le critère qui permet de déterminer le nombre de termes dans la décomposition pour retrouver  $f(R)$ . Chaque solution  $f(R)$  calculée doit correspondre à une épaisseur optique incluse dans l'intervalle formé par  $eo_{min}(\lambda_i)$  et  $eo_{max}(\lambda_i)$ .

Une procédure qui génère ces paramètres à partir d'une granulométrie connue nous permet de tester la stabilité des solutions.

Elle se déroule en trois étapes.

- Dans la première étape, à partir d'une distribution en taille  $f_T(R)$  et d'une série d'indices  $n(\lambda_i)$  connus, on calcule les  $N$  épaisseurs optiques  $eo(\lambda_i)$ , pour  $N$  longueurs d'onde. C'est l'analyse directe du problème.
- Dans la seconde étape, on simule un écart type  $\Delta eo(\lambda_i)$  et des bornes  $eo_{min}$   $eo_{max}$  associées à chaque  $eo(\lambda_i)$ .
- On obtient ainsi une série de mesures de  $eo(\lambda)$  et incertitudes associées pour  $N$  longueurs d'onde que l'on inverse pour obtenir  $f^\infty(R)$  optimisée.

On recherche un accord entre la distribution initiale  $f_T(R)$  de l'analyse directe et le résultat  $f^\infty(R)$  de l'inversion des mesures générées.

On a représenté (figure 3.3) les distributions aux principales étapes de la procédure d'inversion. La distribution  $f^{(0)}(R)$ , solution du système carré, n'a aucun sens physique (carrés rouges). En effet, elle comporte des valeurs négatives car aucune contrainte n'est imposée à cette étape. Cependant, elle initialise le code d'inversion et permet de calculer la fréquence de coupure  $\omega_{cut}$ . En noir (losanges), la solution obtenue après optimisation du maillage et inversion du système rectangulaire se superpose quasiment avec la distribution initiale  $f_T(R)$  ronds bleus.

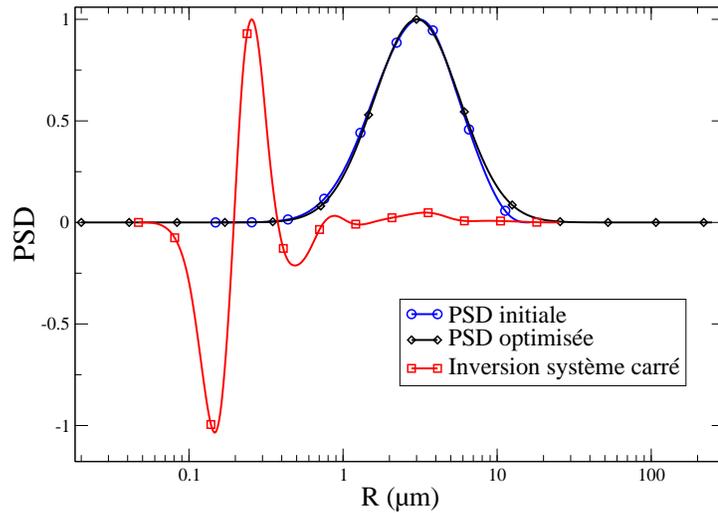


FIGURE 3.3 – Résultat de l'inversion. En bleu : distribution initiale à partir de laquelle on génère des mesures  $eo$  et leur incertitude  $\Delta eo$  associée. En rouge : solution de l'inversion du système carré. En noir : solution obtenue après optimisation du maillage et inversion du système rectangulaire.

### Choix de la distribution en taille initiale

On choisit une distribution lognormale  $f_i(R)$  très répandue en granulométrie. Elle correspond à une loi normale en échelle logarithmique et s'écrit :

$$f_i(R) = \frac{1}{R\sigma_R\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln R - \ln R_{mod})^2}{2 \ln \sigma_R^2}\right) \quad (3.4.14)$$

où  $R_{mod}$  est appelé rayon modal de la distribution et  $\sigma_R$  est l'écart type de la variable  $\ln R$  :

Le rayon  $R$  a pour espérance ou rayon moyen :

$$E(R) = R_{mod} \left( \frac{\sigma_R^2}{\exp(2)} \right)$$

et une variance ou écart quadratique moyen :

$$Var(R) = R_{mod}^2 \sigma_R^2 (\sigma_R^2 - 1)$$

Les deux paramètres  $\sigma_R$  et  $R_{mod}$  sont importants puisqu'ils vont jouer sur l'étendue des rayons couverts par la distribution. On illustre cela à la figure 3.4 où l'on a représenté le comportement de cette distribution vis à vis d'une variation de  $\sigma_R$  ou de  $R_{mod}$ .

On observe qu'une augmentation du rayon modal à  $\sigma_R$  fixé implique une augmentation de la variance et du rayon moyen apparent. Il en est de même pour une augmentation de  $\sigma_R$  à  $R_{mod}$  fixé.

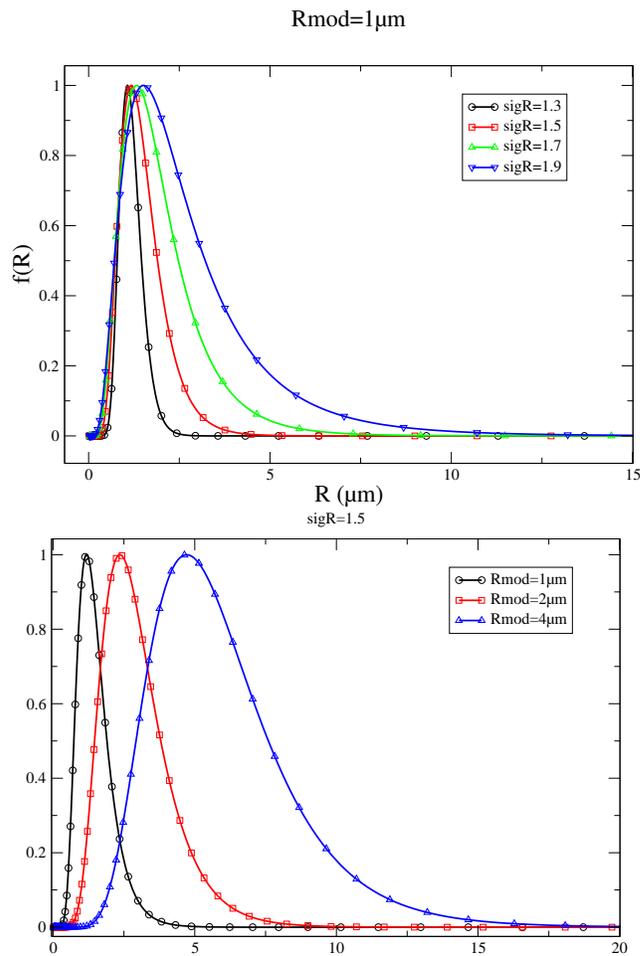


FIGURE 3.4 – Distribution lognormale.  $R_{mod} = 1 \mu m$  et  $1.3 < \sigma_R < 1.9$  au dessus ;  $1 < R_{mod} < 4 \mu m$  et  $\sigma_R = 1.5$  en bas.

### Génération des paramètres d'entrée du code d'inversion

A cette distribution en taille correspond une série de  $N$  épaisseurs optiques  $eo(\lambda_i)$  calculées par la théorie de Lorenz Mie. Nous devons connaître l'indice optique des matériaux utilisés. Les indices de nombreux matériaux sont tabulés dans la littérature [84].

Par ailleurs, sur la gamme visible, il est possible d'utiliser la loi de Cauchy pour trouver une forme analytique de l'indice en fonction de la longueur d'onde :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.4.15)$$

En connaissant certaines valeurs de  $n(\lambda)$  il est possible de retrouver les paramètres A et B en ajustant selon cette loi (figure 3.5).

Considérons un échantillon d'épaisseur  $L$  contenant une suspension de diffuseurs sphé-

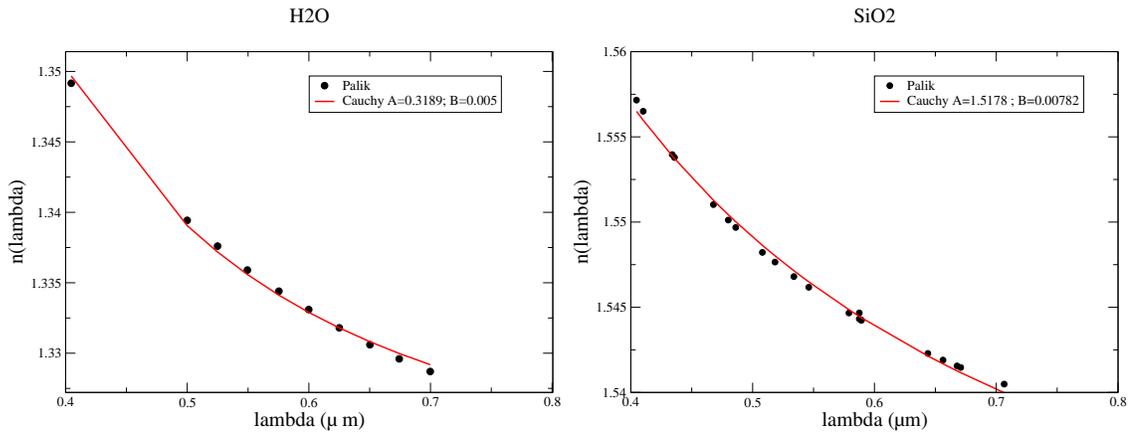


FIGURE 3.5 – Regressions quadratiques des indices optiques entre  $\lambda = 0.4 \mu m$  et  $\lambda = 600 nm$  pour  $H_2O$  à gauche et  $SiO_2$  à droite.

riques de distribution lognormale  $f(R)$ .

La figure 3.6 représente la variation du spectre d'extinction (calculé via l'équation 3.1.1) pour deux largeurs de distributions. On peut y voir qu'une augmentation de la largeur de la distribution en taille entraîne une atténuation de la pente du spectre d'extinction.

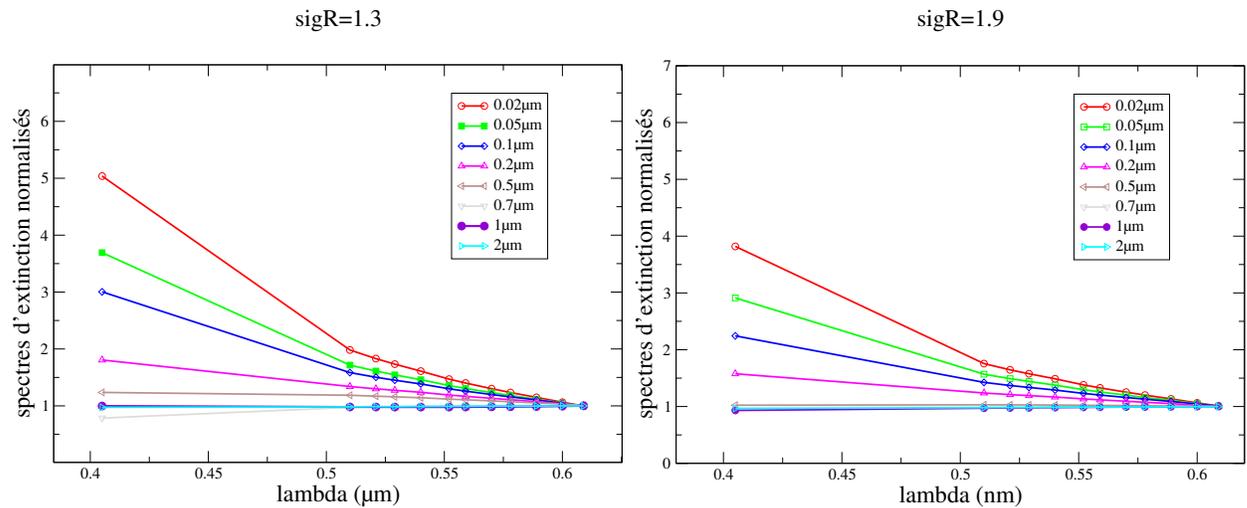


FIGURE 3.6 – Spectres d'épaisseurs optiques normalisés par rapport au dernier point sur la gamme  $[400, 700 nm]$  pour des distributions lognormales de rayons modaux compris entre  $0.02 \mu m$  et  $4 \mu m$ . L'écart type vaut  $\sigma_R = 1.3$  à gauche et  $\sigma_R = 1.9$  à droite.

A partir de chaque  $eo(\lambda_i)$  calculés, nous devons maintenant générer l'écart type  $\Delta eo(\lambda_i)$  et l'encadrement  $Enc(\lambda_i) = eo_{max}(\lambda_i) - eo_{min}(\lambda_i)$  associés. Une solution consiste à générer

N spectres en effectuant N tirages aléatoires sur le rayon modal et sur l'écart type :

$$R_{mod} = R_{mod} \cdot p \cdot (1 - 2\alpha)$$

et l'écart type

$$\sigma_R(\alpha_j) = \sigma_R \cdot p \cdot (1 - 2\alpha)$$

avec  $p$  l'amplitude du bruit généré en % et  $\alpha$ , une variable aléatoire entre 0 et 1. On calcule ensuite les épaisseurs optiques correspondantes, ce qui nous permet de calculer une valeur moyenne  $\bar{e}o$ , un écart type et un encadrement de cette série. On constate que  $\Delta eo(\lambda_i)/\bar{e}o(\lambda_i)$  ne dépend pas de  $\lambda_i$ , mais de l'amplitude de bruit que l'on a généré. Il en est de même pour le rapport  $Enc(\lambda_i)/\bar{e}o(\lambda_i)$ . Le tableau 3.1 donne les valeurs numériques obtenues (quelque soit la longueur d'onde considérée) du rapport  $\Delta eo/\bar{e}o$  et du rapport  $Enc/\Delta eo$  pour plusieurs rayons modaux et deux amplitudes de bruit (5 et 10%). Tous ces calculs sont faits avec une largeur de distribution en taille  $\sigma_R = 1.9$  et une série de 100 tirages.

$R_{mod}(\mu m)$	Bruit sur $f(R)$ (en %)	$100 \cdot \Delta eo/\bar{e}o$	$Enc/\Delta eo(\lambda_i)$
0.1	1	1	4.15
1	1	1	4.4
6	1	1	4.45
0.1	5	4.9	4.2
1	5	5.03	4.4
6	5	5	4.5

TABLE 3.1 – Evolution du rapport  $\Delta eo/\bar{e}o$  et du rapport  $Enc/\Delta eo$  pour plusieurs rayons modaux et deux amplitudes de bruit (5 et 10%).

En première approximation, on constate que  $Enc/\Delta eo$  ne dépend ni du niveau de bruit ni du rayon modal. De plus,  $\Delta eo/\bar{e}o$  est sensiblement égal au niveau de bruit quelque soit le rayon modal.

Cette étude rapide montre qu'il est pertinent (et plus rapide) de prendre des valeurs pour  $Enc$  et  $\Delta eo$  directement proportionnels à l'épaisseur optique, à condition de respecter la condition suivante :

$$\frac{Enc}{\Delta eo} \geq 4 \tag{3.4.16}$$

Ceci va nous permettre d'étudier séparément le rôle respectif de  $\Delta eo$  et  $Enc$ . En effet, on a vu dans la description du code d'inversion que  $\Delta eo$  va déterminer le nombre de coefficients

de la décomposition linéaire de la distribution en taille. L'intervalle  $Enc$  sert quand à lui à rejeter les solutions dont le spectre correspondant n'est pas inclus dans cet intervalle.

Connaissant la valeur moyenne  $eo(\lambda, R)$ , il est donc possible de déduire directement un encadrement et une incertitude réalistes à condition de respecter l'inégalité 3.4.16.

### 3.4.2 Influence du rayon moyen et des bornes d'inversion

Comme on l'a vu dans la première partie de ce chapitre, la gamme de paramètres de taille explorée est déterminante pour le bon déroulement de l'inversion. Le domaine de longueurs d'ondes étant fixé par notre turbidimètre, nous voulons déterminer un intervalle de rayons modaux dans lequel l'inversion est satisfaisante.

Pour cela, on considère une série de distributions en taille de rayons modaux allant de  $0.1 \mu m$  à  $6 \mu m$ . Les distributions sont choisies suffisamment larges ( $\sigma_R = 1.9$ ) et le rôle de la largeur sera étudié ultérieurement. L'écart type  $\Delta eo/\bar{eo}$  est fixée à 5% et l'intervalle  $Enc/\bar{eo}$  à 20%.  $R_{max}$  prendra les valeurs de  $30 \mu m$  et  $50 \mu m$ . On procède ensuite à l'inversion afin de comparer la solution initiale et la solution optimale obtenue.

On a représenté (figure 3.7 deux courbes du haut) les solutions normalisées de cette série d'inversion pour un rayon maximum de  $R_{max} = 30 \mu m$ . Lorsque le rayon modal  $R_{mod}$  est inférieur à  $0.5 \mu m$ , la solution inversée est décalée vers les rayons supérieurs. Pour les rayons modaux  $R_{mod}$  supérieurs à  $2 \mu m$ , l'inversion ne converge plus car la distribution initiale chevauche  $R_{max} = 30 \mu m$ .

On représente (3.7 deux courbes du bas) la même série d'inversions mais avec un rayon maximum  $R_{max} = 50 \mu m$ . Si on compare ces deux figures, on voit que les distributions de grosses particules sont mieux reproduites avec  $R_{max} = 50 \mu m$  qu'avec  $R_{max} = 30 \mu m$ . Les petites particules semblent reproduites avec la même précision. Notons cependant que pour d'autres paramètres d'inversion, nous avons constaté que de faibles valeurs de  $R_{max}$  pouvaient favoriser la convergence de l'inversion pour de faibles rayons. La borne  $R_{max}$  a donc une influence sur l'intervalle de rayons modaux sur lequel l'inversion est valide.

Cette étude montre que sur le domaine de rayons tels que  $R_{mod} \in [0.5, 4 \mu m]$  et une granulométrie large ( $\sigma_R = 1.9$ ), l'inversion est possible et permet une bonne estimation de la distribution en taille pour 5% d'écart type et 20% d'encadrement en choisissant une borne  $R_{max}$  de  $50 \mu m$ .

Nous avons mené une étude similaire pour des distributions plus étroites ( $\sigma_R = 1.5$ ). Ce domaine est étendu à  $R_{mod} \in [0.1, 6 \mu m]$ . Une distribution plus large est donc moins stable

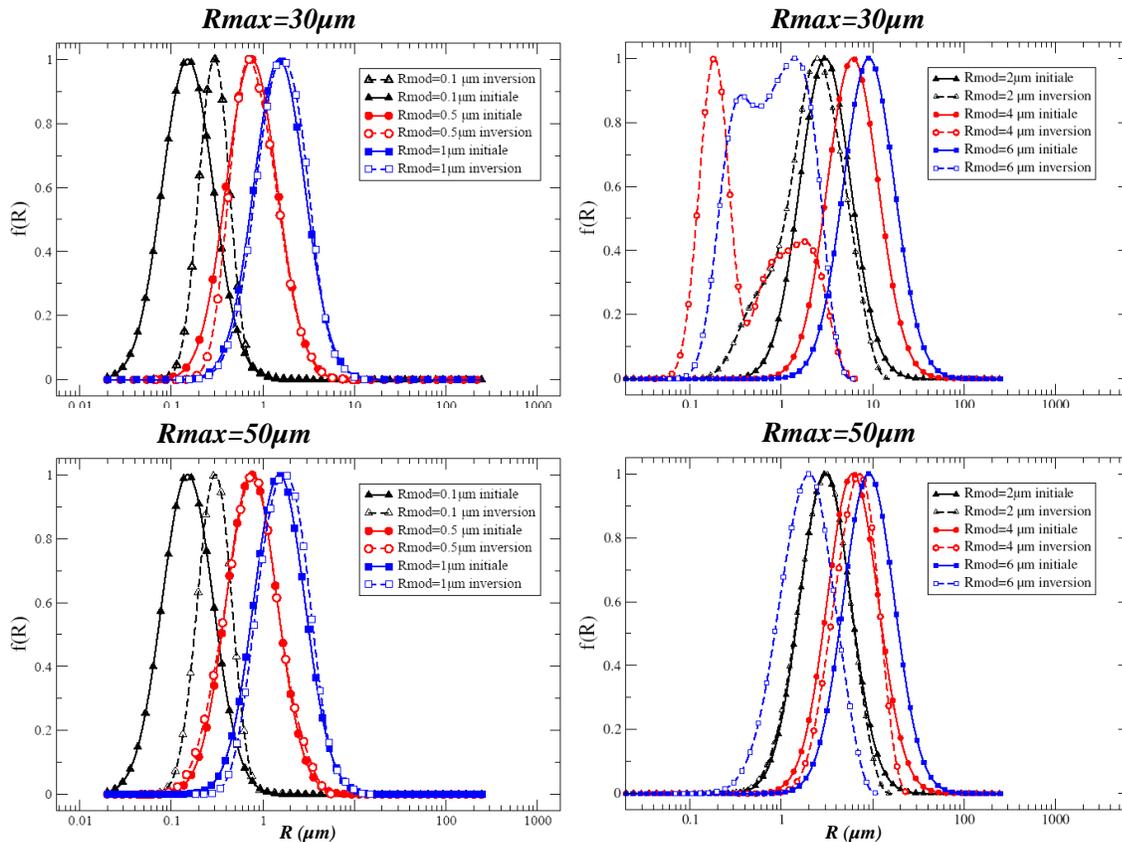


FIGURE 3.7 – Distribution initiale (en trait plein symboles pleins) et optimisée (en pointillés symboles évidés)  $\sigma_R = 1.9$ ;  $R_{max} = 30 \mu m$  en haut et  $R_{max} = 50 \mu m$  en bas;  $0.1 < R_{mod} < 1 \mu m$  à gauche et  $2 < R_{mod} < 4 \mu m$  à droite. Les granulométries sont normalisées au maximum.

en bord de domaine. Ceci s'explique simplement par le fait qu'elle couvre une gamme de rayons qui n'appartiennent pas au domaine de validité et ce de façon plus marquée quand  $\sigma_R$  augmente. Et de plus, on a vu plus haut (section 3.4) que le rayon moyen apparent augmentait avec  $\sigma_R$ .

On peut maintenant tester la stabilité des solutions inversées vis à vis des contraintes  $Enc/\bar{e}_0$  et  $\Delta e_0/\bar{e}_0$ .

### 3.4.3 Sensibilité à l'incertitude de mesure $\Delta e_0/\bar{e}_0$

Nous avons vu que l'écart type intervient dans le processus d'inversion pour déterminer le nombre de fonctions splines qui permettent d'exprimer la distribution optimisée.

Pour connaître l'impact de ce paramètre, nous choisissons deux distributions dont les

rayons modaux se situent dans la zone optimale que l'on vient définir ( $R_{mod} = 1 \mu m$  et  $R_{mod} = 4 \mu m$ ) et la comparons avec deux autres dont les rayons modaux sont aux bords de cette zone ( $R_{mod} = 0.1 \mu m$  et  $R_{mod} = 6 \mu m$ ).

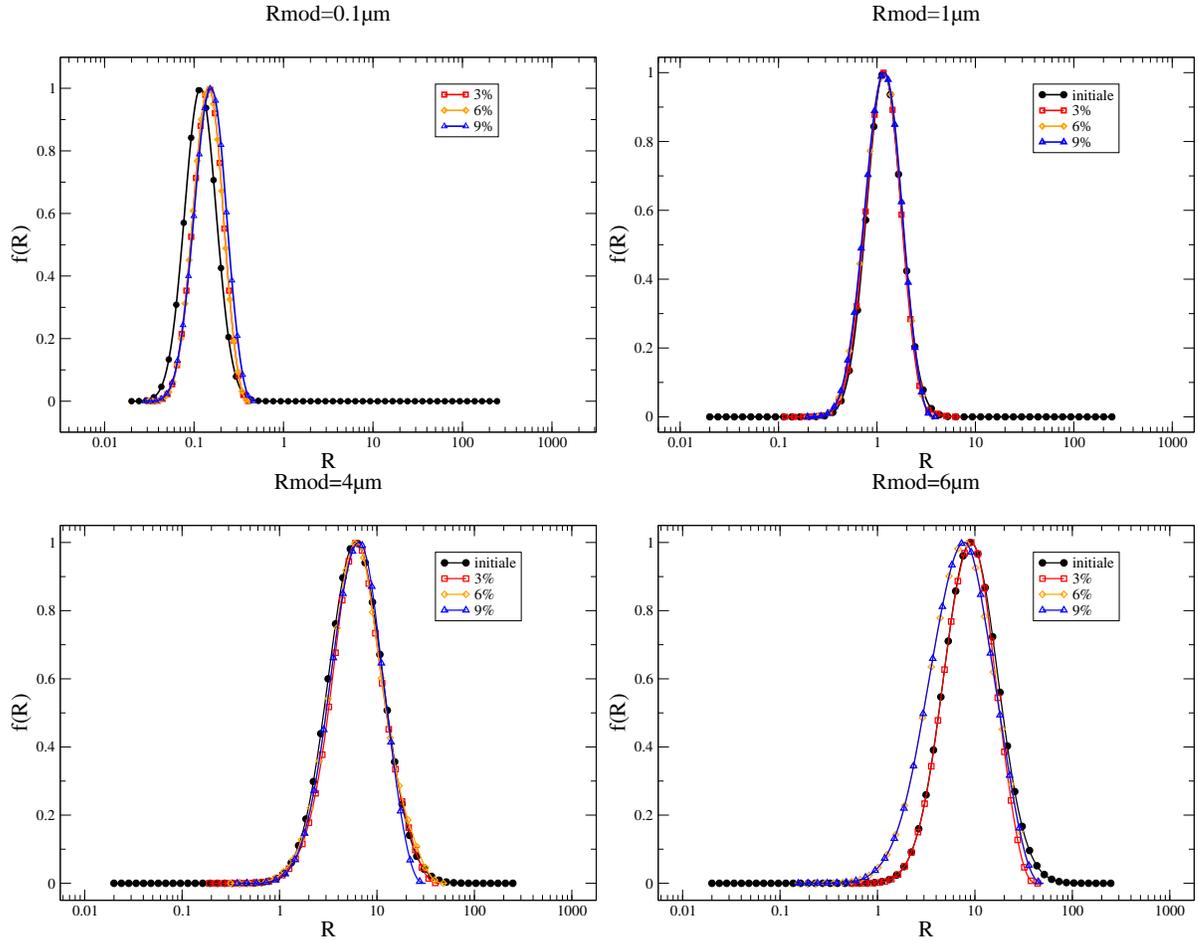


FIGURE 3.8 – Role de  $\Delta eo/\bar{e}o$ . Distribution initiale d'écart type  $\sigma_R = 1.5$ ,  $Enc/\bar{e}o$  fixé à 40%. Encart du haut à gauche :  $R_{mod} = 0.1 \mu m$ ; encart du haut à droite  $R_{mod} = 1 \mu m$ ; encart du bas à gauche :  $R_{mod} = 4 \mu m$ ; encart du bas à droite :  $R_{mod} = 6 \mu m$ . L'incertitude de mesure varie de  $\Delta eo/\bar{e}o = 3\%$  à  $\Delta eo/\bar{e}o = 9\%$ .

L'inversion d'une distribution de rayon modal  $R_{mod} = 1 \mu m$  ou  $R_{mod} = 4 \mu m$  donne toujours des résultats stables et peu dépendants de l'écart type (figure 3.8). Par contre pour les distributions initiales en bord de zone optimale la solution est instable vis à vis d'une incertitude  $\Delta eo/\bar{e}o \geq 3 \%$ .

### 3.4.4 Sensibilité à l'encadrement $Enc/\bar{e}o$

On a vu que l'encadrement est un critère de rejet des distributions en tailles à chaque étape de l'inversion. L'épaisseur optique théorique correspondant à une distribution en taille doit effectivement appartenir à cet encadrement. Chaque solution peut être bornée par deux fonctions limites  $f_{min}$  et  $f_{max}$ . Nous voulons connaître l'influence d'une variation de  $Enc/\bar{e}o$  sur ces bornes.

Nous prenons un cas où l'inversion est optimale (figure 3.9) :  $R_{mod} = 1 \mu m$ ,  $\sigma_R = 1.5$  et  $R_{max} = 30 \mu m$ . L'écart type est fixé à  $\Delta eo/\bar{e}o = 5\%$ .  $Enc/\bar{e}o$  prend les valeurs suivantes : 20 %, 30 % et 40 %. Sur l'encart en haut à gauche, on observe que la solution initiale et les solutions optimisées se superposent et ceci quelle que soit la valeur de  $Enc/\bar{e}o$ . Sur les trois autres encarts, on a tracé la solution optimisée et les fonctions  $f_{min}$  et  $f_{max}$ . De manière intuitive, on observe que plus l'intervalle de confiance  $[eo_{min}, eo_{max}]$  diminue, plus l'encadrement de la solution finale est étroit.

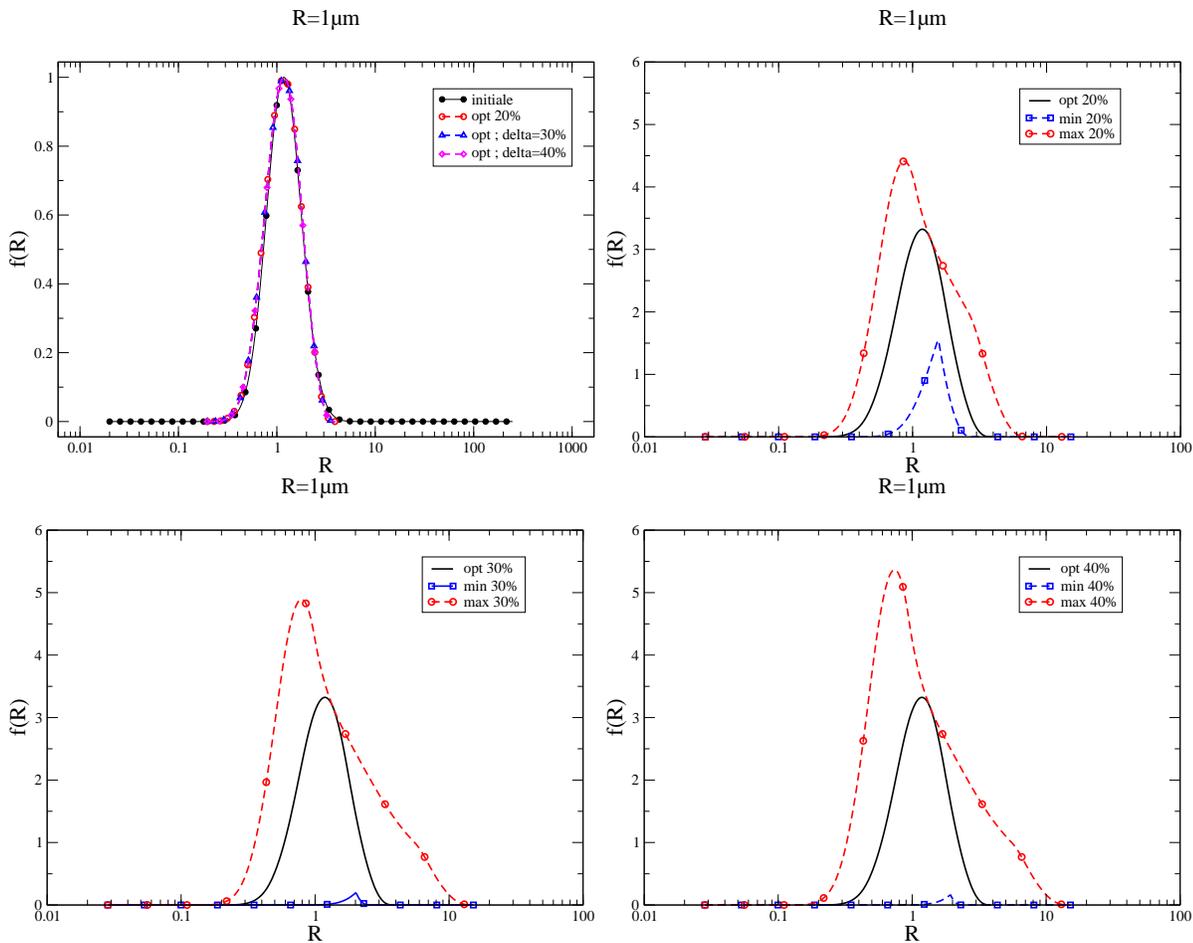


FIGURE 3.9 – Influence l'encadrement  $Enc/\bar{e}o$  sur les bornes  $f_{min}$ ,  $f_{max}$ .

On note de plus que la solution est bien comprise entre les deux bornes  $f_{min}, f_{max}$ . Ces deux bornes restent approximativement bien centrées sur le rayon modal de la distribution initiale.

### 3.4.5 Influence de la largeur de distribution

Nous venons de déterminer une zone de rayons modaux pour lesquels l'inversion est possible. Nous nous plaçons à présent au centre de cette zone :  $R_{mod} = 1 \mu m$ . Une distribution très étroite ne pourra être reproduite qu'avec un maillage suffisamment fin. Le paramètre gouvernant la finesse du maillage étant  $\Delta eo/\bar{e}o$ , nous allons également le faire varier. Une diminution de l'écart type permet en effet d'augmenter la fréquence de coupure et donc de diminuer le pas pour mieux reproduire la distribution.

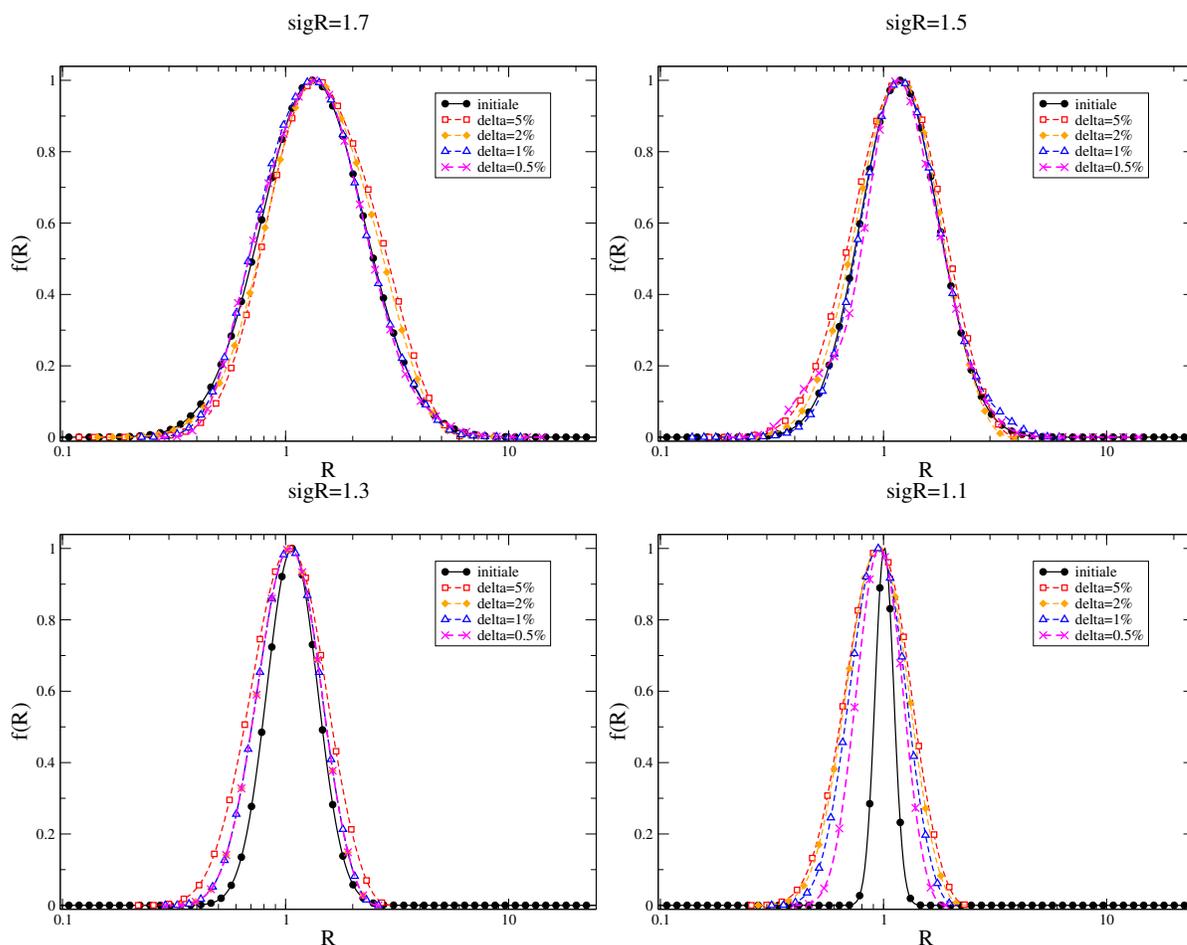


FIGURE 3.10 – Influence de l'écart type des épaisseurs optiques pour différentes largeurs de distribution.

L'idée est donc de diminuer  $\sigma_R$  afin d'observer le décrochement entre la solution initiale

et la solution optimale, puis de diminuer  $\Delta\epsilon_0/\bar{\epsilon}_0$  afin de retrouver un accord correct. On observe (figure 3.10) que pour  $\sigma_R < 1.3$ , les solutions optimisées deviennent trop larges : la diminution de l'écart type ne permet pas de converger vers un accord correct.  $\Delta\epsilon_0/\bar{\epsilon}_0 = 1\%$  n'est d'ailleurs pas une valeur réaliste.

Pour reproduire des distributions aussi étroites, la quantité d'informations pertinente devient insuffisante. Une solution serait donc d'augmenter le nombre de points spectraux.

## 3.5 Synthèse et perspectives

Le problème d'inversion qui permet de déterminer la distribution en taille d'un milieu diffusant à partir de mesures d'épaisseurs optiques présente deux types de difficulté :

- Il est impossible d'obtenir un nombre pertinent de paramètres pour retrouver la distribution en taille sur le domaine de Rayleigh ( $|m|x \ll 1$ ) et dans le domaine de l'optique géométrique ( $x \gg 50$ ).
- Ce problème est mal conditionné au sens de Hadamard [85], [86].

Pour s'affranchir de ce mauvais conditionnement, notre méthode permet d'aboutir à une solution unique en optimisant le maillage de la solution tout en respectant les contraintes sur la solution recherchée. Celle-ci doit être positive, et doit conduire à un spectre d'épaisseurs optiques en tous points compris entre  $eo_{min}$  et  $eo_{max}$ . Pour connaître les performances de notre turbidimètre, nous avons développé une étude numérique de sensibilité à partir d'un spectre d'extinction de 12 points dont un point à 400 nm et 11 points entre 500 nm et 620 nm. Cette dernière nous a permis de démontrer qu'avec 5% à 10% d'incertitude de mesure, il est possible d'obtenir une bonne estimation des distributions en taille lognormales dont le rayon modal  $R_{mod} \in [0.1, 2 \mu m]$  si  $R_{max} = 30 \mu m$  et  $R_{mod} \in [0.2, 4 \mu m]$  si  $R_{max} = 50 \mu m$  pour une distribution large ( $\sigma_R = 1.9$ ). Tant que l'écart type de la distribution initiale vérifie  $\sigma_R > 1.3$ , le nombre de paramètres indépendants pour l'inversion est suffisant pour bien estimer l'écart type de la distribution optimisée. Enfin, au bord de ce domaine, les solutions sont moins stables vis à vis d'une augmentation de l'écart type  $\Delta eo$ .

L'étude de sensibilité s'est bornée aux caractéristiques de notre turbidimètre. Cependant, certains amplificateurs paramétriques comme le Topas permettent une accordabilité spectrale entre 0.2  $\mu m$  et 20  $\mu m$ . Les résultats de cette étude pourraient être étendus à cette configuration. La stabilité des solutions vis à vis de la résolution spectrale doivent être étudiés de près. Par ailleurs, une étude similaire pour des distributions multimodales répondrait à de nombreuses problématiques industrielles. Dans ce cas, une information supplémentaire est recherchée : le poids relatif des différents modes.



# Chapitre 4

## Mesures et exploitation

Dans ce chapitre, les principaux résultats expérimentaux sont présentés. Lors de la première partie, nous détaillons le dispositif expérimental.

Lors de la deuxième partie, nous proposons une méthode de mesure relative d'épaisseur optique dans un milieu optiquement épais. L'idée est de proposer une approche expérimentale permettant de faire une mesure de spectre d'extinction en isolant les photons balistiques. Nous avons appliqué cette démarche à une suspension de granulométrie connue, ce qui nous a permis de démontrer la faisabilité de l'inversion spectrale présentée au chapitre 3.

Lors de la dernière partie, nous présentons une seconde configuration expérimentale permettant la mesure dynamique des photons diffusés par une assemblée de sphères calibrées. Ces résultats nous permettent de valider l'approche Monte Carlo résolue en temps par une comparaison entre les simulations et l'expérience.

### 4.1 Dispositif expérimental

L'objectif de cette section est de présenter le dispositif expérimental qui permet d'isoler temporellement et spatialement les photons balistiques transmis par un échantillon diffusant. Nous décrivons successivement la chaîne laser utilisée, le dispositif global de notre expérience. Nous décrivons ensuite le principe d'un amplificateur paramétrique optique non colinéaire (*NOPA* pour *noncollinear Optical parametric amplifier*) permettant d'obtenir l'accordabilité souhaitée pour la mesure de spectre d'extinction. Nous détaillons ensuite le principe de l'effet Kerr qui réalise notre échantillonnage temporel.

### 4.1.1 La chaîne laser

Une résolution temporelle de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes est idéalement souhaitée (*cf.* Chapitre 1 section 1.3.2). Une énergie par impulsion minimum d'environ  $200 \mu J$  est également requise. Le *DOTA* ne disposant pas encore d'une telle source, nous avons initié une collaboration avec le Laboratoire Collisions Agregats et Réactivité [87], [88], [89] (*LCAR*) de l'université Paul Sabatier. Ce laboratoire dispose d'une chaîne laser qui se base sur la technique d'amplification à dérive de fréquence [90] (*CPA* pour *Chirped Pulse Amplification*). Cette chaîne délivre des impulsions à  $800 \text{ nm}$  avec un taux de répétition d' $1 \text{ kHz}$ , une durée d'environ  $65 \text{ fs}$  et une énergie de  $3 \text{ mJ}$  par impulsion. Ces impulsions sont quasiment limitées par transformée de Fourier. Pour mesurer leur durée, on utilise la technique d'autocorrélation intensimétrique [91]. La figure 4.1 illustre ce signal obtenu en sortie de compresseur.

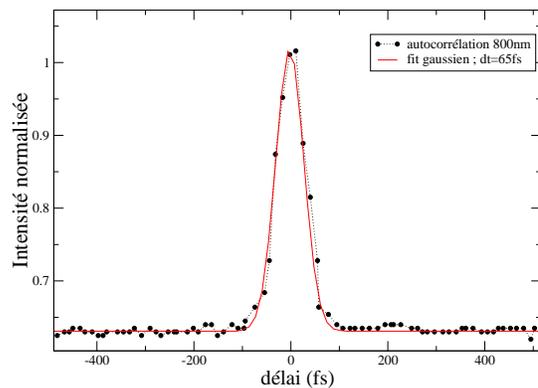


FIGURE 4.1 – Signal d'autocorrélation en sortie de compresseur en fonction du temps.

Nous prélevons environ 10% de l'énergie pour notre montage. Rappelons que ces  $65 \text{ fs}$  sont obtenus à la sortie du laser. Le faisceau est ensuite séparé en 3 expériences différentes, avec des dispersions différentes pour chacune des expériences. Un compromis est alors choisi afin que chaque utilisateur du *LCAR* ait une impulsion la plus courte possible. La durée des impulsions n'est donc pas de  $65 \text{ fs}$  à l'entrée de notre expérience mais typiquement de  $100 \text{ fs}$ . Cette durée typique correspond à une durée optimale pour l'amplification paramétrique qui est présentée plus loin.

### 4.1.2 Dispositif global

Nous décrivons ici notre montage expérimental illustré sur la figure 4.2. Nous utilisons la technique pompe sonde introduite au chapitre 1. Nous disposons de  $300 \mu J$  au total. Sur la voie sonde ( $200 \mu J$ ), on a développé un *NOPA* permettant d'obtenir l'accordabilité

souhaitée. Sur la voie pompe, ( $100 \mu\text{J}$ ), un hacheur mécanique permet de moduler la pompe, et une ligne à retard permet d'ajuster le délai entre les deux impulsions. Nous avons également repris la configuration expérimentale décrite lors du chapitre 2. La cuve est à  $40 \text{ cm}$  de la lentille de sonde. Deux diaphragmes de pré filtrage sont situés respectivement à la sortie de la cuve ( $D_1$ ) et juste avant la lentille ( $D_2$ ). La lame Kerr est située dans le plan focal de la lentille de sonde ( $L_s$ ). La taille de la porte temporelle, *i.e.* la taille du faisceau pompe, ainsi que l'ouverture des diaphragmes sont optimisés afin que tous les photons balistiques passent. Nous nous plaçons comme décrit dans le chapitre 2 pour avoir  $2 \cdot \text{porte} \sim 15 \mu\text{m}$ .

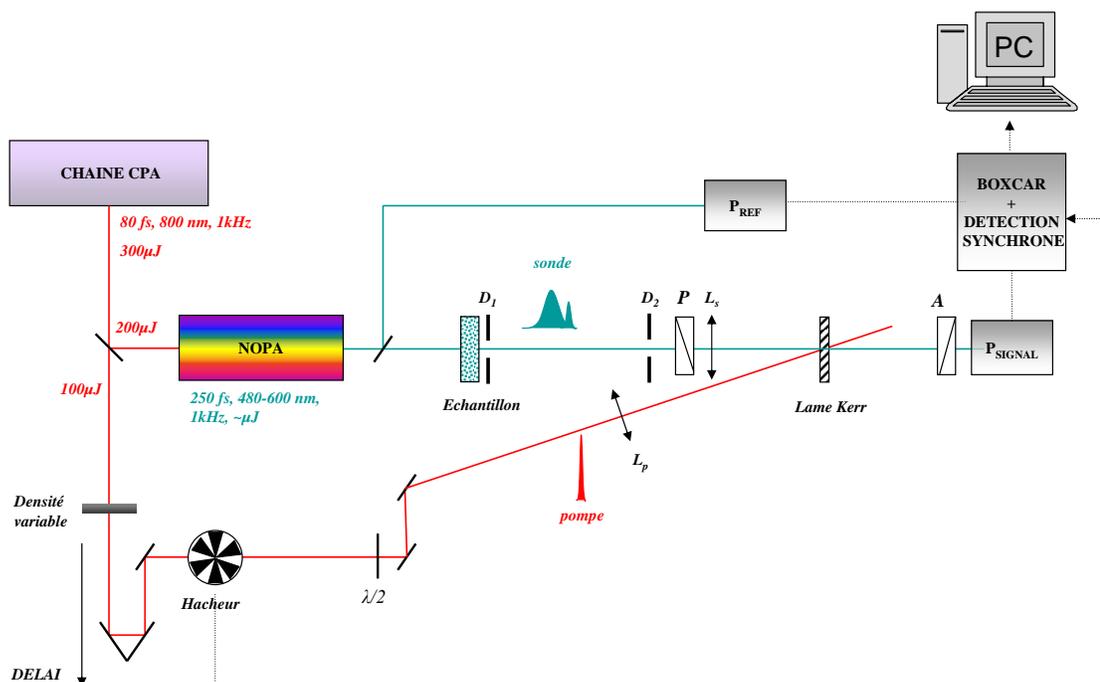


FIGURE 4.2 – Montage pour la mesure de spectre d'extinction.  $D_1$  et  $D_2$  : diaphragmes,  $L_p$  : lentille de focalisation de pompe,  $L_s$  : lentille de focalisation de la sonde, P : polariseur, A : polariseur analyseur,  $\lambda/2$  : lame demi onde.

Nous allons maintenant détailler deux parties clés du montage : le *NOPA* et l'effet Kerr.

### 4.1.3 Sonde accordable

Pour la mesure de spectre d'extinction, nous devons disposer d'une sonde accordable en fréquence suffisamment intense et idéalement de largeur spectrale faible. Il s'agit de trouver un bon compromis entre la largeur spectrale et la durée d'impulsion pour d'une part, garder la résolution temporelle souhaitée (*cf.* Chapitre 1) et d'autre part, minimiser l'erreur commise lors de l'inversion. Rappelons en effet que tout le formalisme de l'inversion suppose que pour chaque longueur d'onde, la mesure d'épaisseur optique est effectuée sur une bande spectrale arbitrairement fine. L'idée est de sonder le milieu diffusant avec un *NOPA* qui permet d'accéder facilement à une accordabilité en fréquence ([92], [93]) et qui est construit au *LCAR* de manière routinière. Une partie de ce travail de thèse a consisté à construire un *NOPA* et à l'adapter de manière à réduire la largeur spectrale des impulsions délivrées.

La figure 4.3 illustre le *NOPA* développé pour notre montage. Il s'agit d'une géométrie simple étage [29]. La pompe du *NOPA* est produite par doublage du fondamental dans un

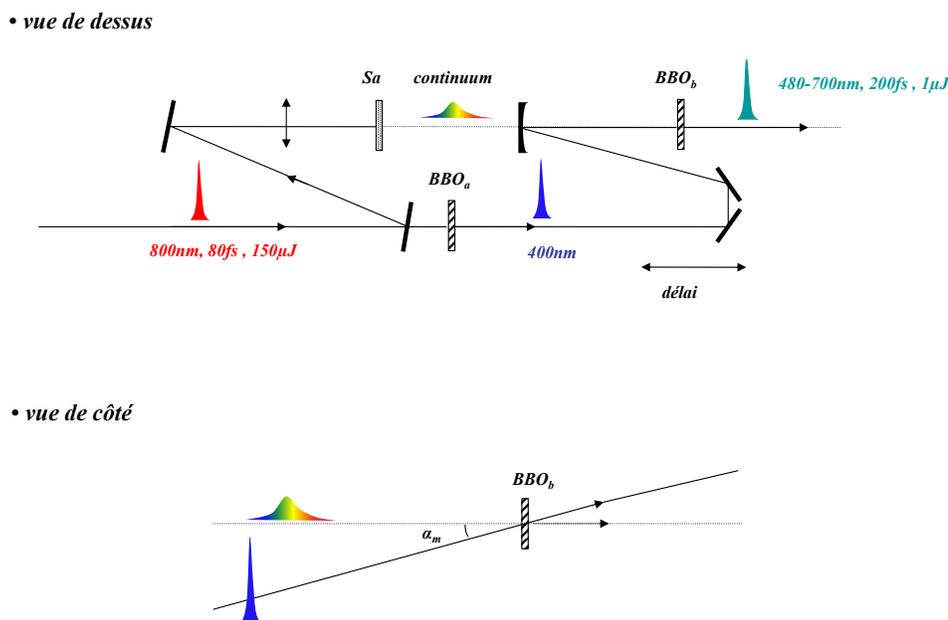


FIGURE 4.3 – Schéma de l'amplificateur paramétrique optique à géométrie non colinéaire simple étage.

cristal de *BBO* de type 1 d'1 *mm* d'épaisseur. On obtient un faisceau d'environ 25  $\mu J$  par impulsion à 400 *nm* avec une largeur spectrale de 5 *nm*. Une faible partie du fondamental

a été préalablement prélevée et focalisée dans une lame de saphir de 2 mm produisant un continuum de lumière blanche à dérive de fréquence : la partie signal du *NOPA*.

Le champ de pompe intense de pulsation  $\omega_p$  et le champ signal très faible de pulsation  $\omega_s$  sont combinés et synchronisés dans un second cristal non linéaire d'ordre 2 (*BBO* de type 1 et de 1 mm d'épaisseur). L'interaction au sein du cristal entre ces deux champs se traduit alors par une amplification du champ signal et l'apparition d'un champ complémentaire (idler) de pulsation  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$  [94]. Les trois champs présents dans le cristal doivent satisfaire les conditions d'accord de phase :

$$k_p = k_s + k_i \quad (4.1.1)$$

Pour un angle  $\alpha$  bien choisi entre pompe et signal, l'accord de phase est vérifié sur une plage spectrale couvrant quasiment tout le visible [94], on parle "d'angle magique".

L'amplification paramétrique au sein de ce cristal permet d'obtenir un champ signal d'énergie de l'ordre de quelques  $\mu J$ . La longueur d'onde centrale de ce signal est accordée en changeant uniquement le délai entre la pompe et le continuum. En effet, la pompe étant plus courte que le continuum, elle n'amplifie qu'une "tranche" temporelle du continuum. Compte tenu de la dérive de fréquence du continuum, cette "tranche" a une longueur d'onde qui dépend du délai.

La géométrie non colinéaire a deux avantages. Premièrement, une excellente accordabilité spectrale est obtenue de 480 nm à 700 nm. Deuxièmement, le spectre des impulsions obtenus est potentiellement très large (50 nm) car on est à l'angle magique. Les impulsions peuvent alors être comprimées [95] et plus courtes [96], [97]. Certains travaux ont montré la possibilité d'obtenir des impulsions encore plus courtes ( $< 10$  fs) en précomprimant le continuum [98]. La "tranche" temporelle du continuum amplifiée par la pompe contient alors encore plus de composantes spectrales et les impulsions amplifiées sont encore plus larges spectralement.

Nos spectres d'impulsion devant être étroits, nous devons réduire la largeur spectrale des impulsions tout en gardant une énergie par impulsion suffisante. Il suffit donc d'adopter la démarche contraire en augmentant la dérive de fréquence du continuum pour réduire le nombre de composantes spectrales amplifiées. Cela revient à augmenter la sélectivité spectrale de la pompe comme l'illustre la figure 4.4.

Pratiquement, il est possible d'utiliser une lame de saphir plus épaisse ou tout simplement d'interposer une lame de silice de 6.3 mm sur le chemin du continuum. La figure 4.5 illustre les différents spectres mesurés résultant de l'amplification paramétrique. A gauche, on a une série de spectres normalisés dans la configuration classique du *NOPA* et à droite avec la

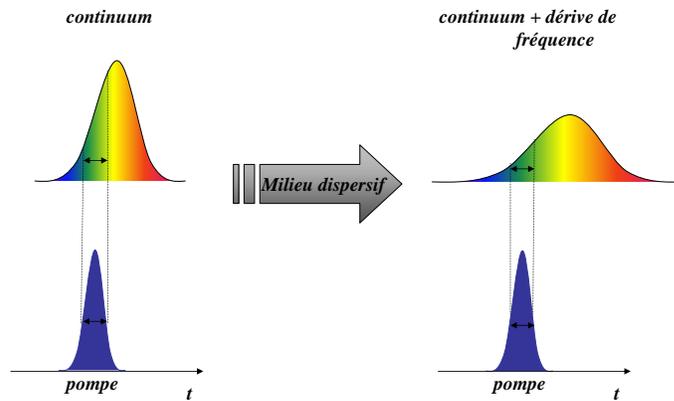


FIGURE 4.4 – Illustration de l’augmentation de la sélectivité de la pompe du *NOPA* avec une dérive de fréquence supplémentaire sur le continuum.

lame de silice. Les impulsions amplifiées avec continuum à forte dérive de fréquence ont des largeurs spectrales comprises entre 10 *nm* et 15 *nm* réduites par rapport à la configuration classique où elles sont plutôt comprises entre 20 *nm* et 50 *nm*. Nous avons également ajouté la pompe du *NOPA* (400 *nm*), ce qui permet de réaliser le spectre d’extinction avec un point supplémentaire. L’énergie par impulsion est de quelques  $\mu J$  avec ou sans la lame de silice. Nous verrons que leur durée de crosscorrélation avec la pompe est d’environ 200 *fs* sans recompression.

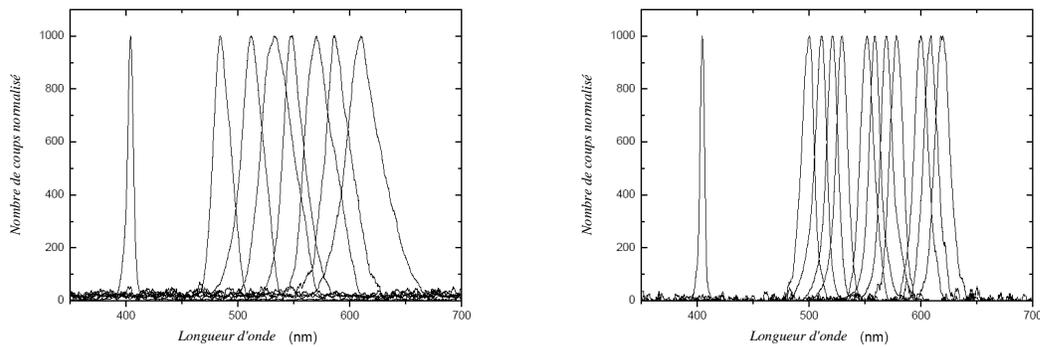


FIGURE 4.5 – À gauche, spectres issus du *NOPA* et à droite, spectres obtenus avec continuum chirpé.

#### 4.1.4 Principe de l'échantillonnage temporel

L'étude qualitative du chapitre 1 montre que la technique d'échantillonnage Kerr permet non seulement d'isoler temporellement les photons balistiques mais aussi de les isoler spatialement avec beaucoup plus de précision qu'un filtrage spatial classique.

Cette méthode a déjà fait ses preuves pour isoler la contribution balistique et permet par exemple d'imager un objet enfoui dans un milieu diffusant [32], [99], en particulier à travers les milieux biologiques [31] ou plus récemment pour imager un spray [33]. Ce processus non linéaire d'ordre 3 est à priori d'amplitude plus faible que ceux du second ordre. Cependant une expérience basée sur une porte Kerr est plus avantageuse qu'une méthode basée sur un processus de doublage pour une mesure de spectre car la condition d'accord de phase est automatiquement vérifiée [91]. Une méthode basée sur un processus d'ordre 2 nécessite effectivement une réoptimisation de l'orientation du cristal pour chaque longueur d'onde. Les processus d'ordre 2 sont cependant utilisés en tant que porte optique : doublage [100] ou amplification paramétrique [101].

Dans un premier temps, nous nous attachons à décrire plus précisément le processus physique qui permet cet échantillonnage temporel : l'effet Kerr croisé. Dans un second temps, nous détaillons la configuration polariseur analyseur qui permet non seulement d'obtenir une mesure sur "fond noir" mais aussi d'utiliser l'effet Kerr comme porte optique. En choisissant une lame de silice comme milieu Kerr, on est en dehors de toute résonance. Le temps réponse Kerr est, dans ce cas, la réponse du nuage électronique et peut être considérée comme instantanée (quelques femtosecondes).

Les champs pompe  $E_p$  et sonde  $E_s$  interagissent de façon non colinéaire dans ce matériau. Ces deux faisceaux se propagent respectivement selon  $\vec{k}_p$  et  $\vec{k}_s$ . Et le champ total de pulsation  $\omega$  en notation complexe s'écrit :

$$E_{total}(\omega, \vec{k}_p, \vec{k}_s) = E_p(\omega) \exp(i(\vec{k}_p \cdot \vec{r} - \omega t)) + E_s(\omega) \exp(i(\vec{k}_s \cdot \vec{r} - \omega t))$$

La polarisation totale pour un matériaux centrosymétrique ( $\chi^{(2)} = \mathbf{0}$ ) s'écrit :

$$P(\omega) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E_{total}(\omega) + \chi^{(3)} E_{total}(\omega)^3) \quad (4.1.2)$$

où  $\chi^{(i)}$  désigne le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre  $i$ . Le développement du second terme de cette expression fait apparaître un grand nombre de termes. Dans notre cas, on s'intéresse à un bilan énergétique sur le faisceau sonde, donc aux termes se propageant selon  $k_s$ , à savoir  $E_p E_p^* E_s$  et  $E_s E_s^* E_s$ . La polarisation non linéaire d'ordre 3 pour ces termes donne :

$$P_{NL}^{(3)} = \frac{\epsilon_0 \chi^{(3)}}{4} (3|E_s(\omega)|^2 + 6|E_p(\omega)|^2) E_s(\omega) \quad (4.1.3)$$

En toute rigueur cette équation n'est valable que dans le cas deux faisceaux pompe et sonde colinéaires avec la même polarisation, car nous avons fait abstraction du caractère tensoriel de  $\chi^{(3)}$ . Dans le cas général, le coefficient en facteur des deux termes de cette équation devra être différent. Cependant, ceci ne change en rien la généralité des considérations qui vont suivre.

Le premier terme correspond à l'effet Kerr optique du faisceau sonde, phénomène intervenant même en l'absence du faisceau pompe si l'énergie sonde est trop élevée. Le second terme correspond à l'effet Kerr optique induit par le faisceau pompe sur le faisceau sonde, on parle d'effet Kerr croisé [91]. Lorsque le faisceau pompe est beaucoup plus intense que le faisceau sonde ( $|E_p|^2 \gg |E_s|^2$ ), le second terme sera prédominant, on a dans ce cas :

$$P_{NL}^{(3)} = \frac{\epsilon_0 \chi^{(3)}}{4} (6|E_p|^2) E_s \quad (4.1.4)$$

Rappelons les hypothèses qui ont permis d'isoler ce seul terme d'intérêt :

- on est en dehors de toute résonance dans le milieu Kerr,
- on ne regarde que les termes se propageant dans la direction sonde,
- $I_p$  doit être assez intense pour obtenir l'effet Kerr croisé et suffisamment faible pour ne pas générer des termes d'ordres supérieurs à  $\chi^{(3)}$ ,
- $I_p \ll I_s$ .

Nous allons pouvoir écrire la biréfringence induite par la pompe et vue par la sonde. En reportant l'équation 4.1.4 dans l'équation 4.1.2, il vient :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} + \frac{\chi^{(3)}}{4} 6|E_p|^2 \right) E_s(\omega) \quad (4.1.5)$$

ceci nous permet d'écrire un indice effectif

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{2} \chi^{(3)} I_p} \sim n_0 + n_2 I_p$$

avec

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$$

et

$$n_2 = \chi^{(3)} \frac{3}{4 n_0}$$

A l'occasion du chapitre 2, nous avons considéré que l'effet Kerr était équivalent à une lame demi onde que l'on plaçait entre deux polariseurs croisés, avec un angle  $\frac{\pi}{4}$  entre la sonde et l'axe lent de la lame. Notre objectif est ici de généraliser cette configuration pour déterminer les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir un tel système. La sonde arrive ici sur une lame retard dont le déphasage entre les axes rapide et lent vaut  $\Phi \propto \frac{n_2 I_p \omega L_e}{c}$ , où  $L_e$  est l'épaisseur de la lame.

Dans un premier temps, on s'attache à voir l'effet de  $\alpha$  et  $\Phi$  sur le signal  $I_{signal}$  pour des impulsions pompe et sonde supposées synchronisées ( $\tau = 0$ ). La polarisation de la sonde incidente est supposée rectiligne, faisant un angle  $\alpha$  avec l'axe lent de la lame effective. On décompose le champ incident sur les deux axes de la lame, puis on projette l'ensemble sur l'axe passant du polariseur. Le champ transmis  $E_{signal}$  s'exprime :

$$E_{signal}(t) = E_s(t) \cos(\alpha) \sin(\alpha) (\cos(\omega t + \Phi) - \cos(\omega t))$$

Et l'intensité mesurée vaut :

$$I_{signal} = \langle |E_{signal}(t)|^2 \rangle_t = \sin^2(2\alpha) \sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right) \int I_s(t) dt \quad (4.1.6)$$

Où l'on rappelle que  $E_s(t)$  et  $I_s(t)$  désignent ici les enveloppes gaussiennes du champ de sonde et de l'intensité de sonde. Les paramètres  $\alpha$  et  $\Phi$  vont maximiser  $I_{signal}$  pour

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\pi}{4} \\ \Phi = \pi \end{cases}$$

L'effet Kerr est donc dans l'idéal un déphaseur de  $\pi$  autrement dit une lame demi onde (chapitre 2). Un maximum de contraste est obtenu avec un angle  $\alpha = \pi/4$  entre l'axe lent de la lame et la polarisation de la sonde.

Expérimentalement, ces deux paramètres sont ajustés par :

- d'une part une lame  $\lambda/2$  placée sur le trajet de la pompe, afin de tourner sa polarisation. Ceci permet d'ajuster l'angle  $\alpha$ .
- d'autre part, l'intensité pompe est ajustée grâce à une densité neutre variable, ce qui permet de tendre vers  $\Phi = \pi$ . Notons qu'il s'agit d'un cas idéal, l'intensité pompe ne devant pas dépasser le cadre du développement perturbatif (équation 4.1.4), la valeur  $\pi$  n'est pas forcément atteignable.

Lorsque l'on fait varier le délai  $\tau$  entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde,  $\Phi$  va varier continûment. Lorsque  $\tau$  est nul, les deux impulsions sont synchronisées et  $\Phi$  est maximal. Lorsque  $\tau$  est bien supérieur à la durée des impulsions,  $\Phi = 0$ . Ainsi la biréfringence et par conséquent le signal mesuré vont dépendre de  $\tau$ . Il s'agit donc de reprendre l'équation 4.1.6 en tenant compte de la variation de  $\Phi$  avant intégration :

$$I_{signal}(\tau) = \sin^2(2\alpha) \int I_s(t) \sin^2 \left( \frac{n_2 I_p(t - \tau) \omega L_e}{2c} \right) dt \quad (4.1.7)$$

Si maintenant on suppose que  $\Phi$  est petit devant 1 [99] (donc si on est loin du cas d'école de la lame demi onde), on va pouvoir retrouver un signal de cross corrélation entre le carré de l'intensité pompe et l'intensité de sonde.

$$I_{signal}(\tau) \propto \int I_s(t) I_p^2(t - \tau) dt$$

Cette équation est l'analogie en intensité de l'équation 4.1.4. Si toutes les enveloppes sont gaussiennes, et si on note  $FWHM_{sonde}$  et  $FWHM_{pompe}$  les largeurs à mi-hauteur respectives des enveloppes des champs pompe et sonde, la largeur à mi hauteur du signal de cross corrélation est égale à :

$$\sqrt{FWHM_{sonde}^2 + (2.FWHM_{pompe})^2}.$$

Ceci montre que la pompe se comporte comme une porte temporelle vis à vis de la sonde, on parle de porte Kerr (*OKG* pour *Optical Kerr Gate*) qui comme nous allons le voir, va nous permettre d'isoler la contribution balistique de la contribution diffusée.

## 4.2 Mesure de spectre d'extinction

Nous venons de présenter le dispositif expérimental. Nous décrivons à présent comment nous avons réalisé un échantillon diffusant de granulométrie connue. Après avoir introduit comment optimiser le signal Kerr, le principe de la mesure d'épaisseur optique ainsi que ses limitations sont abordés. L'étape finale consiste à inverser le spectre d'extinction obtenu.

### 4.2.1 Description de l'échantillon

L'échantillon diffusant se présente sous forme d'une poudre de  $SiO_2$  [102] mise en suspension dans de l'eau distillée et contenue dans une cuve transparente. On souhaite obtenir une suspension d'épaisseur optique connue sachant que le paramètre ajustable expérimentalement est la fraction volumique  $x_v$ . Comme nous l'avons vu tout au long de ce manuscrit, l'épaisseur optique dépend des paramètres microphysiques de l'ensemble de la suspension. La fraction volumique  $x_v$  est liée à l'épaisseur optique par la relation suivante :

$$eo = x_v \frac{3q_{ext}(R, \lambda)L}{4R}$$

où  $L$  est l'épaisseur physique de la suspension,  $R$  est le rayon moyen de la suspension mentionné,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $q_{ext}(R, \lambda)$  est le coefficient d'extinction donné par la théorie de Lorenz Mie. Le dosage des suspensions pour avoir une épaisseur optique connue consiste à déterminer la masse de poudre de silice correspondant à la fraction volumique désirée. Pour cela, on utilise une balance de précision et le matériel classique de volumétrie.

L'épaisseur physique  $L$  de la cuve est choisie suffisamment profonde pour bien séparer temporellement la contribution balistique de la contribution diffusée ( $L \geq 5 \text{ mm}$ , [57]). Les particules diffusantes se présentent sous forme de poudre en  $SiO_2$ . Elles sont très peu absorbantes dans le visible, en effet la partie imaginaire de l'indice optique est de l'ordre de  $10^{-6}$ . Un surfactant ionique est mélangé à l'eau distillée pour limiter leur agrégation.

L'inconvénient majeur des sphères en silice est leur densité importante ( $d = 2.2$ ) qui les fait sédimenter. Un système de circulation permet de maintenir une concentration stable. Son fonctionnement est optimal pour de petites particules ( $R < 10 \mu m$ ). Pour un temps d'acquisition long comme pour la mesure de spectre, le système de circulation est obligatoire. Nous utilisons deux cuves accolées, l'une contenant une suspension en circulation, l'autre contenant de l'eau pour constituer la référence pour la mesure d'épaisseur optique. L'ensemble est placé sur une platine de translation, ce qui permet des mesures répétitives nécessaires pour l'obtention d'un spectre d'extinction.

## 4.2.2 Optimisation du signal Kerr

De manière à minimiser le bruit expérimental et augmenter la sensibilité de détection, on utilise une détection référencée et un système de détection synchrone (LIA pour *Lock-In Amplifier*). Le principe de la référence est de prélever environ 10% du faisceau sonde et de les détecter sur la photodiode  $P_{REF}$ . La partie restante traverse l'échantillon et la lame Kerr avant d'être détectée sur la photodiode  $P_{SIGNAL}$ . Les deux signaux  $P_{REF}$  et  $P_{SIGNAL}$  sont envoyés sur un échantillonneur bloqueur de type *Boxcar* dont le rôle est de transformer un signal impulsionnel kHz en un signal intégré continu :  $V_{REF}$  et  $V_{SIGNAL}$ .

Les deux sorties sont reliées à un diviseur pour enfin constituer le signal  $S$  :

$$S = \frac{V_{SIGNAL}}{V_{REF}} \quad (4.2.8)$$

La différence  $\Delta S = S_{kerr=on} - S_{kerr=off}$  (chapitre 2) est réalisée à l'aide d'un système de détection synchrone dont la fréquence de référence est verrouillée sur un hacheur mécanique placé sur le trajet pompe. Expérimentalement, le délai  $\tau$  entre la pompe et la sonde varie grâce à une platine de translation motorisée sur le bras pompe et contrôlée par interface GPIB. Le signal détecté  $\Delta S$  dépend de  $\tau$ . En effet, l'effet Kerr n'a lieu qu'en présence simultanée de la pompe et de la sonde.

On règle l'expérience de la manière suivante. Le principe est d'ajuster grossièrement la superposition spatiale de la pompe et de la sonde sur la lame de verre grâce à une caméra imageant la lame Kerr et les réflexions parasites des faisceaux pompe et sonde. Ensuite, on balaie le délai pompe sonde afin de trouver le délai nul ( $\tau = 0$ ). Il s'agit pour cela d'enregistrer à l'écran de contrôle la valeur  $\Delta S(\tau)$  pour chaque position de la ligne à retard. Le maximum de ce signal correspond à une superposition temporelle parfaite de la pompe et de la sonde ( $\tau = 0$ ). La forme temporelle du signal obtenue est celle d'une crosscorrélacion des intensités pompe et sonde dont un résultat typique est présenté dans la section suivante. Finalement, on se place à  $\tau = 0$  afin d'optimiser le signal  $\Delta S$  en jouant finement sur le recouvrement spatial entre la pompe et la sonde.

### 4.2.3 Principe de la mesure d'épaisseur optique

On souhaite mesurer l'épaisseur optique  $eo$  de la suspension, reliée à la densité optique  $DO$  par la relation suivante :

$$eo = DO \cdot \ln 10$$

La valeur mesurée sur notre chaîne de détection est liée à la densité optique par :

$$\Delta S(\tau) \propto 10^{-DO} \cdot I_p(\tau) \quad (4.2.9)$$

Cette équation signifie que le signal mesuré est proportionnel à la transmission du milieu diffusant ( $10^{-DO}$ ) et est modulé par l'intensité de pompe ( $I_p(\tau)$ ) à cause de la présence de la porte Kerr. Le facteur de proportionnalité dépend du gain total de la chaîne de détection, de la réponse du verre ( $\chi^3$ ) et du recouvrement pompe sonde. Afin de s'affranchir de toutes ces inconnues, l'idée est tout simplement de faire deux mesures. Une première mesure est effectuée à travers l'eau pure et une densité calibrée  $DO_{ref}$  placée avant la lame Kerr. Le signal mesuré correspondant est  $\Delta S_{ref}$ . Une seconde est effectuée à travers la suspension, le signal mesuré est  $\Delta S$ .

La densité optique recherchée s'écrit alors :

$$DO = DO_{ref} + \log_{10} \frac{\Delta S_{ref}}{\Delta S} \quad (4.2.10)$$

Chaque point du spectre d'extinction est déduit d'une mesure d'épaisseur optique calculée à partir de cette relation. Discutons à présent des conditions restrictives de cette approche. Il s'agit de :

- ne détecter aucun photon diffusé dans la fenêtre temporelle déterminée par la durée de l'impulsion porte,
- ne pas saturer l'effet Kerr. On entend par saturer, avoir une énergie de pompe trop intense, et comme nous l'avons évoqué plus haut, générer des termes de la susceptibilité d'ordres supérieurs à 3 (ou sortir de la linéarité du sinus au niveau de l'équation 4.1.7).
- ne pas avoir une différence de flux de sonde trop importante entre la mesure avec et sans poudre, et de vérifier  $I_s \ll I_p$  pour les deux mesures.

La première condition a été largement discutée à l'occasion du chapitre 2. Les deux suivantes font l'objet de la prochaine section.

### 4.2.4 Saturation de l'échantillonnage

Si la fluence de pompe est trop importante, la valeur maximale du profil temporel peut être faussée. La figure 4.6 représente trois signaux de crosscorrélations avec une augmentation

de l'énergie de pompe entre  $10 \mu J$  et plusieurs dizaines de  $\mu J$ . Cette augmentation entraîne tout d'abord un élargissement du profil temporel, puis le maximum de la courbe subit une déplétion.

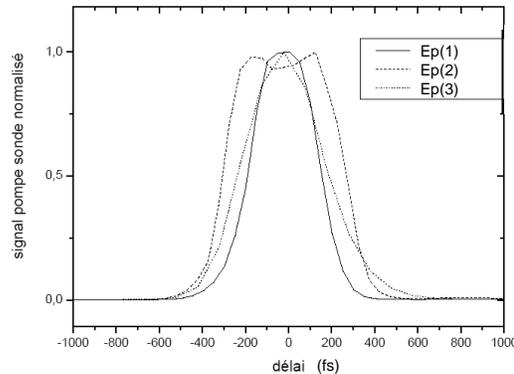


FIGURE 4.6 – Influence de l'énergie de pompe. Signal de crosscorrélacion avec sonde à  $400 \text{ nm}$ , pompe à  $800 \text{ nm}$  et à énergie par impulsion croissante  $Ep(1) < Ep(2) < Ep(3)$ .

Le cas de figure le plus rencontré est un simple élargissement du profil temporel. L'intensité pompe doit dans ce cas être plus faible pour éviter que l'on sorte des hypothèses de linéarisation de l'équation 4.1.7 (section 4.1.4).

Enfin, l'aspect le plus problématique de la mesure d'épaisseur optique relative à l'eau est lié à une différence de flux de sonde trop importante sur la lame Kerr. En effet, nous avons montré que le facteur de normalisation entre les deux signaux de crosscorrélacion permet de déterminer l'épaisseur optique. Un changement de ce facteur peut entraîner une erreur de mesure. Afin de mettre en évidence cet aspect, nous avons mesuré deux signaux de crosscorrélacion à travers l'eau en plaçant les densités neutres sur le voie sonde avant la lame Kerr ou après (figure 4.7 configuration (a) et configuration (b)).

Les crosscorrélacions normalisées dans chaque configuration sont représentées à la figure 4.8. L'intensité sonde est donc beaucoup plus intense dans la configuration (b) que dans la configuration (a) et l'approximation  $I_p \gg I_s$  n'est plus valable. Dans ce cas, la sonde induit également un effet Kerr qui vient perturber l'effet Kerr croisé induit par la pompe (équation 4.1.3 section 4.1.4).

Deux remarques sont à faire : D'une part, la saturation est ici suffisamment importante pour modifier le profil temporel. Cette modification n'apparaît pas si la différence de flux sur la lame Kerr est plus faible. D'autre part, le maximum du signal de crosscorrélacion dans la configuration (b) était 4 fois plus faible que celui obtenu dans la configuration (a)

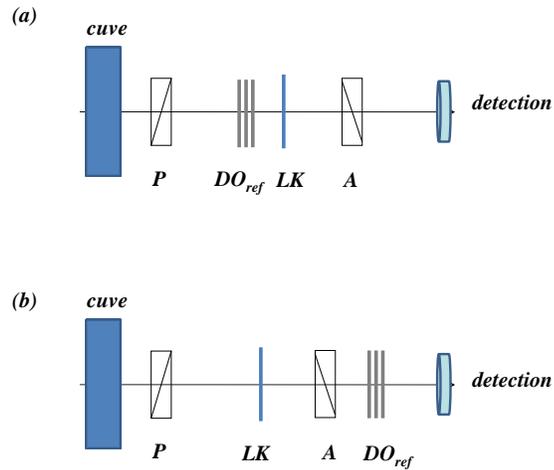


FIGURE 4.7 – (a) : DO avant la lame Kerr (b) DO après la lame Kerr.  $P$  : polariseur,  $A$  : polariseur analyseur,  $DO_{ref}$  : densités calibrées,  $LK$  : lame Kerr.

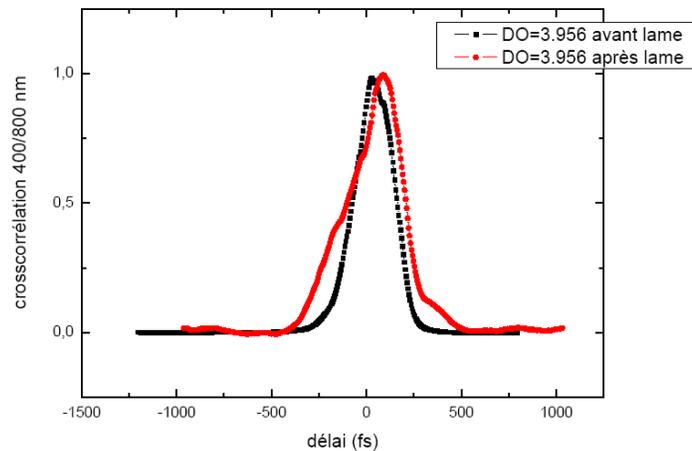


FIGURE 4.8 – Comparaison des signaux de crosscorrélations normalisés avec densité calibrée de 3.96 placée avant (carrés noirs) et après (ronds rouges) la lame Kerr. Nous avons dû multiplier la seconde courbe (ronds rouges) par un facteur 4.

avant normalisation. Cette différence de niveau entre les maxima entraînerait donc une erreur d'environ 1.4 sur une mesure d'épaisseur optique. Nous devons donc nous attacher à garder un

signal quasi-constant sur la photodiode entre les deux mesures à travers l'eau et la suspension. La densité calibrée avant la lame Kerr doit donc compenser au mieux celle de la suspension. L'ajout de cette densité décale le délai nul entre pompe et sonde d'une mesure à l'autre. Il suffit dans ce cas de connaître le retard exact pris par la sonde par rapport à la pompe pour savoir où se situe le nouveau délai nul.

Nous avons représenté figure 4.9 les deux signaux de crosscorrélation obtenus à travers de l'eau et la suspension de latex pour une longueur d'onde centrale de  $400\text{ nm}$ . L'énergie de pompe utilisée est d'environ  $7\ \mu\text{J}$ , ce qui exclut une saturation due à l'énergie de pompe. Les densités calibrées utilisées pour compenser la suspension valaient  $DO_{ref} = 3.497$ . Le facteur de normalisation entre les deux crosscorrélations valait 1.49. La densité optique correspondante vaut donc 3.67, soit une épaisseur optique de 8.44. On peut voir que ces deux crosscorrélations se superposent parfaitement.

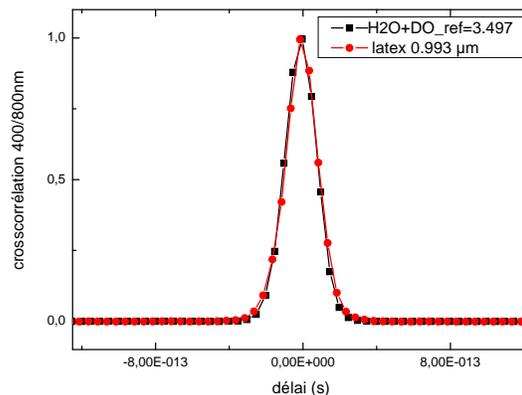


FIGURE 4.9 – Signal de crosscorrélation non saturé. Signaux de crosscorrélation à travers l'eau (ronds) et à travers la suspension de sphères en latex de diamètre  $0.993\ \mu\text{m}$  (carrés) moyennés sur une série de 20 balayages temporels pour  $\lambda_0 = 400\text{ nm}$ .

Ce résultat a été obtenu très facilement. Typiquement, nous avons pu mesurer des épaisseurs optiques allant jusqu'à 13 avec une sonde à  $400\text{ nm}$ .

#### 4.2.5 Erreur de mesure liée à la largeur spectrale

La technique que nous venons de présenter va donc permettre de déduire les épaisseurs optiques pour chaque longueur d'onde centrale issue du *NOPA* afin d'obtenir le spectre d'extinction de la suspension. Comme nous l'avons vu à l'occasion du chapitre 3, le spectre d'extinction est inversé sous l'hypothèse d'une mesure monochromatique.

En effet, une mesure d'épaisseur optique  $eo(\lambda_0)$  avec une onde incidente monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_0$  et une mesure  $eo(R, \lambda, n(\lambda))$  avec une distribution spectrale  $I(\lambda)$  de l'onde incidente sont deux choses différentes. Les impulsions en sortie d'un *NOPA* ont typiquement une largeur spectrale de 30 nm. Nous avons pu réduire cette largeur à environ 10 nm. L'objectif est ici de quantifier l'erreur relative commise par l'utilisation d'une source de largeur spectrale non nulle et de s'assurer qu'elle est négligeable lorsque l'on prend soin de la réduire.

La transmission  $T_0$  que l'on aurait mesurée avec une onde monochromatique s'exprime de la manière suivante :

$$\langle T_0 \rangle = \exp(-eo(\lambda_0)) \quad (4.2.11)$$

Par contre, si l'on tient compte de la distribution spectrale de l'impulsion  $I(\lambda)$  centrée sur  $\lambda_0$ , la transmission correspondante  $T_{I(\lambda)}$  est cette fois intégrée sur le spectre d'intensité et s'exprime :

$$\langle T_{I(\lambda)} \rangle = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \exp[-eo(R, \lambda, n(\lambda))] I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda) d\lambda} \quad (4.2.12)$$

L'erreur commise est donnée par l'écart relatif  $\Delta_T$  entre ces deux transmissions qui s'exprime comme :

$$\Delta_T = \frac{T_{I(\lambda)} - T_0}{T_0} \quad (4.2.13)$$

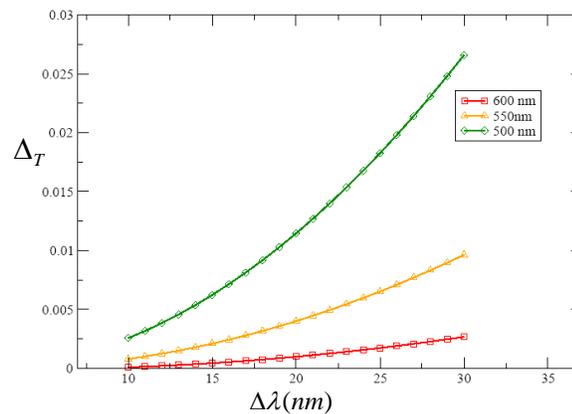


FIGURE 4.10 – Influence de la largeur spectrale des impulsions sur la mesure de transmission.  $\Delta T$  en fonction de la largeur spectrale  $\Delta\lambda$  des impulsions pour trois longueurs d'ondes centrales  $\lambda_0 = 500, 550$  et  $600$  nm. Le rayon du diffuseur vaut  $R = 0.1 \mu m$ .

En supposant la distribution spectrale gaussienne de largeur à mi hauteur  $\Delta\lambda$ , on a représenté sur la figure 4.10 l'évolution de  $\Delta_T$  en fonction de la largeur spectrale des impulsions. Le calcul a été fait pour trois valeurs de  $\lambda_0$  (500, 550 et 600 nm) en tenant compte de la dispersion d'indice grâce à une loi de Cauchy et pour un rayon de particule de 0.1  $\mu m$ .

Comme on peut s'y attendre,  $\Delta_T$  augmente avec la largeur spectrale des impulsions. Il vaut quelques pourcents pour une impulsion de largeur spectrale de 30 nm et est réduit d'un facteur 10 pour une largeur spectrale  $\Delta\lambda = 10$  nm. Cette erreur est plus importante quand la longueur d'onde centrale diminue mais ne dépasse pas 0.5 % à  $\lambda_0 = 500$  nm. La réduction de la largeur spectrale obtenue en augmentant la dérive de fréquence du continuum nous permet donc d'obtenir une erreur relative négligeable.

### 4.2.6 Faisabilité de l'inversion spectrale

Nous avons choisi de travailler avec une épaisseur optique maximale de 7 à 400 nm. Notons ici que notre turbidimètre nous a permis de monter à une épaisseur optique de 13. Nous avons cependant préféré étudier une épaisseur optique légèrement plus faible car le but est ici de montrer la faisabilité de l'inversion de données expérimentales. Une telle épaisseur optique est alors facilement mesurable avec notre système de détection car le niveau de photon direct est facilement détectable, et le filtrage spatial est suffisant. De plus, une épaisseur optique de 7 est déjà hors d'atteinte des turbidimètres traditionnels à lampe [12]. Tout d'abord, nous présentons la mesure de spectre d'extinction sur cette suspension, puis nous exposons les résultats de l'inversion spectrale.

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, les paramètres d'entrée du code d'inversion sont d'un côté le spectre d'extinction  $eo(\lambda_i)$  et de l'autre les incertitudes de mesure associées  $\Delta eo(\lambda_i)$ . En incluant la pompe du *NOPA* à 400 nm, on dispose de douze points de mesure. On obtient ainsi une série de 12 couples de crosscorrélations à travers l'eau et la poudre. Chaque crosscorrélation obtenue dans la poudre est normalisée par celle obtenue dans l'eau. A l'aide de l'équation 4.2.10 on calcule l'épaisseur optique correspondante. L'opération est répétée 20 fois pour obtenir un spectre moyen et un écart type associé pour chaque longueur d'onde qui varie de 5 % à 10 %. L'intervalle *Enc* est obtenu en appliquant un facteur 4 à l'écart type (*cf.* Chapitre 3).

La figure 4.11 représente le spectre d'extinction expérimental (valeurs moyennes  $\bar{eo}$  et l'encadrement *Enc*) et celui correspondant à la distribution en taille optimisée après inversion spectrale. On constate premièrement que tous les points du spectre optimisé sont inclus dans l'intervalle d'erreur, ce qui est intrinsèque à notre méthode d'inversion. Deuxièmement,

le spectre optimal s'avère être très proche des valeurs moyennes mesurées et reproduit la dépendance spectrale.

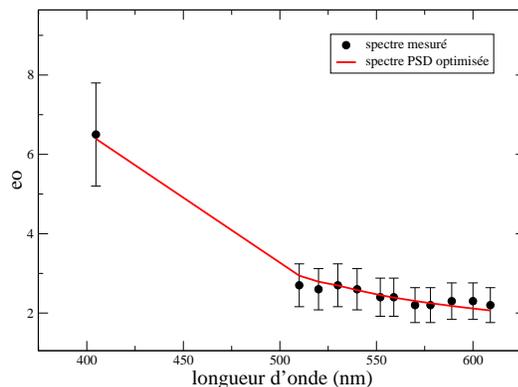


FIGURE 4.11 – Spectres d'extinction déduits des mesures et de la solution optimisée.

La figure 4.12 représente la distribution en taille obtenue après inversion du spectre (carrés rouges). Elle est comparée avec un ajustement des mesures par diffractomètre (ronds noirs) couplée à une technique de *PIDS* (pour *Polarization Intensity Differential Scattering*) effectuées sur la même poudre. Les deux méthodes s'appuient sur des sections efficaces, autrement dit, elles sont plutôt sensibles à la surface projetée des particules. L'accord obtenu est plutôt satisfaisant, le rayon modal est bien reproduit. On peut noter que notre distribution optimale est légèrement plus étroite que celle obtenue par diffractométrie.

Nous avons montré à l'occasion du chapitre 3 que pour un  $\sigma_R$  de 1.9, l'inversion était stable jusqu'à des rayons modaux de  $0.5 \mu m$  alors que pour un  $\sigma_R = 1.5$  on pouvait descendre à  $0.1 \mu m$ . Cette étude de sensibilité avait été conduite avec un  $R_{max}$  de  $30 \mu m$ . Nous avons utilisé un  $R_{max}$  de  $20 \mu m$  pour conduire cette inversion. Ces considérations montrent que nous sommes en limite de résolution de notre technique. Il en est de même pour le diffractomètre qui, bien qu'étendu pas la *PIDS*, ne peut pas détecter des particules de rayons inférieurs à  $50 nm$ . Le résultat obtenu est néanmoins proche de celui spécifié par le fabricant [102] :  $R = 0.1 \mu m$ .

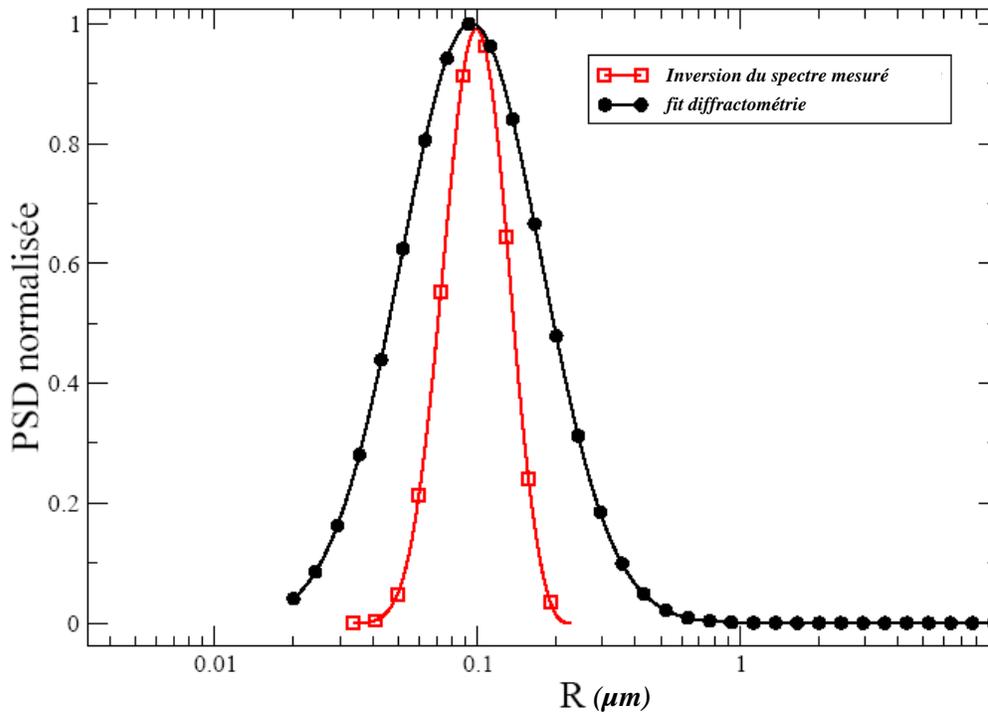


FIGURE 4.12 – Distributions en taille issues de l’inversion du spectre (carrés rouges) et d’une mesure par diffractométrie (ronds noirs).

### 4.3 Echantillonnage temporel des photons diffusés

Nous venons de présenter l’approche expérimentale qui permet d’isoler temporellement et spatialement la contribution balistique des photons transmis par une suspension de microsphères. Cette technique est cependant limitée lorsque l’on augmente l’épaisseur optique :

- comme nous l’avons vu à l’occasion du premier chapitre, la limitation liée au seuil de détection fait que l’on ne détecte pas de photons directs au delà d’une épaisseur optique de 30.
- Notre filtrage temporel ne devient plus efficace pour des épaisseurs optiques supérieures à 20 dans le cadre de particules inférieures à  $50 \mu m$  de rayon.

Il peut alors s’avérer intéressant, pour ces milieux très épais, d’utiliser le lobe de diffusion plutôt que la contribution balistique afin de remonter à l’épaisseur optique du milieu [57]. Afin

de démontrer cette faisabilité, mais surtout dans le souci d’avoir une validation expérimentale de notre code de Monte Carlo, nous avons réalisé une mesure de diffusion temporelle.

Dans cette section, nous proposons une seconde configuration du montage qui permet d’échantillonner les photons diffusés. Il s’agit dans un premier temps de présenter les principales modifications qui permettent cette mesure. Dans un second temps, nous comparons ces résultats préliminaires aux simulations obtenues par l’approche Monte Carlo développée au second chapitre.

### 4.3.1 Changement de la configuration expérimentale

L’objectif est d’échantillonner les photons diffusés par une suspension aqueuse quasi monodisperse calibrée de particules de latex. Leur densité proche de celle de l’eau ( $d = 1.05$ ) et les particules étant générées directement en solution, la sédimentation et l’agrégation sont très limitées. Un tel système peut donc être utilisé sans circulation. Leur indice de réfraction est donné par la référence [51] et vaut environ  $n_{part} = 1.61$  à  $400\text{ nm}$ .

Afin de pouvoir augmenter l’épaisseur optique, nous utilisons la seconde harmonique du laser dont l’énergie est plus élevée que la sortie du *NOPA*. Nous disposons effectivement de  $30\ \mu\text{J}$  par impulsion pour le faisceau à  $400\text{ nm}$  alors que la sortie du *NOPA* n’est que de  $0.5\ \mu\text{J}$  en moyenne. Nous avons également joué sur les focalisations des faisceaux pompes et sondes. Les deux prochains paragraphes illustrent qualitativement la démarche, en fixant des ordres de grandeur approximatifs, qui nous a permis de passer de la configuration (1), optimale pour l’échantillonnage des photons balistiques, à la configuration (2) optimale pour l’échantillonnage des photons diffusés.

#### Configuration 1

Rappelons les paramètres géométriques de notre détection :

- $2r = 1\text{ cm}$  est le diamètre des diaphragmes  $D_1$  et  $D_2$ .
- $l_1 = 40\text{ cm}$  la distance entre la cuve et le deuxième diaphragme.
- $f'_s = 10\text{ cm}$  est la distance focale de la lentille de sonde.
- $f'_p = 25\text{ cm}$  est la distance focale de la lentille de pompe.
- $\omega_0 = 4.25\text{ mm}$  est le waist des faisceaux pompe et sonde en  $(1/e^2)$  avant focalisation

Avant les modifications de l’expérience, la lame Kerr est située au foyer de la lentille de focalisation de la sonde  $L_s$ , ce qui permet un échantillonnage optimal de la lumière directe. La tache de la lumière diffusé est elle sensiblement plus grande. Notons  $D_{bal}^1$ ,  $D_{diff}^1$  et  $D_{porte}^1$  les diamètres correspondants.

La limite de diffraction obtenue pour le wairst de pompe est de  $15 \mu m$ , celui de la sonde est sensiblement inférieur. Nous avons donc optimisé la focalisation de la sonde de manière à réaliser  $D_{bal}^1 = D_{porte}^1 = 15 \mu m$ . Notre code de simulation nous a montré lors du second chapitre que pour  $D_{porte}^1 = 5 mm$ , le flux diffusé échantillonné était égal au flux diffusé collecté. Nous déduisons de ce résultat que  $D_{diff}^1 = 5 mm$ . Ceci se retrouve aisément grâce à la construction de rayon représenté à la figure 4.13 où il s'agit de construire les deux rayons limites formant des angles  $\pm \frac{2r}{l_1}$  avec l'axe optique. Il s'agit de multiplier ces angles par  $f'_s$  pour avoir la taille de la tâche diffusée sur la lame, soit  $\frac{4rf'_s}{l_1} = 5 mm$ .

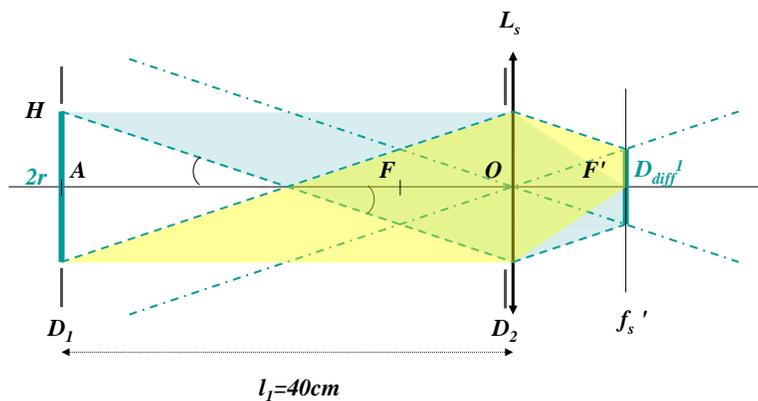


FIGURE 4.13 – Configuration 1 : mesure d'extinction.  $D_1$  et  $D_2$  : diaphragmes de diamètre  $2r = 1 cm$ .  $L_s$  : lentille de focalisation de sonde.  $f'_s$  distance focale de  $L_s$  et  $D_{diff}^1$  : diamètre de la tache diffusée sur la lame Kerr.

En résumé, lorsque l'on optimise la détection des photons balistiques, on a :

- $D_{bal}^1 = D_{porte}^1 = 15 \mu m$
- $D_{diff}^1 = 5 mm$

En première approximation, on se placera toujours dans une configuration où la surface éclairée par la pompe est inférieure ou égale à la surface éclairée par la sonde. L'efficacité du signal Kerr est alors proportionnelle au rapport des surfaces entre la sonde et la pompe car il s'agit de calculer la proportion de photons de sonde qui est passée par la surface éclairée par la pompe. Ces considérations nous montrent que l'échantillonnage des balistiques est  $(333)^2$

fois supérieur à l'échantillonnage des diffus pour cette configuration.

## Configuration 2

Afin d'augmenter l'échantillonnage des photons diffusés, nous avons reculé la lame Kerr, ce qui diminue au maximum  $D_{diff}$ . Si l'on place la lame au niveau de l'image de la cuve par la lentille, soit un déplacement de  $F'A' = \frac{f_s'^2}{l_1 - f_s'} = 3.3 \text{ cm}$ , la taille de la tache diffusée devient minimale  $D_{diff}^2 = 2r \frac{OA'}{l_1} = 3 \text{ mm}$ . Ce déplacement de la lame Kerr a pour conséquence d'augmenter dramatiquement la taille du faisceau balistique. On a  $D_{bal}^2 \approx \omega_0 \frac{F'A'}{f_s'} = 1.4 \text{ mm}$ . Nous avons également défocalisé au maximum la pompe. Sachant qu'une énergie de quelques centaines de  $nJ$  par impulsion focalisés sur  $15 \mu m$  sont suffisants pour observer un effet Kerr correct, et sachant que l'on dispose au maximum de  $120 \mu J$ , on dispose d'un facteur 1000 de marge sur l'énergie, soit 30 sur les rayons. Expérimentalement, nous avons reculé la lentille de pompe de  $3 \text{ cm}$  par rapport au waist initial. Alors,  $D_{porte}^2 = \frac{3}{25} * 4.25 \cdot 10^{-3} = 510 \mu m$ .

En résumé, on a

- $D_{bal}^2 = 1.4 \text{ mm}$
- $D_{diff}^2 = 3 \text{ mm}$
- $D_{porte}^2 = 510 \mu m$

Avec cette nouvelle configuration, l'échantillonnage des photons balistiques n'est plus que 4 fois supérieur à l'échantillonnage des diffus. Par contre le prix à payer est que, à fluence constante, l'échantillonnage des balistiques a diminué d'un facteur  $(\frac{D_{bal}^2 D_{porte}^1}{D_{porte}^2 D_{bal}^1})^2 \approx 4$ .

Par ailleurs, nous avons dû fortement défocaliser la pompe et la sonde. Ceci peut avoir une influence sur la définition absolue du retard zéro. Le front d'onde n'est plus plan, ce qui introduit un délai entre l'échantillonnage par le centre du faisceau et les bords. Expérimentalement cela peut se mesurer en se plaçant au délai nul. On décale légèrement la platine de l'équivalent de  $100 \text{ fs}$  et on réoptimise uniquement latéralement. Puis on itère l'opération. La figure 4.14 montre le décalage temporel introduit sur le signal pompe sonde par ce déplacement latéral. Sur un décalage de  $400 \text{ fs}$  sur l'optimisation du maximum, le délai nul est déplacé de  $100 \text{ fs}$ . Ceci constitue donc une incertitude sur la position temporelle relative entre la contribution balistique et le lobe diffusé.

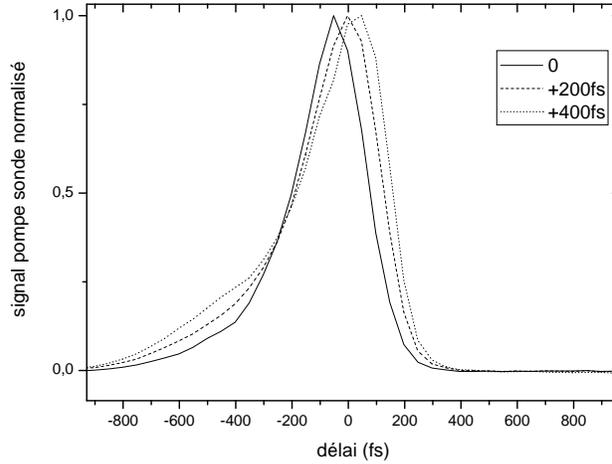


FIGURE 4.14 – Crosscorrélations normalisées pour différents recouvrements latéraux de pompe et de sonde.

### Rôle de la pompe dans les deux configurations

L'effet de la focalisation de la pompe est très différent d'une configuration à l'autre. Dans la configuration 1, la lame est dans le plan focal de la lentille  $L_s$ . Comme le montre la figure 4.13, au point H de la cuve situé en bordure du diaphragme correspond une tache de rayon  $D_{diff}^1/2$  sur la lame. Dans ce cas, une diminution de  $D_{porte}$  induit une réduction quasi-homothétique du flux total échantillonné car tous les points sources situés à l'intérieur du disque défini par le diaphragme  $D_1$  continuent à contribuer au signal. On se retrouve dans le premier cas simulé à la section 2.3.6 du chapitre 2.

Dans la configuration 2, la lame est dans le plan image de la cuve. La tache diffuse correspond à l'image du diaphragme 1. Comme sur la figure 4.15, à un point H de l'objet correspond cette fois un point sur la lame Kerr. Dans ce cas, une diminution de  $D_{porte}$  élimine complètement les contributions des points source tel que H. Tout se passe comme si on fermait un diaphragme fictif dans le plan de la cuve. Ce diaphragme n'est autre que l'image réciproque de la tache porte. On se retrouve dans le second cas simulé à la section 2.3.6 du chapitre 2.

Pour simuler l'expérience dans la configuration 2, l'idée est donc de ne s'intéresser qu'au signal collecté ( $\phi_{coll}$ ) et de rendre compte de l'effet de la pompe en modifiant le diamètre du diaphragme  $D_1$ . Connaissant  $D_{porte}$  et en considérant le grandissement de 3.3 par la lentille  $L_s$ , on prend donc  $2r = 3.3 * 0.51 \sim 1.7 \text{ mm}$ . Notons que cette approche n'est valable que



l'épaisseur optique de la solution  $S_0$ ,  $eo = 16.88$ .

La détermination précise de ces épaisseurs optiques, ainsi que la connaissance du rayon de la particule (il s'agit de particules calibrées de latex) nous a permis de valider notre code. En effet, la figure 4.16 représente la superposition des courbes de diffusion temporelle simulées et mesurées pour les deux solutions  $S_0$  et  $S_1$ . Nous avons tenu compte de la convolution du signal par l'enveloppe de l'intensité pompe au carré, soit environ  $2 * 100$  fs.

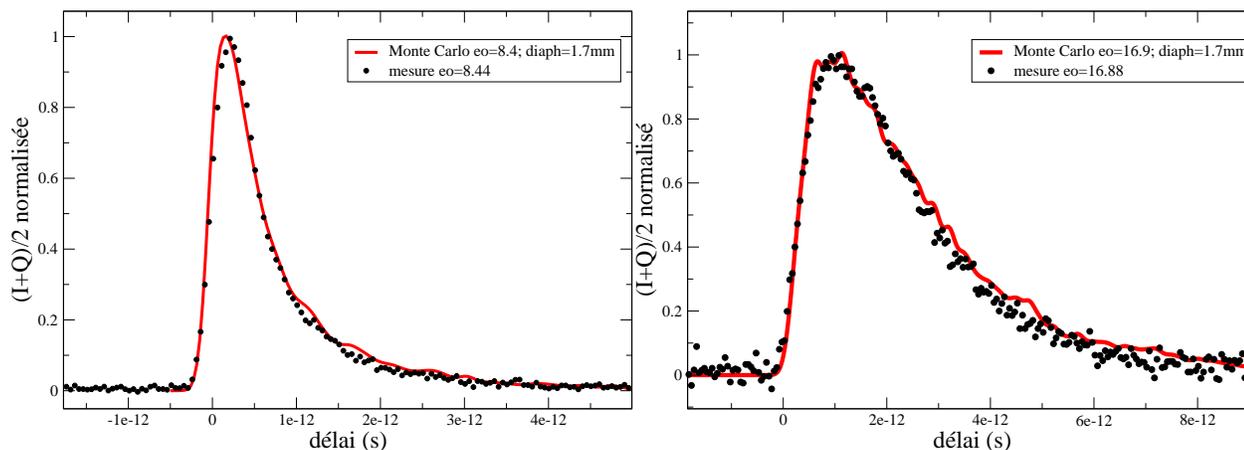


FIGURE 4.16 – Superposition de deux mesures d'échantillonnage temporel des photons diffusés avec les suspensions  $S_0$  et  $S_1$  et les simulations Monte Carlo avec un diaphragme équivalent de  $1.7$  mm.

La taille de diaphragme, déterminée plus haut de façon approximative, permet de reproduire simultanément le temps de montée, le temps de descente de l'intensité transmise et ceci pour les deux solutions  $S_0$  et  $S_1$ . Nous vérifions à présent un aspect expérimental important, le rôle du polariseur.

### Rôle du polariseur P

Pour les épaisseurs optiques de 8 et 16, nous avons fait une mesure de dépolarisation stationnaire. L'idée est de faire deux mesures d'énergie pour deux polarisations parallèles et perpendiculaire, sans lame Kerr et sans lentille de focalisation, mais en conservant néanmoins les deux diaphragmes  $D_1$  et  $D_2$ . On en déduit les valeurs de  $Q/I$  comparées dans le tableau suivant avec les résultats intégrés sur le temps de notre code de Monte Carlo.

$Q/I$	Solution $S_1$	Solution $S_0$
mesures	0.83	0.99
Monte Carlo	0.85	0.99

Pour les deux épaisseurs optiques 8 et 16 la lumière est donc assez peu dépolarisée et on obtient un bon accord entre l'expérience et la simulation.

A ces épaisseurs optiques, nous avons vu au chapitre 2, que la différence entre I et Q d'un point de vue temporel est très faible. Il s'agit donc de vérifier expérimentalement que l'on obtient la même courbe de diffusion temporelle avec et sans polariseur (figure 4.17 configuration (a) et (b)) pour chacune des suspensions  $S_0$  et  $S_1$ .

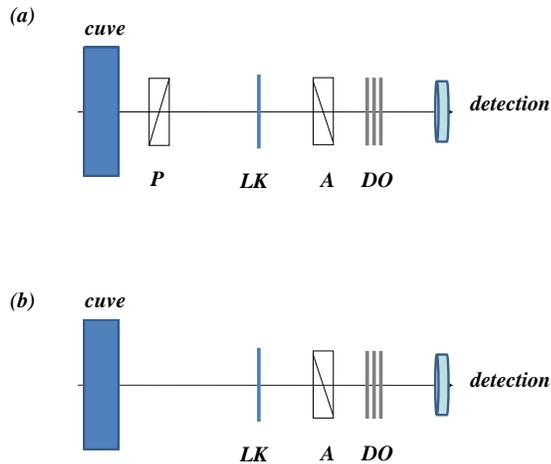


FIGURE 4.17 – Etude du rôle du polariseur avant la lame Kerr. (a) : avec polariseur P (b) sans polariseur P.  $P$  : polariseur,  $A$  : polariseur analyseur,  $DO_{ref}$  : densités calibrées,  $LK$  : lame Kerr.

Pour la suspension  $S_1$  ( $eo = 8$ ), on obtient le même résultat avec et sans polariseur (figure 4.18). Ceci correspond à ce qui est attendu ; le signal reste polarisé même en l'absence du polariseur P. Cependant le niveau de bruit pour la courbe obtenue sans polariseur est sensiblement plus important, d'autant plus que nous avons dû moyenner sur 30 balayages temporels pour obtenir cette courbe (10 balayages temporels pour obtenir l'autre avec polariseur).

Pour la suspension  $S_0$  ( $eo = 16$ ), on obtient la courbe avec polariseur (figure 4.19 en noir). Sans polariseur, le signal semble noyé dans le bruit (figure 4.19 en rouge).

Nous avons tenu compte du calibre de la détection synchrone et du nombre de balayages temporels, et avons estimé que le bruit était 10 fois plus important en l'absence de polariseur.

Ceci s'explique par le fait que l'analyseur n'éteint pas complètement la sonde qui est légèrement dépolarisée dans la configuration (b) ; le signal modulé est alors en proportion

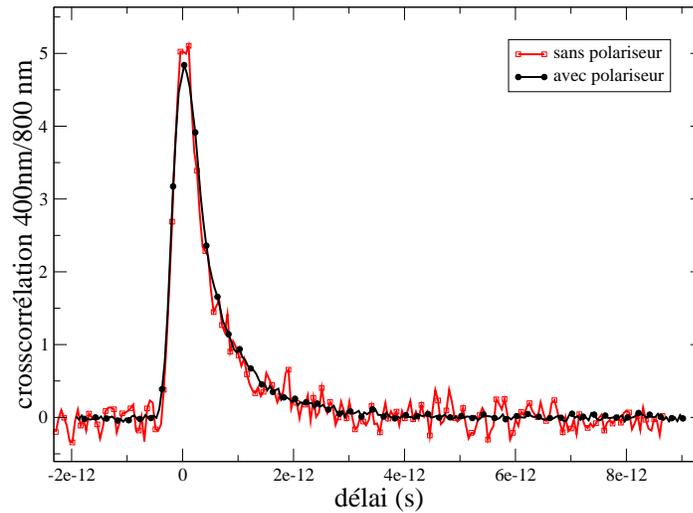


FIGURE 4.18 – Echantillonnage temporel des photons diffusés pour la solution  $S_1$  avec ou sans polariseur P. En rouge, crosscorrélation sans polariseur P. En noir, crosscorrélation avec polariseur P.

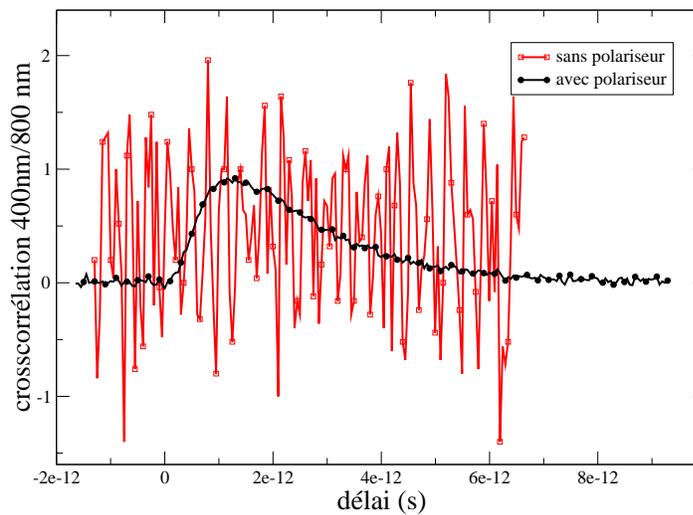


FIGURE 4.19 – Echantillonnage temporel des photons diffusés avec ou sans polariseur P pour la solution  $S_0$ . En rouge, signal sans polariseur P. En noir, signal avec polariseur P.

plus faible. Nous venons de montrer qu'il est ici intéressant de placer un polariseur avant la lame Kerr, mais pas pour les raisons invoquées au chapitre 2. Il s'agit ici de repolariser complètement la sonde afin de récupérer l'extinction parfaite de l'analyseur en absence de la pompe, et réaliser ainsi une vraie mesure sur fond noir du lobe de diffusion. Ceci permet donc d'augmenter notablement le rapport signal à bruit.

## 4.4 Synthèse et perspectives expérimentales

Nous avons montré au cours de ce chapitre que la technique pompe sonde dans une lame Kerr pouvait être exploitée pour l'étude des milieux diffusants de deux manières très différentes. Tout d'abord, nous avons réalisé une mesure de spectre d'extinction en filtrant efficacement la lumière diffusée. Ensuite, à l'inverse, nous avons pu sélectivement étudier un lobe de lumière diffusée.

La première configuration nous a permis de proposer une méthode de mesure d'extinction spectrale d'un échantillon diffusant. Bien que très simple, cette méthode demande une attention particulière aux flux pompe et sonde envoyés sur la lame Kerr afin d'éviter toute erreur. La construction d'un *NOPA* nous a permis d'obtenir une sonde accordable entre 400 et 600 *nm*. Les distributions spectrales issues de cette source ont pu être réduites de 30 à 10 *nm* de large, ce qui permet de minimiser l'erreur introduite par la largeur spectrale. Nous avons comparé la distribution en taille résultant de l'inversion avec une mesure par diffractométrie *PIDS* sur la même poudre. Nous avons obtenu un bon accord, compte tenu du fait que les deux méthodes sont en limite de leur domaine de validité.

La seconde configuration permet d'optimiser l'échantillonnage des photons diffusés. Nous nous sommes basés sur notre méthode de mesure d'épaisseur optique pour en obtenir une valeur fiable afin de superposer les lobes de diffusion mesurés et simulés par notre code de Monte Carlo. Ces résultats ont permis de valider expérimentalement notre code de Monte Carlo. Par ailleurs, ils ouvrent des perspectives d'études polarimétriques du problème de diffusion temporelle. L'ensemble de cette étude expérimentale préliminaire confirme l'apport d'une telle expérience au *DOTA* dont l'installation est prévue courant 2009.

Les simulations du chapitre 2 montrent que la séparation temporelle autorise des mesures d'épaisseurs optiques allant jusqu'à 30. D'un point de vue expérimental, nous avons pu monter à des épaisseurs optiques de 13 (sonde à 400 *nm*). Avec plus d'énergie par impulsion (*Topas* commercial [30]) et une détection plus sensible (photomultiplicateur), il deviendra alors envisageable de mesurer des spectres d'extinction dans des milieux beaucoup plus épais.



# Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était de démontrer l'apport des sources laser femtoseconde amplifiées pour la mesure de spectre d'extinction de milieux diffusants extrêmement épais. Ces sources permettent d'une part, d'obtenir une résolution temporelle suffisante pour discriminer les photons balistiques des photons diffusés et d'autre part, d'obtenir une accordabilité sur de très larges gammes spectrales avec une brillance suffisante pour monter jusqu'à des épaisseurs optiques de 30. Les autres procédés de mesure conventionnels basés sur des mesures angulaires sont fortement limités par l'hypothèse de diffusion simple. Il n'est alors pas possible d'étudier des systèmes dont l'épaisseur optique dépasse 0.1. En revanche une mesure d'épaisseur optique, à partir du moment où l'on sait filtrer convenablement la lumière diffusée parasite, doit permettre de caractériser des milieux beaucoup plus épais.

La lumière diffusée peut être filtrée spatialement ou temporellement. Des calculs d'ordres de grandeurs ont montré qu'un filtrage spatial optimal permettait de filtrer la lumière diffuse pour des épaisseurs optiques entre 10 et 20. Si l'on souhaite étudier des systèmes plus épais, un filtrage temporel devient indispensable. Celui-ci ne fonctionne que si la lumière diffusée est suffisamment séparée temporellement de la lumière directe. Le problème des photons serpentiles est donc critique.

L'objectif du deuxième chapitre était de modéliser la diffusion multiple d'un milieu diffusant optiquement épais afin de dimensionner le filtrage spatial et temporel. Pour ce faire, nous avons brièvement rappelé le formalisme de la diffusion par une sphère homogène. Ceci nous a permis d'introduire les notions essentielles du traitement de la diffusion. Nous avons adapté le formalisme de Lorenz Mie au cas d'une impulsion ultracourte incidente afin de déterminer le temps passé à l'intérieur d'une particule.

Ceci nous a permis de développer un code de simulation de la diffusion multiple temporelle de type Monte Carlo. Nous avons adapté le code à notre configuration expérimentale. Nous avons montré que le filtrage spatial était efficace jusqu'à une épaisseur optique de 16. L'efficacité d'un filtrage temporel additionnel nous a permis de monter jusqu'à une épaisseur optique de 20 pour les grosses particules ( $R = 50 \mu m$ ) et 28 pour les petites ( $R = 0.5$

$\mu m$ ). L'efficacité des deux filtrages, spatial et temporel est plus faible pour les grosses particules. Nous avons également étudié le rôle de la polarisation. Nous avons montré que si l'on re-polarise la lumière diffusée avant de réaliser l'échantillonnage Kerr, nous n'étions pas sensible aux mêmes composantes du vecteur de Stokes. Ceci peut affecter les dynamiques de dépolarisation observées.

Nous avons finalement à l'occasion d'une étude prospective étendu notre code de Monte Carlo afin de prendre en compte les structurations multicouches et la présence d'interfaces. Ceci nous a permis d'observer que pour avoir une sensibilité du signal transmis à la structuration en couche, il fallait ouvrir l'angle de collection. Nous en déduisons deux conclusions importantes. Tout d'abord, il était légitime de négliger le rôle des interfaces dans notre approche de dimensionnement. Ensuite, une expérience future visant à fournir des informations sur un système multicouche devra être basée sur une configuration expérimentale détectant hors de la simple transmission avant.

Le troisième chapitre était consacré au problème de l'inversion spectrale. Il s'agissait d'utiliser un code d'inversion numérique préalablement développé au DOTA. Après une présentation rapide des problèmes mal conditionnés, nous avons détaillé quel était le principe de régularisation de notre méthode numérique. Le formalisme de Mellin permet de déterminer le pas du maillage optimal en fonction de l'incertitude de mesure, et la méthode des moindres carrés contraints impose à la solution d'être strictement positive. Pour connaître les performances de notre turbidimètre, nous avons développé une étude numérique de sensibilité à partir d'un spectre d'extinction de 12 points dont un point à 400  $nm$  et 11 points entre 500  $nm$  et 620  $nm$ . Cette dernière nous a permis de démontrer qu'avec 5% à 10% d'incertitude de mesure, il était possible d'obtenir une bonne estimation des distributions en taille lognormales dont le rayon modal  $R_{mod} \in [0.1, 2 \mu m]$  si  $R_{max} = 30 \mu m$  et  $R_{mod} \in [0.2, 4 \mu m]$  si  $R_{max} = 50 \mu m$  pour une distribution large ( $\sigma_R = 1.9$ ).

Nous avons montré au cours du quatrième chapitre que la technique pompe sonde dans une lame Kerr pouvait être exploitée pour l'étude des milieux diffusants de deux manières très différentes. Tout d'abord, nous avons réalisé une mesure de spectre d'extinction en filtrant efficacement la lumière diffusée. Nous avons démontré la faisabilité de la mesure de spectre d'extinction dans un milieu optiquement épais. L'inversion de ce spectre a permis d'obtenir une granulométrie proche de celle attendue démontrant ainsi l'intérêt de l'approche proposée. Ensuite, nous avons pu sélectivement étudier un lobe de lumière diffusée, ce qui nous a permis de valider expérimentalement notre code de Monte Carlo.

La plus grosse partie de ce travail de thèse est l'étude numérique, qu'il s'agisse des codes

numériques de diffusion temporelle ou d'inversion spectrale. L'étude expérimentale du quatrième chapitre doit donc être considérée comme une illustration et une démonstration de faisabilité, et non comme une étude systématique et complète. L'ensemble des résultats expérimentaux ont effectivement été obtenus sur un temps assez court (3 mois) en collaboration avec le *Lcar*, le *Dota* ne disposant pas encore de sa propre installation laser.

La perspective envisagée la plus immédiate est donc tout naturellement l'approfondissement des résultats expérimentaux obtenus. Le *Dota* se dotera en 2009 d'un système laser femtoseconde complet avec une batterie de *Topas* (avec une gamme d'accordabilité de 200 nm à 20  $\mu$ m) et de détecteurs sensibles. Il s'agira alors de mener une étude plus systématique d'inversion de suspensions pour différents rayons et pour des épaisseurs optiques plus conséquentes. En particulier, il conviendra de conduire une nouvelle étude numérique de sensibilité de l'inversion sur cette nouvelle gamme spectrale. Les problématiques des distributions bimodales et de l'absorption du liant devront également être abordées.

Une autre perspective sera d'utiliser la lumière diffusée plutôt que la lumière balistique pour déterminer l'épaisseur optique, et ceci pour plusieurs longueurs d'onde. Ceci devrait permettre d'accéder à la granulométrie pour des milieux encore plus épais. Cette étude devra donc également s'appuyer sur une étude numérique afin d'établir un lien direct et non équivoque entre la forme temporelle du lobe diffusé et les paramètres radiatifs du milieu. Ayant montré dans le cadre du chapitre 2 sur quelques cas que la dépolarisation temporelle dépendait aussi bien de la taille des particules que de l'épaisseur optique, l'apport de cette information comme outil de diagnostic pourra être étudié. Par exemple, en diffusion avant, un angle de collection plus important que celui utilisé permettrait d'accroître la sensibilité à la dépolarisation. Les outils développés dans le cadre de cette thèse permettraient de réaliser le dimensionnement adéquat. D'une manière générale, le couplage de notre code de simulation à une chaîne d'optimisation pour développer une technique d'identification de paramètres radiatifs à partir de mesures expérimentales de lobes temporels de diffusion constitue une suite logique à ce travail.

Pour finir cette liste non exhaustive des perspectives possibles, la mesure de spectres d'extinction par laser femtoseconde pourrait être étendue à d'autres problématiques que la mesure de granulométrie dans les milieux optiquement épais. L'absence de données expérimentales de diffusion ou d'extinction sur des milieux à fort taux de charge (peintures, revêtements, cosmétiques...) constitue un challenge à relever pour mieux appréhender les effets de diffusion dépendante. Il n'est pas rare d'atteindre des épaisseurs optiques de l'ordre de 20 à 60. Dans la partie basse de cette fourchette, notre approche en transmission trouve

tout son intérêt pour fournir des données exploitables par la communauté scientifique. Pour des épaisseurs optiques plus importantes, il s'agira d'étudier l'intérêt de la rétrodiffusion pour ce genre de milieu. Cette mesure pourra être effectuée par technique de tomographie. Une telle méthode permet aussi d'interroger la réflectivité de couches successives et trouve donc toute sa place dans le diagnostic de milieux multicouches comme par exemple, les tissus biologiques.

# Annexe A

## Définition des angles $\sigma_i$ et $\sigma_d$

Il s'agit ici de définir et de calculer avec précision les angles de rotation nécessaires pour passer successivement du plan du vecteur incident, au plan de diffusion et au plan du vecteur diffusé. On rappelle (figure A.1) que  $\sigma_i$  est l'angle algébrique entre le plan du vecteur incident et le plan de diffusion.  $\sigma_d$  est l'angle algébrique entre le plan de diffusion et le plan du vecteur diffusé. La relation entre le vecteur de Stokes incident et diffusé s'écrit donc

$$S_d = R(\sigma_d).M.R(\sigma_i)S_i \quad (\text{A.0.1})$$

Le vecteur incident  $\vec{e}_i$  et diffusé  $\vec{e}_d$  ont pour coordonnées dans le référentiel canonique du laboratoire  $(\vec{e}_P, \vec{e}_S, \vec{e}_Z)$

$$\vec{e}_i = \begin{pmatrix} \sin(\theta_i).\cos(\phi_i) \\ \sin(\theta_i).\sin(\phi_i) \\ \cos(\theta_i) \end{pmatrix}, \vec{e}_d = \begin{pmatrix} \sin(\theta_d).\cos(\phi_d) \\ \sin(\theta_d).\sin(\phi_d) \\ \cos(\theta_d) \end{pmatrix}$$

On calcule aisément les coordonnées dans la même base des autres vecteurs définissant la base du photon incident et du photon diffusé :  $(\vec{e}_{ip}, \vec{e}_{is}, \vec{e}_i)$  et  $(\vec{e}_{dp}, \vec{e}_{ds}, \vec{e}_d)$

$$\vec{e}_{ip} = \begin{pmatrix} \cos(\theta_i).\cos(\phi_i) \\ \cos(\theta_i).\sin(\phi_i) \\ -\sin(\theta_i) \end{pmatrix}, \vec{e}_{dp} = \begin{pmatrix} \cos(\theta_d).\cos(\phi_d) \\ \cos(\theta_d).\sin(\phi_d) \\ -\sin(\theta_d) \end{pmatrix}$$
$$\vec{e}_{is} = \begin{pmatrix} -\sin(\phi_i) \\ \cos(\phi_i) \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{e}_{ds} = \begin{pmatrix} -\sin(\phi_d) \\ \cos(\phi_d) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Dans la base locale  $(\vec{e}_{ip}, \vec{e}_{is}, \vec{e}_i)$  du photon incident, le vecteur diffusé a comme angles canoniques les deux angles de diffusion ( $\theta$  et  $\phi$ ), ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\vec{e}_d &= (\vec{e}_d \cdot \vec{e}_{is})\vec{e}_{is} + (\vec{e}_d \cdot \vec{e}_{ip})\vec{e}_{ip} + (\vec{e}_d \cdot \vec{e}_i)\vec{e}_i \\ \vec{e}_d &= \sin\theta \cdot \cos\phi \vec{e}_{is} + \sin\theta \cdot \sin\phi \vec{e}_{ip} + \cos\theta \vec{e}_i\end{aligned}$$

Il vient alors en identifiant terme à terme après calcul des produits scalaires et en posant  $\Delta\phi = \phi_i - \phi_d$  :

$$\begin{aligned}\cos(\theta) &= \cos(\theta_i)\cos(\theta_d) + \sin(\theta_i)\sin(\theta_d)\cos(\Delta\phi) \\ \sin(\theta)\cos(\phi) &= -\cos(\theta_d)\sin(\theta_i) + \sin(\theta_d)\cos(\theta_i)\cos(\Delta\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) &= -\sin(\theta_d)\sin(\Delta\phi)\end{aligned}$$

De manière réciproque, on peut écrire que le vecteur  $\vec{e}_i$  a comme angles canoniques dans la base locale  $(\vec{e}_{dp}, \vec{e}_{ds}, \vec{e}_d)$  les angles  $\theta$  et  $\psi$ . On obtient alors les mêmes relations en permutant  $i$  et  $d$  :

$$\begin{aligned}\cos(\theta) &= \cos(\theta_d)\cos(\theta_i) + \sin(\theta_d)\sin(\theta_i)\cos(\Delta\phi) \\ \sin(\theta)\cos(\psi) &= -\cos(\theta_i)\sin(\theta_d) + \sin(\theta_i)\cos(\theta_d)\cos(\Delta\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\psi) &= \sin(\theta_i)\sin(\Delta\phi)\end{aligned}$$

$\phi$  (respectivement  $\psi$ ) est l'angle algébrique entre le plan du vecteur incident (respectivement le plan du vecteur diffusé) et le plan de diffusion (figure A.1).

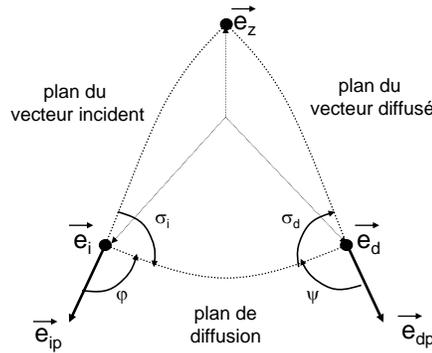


FIGURE A.1 – Définition des angles  $\sigma_i$  et  $\sigma_d$ .

On a donc les relations suivantes

$$\sigma_i = -\pi + \phi$$

$$\sigma_d = \pi - \psi$$

Ceci laisse les cosinus invariant, laisse invariant  $\sin\sigma_d$  et change le signe de  $\sin(\sigma_i)$ . Il vient finalement

$$\cos(\sigma_i) = \frac{\cos(\theta_d)\sin(\theta_i) - \sin(\theta_d)\cos(\theta_i)\cos(\Delta\phi)}{\sin(\theta)}$$

$$\sin(\sigma_i) = \frac{\sin(\theta_d)\sin(\Delta\phi)}{\sin(\theta)}$$

$$\cos(\sigma_d) = \frac{\cos(\theta_i)\sin(\theta_d) - \sin(\theta_i)\cos(\theta_d)\cos(\Delta\phi)}{\sin(\theta)}$$

$$\sin(\sigma_d) = \frac{\sin(\theta_i)\sin(\Delta\phi)}{\sin(\theta)}$$

Ceci permet alors de calculer aisément les éléments de la matrice de rotation en notant  $C_i = \cos(2\sigma_i)$ ,  $S_i = \sin(2\sigma_i)$ ,  $C_d = \cos(2\sigma_d)$ ,  $S_d = \sin(2\sigma_d)$ , sachant que

$$\cos 2(\sigma) = \cos^2(\sigma) - \sin^2(\sigma)$$

$$\sin 2(\sigma) = 2\cos(\sigma)\sin(\sigma)$$

on a alors

$$S_d = R(\sigma_d).M.R(\sigma_i)S_i = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12}C_i & -M_{12}S_i & 0 \\ M_{12}C_d & M_{11}C_iC_d - M_{33}S_iS_d & -M_{11}S_iC_d - M_{33}C_iS_d & -M_{34}S_d \\ M_{12}S_d & M_{11}C_iS_d + M_{33}S_iC_d & -M_{11}S_iS_d - M_{33}C_iC_d & M_{34}C_d \\ 0 & M_{34}S_i & -M_{34}C_i & M_{33} \end{pmatrix} S_i$$

On remarque que d'après la définition de  $\phi$  et  $\psi$ , on aurait obtenu le même résultat en effectuant l'opération suivante

$$S_d = R(-\psi).M.R(\phi)S_i$$

Ceci s'explique par le fait que la matrice de rotation dépend de l'angle double, donc de la définition des axes peut être effectuée modulo  $\pi$ . L'expression des angles  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  nous permet cependant de retrouver les équations canoniques en posant  $\cos\theta_i = \mu'$ ,  $\cos\theta_d = \mu'$

$$\cos(\sigma_i) = \frac{\mu' - \mu.\cos(\theta)}{\sqrt{1 - \mu^2.\sin(\theta)}}$$

$$\cos(\sigma_d) = \frac{\mu - \mu'.\cos(\theta)}{\sqrt{1 - \mu'^2.\sin(\theta)}}$$



# Annexe B

## Formalisme de Mellin

Nous décrivons ici les étapes nécessaires à la simulation de la transformation de Mellin et du filtrage numérique des solutions. D'une part, elle permet l'expression de ce système intégral en un système carré. D'autre part, elle permet d'indicer les valeurs propres et vecteurs propres pour pouvoir appliquer le filtrage numérique des solutions. Nous cherchons donc à exprimer de façon simple les fonctions propres  $\phi_+$  et  $\phi_-$  définissant la base propre du système carré. Puis nous rappelons les différentes étapes de l'inversion utilisant la base propre.

### B.1 Réécriture des fonctions propres

Soit le système :

$$\int_0^\infty K(r, \lambda) f(r) dr = eo(\lambda) \quad (\text{B.1.1})$$

où le premier terme correspond à l'opérateur intégral.

Les fonctions propres de cet opérateur sont définies de la façon suivante [103] :

$$\phi_+(r, \omega, \lambda) = \Re \left( \frac{\sqrt{\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2})}}{\pi \sqrt{|\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2})|}} r^{-\frac{1}{2}-i\omega} \right)$$
$$\phi_-(r, \omega, \lambda) = \Im \left( \frac{\sqrt{\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2})}}{\pi \sqrt{|\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2})|}} r^{-\frac{1}{2}-i\omega} \right)$$

où  $\tilde{K}_\lambda$  est la transformée de Mellin, définie par :

$$\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2}) = \int_0^\infty r^{i\omega - \frac{1}{2}} K(r, \lambda) dr$$

Pour la simulation, cette transformée de Mellin peut être réécrite de la façon suivante :

$$\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2}) = k_{reel}(\omega, \lambda) + ik_{im}(\omega, \lambda)$$

où  $k_{reel}$  et  $k_{im}$  sont respectivement les parties réelles et imaginaires de  $\tilde{K}_\lambda$  qui s'écrivent :

$$k_{reel}(\omega, \lambda) = \int_0^\infty \frac{\cos(\omega \ln(r))}{\sqrt{r}} K(r, \lambda) dr$$

$$k_{im}(\omega, \lambda) = \int_0^\infty \frac{\sin(\omega \ln(r))}{\sqrt{r}} K(r, \lambda) dr$$

Pour ré exprimer les fonctions propres, il s'agit donc de prendre la racine carrée du nombre complexe  $\tilde{K}(i\omega + \frac{1}{2})$  qui a pour argument  $2\theta$  avec

$$\theta(\omega, \lambda) = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{k_{im}(\omega, \lambda)}{k_{reel}(\omega, \lambda)}\right)$$

il vient ensuite que les fonctions propres s'écrivent :

$$\phi^+(r, \omega, \lambda) = \frac{\cos(\omega \ln(r) - \theta(\omega, \lambda))}{\sqrt{\pi r \tau^+(\omega, \lambda)}}$$

$$\phi^-(r, \omega, \lambda) = \frac{-\sin(\omega \ln(r) - \theta(\omega, \lambda))}{\sqrt{-\pi r \tau^-(\omega, \lambda)}}$$

avec pour valeurs propres respectivement

$$\tau^\pm((\omega, \lambda)) = \pm |\tilde{K}_\lambda(i\omega + \frac{1}{2})|$$

## B.2 Etapes de l'inversion

- Nous disposons des fonctions de base qui permettent de réécrire le système d'équations intégrales sous forme d'un système carré.
- Ce dernier est inversé par pivot de Gauss, pour donner une première solution approchée  $f_0$ .
- L'étape suivante consiste à décomposer  $f_0$  sur la base de fonctions propres  $\phi_+, \phi_-$  où les coefficients de la décomposition  $a^+$  et  $a^-$  se calculent de la manière suivante :

$$a^\pm(\omega, \lambda) = \int_0^\infty f_0(r) \phi^\pm(r, \omega, \lambda) dr$$

- On écrit la décomposition de  $f_0$  en s'arrêtant à  $\omega_{max}$  :

$$\tilde{f}(r, \omega_{max}) = \int_0^{\omega_{max}} a^+(\omega, \lambda) \phi^+(r, \omega, \lambda) + a^-(\omega, \lambda) \phi^-(r, \omega, \lambda) d\omega$$

- Enfin, on recalcule l'épaisseur optique  $eo(\omega_{max}, \lambda_i)$  correspondante en réinjectant  $\tilde{f}(r, \omega_{max})$  dans l'équation B.1.1.

# Annexe C

## Méthode des moindres carrés à contrainte positive

### C.1 Moindres carrés

La méthode des moindres carrés est généralement utilisée pour trouver la meilleure approximation de  $n$  points mesurés expérimentalement. On appelle  $(x_i, y_i)$  les points expérimentaux, où  $y_i$  est la grandeur mesurée en fonction de la grandeur  $x_i$ . Dans notre cas d'inversion spectrale, les  $y_i$  sont les épaisseurs optiques, et les  $x_i$  sont les longueurs d'onde.

On cherche un modèle mathématique, ou ajustement, pour reproduire ces points expérimentaux. Ce modèle mathématique  $f$  va dépendre de  $m$  paramètres  $\beta_j$ . Donnons comme exemple un modèle gaussien :

$$y = f(x, \vec{\beta}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot e^{-\frac{x-\beta_2}{\beta_3}^2}$$

L'objectif est de trouver les  $\beta_j$  tel que l'ajustement mathématique soit le plus proche possible des points de mesure.

On se restreint au cas où  $f$  varie linéairement avec les paramètres  $\beta_i$ , et on parle de méthode des moindres carrés linéaire.

$$f(x, \vec{\beta}) = \sum_{j=1}^m \beta_j \phi_j(x)$$

où les  $\phi_j$  sont des fonctions *a priori* non linéaires de  $x$ . La méthode ici décrite ne s'applique donc pas à l'exemple gaussien cité ci-dessus. La méthode des moindres carrés linéaire se limite à des modèles mathématiques  $f$  exprimés comme combinaison linéaire de différentes fonctions non linéaire de  $x$  (comme par exemple un polynôme). En posant alors  $A$  la matrice  $n * m$  des  $A_{i,j} = \phi_j(x_i)$  le problème des moindres carrés s'écrit de la manière suivante : on

souhaite minimiser l'écart  $r_i$  entre les points de mesures et l'ajustement théorique, pour les  $m$  points de mesures

$$r_i = y_i - \sum_{j=1}^m A_{i,j} \beta_j$$

Soit avec les notations utilisées dans la problématique d'inversion spectrale

$$r_i = e o_i - C_n L \sum_{j=1}^m K_{i,j} c_j$$

Revenons à présent aux notations générales, on cherche à minimiser la fonction objectif  $S(\beta)$  définie comme suit :

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^n r_i^2$$

ce qui s'effectue directement en calculant la dérivée de cette quantité par rapport à tous les  $\beta_j$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_j} = 2 \sum_{i=1}^n r_i \frac{\partial r_i}{\partial \beta_j} = 2 \sum_{i=1}^n \left( y_i - \sum_{j=1}^m A_{i,j} \beta_j \right) A_{i,j}$$

La nullité de ces dérivées pour tous les points de mesure, c'est à dire pour tout  $i$  permet de réécrire cette équation de manière matricielle :

$$A^t . y = A^t A \beta$$

Si la matrice  $A^t A$  est inversible, on trouve la solution suivante :

$$\beta = (A^t A)^{-1} A^t . y$$

Le problème ainsi posé se heurte rapidement au caractère inversible de la matrice  $A^t A$ .

## C.2 Décomposition orthogonale de la matrice A

Si  $A$  est de rang  $k$ , on va pouvoir écrire sa décomposition orthogonale de la forme :

$$A = H . R . K^t$$

avec

- H matrice orthogonale  $n \times n$
- R matrice  $m \times n$  de rang  $k$
- K matrice orthogonale  $m \times m$

et la matrice  $R$  sera de la forme suivante

$$R = \begin{pmatrix} R_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Avec  $R_{11}$  matrice  $k * k$  inversible.  $H$  et  $K$  sont donc simplement des matrices de passage qui permettent de réécrire la matrice  $A$  comme une matrice par bloc, où la matrice  $R_{11}$  sera inversible. L'idée sous-jacente est de trouver un problème équivalent au problème de minimisation de  $\|\vec{y} - A\vec{\beta}\|$  en utilisant le fait que les matrices  $H$  et  $K$  sont orthogonales et par conséquent conserve les normes.

Le problème des moindres carré se résout alors très rapidement en notant

$$H^t y = (g_1, g_2)$$

$$K^t \beta = (\gamma_1, \gamma_2)$$

où  $g_1$  et  $\gamma_1$  sont des vecteurs de dimension  $k$ , et  $g_2$  et  $\gamma_2$  sont de dimension  $m-k$ .

On obtient alors

$$\begin{aligned} \|\vec{y} - A\vec{\beta}\|^2 &= \|H^t \vec{y} - H^t A\vec{\beta}\|^2 \\ &= \|(g_1, g_2) - R(\gamma_1, \gamma_2)\|^2 \\ &= \|g_1 - R_{11}\gamma_1\|^2 + \|g_2\|^2 \end{aligned}$$

Minimiser la fonction objectif revient alors à résoudre exactement le système linéaire suivant :

$$R_{11}\gamma_1 = g_1$$

et les solutions du problème des moindres carrés seront alors de la forme  $\beta = K^t(\gamma_1, \gamma_2)$  avec  $\gamma_2$  quelconque.

### C.3 Moindres carrés avec contrainte positive

Le problème est le suivant. On souhaite trouver le vecteur  $\vec{\beta}$  minimisant la quantité  $\|\vec{y} - A\vec{\beta}\|$  tout en imposant la contrainte  $\forall j, \beta_j > 0$ . D'après le théorème de Kuhn-Tucker,  $\vec{\beta}$  est solution de ce problème si et seulement si on arrive à trouver un vecteur  $\Delta\vec{\beta}$  et une partitions des indices  $Z + P = [1, m]$  tel que

$$\Delta\vec{\beta} = A^t(\vec{y} - A\vec{\beta})$$

avec

$$\forall j \in P, \quad \Delta\beta_j = 0, \quad \beta_j > 0$$

et

$$\forall j \in Z, \quad \Delta\beta_j \geq 0, \quad \beta_j = 0$$

La démarche du programme est alors simple, en analysant les composantes maximales du dual  $\Delta\vec{\beta}$  on construit de proche en proche la partition  $Z, P$ , en effectuant une méthode des moindres carrés pour A restreint aux indices P.

# Annexe D

## Traitement des interfaces

Nous décrivons ici les principales étapes qui permettent de calculer les matrices de Fresnel au niveau d'une interface plane. Comme la montre la figure D.1, cette interface est définie par un milieu d'indice  $n_0$  et un milieu d'indice  $n_1$ .

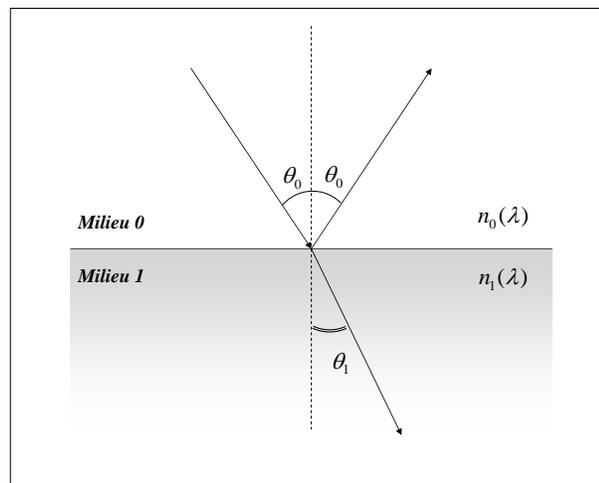


FIGURE D.1 – Définitions de l'interface entre les milieux 0 et 1.

Considérons un rayon formant un angle d'incidence  $\theta_0$  avec la normale à l'interface. L'angle de réfraction est noté  $\theta_1$ .

Tout d'abord, le coefficient de réflexion de Fresnel en intensité s'écrit :

$$R_{interface} = \frac{1}{2}(r_s \cdot r_s^* + r_p \cdot r_p^*)$$

où  $r_s$  et  $r_p$  sont les coefficients de réflexion en amplitude de Fresnel définis pour les deux

composantes  $p$  et  $s$  de polarisation du champ. Ils sont définis par [62] :

$$r_s = \frac{n_0 \cdot \cos\theta_0 - n_1 \cdot \cos\theta_1}{n_0 \cdot \cos\theta_0 + n_1 \cdot \cos\theta_1}$$

$$r_p = \frac{n_1 \cdot \cos\theta_0 - n_0 \cdot \cos\theta_1}{n_0 \cdot \cos\theta_1 + n_1 \cdot \cos\theta_0}$$

Le vecteur de Stokes associé au photon doit être transformé soit par la matrice de transmission  $\vec{T}$  soit par la matrice de réflexion  $\vec{R}$ . Elles s'écrivent respectivement :

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \cdot (t_p \cdot t_p^* + t_s \cdot t_s^*) & \frac{1}{2} \cdot (t_p \cdot t_p^* - t_s \cdot t_s^*) & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \cdot (t_p \cdot t_p^* - t_s \cdot t_s^*) & \frac{1}{2} \cdot (t_p \cdot t_p^* + t_s \cdot t_s^*) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Re(t_p \cdot t_s^*) & \Im(t_p \cdot t_s^*) \\ 0 & 0 & -\Im(t_p \cdot t_s^*) & \Re(t_p \cdot t_s^*) \end{pmatrix} \quad (\text{D.0.1})$$

avec

$$t_s = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos\theta_0}{n_0 \cdot \cos\theta_0 + n_1 \cdot \cos\theta_1}$$

$$t_p = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos\theta_0}{n_0 \cdot \cos\theta_1 + n_1 \cdot \cos\theta_0}$$

et

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \cdot (r_p \cdot r_p^* + r_s \cdot r_s^*) & \frac{1}{2} \cdot (r_p \cdot r_p^* - r_s \cdot r_s^*) & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \cdot (r_p \cdot r_p^* - r_s \cdot r_s^*) & \frac{1}{2} \cdot (r_p \cdot r_p^* + r_s \cdot r_s^*) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Re(r_p \cdot r_s^*) & \Im(r_p \cdot r_s^*) \\ 0 & 0 & -\Im(r_p \cdot r_s^*) & \Re(r_p \cdot r_s^*) \end{pmatrix} \quad (\text{D.0.2})$$

# Bibliographie

- [1] G.Ramanchadran and D.Leith. Extraction of aerosol size distribution from multispectral light extinction data. *Aerosol Science and Technology*, 17 :303–325, 1992.
- [2] G.Yamamoto and M.Tanaka. Determination of aerosol size distribution from spectral attenuation measurements. *Applied Optics*, 8 :447–454, 1969.
- [3] DH.Melik SR.Reddy and HS.Fogler. Turbidimetric determination of particle size distributions of colloidal systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1 :161–180, 92.
- [4] M.Cournil P.Triboulet and G.Crawley. Secondary nucleation of potassium dihydrogen phosphate (kdp) : interest of a turbidimetric study. *Powder technology*, 73 :195–202, 1992.
- [5] M.Li and D.Wilkinson. Particle size distribution determination from spectral extinction using evolutionary programming. *Chemical Engineering Science*, 56 :3045–3052, 2000.
- [6] O.Sanctis LB.Scaffardi, N.Pellegrini and JO.Tocho. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*, 2005.
- [7] IW.Sudiarta and P.Chylek. Mie scattering efficiency of a large spherical particle embedded in an absorbing medium. *Journal of Quantitative Spectroscopy and radiative transfert*, 70 :709–714, 2001.
- [8] MI.Mischenko P.Yang, BC.Gao and SK.Park. Inherent and apparent scattering properties of coated or uncoated spheres embedded in an absorbing host medium. *Applied Optics*, 41 :2740, 2002.
- [9] VP.Dick. Applicability limits of beer lambert law for dispersion media with high concentration of particle. *Applied Optics*, 37 :4998, 1998.
- [10] VP.Dick and AP.Ivanov. Extinction of light in dispersive media with high particle concentrations : applicability limits of the interference approximation. *JOSA A*, 16 :1034, 1999.

- [11] L.Hespel and A.Delfour. Mie light scattering granulometer with adaptative numerical filtering. *Applied Optics*, 39 :6897–6917, 2000.
- [12] *Etat de l’Art de la Granulométrie Laser en Mécanique des Fluides*, 9e Congrès Francophone de Vélocimétrie Laser, Fabrice Onofri.
- [13] A.Delfour L.Hespel and B.Guillame. Mie light-scattering granulometer with an adaptive numerical filtering method. ii. experiments. *Applied Optics*, 40 :974–985, 2001.
- [14] K. Anders N. Roth and A. Frohn. Simultaneous measurement of temperature and size of droplets in the micro-metric range. *J. Laser Appl.*, 2 :37–42, 1990.
- [15] C.Ozkul D.Lebrun, S.Belaid and G.Grehan. Enhancement of wire diameter measurements : comparison between fraunhofer diffraction and lorenz-mie theory. *Optics Engineering*, 35 :946–950, 1996.
- [16] A.Abdelghani-Idrissi C.Ozkul, D.Lebrun and A. Leduc. Processing of glass cylinder diffraction patterns scanned with a photodiode array : influence of the optical transfer function of diodes on dimensional measurements. *Optical Engineering*, 30 :1855–1861, 1991.
- [17] PK.Diwakar GD.Yoder and DW.Hahn. Assessment of soot particle vaporization effects during laser-induced incandescence with time resolved light scattering. *Applied Optics*, 44 :4211–4219, 2005.
- [18] Bohren and Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley inter science, 1998.
- [19] MI.Mishchenko. Light scattering by size–shape distributions of randomly oriented axially symmetric particles of a size comparable to a wavelength. *Applied Optics*, 32 :4652–4666, 1993.
- [20] MI.Mishchenko. Light scattering by randomly oriented axially symmetric particles. *JOSA A*, 8 :871, 1990.
- [21] JW.Hovenier MI.Mishchenko and LD.Travis. *Light scattering by Nonspherical Particles*. Academic press, 2000.
- [22] ME.Thomas DD.Duncan. Particle shape as revealed by spectral depolarization. *Applied Optics*, 2007.
- [23] M.Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. New York, 1969.
- [24] JC.Stout J.C.Auger and J.Lafait. Dependent light scattering in dense heterogeneous media. *Physica B*, 279 :21–24, 2000.

- [25] S.Mainguay L.Hespel and J.J.Greffet. Theoretical and experimental investigation of the extinction in a dense distribution of particles : non local effects. *JOSA A*, 18 :3072, 2001.
- [26] S.Richter R.Shinde, G.Balgi and E.Sevick Muraka. Investigation of static structure factor in dense suspensions by use of multiply scattered light. *Applied Optics*, 38 :197, 1999.
- [27] Y.Yamada JD.Cartigny and CL. Tien. Radiative transfert with dependent scattering by particles, part 1 theoretical investigation. *Journal of Heat Transfert*, 108 :608–613, 2002.
- [28] G.Genty JM.Dudley, PM.Duffieu and S.Coen. Supercontinuum generation in photonic crystal fiber. *Reviews of modern physics*, 78 :1135–1184, 2006.
- [29] J. Piel T. Wilhelm and E. Riedle. Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. *Optics Letters*, 22 :1494–1497, 1997.
- [30] *TOPAS (femtosecond version), Data Sheet of Light Conversion, Quantronix Corp. NY, USA.*
- [31] PP.Ho L.Wang, Y. Liu and RR.Alfano. Ballistic imaging of biomedical samples using picosecond optical kerr gate. *SPIE Vol. 1431 Time-Resolved Spectroscopy and Imaging of Tissues*, 97, 1991.
- [32] PP.HO L.Wang and RR.Alfano. Ballistic 2-d imaging through scattering walls using an ultrafast optical kerr gate. *Science*, 253 :769 – 771, 1991.
- [33] MA.Paciaroni and M.Linne. Single-shot two dimensional ballistic imaging through scattering media. *Applied Optics*, 43 :5101, 2004.
- [34] D.Redaeli M.Bondani and I.Rech. Photon time-of-flight distributions through turbid media directly measured with single-photon avalanche diodes. *JOSA B*, 20, 2003.
- [35] C.Rozé C.Calba, L. Méès and T.Girasole. Ultrashort pulse propagation through a strongly scattering medium : simulation and experiments. *JOSA A*, 25 :1541–1550, 2008.
- [36] W.Cai X.Ni, Q.Xing and RR.Alfano. Time-resolved polarization to extract coded information from early ballistic and snake signals through turbid media. *Optics Letters*, 28 :343–346, 2003.
- [37] BB.Das KM.Yoo and RR.Alfano. Imaging of a translucent object hidden in a highly scattering medium from the early portion of the diffuse component of a transmitted ultrafast laser pulse. *Optics Letters*, 17 :958–960, 1992.

- [38] N.Riviere. *Contribution de la polarisation à l'étude de milieux diffusants peu denses ou optiquement épais*. PhD thesis, Université de Rouen, 2006.
- [39] S.Huard. *Polarisation de la lumière*. 1993.
- [40] GG Stokes. *Cam. phil. soc.* 1852.
- [41] L.Mandel K.Kim and E.Wolf. Relationship between jones and mueller matrices for random media. *JOSA A*, 4 :433–437, 1987.
- [42] DC.Look A.Ambirajan. A backward monte carlo study of the multiple scattering of a polarized laser beam. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfert*, 58 :171–192, 1996.
- [43] BT.Wong R.Vaillon and MP.Mengüç. Polarized radiative transfert in particle-laden semi transparent medium via a vector monte carlo method. *Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfert*, 84 :383–394, 2003.
- [44] CW.Sun X.Wang, LV. Wang and CC.Yang. Polarized light propagation through scattering media : time-resolved monte carlo simulations and experiments. *Journal of Biomedical Optics*, 8 :608–617, 2003.
- [45] G.Ledanois B.Kaplan and B.Drevillon. Mueller matrix of dense polystyrene latex sphere suspensions : measurements and monte carlo simulation. *Applied Optics*, 40 :2769–2777, 2001.
- [46] S.Bartel and AH.Hielscher. Monte carlo simulations of the diffuse backscattering mueller matrix for highly scattering media. *Applied Optics*, 39 :1580, 2000.
- [47] GW.Kattawar HH.Tynes and LI.Chaikovskaya. Monte carlo multicomponent approximation methods for vector radiative transfert by use of effective mueller matrix calculations. *Applied Optics*, 40 :400–412, 2001.
- [48] C.Calba and L.Mees. Monte carlo simulation of the interaction between an ultra short pulse and a strongly scattering medium : the case of large particles. *Optics Express*, 2006.
- [49] AE.Hovenac and JA. Lock. Assessing the contributions of surface waves and complex rays to far-field mie scattering by use of the debye series. *JOSA A*, 9 :781–795, 1992.
- [50] S.Avrillier E.Tinet and J.M.Tualle. Fast semianalytical monte carlo simulation for time resolved light propagation in turbid media. *JOSA*, 13 :1903–1915, 1996.
- [51] CD.Ivanov SN.Kasarova, NG.Sultanova and ID.Nicolov. Analysis of the dispersion of optical plastic materials. *Optical materials*, 29 :1481–1490, 2007.
- [52] S.Jaruwatanadilok A.Ishimaru and Y.Kuga. Polarized pulse waves in random discrete scatterers. *Applied Optics*, 40 :5495–5502, 2001.

- [53] BA. Garetz Z.Guo, J.Aberb and S.Kumar. Monte carlo simulation and experiments of pulsed radiative transfer. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 73 :159–168, 2002.
- [54] G. Zaccanti P.Bruscaglioni and Q.Wei. Transmission of a pulsed polarized light beam through thick turbid media : numerical results. *Applied Optics*, 32 :6142, 1993.
- [55] M.Xu and RR.Alfano. Randomwalk of polarized light in turbid media. *Physical Review Letters*, 95 :213901–1–4, 2005.
- [56] SG.Demos and RR.Alfano. Temporal gating in highly scattering media by the degree of optical polarization. *Optics Letters*, 21 :161–163, 1996.
- [57] C.Calba. *Interaction entre une impulsion lumineuse ultra-brève et un nuage dense de particules : simulations numériques et expérience*. PhD thesis, Université de Rouen, 2008.
- [58] B.Chance MS.Patterson and BC.Wilson. Time resolved reflectance and transmittance for the noninvasive measurement of tissue optical properties. *Applied Optics*, 28 :2331–2336, 1989.
- [59] L.Hespele C.Roze, T.Girasole and A.Delfour. Interaction between ultra short pulses and a dense scattering medium by monte carlo simulation : consideration of particle size effect. *Optics Communications*, 220 :237–245, 2003.
- [60] L.Hespele C.Roze, T.Girasole and A.Delfour. Time resolved propagation of femtosecond pulses in a dense scattering media : Monte carlo direct method. *Proceedings of the 7th international congress on Optical Particle Characterization, Kyoto*, 2004.
- [61] JG.Walkera PCY.Chang and KI.Hopcraft. Ray tracing in absorbing media. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 96 :327–341, 2005.
- [62] Born and Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge university press, 1999.
- [63] J.Dai X.Sun, H.Tang. Retrieval of particle size distribution in the dependent model using the moment method. *Optics Express*, 15 :11507–11516, 2007.
- [64] MB.Bogdanov and AM.Cherepashchuk. Possibilities of the analysis of brightness distributions for the components of eclipsing variables from high-precision photometry data. *Astronomical & Astrophysical Transactions*, 26 :151–158, 2007.
- [65] X.Cao S.Wang and J.Xiang. Retrieval of atmospheric and oceanographic parameters and the relevant numerical calculation. *Advances in atmospheric science*, 23 :106–117, 2006.

- [66] *Iterative image reconstruction : a point of view*, M. Bertero, H. Lant´eri, and L. Zanni, Proceedings of the Interdisciplinary Workshop on Mathematical Methods in Biomedical Imaging and Intensity-Modulated Radiation Therapy (IMRT), Pisa, Italy, October 2007.
- [67] M.Kandlikar and G.Ramachadran. Inverse method for analysing aerosols spectrometer measurement : a critical review. *Journal of Aerosols Sciences*, 30 :413–437, 1999.
- [68] G.Ramachadran and M.Kandlikar. Bayesian analysis for inversion of aerosol size distribution data. *Journal of Aerosols Science*, 27 :1099–1112, 1996.
- [69] L.Elliot D.Lesnic and DB.Ingham. A numerical analysis of the data inversion of particle sizing instruments. *Journal of Aerosols Science*, 27 :1063–1082, 1996.
- [70] MT.Chahine. Determination of the temperature profile in an atmosphere from its outgoing radiance. *JOSA*, 58 :1634–1637, 1968.
- [71] H.Grassl. Determination of aerosol size distributions from spectral attenuation measurements. *Applied Optics*, 10 :2534–2538, 1971.
- [72] S.Twomey. Comparison of constrained linear inversion and an iterative nonlinear algorithm applied to the indirect estimation of particle size distributions. *Journal of Computational Physics*, 18 :188–+, June 1975.
- [73] R.Hitzenberger and R.Rizzi. Retrieved and measured aerosol mass size distributions : a comparison. *Applied Optics*, 25 :546–553, 1986.
- [74] M.Giglio F.Ferri and U.Perini. Inversion of light scattering data from fractals by the chahine iterative algorithm. *Applied Optics*, 28 :3074–3082, 1989.
- [75] P.Roth and AV.Filippov. In situ ultrafine particle sizing by a combination of pulsed laser heatup and particle thermal emission. *Journal of Aerosols Sciences*, 27 :95–104, 1996.
- [76] S.Twomey. On the numerical solution of fredholm integral equations of the first kind by the inversion of the linear system produced by quadrature. *JACM*, 10 :97–101, 1962.
- [77] E.Yee. On the interpretation of diffusion battery data. *Journal of Aerosol Science*, 20 :797–811, 1989.
- [78] C.Hansen DP.O’Leary. The use of the l-curve in the regularization of the discrete ill-posed problems. *JSC*, 14 :1487–1503, 1994.
- [79] KM.Sealey GP.Box and MA.Box. Inversion of mie extinction measurement using analytic eigenfunction theory. *J. Atmos. Science*, 49 :2074–2081, 1992.

- [80] P.Gossart S.Gosse, L.Hespel and A. Delfour. Morphological characterization and particle sizing of alumina particles in solid rocket motor. *Journal of Propulsion and Power*, 22 :127–135, 2006.
- [81] A.Delfour L.Hespel. Caractérisation de la transmission infra rouge sur la ligne de visée. Technical report, ONERA, Rapport Technique 108582, 2004.
- [82] L.Hespel and A.Delfour. Caractérisation de la transmission infra rouge sur la ligne de visée. Technical report, Onera - Rapport Financier 30582, 2006.
- [83] Lawson and Hanson. *Solving Least Squares Problems*. Series on Automatic Computation, 1995.
- [84] Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1991.
- [85] J. Hadamard. Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique. *Bull. Univ. Princeton*, 13 :49–52, 1902.
- [86] J.Hadamard. *Lectures on Cauchy's problem in Linear Partial Differential Equations*. New Haven : Yale Univ. Press, 1923.
- [87] B.Chatel A.Monmayrant and B.Girard. Quantum state measurement using coherent transients. *Physical Review Letters*, 96 :103002–1–4, 2006.
- [88] W P.Schleich D.Bigourd, B.Chatel and B.Girard. Factorization of numbers with the temporal talbot effect : Optical implementation by a sequence of shaped ultrashort pulses. *Physical Review Letters*, 100 :030202–1–4, 2008.
- [89] A.Monmayrant. *Façonnage et caractérisation d'impulsions ultracourtes. Contrôle cohérent de systèmes simples*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, 2005.
- [90] P.Maine M.Pessot and G.Mourou. 1000 times expansion/compression of optical pulses for chirped pulse amplification. *Optics communications*, 62 :419–421, 1987.
- [91] M.Joffre. *Optique non-linéaire en regimes continu et femtoseconde*. 2008.
- [92] M.Nisoli G.Cerullo and S.DeSilvestri. Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification. *Applied Physics Letters*, 71 :3616, 1997.
- [93] M.Takasaka A. Shirakawa, I. Sakane and T.Kobayashi. Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification. *Applied Physics Letters*, 74, 1999.
- [94] G.Cerullo and S.De Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of scientific instruments*, 74 :1, 2003. Principe du NOPA.
- [95] OE.Martinez RL.Fork and JP.Gordon. Negative dispersion using pairs of prisms. *Optics Letters*, 9 :150–152, 1984.

- [96] I.Sakane A.Shirakawa and T.Kobayashi. Pulse-front-matched optical parametric amplification for sub-10-fs pulse generation tunable in the visible and near infrared. *Optics Letters*, 23 :1292–1294, 1998.
- [97] A.Shirakawa and T.Kobayashi. Noncollinear phase- and group-velocity matching of optical parametric amplifier for ultrashort pulse generation. *IEICE Transactions on Electronics*, E81-C :246–253, 1998.
- [98] T.Kobayashi and A.Shirakawa. Sub-10-fs tunable pulses in visible and nir and visible sub-5-fs pulses generated by noncollinear opa. *Journal of Luminescence*, 87-89 :119–120, 2000.
- [99] MA.Duguay and AT.Mattick. Ultrahigh speed photography of picosecond light pulses and echoes. *Applied Optics*, 10 :2162–2170, 1971.
- [100] Q.Xing KM.Yoo and RR.Alfano. Imaging objects hidden in highly scattering media using femtosecond second-harmonic-generation cross-correlation time gating. *Optics Letters*, 16 :1019–1021, 1991.
- [101] P.Georges J.Watson and A.Brun. Imaging in diffuse media with ultrafast degenerate optical parametric amplification. *Optics Letters*, 20 :231–233, 1995.
- [102] *ADMATECHS Co., Aishi Japan.*
- [103] JG.McWhirter and ER.Pike. On the numerical inversion of the laplace transform and similar fredholm integral equation of the first kind. *J. Phys.A*, 11 :1729–1745, 1978.

## **Apport d'une source laser femtoseconde amplifiée pour la mesure de spectre d'extinction d'un milieu optiquement dense**

Les milieux diffusants optiquement épais sont présents dans de nombreux champs d'application (nuages, peintures, sprays ou encore les milieux biologiques). Le développement de nouvelles technologies permettant de réaliser un diagnostic *in situ* sans perturbations est essentiel. L'objectif de ce travail de thèse est de décrire une méthode innovante pour déterminer la distribution en taille de particules diffusantes constituant un milieu épais. L'idée consiste à réaliser une mesure de spectre d'extinction associée à un algorithme d'inversion. D'un point de vue expérimental, cette mesure n'est possible qu'avec une source laser suffisamment brillante et accordable. De plus, la contribution diffusée qui perturbe la mesure doit être filtrée. Nous démontrons que les méthodes de spectroscopie femtoseconde offrent la possibilité de surmonter toutes ces difficultés.

Mots clés : Milieux denses - Diffusion multiple - Spectre d'extinction - Impulsions laser femtoseconde - Distribution en taille

## **Contribution of amplified femtosecond laser source for measurement of extinction spectrum of optically thick media**

Scattering media with very high optical density are present in a great variety of application fields: clouds, paints, spray and biological cells. Development of new optical diagnosis tools is very important in order to get *in situ* characterization without perturbation of the sample. The goal of this work is to describe a new method to determine the Particle Size Distribution of a very thick scattering medium. This method is based on optical depth measurements for different wavelengths, and a numerical inversion algorithm. The experimental challenge is to operate a light source bright enough and tuneable in order to carry out such measurements. Furthermore, the scattered light has to be filtered. We demonstrate that femtosecond spectroscopy overcome all this difficulties.

Keywords : High scattering media – multiple scattering – Extinction spectrum – femtosecond laser pulses – Particle size distribution