UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE DE RECHERCHE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN BIOPHYSIQUE ET BIOLOGIE CELLULAIRES

PAR
DOMINIQUE VERREAULT, B.Sc. (Biochimie)

ÉLABORATION D'UN ELLIPSOMÈTRE HYBRIDE, À ANNULATION ET À MODULATION PAR ANALYSEUR ROTATIF, ET SON APPLICATION À L'ADSORPTION D'UNE PROTÉINE SOLUBLE À L'INTERFACE AIR/SOLUTION

22 AOÛT 2005

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

"We judge ourselves by what we feel capable of doing while others judge us by what we have already done."

H.W. Longfellow

REMERCIEMENTS

Ce projet a été réalisé au Centre de Recherche en Sciences et Ingénierie des Macromolécules (CERSIM) au Département de Chimie de l'Université Laval à Québec.

Je tiens avant tout à remercier Monsieur Christian Salesse, directeur de l'Unité de Recherche en Ophtalmologie au Centre de Recherche du CHUQ, d'abord, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, puis, pour m'avoir fait confiance tout au long du développement de ce projet de recherche ambitieux.

Je tiens à remercier Messieurs Louis Marchildon, chercheur au Département de Physique à l'UQTR, et Daniel Ducharme, ancien chercheur à l'UQTR maintenant à la retraite et véritable sommité de l'ellipsométrie, d'avoir bien voulu accepter la lourde tâche de correction du présent mémoire. Je tiens aussi à remercier au passage Monsieur François Boucher, chercheur au Département de Chimie-Biologie, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux au cours des dernières années.

Je tiens à remercier Monsieur Michel Pézolet, chercheur au Département de Chimie de l'Université Laval, pour m'avoir si chaleureusement accueilli dans l'environnement du CERSIM.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Stoyan C. Russev, chercheur au Département de Physique de l'État Solide à l'Université de Sofia, pour avoir su si gentiment répondre à mes nombreuses interrogations, tant au niveau théorique que pratique, concernant l'ellipsométrie à modulation par analyseur rotatif.

Je tiens à remercier tout particulièrement, Jean-Pierre Drolet, programmeur en recherche et développement chez Avensys à Trois-Rivières, pour la conception exceptionnelle du logiciel d'ellipsométrie et de tensiométrie. Je tiens aussi à

exprimer toute ma gratitude envers Serge Groleau, alors professionnel de recherche au CERSIM, Jean Laferrière, professionnel de recherche à l'Atelier d'électronique et d'informatique, et Kathleen Boivin, machiniste à l'Atelier de mécanique, pour leur soutien technique à divers stades de réalisation du projet. Sans leur concours et leur disponibilité, il aurait été extrêmement difficile de résoudre la panoplie de problèmes tant électroniques, informatiques que mécaniques, inhérents à la réalisation de ce genre de montage expérimental. Je tiens aussi à souligner l'apport de Monsieur Stéphane Pezennec, chargé de recherche au Laboratoire de Recherche en Technologie Laitière à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA; Rennes, France), pour m'avoir si généreusement offert des échantillons d'ovalbumine purifiée, nécessaires au rodage du montage expérimental, ainsi que de Vincent Burgaud, ingénieur d'application dans le Groupe de Recherche en Matière Condensée à l'Université Rennes I (Rennes, France), pour m'avoir guidé au tout début dans certains aspects pratiques du design de l'instrument.

Je tiens également à remercier tous mes collègues de laboratoire, pour m'avoir influencé, directement ou indirectement, à un moment ou à un autre de ma maîtrise. Certains d'entre eux, et ils se reconnaîtront sans doute, ont su tantôt par leur dérision, tantôt par leur humour, pallier à mon humeur quelque peu intempestive. Je leur souhaite à tous l'avenir dont ils ont rêvé.

Je tiens à remercier au passage Jeff, mon vieux compère de toujours, pour ses précieuses critiques et suggestions tout au long de ce mémoire. Je tiens par contre à m'excuser pour lui avoir causé des maux de tête avec quelques-uns de mes «petits» problèmes de physique.

Je tiens finalement à remercier de tout cœur Pierrette, ma mère, pour m'avoir enseigné la persévérance.

RÉSUMÉ

L'ellipsométrie de réflexion est une méthode reconnue pour l'étude de la cinétique d'adsorption des protéines solubles aux interfaces. Deux modes opératoires distincts de cette méthode sont particulièrement bien adaptés à ce genre d'étude, à savoir, les modes nul et rotatif, chacun avec ses avantages et ses désavantages. Or, de manière à pouvoir étudier la cinétique d'adsorption des protéines solubles dans l'un ou l'autre de ces modes, un montage combinant un ellipsomètre hybride et un tensiomètre, de même que le logiciel de gestion nécessaire à leur fonctionnement, ont été élaborés. Ensuite, pour extraire de l'intensité du signal détecté dans le mode rotatif, les données ellipsométriques du film protéique adsorbé, un traitement mathématique basé sur le calcul de Jones a été développé. Enfin, pour tester la capacité et la fiabilité du montage, des mesures ellipsométriques (près de l'angle de Brewster et en mode rotatif) et tensiométriques simultanées de la cinétique d'adsorption à l'interface air/solution d'une protéine soluble bien connue, l'ovalbumine, ont été effectuées et comparées avec celles déjà publiées. Le montage combiné obtenu possède une architecture simple, laquelle permet une manipulation relativement facile de chacune de ses composantes. Le logiciel de gestion, quant à lui, a une structure modulaire, laquelle permet, d'une part, une automatisation flexible des différentes parties du montage et, d'autre part, une meilleure visualisation des nombreuses données acquises et traitées. Toutefois, malgré une capacité de mesure indéniable à des échelles cinétiques peu élevées (~ 100 ms), des mesures préliminaires de la cinétique d'adsorption de l'ovalbumine à l'interface air/solution ont révélé un certain manque de reproductibilité, particulièrement entre les valeurs de la concentration surfacique obtenues en mode rotatif et celles déjà publiées en mode nul. L'écart observé pourrait provenir d'un défaut d'alignement de la trajectoire du faisceau lumineux et/ou d'un déplacement récurrent du plan d'incidence.

Mots-clés: *ellipsomètre à modulation par analyseur rotatif, ellipsomètre à annulation, cinétique d'adsorption, protéines solubles, ovalbumine*

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS i
RÉSUMÉ iii
TABLE DES MATIÈRES iv
LISTE DES TABLEAUX xiii
LISTE DES FIGURES xiv
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS xvii
CHAPITRES

I. INTRODUCTION 1

1.1 Protéines solubles 2
1.1.1 Propriétés structurales 2
1.1.2 Propriétés fonctionnelles 3
1.1.3 Comportement interfacial 4
1.1.3.1 Importance de l'adsorption des protéines solubles aux interfaces dans certains processus naturels et artificiels 5
1.1.3.2 Problématique moléculaire de l'adsorption des protéines solubles aux interfaces 8
1.2 Aspects théoriques de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide 9
1.2.1 Approche thermodynamique de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide 10
1.2.1.1 Contributions thermodynamiques à l'adsorption des protéines solubles..... 10
1.2.1.2 Modèle thermodynamique de Gibbs-Guggenheim 13
1.2.1.2.1 Système de phases et surface de séparation de Gibbs 13
1.2.1.2.2 Profil de concentration 15

1.2.1.2.3 Concentration surfacique et équation d'adsorption de Gibbs 16
1.2.2 Approche cinétique de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide 24
1.2.2.1 Mécanisme d'adsorption des protéines solubles 24
1.2.2.2 Processus de transport diffusif 26
1.2.2.2.1 Force effective de diffusion et vitesse de diffusion 26
1.2.2.2.2 Lois de diffusion de Fick 30
1.2.2.3 Modèles cinétiques diffusifs et irréversibles 31
1.2.2.3.1 Modèle de Tordai-Ward 33
1.2.2.3.2 Extensions du modèle de Tordai-Ward 40
1.2.2.4 Hypothèse de Xu et Damodaran, et forces d'interactions moléculaires impliquées dans l'adsorption des protéines solubles 43
1.3 Aspects techniques de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide 48
1.3.1 Détermination de la concentration surfacique des protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide par radiotraçage 49
1.3.1.1 Principe de mesure, avantages et désavantages du radiotraçage 49
1.3.1.2 Application du radiotraçage à la mesure de la concentration surfacique des protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide 51
1.3.2 Détermination de la concentration surfacique des protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide par ellipsométrie de réflexion 53
1.3.2.1 Principe de mesure, avantages et désavantages de l'ellipsométrie de réflexion 53
1.3.2.2 Modes opératoires de l'ellipsométrie de réflexion: nul et rotatif 55

1.3.2.3 Application de l'ellipsométrie de réflexion à la mesure de la concentration surfacique de protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide 58
1.4 Problématique et objectifs de recherche 59

II. THÉORIE 61

2.1 Propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu non polarisant 62
2.1.1 Onde électromagnétique 63
2.1.2 Caractéristiques d'une onde électromagnétique 65
2.1.3 Propriétés d'une onde électromagnétique 66
2.1.3.1 Intensité et phase moyenne 67
2.1.3.2 État de polarisation 68
2.1.3.2.1 États de polarisation linéaire, circulaire et elliptique 68
2.1.3.2.2 Représentation géométrique d'un état de polarisation 73
2.1.3.2.3 Représentation vectorielle de Jones d'un état de polarisation 75
2.2 Propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu polarisant 78
2.2.1 Composante optique polarisante idéale 79
2.2.2 Caractéristiques d'une composante optique polarisante idéale 79
2.2.3 Propriétés d'une composante optique polarisante idéale 79
2.2.3.1 Types de composante optique polarisante idéale 79
2.2.3.2 Modification de l'état de polarisation 80
2.2.3.2.1 Représentation matricielle de Jones de la modification de l'état de polarisation 80
2.2.4 Matrices de Jones de composantes optiques polarisantes idéales .. 87

2.2.4.1 Matrices de Jones de composantes optiques polarisantes idéales en transmission 87
2.2.4.1.1 Matrice de Jones d'une composante optique polarisante idéale biréfringente et dichroïque 87
2.2.4.1.2 Matrice de Jones d'une composante optique polarisante idéale dichroïque: polariseur (analyseur) linéaire 90
2.2.4.1.3 Matrice de Jones d'une composante optique polarisante idéale biréfringente: retardateur linéaire 91
2.2.4.2 Matrices de Jones de composantes optiques polarisantes idéales en réflexion 93
2.2.4.2.1 Matrices de Jones d'un milieu stratifié 93
2.3 Propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé réfléchi sur un milieu stratifié polarisant 94
2.3.1 Réflexion à l'interface de deux milieux simples et non absorbants 97
2.3.1.1 Lois de réflexion et de réfraction de Snell 98
2.3.1.2 Coefficients locaux de réflexion de Fresnel 98
2.3.1.3 Angle de Brewster 99
2.3.1.4 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants 101
2.3.2 Réflexion aux interfaces de trois milieux simples et non absorbants 105
2.3.2.1 Coefficients globaux de réflexion de Fresnel 108
2.3.2.2 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants 109
2.3.2.2.1 Rapport ellipsométrique en absence d'un milieu intermédiaire 111
2.3.2.2.2 Rapport ellipsométrique en présence d'un milieu intermédiaire 112

2.3.2.2.3 Équation ellipsométrique de Drude pour un milieu intermédiaire isotrope mince 112
2.3.2.2.4 Équations variationnelles des angles ellipsométriques 113

III. MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 115

3.1 Description de l'ellipsomètre hybride, à annulation et à modulation par analyseur rotatif, en configuration *PREA,A* 116
3.1.1 Partie opto-mécanique 116
3.1.1.1 Montage ellipsométrique 116
3.1.1.2 Station de travail anti-vibration 124
3.1.2 Partie électronique 124
3.1.2.1 Micro-ordinateur et carte d'acquisition 124
3.1.2.2 Module d'alimentation et d'intégration des signaux 125
3.1.2.3 Module de contrôle du système motorisé de positionnement vertical 126
3.1.2.4 Module d'alimentation et de conversion des signaux des encodeurs angulaires absolus 126
3.1.2.5 Module de contrôle des platines de rotation motorisées 126
3.1.2.6 Détecteur de l'ellipsomètre hybride 127
3.1.2.7 Module de contrôle actif des isolateurs de la plate-forme optique 127
3.1.3 Partie informatique 129
3.1.3.1 Logiciel de pilotage de la carte d'acquisition PCI-6023E 129
3.1.3.2 Logiciel de pilotage du câble GPIB-USB-B 129
3.1.3.3 Logiciel de gestion de l'ellipsomètre hybride 129
3.2 Description du tensiomètre 131
3.2.1 Partie mécanique 131
3.2.1.1 Montage tensiométrique 131
3.2.2 Partie électronique 138

3.2.2.1 Détecteur du tensiomètre 138
3.2.2.2 Module d'alimentation et d'acquisition du tensiomètre 138
3.2.3 Partie informatique 139
3.2.3.1 Logiciel de gestion du tensiomètre 139
3.3 Mesures ellipsométriques et tensiométriques de la cinétique d'adsorption de l'ovalbumine à l'interface air/solution 140
3.3.1 Nettoyage de la cuve de mesure 140
3.3.2 Préparation des solutions tampon et protéique 141
3.3.3 Calibration de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre 142
3.3.3.1 Calibration de l'ellipsomètre hybride 142
3.3.3.1.1 Positionnement des bras GEP et DEP..... 142
3.3.3.1.2 Alignement des composantes optiques dans le plan d'incidence 143
3.3.3.2 Calibration du tensiomètre 145
3.3.4 Mesures de l'évolution temporelle de la concentration et de la pression surfaciques à aire constante d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution 148
3.4 Traitement du signal d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A* 151
3.4.1 Traitement mathématique du signal sortant d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A* 151
3.4.1.1 Formulation matricielle de l'état de polarisation du faisceau lumineux sortant 151
3.4.1.2 Formulation matricielle de l'intensité du faisceau lumineux sortant 153
3.4.2 Traitement numérique du signal détecté d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A* 155
3.4.2.1 Détermination des coefficients de Fourier non corrigés 155
3.4.2.2 Détermination du décalage angulaire azimutal de l'analyseur rotatif et des coefficients de Fourier corrigés 159

3.4.2.3 Détermination des angles ellipsométriques 161
3.5 Exploitation des paramètres ellipsométriques 162
3.5.1 Détermination de la concentration surfacique d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution 162

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION 166

4.1 Conception, construction, motorisation et automatisation du montage combiné d'ellipsométrie et de tensiométrie 166
4.1.1 Montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre 166
4.1.2 Logiciel de gestion de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre 169
4.2 Mesures de l'évolution temporelle de la pression et de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution 171
4.2.1 Évolution temporelle de la pression surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution 171
4.2.2 Évolution temporelle de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution 173
4.2.3 Évaluation du coefficient de diffusion apparent de l'ovalbumine 177

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 179

BIBLIOGRAPHIE 182
ANNEXES 208
A1.1 Obtention des éqs. (1.45), (1.49) et (1.51a,b) 208
A1.1.1 Modèle de Tordai-Ward 209
A1.1.2 Modèle de di Meglio-Ybert 213
A2.1 Élaboration de la notation phaseur 220
A2.2 Obtention de l'éq. (2.01) 223
A2.3 Obtention de l'éq. (2.06) 224
A2.4 Obtention de l'éq. (2.18) 227
A2.5 Obtention des éqs. (2.24) et (2.25) 230

A2.6 Obtention de l'éq. (2.57) 236
A2.7 Obtention des éqs. (2.65) et (2.66) 237
A2.7.1 Polarisation parallèle au plan d'incidence 243
A2.7.2 Polarisation perpendiculaire au plan d'incidence 244
A2.7.3 Lois de Snell 245
A2.8 Obtention des éqs. (2.67a,b), (2.68a,b), (2.70), (2.75) et (2.76) 249
A2.8.1 Coefficients locaux de réflexion de Fresnel 255
A2.8.2 Relation d'interdépendance des coefficients locaux de réflexion de Fresnel 257
A2.8.3 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants 260
A2.9 Obtention des éqs. (2.80a,b), (2.81a-d), (2.86), (2.91)-(2.94) 263
A2.9.1 Coefficients globaux de réflexion de Fresnel 263
A2.9.2 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants: développement exact..... 265
A2.9.2.1 Développement du numérateur $N(\gamma)$ 266
A2.9.2.1.1 Développement du numérateur du terme N_1 268
A2.9.2.1.2 Développement du numérateur du terme N_2 270
A2.9.2.1.3 Développement du numérateur du terme N_3 274
A2.9.2.1.4 Développement des termes N_1, N_2 et N_3 .. 276
A2.9.2.2 Développement du dénominateur $D(\gamma)$ 277
A2.9.2.2.1 Développement du dénominateur du terme D_1 279
A2.9.2.2.2 Développement du dénominateur du terme D_2 281
A2.9.2.2.3 Développement du dénominateur du terme D_3 285

A2.9.2.2.4 Développement des termes D_1, D_2 et D_3 .. 287
A2.9.3 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants: développement approximatif d'ordre 0 288
A2.9.4 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants: développement approximatif d'ordre 1 292
A2.9.4.1 Développement du facteur F_N 294
A2.9.4.2 Développement du facteur F_D 297
A2.9.4.3 Développement du facteur $(F_N - F_D)$ 301
A2.10 Obtention des éqs. (2.98) et (2.99) 307
A3.1 Équation de θ_i^{exp} 309
A3.2 Obtention des éqs. (3.09) et (3.10a,b)..... 312
A3.3 Obtention des éqs. (3.12)-(3.16a-d) 317
A3.4 Obtention des éqs. (3.26a-d) 337
A3.5 Obtention des éqs. (3.29) et (3.30a-e) 339
A3.6 Obtention des éqs. (3.33) et (3.34) 344
A3.7 Obtention des éqs. (3.40) et (3.41) 353

LISTE DES TABLEAUX

1.1 Processus majeurs impliqués dans l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide. 13

1.2 Paramètres expérimentaux d'adsorption pour quelques protéines solubles connues à l'interface air/solution. 37

1.3 Liste (non exhaustive) de publications utilisant le radiotraçage et/ou l'ellipsométrie de réflexion comme méthodes de mesure de la cinétique d'adsorption de protéines solubles connues à l'interface gaz/liquide. 52

1.4 Comparaison de la performance des instruments automatisés utilisés dans les deux types d'ellipsométrie de réflexion. 56

2.1 Représentations géométrique et vectorielle de Jones des différents états de polarisation. 78

2.2 Représentation matricielle de Jones de différentes COPs idéales en transmission tournées de θ_{COP}. 93

2.3 Conditions de phase entre les amplitudes des composantes *p* et *s* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ sous différentes conditions angulaires de réflexion. 102

2.4 Valeurs des angles ellipsométriques sous différentes conditions angulaires de réflexion. 106

A2.1 Équations de Maxwell et d'Helmholtz sous formes spatio-temporelle et spatiale pour un milieu simple et non absorbant. 222

LISTE DES FIGURES

1.1 Représentation schématique de la région de transition interfaciale *G/L* formée par le contact entre les deux phases matérielles *G* et *L*. 14

1.2 Représentation schématique des processus impliqués dans le mécanisme d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide. 25

1.3 Courbes expérimentales de la concentration et de la pression surfaciques en fonction du temps lors de l'adsorption de protéines solubles connues à l'interface air/solution. 35-36

1.4 Représentation schématique des profils d'interactions possibles lors de l'adsorption d'une protéine soluble à l'interface gaz/liquide. 47

2.1 Représentation schématique de l'oscillation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ associé à une OEM polarisée linéaire en propagation dans une direction spécifiée par $\boldsymbol{k}$. 66

2.2 Représentation schématique des états de polarisation pour différentes conditions de phase et d'amplitude. 72

2.3 Représentation schématique des caractéristiques géométriques d'une OEM polarisée elliptique. 74

2.4 Représentation schématique des différents types de COPs idéales. 81

2.5 Représentation schématique de la combinaison d'une série de plusieurs COPs idéales. 84

2.6 Représentation schématique d'une COP idéale tournée de θ_{COP}. 86

2.7 Représentation schématique d'une OEM incidente obliquement sur un milieu stratifié. 96

2.8 Coefficients locaux de réflexion de Fresnel parallèle et perpendiculaire en fonction de l'angle d'incidence à l'interface air/eau. 100

2.9 Phases différentielles parallèle et perpendiculaire en fonction de l'angle d'incidence à l'interface air/eau. 103

2.10 Angles ellipsométriques en fonction de l'angle d'incidence à l'interface air/eau. 106

3.1 Représentation schématique de la connectique entre les parties opto-mécanique, électronique et informatique de l'ellipsomètre hybride. 117

3.2 Représentation schématique de l'ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A*. 118

3.3 Photographies de deux modules utilisés dans la partie électronique du montage de l'ellipsomètre hybride. 128

3.4 Représentation synoptique des différents modules secondaires constituant le module primaire "Ellipsométrie" du logiciel LV de gestion de l'ellipsomètre hybride. 130

3.5 Représentation synoptique du module d'exploitation des données du logiciel LV pour l'ellipsomètre hybride dans le mode rotatif. 132

3.6 Représentation schématique du tensiomètre en extension maximale. 133

3.7 Représentation schématique de la cuve de mesure. 134

3.8 Représentation schématique de l'enceinte entourant la cuve. 136

3.9 Représentation schématique du panneau situé sous l'enceinte entourant la cuve. 137

3.10 Photographie du détecteur ST9000 du tensiomètre et de son module d'alimentation et d'acquisition. 139

3.11 Représentation schématique des différents types de signaux issus de l'échantillonnage et du traitement de l'intensité du faisceau lumineux sortant. 156

3.12 Représentation schématique des origines mécanique et optique de A_r. 157

3.13 Graphique de la variation du facteur de proportionnalité de l'éq. (3.41) en fonction de l'indice de réfraction du film protéique adsorbé. 165

4.1 Photographie du montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre. 168

4.2 Photographie de deux fenêtres d'acquisition du logiciel de gestion du montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre. 170

4.3 Évolution temporelle de la pression surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution. 172

4.4 Évolution temporelle de la variation de Δ et de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution. 174

4.5 Évolution temporelle de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution selon le modèle diffusif de Tordai-Ward. 178

A2.1 Représentation schématique dans le plan complexe de la rotation de $\tilde{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{r})$ et de sa projection en $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t)$. 221

A2.2 Représentation schématique d'une OEM incidente obliquement en propagation aux interfaces d'un milieu stratifié constitué de plusieurs milieux simples et non absorbants. 238

A2.3 Représentation schématique des champs associés aux OEMs incidente, réfléchie et transmise à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants. 239

A2.4 Représentation schématique de la projection de $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{+}$, $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{-}$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_{(\nu+1)}^{+}$ polarisés linéaires parallèlement au plan d'incidence à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants. 241

A2.5 Représentation schématique de la projection de $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{+}$, $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{-}$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_{(\nu+1)}^{+}$ polarisés linéaires perpendiculairement au plan d'incidence à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants. 242

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

-	direction de propagation "antisens"
+	direction de propagation "sens"
α_e	coefficient d'absorption extraordinaire
α-LTB	alpha-lactalbumine
α_o	coefficient d'absorption ordinaire
a	demi-axe majeur d'une ellipse, facteur d'ajustement de la force ou de la tension surfacique
$\arg(\rho)$	argument complexe de ρ
$\arg(\mathrm{P})$	argument complexe de P
α_{RP}	coefficient d'absorption différentiel du retardateur-polariseur idéal
$a_{s,l}$	activité relative de s dans l
A	analyseur
$A^{(G/L)}$	aire définie par la SSG
ALB	albumines sériques bovine, chevaline ou humaine
A/N	analogique/numérique
A_r	analyseur rotatif
β_c	quantité de radiations β émises par le calibrant
β-CAS	bêta-caséine
β-LTG	bêta-lactoglobuline
β_s	quantité de radiations β émises par la solution protéique
β_t	quantité de radiations β émises par la solution totale
b	demi-axe mineur d'une ellipse
χ	angle d'ellipticité
χ_g	susceptibilité diélectrique de la phase gazeuse
χ_l	susceptibilité diélectrique de la phase liquide
χ_p	susceptibilité diélectrique d'une protéine
c_{int}	constante d'intégration
c_k	coefficients de Fourier non normalisés

$\hat{c}_k$	coefficients de Fourier normalisés
c'_k	coefficients de Fourier (non normalisés) corrigés
c''_k	coefficients de Fourier (non normalisés) non corrigés
C	centre d'un cercle, d'une ellipse
$\tilde{C}$	constante d'absorption et de phase
$\tilde{C}_{Ar}$	$\tilde{C}$ de A_r
$\tilde{C}_{COP}$	$\tilde{C}$ d'une COP biréfringente et dichroïque
C_{ext}	coefficient d'extinction
C_k	concentration molaire du k-ième ion
$C_l^{(G)}$	concentration volumique de l dans G
$C_l^{(L)}$	concentration volumique de l dans L
$C_l^{(G/L)}$	concentration volumique de l dans G/L
COP(s)	composante(s) optique(s) polarisante(s)
C_p	concentration volumique en protéines
C_{p0}	concentration volumique en protéines à $z < 0$ et $t = 0$
C_p^0	C_p au voisinage de l'interface à $t > 0$
$\tilde{C}_{P(A)}$	$\tilde{C}$ d'un $P(A)$ linéaire idéal
$\tilde{C}_R$	$\tilde{C}$ d'un R linéaire idéal
$\tilde{C}_{RP}$	$\tilde{C}$ d'un RP idéal
C_s	concentration volumique de s dans dV
$C_s^{(G)}$	concentration volumique de s dans G
$C_s^{(L)}$	concentration volumique de s dans L
$C_s^{(G/L)}$	concentration volumique de s dans G/L
δ	angle ellipsométrique (relié aux phases) en absence de M_j, phase d'une OEM, phase différentielle
$\langle\delta\rangle$	phase moyenne
$\delta\Delta$	variation (différentielle) de Δ
$\delta\gamma$	variation (différentielle) de γ
$\delta\theta$	précision angulaire (absolue)
$\delta\theta_{Ar}$	décalage angulaire azimutal de A_r
$\delta\Psi$	variation (différentielle) de Ψ

δ_d	limite de diffusion
δ_e	phase extraordinaire
δ_j	déphasage induit par M_j
δ_o	phase ordinaire
δ^p	différence des phases des composantes p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k
$\delta_{P(A)}$	phase différentielle d'un $P(A)$ linéaire idéal
δ_R	phase différentielle d'un R linéaire idéal
δ_{RP}	phase différentielle d'un retardateur-polariseur linéaire idéal
δ^s	différence des phases des composantes s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k
δ_x	phase de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à une OEM en propagation selon l'axe Ox
δ_y	phase de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à une OEM en propagation selon l'axe Oy
Δ	angle ellipsométrique (relié aux phases) en présence de M_j ou d'un film protéique adsorbé
Δ_0	angle ellipsométrique (relié aux phases) en absence de M_j ou d'un film protéique adsorbé
$\Delta^{(0)}$	angle ellipsométrique (relié aux phases) de $\mathrm{P}^{(0)}$
$\Delta^{(1)}$	angle ellipsométrique (relié aux phases) de $\mathrm{P}^{(1)}$
ΔA	aire de pénétration
ΔG_{ads}	variation d'énergie libre de Gibbs d'adsorption
ΔH_{ads}	variation d'enthalpie d'adsorption
Δm	(facteur de) biréfringence
Δn	(facteur de) dichroïsme
Δ^p	différence des phases des composantes p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k
Δ^s	différence des phases des composantes s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k
ΔS_{ads}	variation d'entropie d'adsorption
Δt	intervalle de temps, temps minimal d'acquisition

Δt_{ind}	temps d'induction
ΔV	potentiel surfacique
$\Delta V_{éq}$	potentiel surfacique à l'état d'équilibre
d	diamètre, distance, distance de séparation de l'interface, épaisseur d'une section d'un milieu anisotrope uniaxe
d_0	longueur caractéristique de décroissance
dA	variation infinitésimale de l'aire
$dA^{(G/L)}$	variation infinitésimale de $A^{(G/L)}$
dE	variation infinitésimale de E
$dE^{(G)}$	dE dans G
$dE^{(G/L)}$	dE dans G/L
$dE^{(L)}$	dE dans L
d_{ext}	diamètre externe
$d\Phi$	variation infinitésimale du potentiel surfacique
d_f	diamètre du faisceau lumineux
$d\gamma$	variation infinitésimale de γ
d_{int}	diamètre interne
d_{itr}	diamètre intermédiaire
d_j	épaisseur de M_j
$d\mu_i$	variation infinitésimale de μ_i
$d\mu_s$	variation infinitésimale du potentiel chimique de s
dN_i	variation infinitésimale de N_i
$dN_i^{(G)}$	variation infinitésimale de N_i dans G
$dN_i^{(G/L)}$	variation infinitésimale de N_i dans G/L
$dN_i^{(L)}$	variation infinitésimale de N_i dans L
d_p	épaisseur du film protéique
dQ	variation infinitésimale de la chaleur
dS	variation infinitésimale de S
$dS^{(G/L)}$	dS dans G/L
dT	variation infinitésimale de T
dV	variation infinitésimale de V, volume infinitésimal

$dV^{(G)}$	dV dans G
d_{vis}	diamètre (de filet) de vis
$dV^{(L)}$	dV dans L
dW	variation infinitésimale du travail
D	matrice de diffusion
DEP	détecteur de l'état de polarisation
D_p	coefficient de diffusion (en solution) des protéines
D_{pa}	coefficient de diffusion apparent des protéines
$D_p^{e,20}$	coefficient de diffusion des protéines dans l'eau à $T = 20°C$
ε	permittivité absolue d'un milieu, rapport des amplitudes dans $S(x,y,z)$
$[\varepsilon]$	tenseur de permittivité
ε_0	permittivité du vide
ε_r^a	permittivité relative (ou constante diélectrique) de l'air
ε_r^e	permittivité relative (ou constante diélectrique) de l'eau
ε_r^g	permittivité relative (ou constante diélectrique) de la phase gazeuse
ε_r^l	permittivité relative (ou constante diélectrique) de la phase liquide
ε_r^p	permittivité relative (ou constante diélectrique) d'une protéine
e	charge électronique
éq(s).	équation(s)
$\hat{\mathbf{e}}_u$	vecteur unitaire constant dans la direction d'oscillation spécifiée par $\boldsymbol{E}_0$
e_{vis}	espacement de vis
E	énergie interne totale du système de phases, échantillon
$\boldsymbol{E}$	champ électrique
$E_0, \boldsymbol{E}_0$	amplitude de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ et $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$
$\boldsymbol{E}_{0-}$	amplitude de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ dans une direction de propagation négative
$\boldsymbol{E}_{0+}$	amplitude de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ dans une direction de propagation positive
E_{0i}^{-p}	amplitude de la composante p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$
E_{0i}^{+p}	amplitude de la composante p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$
E_{0i}^{-s}	amplitude de la composante s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$
E_{0i}^{+s}	amplitude de la composante s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$

E_{0x}	amplitude de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à une OEM en propagation suivant l'axe Ox
E_{0y}	amplitude de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à une OEM en propagation suivant l'axe Oy
E_a	énergie d'activation
E_C	énergie d'interactions de Coulomb
E_{conf}	énergie d'interactions conformationnelles
E_{DK}	énergie d'interactions de Debye-Keesom
$\tilde{\boldsymbol{E}}_e$	champ électrique phaseur ou vecteur de Jones de l'OEM émergente
$\tilde{\boldsymbol{E}}_e'$	vecteur de Jones de l'OEM émergente dans $S'(x',y',z')$
$E^{(G)}$	énergie interne dans G
$E^{(G/L)}$	énergie interne dans G/L
E_{hyd}	énergie d'interactions hydrophobes
$\tilde{\boldsymbol{E}}_i$	champ électrique phaseur ou vecteur de Jones de l'OEM incidente
$\tilde{\boldsymbol{E}}_i'$	vecteur de Jones de l'OEM incidente dans $S'(x',y',z')$
$\tilde{\boldsymbol{E}}_i(x,z)$	champ électrique phaseur résultant dans M_i
$\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$	champ électrique phaseur réfléchi résultant dans M_i
$\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$	champ électrique phaseur incident dans M_i
$\tilde{\boldsymbol{E}}_j(x,z)$	champ électrique phaseur résultant dans M_j
$\tilde{\boldsymbol{E}}_k(x,z)$	champ électrique phaseur résultant dans M_k
E_L	énergie d'interactions de London
$E^{(L)}$	énergie interne dans L
E_{LvdW}	énergie d'interactions de Lifshitz-van der Waals
EMAR(s)	ellipsomètre(s) (ou ellipsométrie) à modulation par analyseur rotatif
$\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$	champ électrique phaseur (spatial)
$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$	champ électrique instantané (spatio-temporel)
E_{totale}	énergie totale d'interactions
E_x	composante selon l'axe Ox de $\boldsymbol{E}_x(z,t)$ et $\boldsymbol{E}_y(z,t)$
$\boldsymbol{E}_x(z,t)$	champ électrique instantané associé à une OEM en propagation selon l'axe Ox
E_y	composante selon l'axe Oy de $\boldsymbol{E}_x(z,t)$ et $\boldsymbol{E}_y(z,t)$

$\boldsymbol{E}_y(z,t)$	champ électrique instantané associé à une OEM en propagation selon l'axe *Oy*
E_z	composante selon l'axe *Oz* de $\boldsymbol{E}_x(z,t)$ et $\boldsymbol{E}_y(z,t)$
$\tilde{\boldsymbol{E}}(z)$	champ électrique phaseur associé à une OEM polarisée elliptique en propagation selon la direction positive de l'axe *Oz*, vecteur de Jones sur le plan *z*
$\tilde{\boldsymbol{E}}^{\dagger}(z)$	adjoint de $\tilde{\boldsymbol{E}}(z)$
Φ	potentiel surfacique
f	coefficient de friction du solvant
f/f_0	coefficient de friction des protéines
F	force non corrigée
F'	force corrigée
F_c	facteur de calibration de la force
F_d	force effective de diffusion
F_d^m	force effective de diffusion molaire
F_f	force de friction
F_f^m	force de friction molaire
F_{st}	force du standard de calibration
F_{totale}	force totale
γ	coefficient d'atténuation, tension surfacique, tension surfacique du substrat liquide en présence d'un film protéique adsorbé, tension surfacique non corrigée
γ'	tension surfacique corrigée
γ_0	facteur de calibration de la tension surfacique, tension surfacique du substrat liquide en absence d'un film protéique adsorbé
γ_c	facteur de calibration de la tension surfacique
γ_{H2O}	tension surfacique de l'eau
γ_L	tension surfacique d'un liquide
γ_s	coefficient d'activité de *s*
γ_{st}	tension surfacique induite par le standard de calibration
Γ_c	concentration surfacique du calibrant

$\Gamma_l^{(G/L)}$	concentration surfacique (absolue) de *l* dans *G/L*
Γ_p	concentration surfacique en protéines
Γ_{pc}	concentration surfacique critique en protéines
$\Gamma_p^{éq}$	concentration surfacique en protéines à l'équilibre
$\Gamma_p(t)$	concentration surfacique en protéines à *t*
Γ_{sat}	concentration surfacique en protéines à saturation
$\Gamma_s^{(G/L)}$	concentration surfacique (absolue) de *s* dans *G/L*
$\Gamma_{s,l}$	concentration (relative) de *s* relativement à *l*
G	gain, phase gazeuse
GEP	générateur de l'état de polarisation
G/L	région de transition interfaciale entre *G* et *L*
η	impédance absolue
h	épaisseur, hauteur, profondeur
$\hbar$	constante de Planck
$\boldsymbol{H}$	champ magnétique
$H_0, \boldsymbol{H}_0$	amplitude de $\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$ et $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$
$\tilde{\boldsymbol{H}}_i(x,z))$	champ magnétique résultant dans M_i
$\tilde{\boldsymbol{H}}_j(x,z))$	champ magnétique résultant dans M_j
$\tilde{\boldsymbol{H}}_k(x,z))$	champ magnétique résultant dans M_k
$\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$	champ magnétique phaseur
$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$	champ magnétique instantané
I	courant électrique (ampèrage), force ionique, intensité d'un faisceau lumineux, d'une OEM ou d'un signal
I_{el}	intensité du signal numérique ou électrique (corrigé ou non)
$I_{el}^{(k)}$	*k*-ième valeur convertie de I_{el}
I_{ij}	interface entre M_i et M_j
I_{ik}	interface entre M_i et M_k
I_{jk}	interface entre M_j et M_k
I_{opt}	intensité du signal analogique ou optique
$I_{opt}(t)$	intensité du signal analogique ou optique corrigée
$I_{opt}(t')$	intensité du signal analogique ou optique non corrigée

I_{sortie}	courant électrique de sortie
J_{COP}	matrice (de transformation) de Jones associé à une COP idéale
J_{COP}^{comb}	matrice (de transformation) combinée de Jones associée à une série de COPs idéales
J_E^{an}	matrice de Jones d'un échantillon anisotrope
J_E^{iso}	matrice de Jones d'un échantillon isotrope
$J_{\vec{E}(z)}$	vecteur de Jones sur le plan z ou matrice (complexe) des composantes du vecteur de Jones sur le plan z
$J_p(t)$	flux matériel des protéines
$J_{P(A)}(0)$	matrice de Jones d'un $P(A)$ linéaire idéal
$J_{P(A)}(\theta_{P(A)})$	matrice de Jones d'un $P(A)$ linéaire idéal tourné de $\theta_{P(A)}$
$J_R^{\delta_R}(0)$	matrice de Jones d'un R linéaire idéal de phase δ_R
$J_R^{\delta_R}(\theta_R)$	matrice de Jones d'un R linéaire idéal de phase δ_R tourné de θ_R
$J_R^{\lambda/4}(\theta_R)$	matrice de Jones d'une lame quart d'onde linéaire idéale tournée de θ_R
$J_{RP}(0)$	matrice de Jones d'un RP linéaire idéal
$J_{RP}(\theta_{RP})$	matrice de Jones d'un RP linéaire idéal tourné de θ_{RP}
κ-CAS	kappa-caséine
κ_j	indice d'absorption de M_j
k	nombre d'onde
$\boldsymbol{k}$	vecteur de propagation (ou nombre d'onde) d'une OEM
k_a	constante d'activation
k_B	constante de Boltzmann
$\boldsymbol{k}_e$	$\boldsymbol{k}$ de l'OEM émergente
$\boldsymbol{k}_i$	$\boldsymbol{k}$ de l'OEM incidente
λ	longueur d'onde
λ_D	longueur de Debye
l	composante liquide (solvant) de L
la	largeur
lo	longueur
L	laser, phase liquide

LYS	lysozyme
μ	perméabilité absolue d'un milieu
$[\mu]$	tenseur de perméabilité
μ_0	perméabilité du vide
μ_{conc}	potentiel chimique dû au gradient de concentration
$\mu^0_{conc}(z)$	potentiel chimique (à une distance z de l'interface) dû à la concentration d'une solution protéique à l'état standard
$\mu_{conc}(z)$	potentiel chimique (à une distance z de l'interface) dû à la concentration d'une solution protéique à l'équilibre
μ_{conf}	potentiel chimique dû aux modifications conformationnelles
μ_{elec}	potentiel chimique dû aux interactions électrostatiques
μ_{hyd}	potentiel chimique dû aux interactions hydrophobes
μ_i	perméabilité absolue de M_i, potentiel chimique d'une i-ème composante
μ_j	perméabilité absolue de M_j
μ_k	perméabilité absolue de M_k
$\mu_l^{(G)}$	potentiel chimique de l dans G
$\mu_l^{(G/L)}$	potentiel chimique de l dans G/L
$\mu_l^{(L)}$	potentiel chimique de l dans L
$\mu_s^{(G)}$	potentiel chimique de s dans G
$\mu_s^{(G/L)}$	potentiel chimique de s dans G/L
$\mu_s^{(L)}$	potentiel chimique de s dans L
μ_{total}	potentiel chimique total
μ_{vdW}	potentiel chimique dû aux interactions de van der Waals
$\mu(z)$	potentiel chimique total à une distance z de l'interface
m_e	coefficient d'extinction extraordinaire
m_j	coefficient d'extinction de M_j
m_o	coefficient d'extinction ordinaire
m_{st}	masse du standard de calibration
M	masse

M_i	milieu ambiant
M_j	milieu intermédiaire
M_k	milieu substrat
M_m	masse molaire
M_p	masse molaire d'une protéine
ν	angle auxiliaire, fréquence
ν_k	*k*-ième fréquence
n	indice de réfraction, nombre d'échantillons
$\tilde{n}$	indice de réfraction complexe
n_a	indice de réfraction de l'air
$\tilde{n}_e$	$\tilde{n}$ extraordinaire
n_i	n de M_i
n_j	n de M_j
n_k	n de M_k
$\tilde{n}_o$	$\tilde{n}$ ordinaire
n_p	n du film protéique
n_s	n de la solution aqueuse
N	nombre total de moles du système de phases
N_A	constante d'Avogadro
N_i	nombre total de moles d'une *i*-ème composante dans le système de phases
$N_i^{(G)}$	nombre de moles d'une *i*-ème composante dans *G*
$N_i^{(G/L)}$	nombre de moles d'une *i*-ème composante dans *G/L*
$N_i^{(L)}$	nombre de moles d'une *i*-ème composante dans *L*
N_l	nombre total de moles de *l* dans le système de phases
N_s	nombre total de moles de *s* dans le système de phases
$N_s^{(G)}$	nombre de moles de *s* dans *G*
$N_s^{(G/L)}$	nombre de moles de *s* dans *G/L*
$N_s^{(L)}$	nombre de moles de *s* dans *L*
O	origine
Oe	axe d'extinction

OEM(s)	onde(s) électromagnétique(s)
Ol	axe lent
Op	axe parallèle au plan d'incidence
Or	axe rapide
Os	axe perpendiculaire au plan d'incidence
Ot	axe de transmission
OVA	ovalbumine
Π_p	pression surfacique en protéines
$\Pi_p(t)$	pression surfacique en protéines à t
p	parallèle [parallel] au plan d'incidence, planéité
pH	potentiel hydrogène
pH_{H2O}	pH de l'eau
pI	point isoélectrique
pI_{OVA}	pI de l'ovalbumine
P	périmètre, polariseur, pression
$\langle P \rangle$	puissance moyenne
P_G	plan de G
$P^{(G)}$	pression dans G
P_L	plan de L
$P^{(L)}$	pression dans L
P_{min}	puissance minimale de sortie
P_r	polariseur rotatif
$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$	champ de densité de puissance surfacique instantané
θ	angle azimutal
θ_a	θ dans l'air
θ_A	θ de A
θ_{Ar}	θ de A_r
θ'_{Ar}	θ de l'axe Ot de A_r à $t' > 0$
$\theta_{Ar}^{(k)}$	k-ième valeur convertie de θ_{Ar}
θ'^{min}_{Ar}	θ'_{Ar} du minimum global
θ_B	angle de Brewster (ou de polarisation)

θ_{COP}	θ d'une COP quelconque
θ_i^-	angle de réflexion dans M_i
θ_i, θ_i^+	angle d'incidence dans M_i
θ_i^{exp}	valeur expérimentale de θ_i
θ_i^{th}	valeur théorique de θ_i
θ_j^-	angle de réflexion dans M_j
θ_j, θ_j^+	angle d'incidence dans M_j
θ_k, θ_k^+	angle de réfraction dans M_k
θ_L	θ de L
θ_P	θ de P
θ_R	θ de R
θ_{R1}	θ de R_1
θ_{R2}	θ de R_2
θ_R	θ de RP
Q_p	charge d'une protéine
Q_p'	charge d'une protéine image
ρ	rapport ellipsométrique des coefficients locaux de réflexion de Fresnel (de celui de p à celui de s) pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k, résolution angulaire
$\lvert\rho\rvert$	module complexe de ρ
ρ_{H2O}	résistivité spécifique de l'eau
$\tilde{\rho}_{P(A)}$	transmittance d'un $P(A)$ linéaire idéal
$\tilde{\rho}_R$	transmittance d'un R linéaire idéal
$\tilde{\rho}_{RP}$	transmittance d'un RP idéal
P	rapport ellipsométrique des coefficients globaux de réflexion de Fresnel (de celui de p à celui de s) pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k
$\lvert\mathrm{P}\rvert$	module complexe de P
$\mathrm{P}^{(0)}$	P approximatif d'ordre 0 sur γ
$\mathrm{P}^{(1)}$	P approximatif d'ordre 1 sur γ

r	rayon d'un cercle
$\boldsymbol{r}$	vecteur de position d'une OEM
r_{ij}^{p}	coefficient local de réflexion de Fresnel p pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_j
r_{ij}^{s}	coefficient local de réflexion de Fresnel s pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_j
r_{ik}^{p}	coefficient local de réflexion de Fresnel p pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k
$\lvert r_{ik}^{p} \rvert$	rapports des amplitudes de la composante p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{-}(x,z)$ à celle de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{+}(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k
r_{ik}^{s}	coefficient local de réflexion de Fresnel s pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k
$\lvert r_{ik}^{s} \rvert$	rapports des amplitudes de la composante s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{-}(x,z)$ à celle de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{+}(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k
r_{jk}^{p}	coefficient local de réflexion de Fresnel p pour un milieu stratifié constitué de M_j et M_k
r_{jk}^{s}	coefficient local de réflexion de Fresnel s pour un milieu stratifié constitué de M_j et M_k
r_p	rayon d'une protéine
R	constante des gaz idéaux, rectangle, retardateur
R_1	R primaire
R_2	R secondaire
$R(\theta)$	matrice de rotation (en sens anti-horaire) de θ
$R(-\theta)$	matrice de rotation (en sens horaire) de $-\theta$
$R^{-1}(\theta)$	matrice inverse de rotation de θ
Re	nombre de Reynolds
Re{…}	partie réelle de …
R_{ijk}^{p}	coefficient global de réflexion de Fresnel p pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k
$\lvert R_{ijk}^{p} \rvert$	rapports des amplitudes de la composante p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{-}(x,z)$ à celle de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{+}(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k

R_{ijk}^{s}	coefficient global de réflexion de Fresnel *s* pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k
$\lvert R_{ijk}^{s} \rvert$	rapports des amplitudes de la composante *s* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{-}(x,z)$ à celle de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{+}(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k
R^p	coefficient de réflexion (local ou global) de Fresnel *p* d'un échantillon ou milieu isotrope
RP	retardateur-polariseur
RP_{min}	rapport de polarisation minimal
R^{pp}	coefficient de réflexion (local ou global) de Fresnel *p-p* d'un échantillon ou milieu anisotrope
R^{ps}	coefficient de réflexion (local ou global) de Fresnel *p-s* d'un échantillon ou milieu anisotrope
R_r	retardateur rotatif
R^s	coefficient de réflexion (local ou global) de Fresnel *s* d'un échantillon ou milieu isotrope
R^{sp}	coefficient de réflexion (local ou global) de Fresnel *s-p* parallèle d'un échantillon ou milieu anisotrope
R^{ss}	coefficient de réflexion (local ou global) de Fresnel *s-s* d'un échantillon ou milieu anisotrope
R_r	retardateur rotatif
RT	radiotraçage
σ	conductivité
σ_p	aire moléculaire des protéines
s	composante solide (soluté) de *L*, perpendiculaire [senkrecht] au plan d'incidence
S	entropie totale du système de phases
$S^{(G)}$	entropie de *G*
$S^{(G/L)}$	entropie de *G*/*L*
$S^{(L)}$	entropie de *L*
SSG	surface de séparation de Gibbs
$S(x,y,z)$	système de coordonnées rectangulaires

$S'(x',y',z')$	$S(x,y,z)$ tourné de θ
$S_e(x_e,y_e,z_e)$	$S(x,y,z)$ de l'OEM émergente
$S_i(x_i,y_i,z_i)$	$S(x,y,z)$ de l'OEM incidente
τ	partie variable (spatio-temporelle) du facteur de phase, période
$\tau_{P(A)}$	rapport des coefficients d'atténuation des axes *Ol* et *Or* d'un *P*(*A*) linéaire idéal
τ_R	rapport des coefficients d'atténuation des axes *Ol* et *Or* d'un *R* linéaire idéal
τ_{RP}	rapport des coefficients d'atténuation des axes axes *Ol* et *Or* d'un *R*-*P* idéal
t	temps
$t_{éq}$	temps d'obtention de l'état d'équilibre
T	période, température
v_d	vitesse de diffusion moyenne des protéines
v_p	vitesse de transport moyenne des protéines
V	volume total du système de phases, tension électrique (voltage)
V_{CC}	tension électrique en courant continu
V_{cuve}	volume de la cuve
$V_{enceinte}$	volume de l'enceinte
$V^{(G)}$	volume de *G*
$V^{(G/L)}$	volume de *G*/*L*
$V^{(L)}$	volume de *L*
V_r^{max}	vitesse de rotation maximale
ω	fréquence angulaire
W_Φ	travail contre le potentiel surfacique
W_Π	travail contre la pression surfacique
X_s	fraction molaire de *s*
ψ	angle d'azimut, angle ellipsométrique (relié aux amplitudes) en absence de M_j
Ψ	angle ellipsométrique (relié au rapport des amplitudes) en présence de M_j ou d'un film protéique adsorbé

Ψ_0	angle ellipsométrique (relié au rapport des amplitudes) en absence de M_j ou d'un film protéique adsorbé
$\Psi^{(0)}$	angle ellipsométrique (relié au rapport des amplitudes) de $\mathrm{P}^{(0)}$
$\Psi^{(1)}$	angle ellipsométrique (relié au rapport des amplitudes) de $\mathrm{P}^{(1)}$
z_G	position de P_G
z_k	valence du k-ième ion
z_L	position de P_L
z_{SSG}	position de la SSG

CHAPITRE I INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de présenter les aspects théoriques et pratiques de la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide. Ce chapitre comprend en tout quatre sections principales. Dans la première section, on considèrera l'importance de l'adsorption des protéines solubles à différents types d'interfaces (gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide) aussi bien dans des processus biologiques et physiologiques que dans des processus industriels ou technologiques. Dans la deuxième section, on étudiera ce phénomène en utilisant une approche purement thermodynamique. Dans ce contexte, on élaborera les notions de profil de concentration et de surface de séparation de Gibbs pour aboutir ensuite à une relation entre la concentration et la tension surfaciques, à savoir l'équation d'adsorption de Gibbs. Dans la troisième section, on étudiera encore ce phénomène mais cette fois en utilisant une approche purement cinétique. Dans ce contexte, on décortiquera le mécanisme d'adsorption des protéines solubles en plusieurs processus dont un processus de transport très important, la diffusion. Dans le cas du processus de diffusion, on définira brièvement la notion de vitesse de diffusion et on établira les lois de diffusion de Fick. On utilisera ensuite ces lois dans le développement de deux modèles cinétiques diffusifs et irréversibles d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide, à savoir, celui de Tordai-Ward et son extension, celui de di Meglio-Ybert. Ces modèles fourniront des expressions de la concentration surfacique en protéines en fonction du temps. En outre, on examinera une hypothèse récente mettant de l'avant l'influence sur le mécanisme d'adsorption de différents types d'interactions moléculaires entre les protéines et l'interface. Enfin, on s'attardera sur deux méthodes expérimentales très utilisées pour l'étude de la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide, à savoir, le radiotraçage et l'ellipsométrie de réflexion. On donnera un bref aperçu des possibilités et des limitations de chacune de ces méthodes. Dans la quatrième et dernière section, on présentera la problématique de recherche, en l'occurrence le besoin d'avoir un montage ellipsométrique permettant d'étudier la cinétique

d'adsorption des protéines solubles à l'interface air/solution et ce, à différentes échelles cinétiques. Pour combler cette lacune, trois objectifs de recherche ont été mis de l'avant, à savoir: (1) élaborer un ellipsomètre «hybride» combinant deux modes opératoires, à savoir, les modes à annulation et à modulation par analyseur rotatif, ainsi que son logiciel d'opération; (2) établir un formalisme théorique pour le traitement du signal détecté dans le second de ces modes; (3) tester la fiabilité de l'instrument dans le mode rotatif par une étude de la cinétique d'adsorption d'une protéine soluble bien connue, l'ovalbumine, à l'interface air/solution.

1.1 Protéines solubles

L'ensemble des protéines peut être divisé grossièrement en quatre familles structurales distinctes, à savoir (Creighton, 1993; Schwenke, 1998): (1) les protéines globulaires (ou solubles) tels que l'albumine, l'anhydrase carbonique, les caséines, les lactoglobulines, le lysozyme, l'ovalbumine, la ribonucléase A, etc.; (2) les protéines membranaires (ou insolubles) tels que les ATPases, les porines, les récepteurs glutamatergique et nicotinique, la cytochrome C oxydase, etc.; (3) les protéines périphériques (c'est-à-dire associées de manière transitoire aux membranes lipidiques) telles que les phospholipases, la recoverine, l'annexine, etc.; (4) les protéines fibreuses tels que l'actine, le collagène, l'élastine, les kératines et la myosine. De ces quatre classes, celle des protéines solubles est sans conteste la plus vaste. En effet, les protéines solubles, de par leur architecture structurale très variée, interviennent dans une multitude de fonctions biologiques.

1.1.1 Propriétés structurales

Les protéines solubles, bien qu'ayant des structures tridimensionnelles très différentes, partagent tout de même un certain nombre de propriétés structurales, à savoir (Creighton, 1993; Schwenke, 1998; Branden et Tooze, 1999): (1) au niveau de la structure secondaire, la présence en proportion élevée d'éléments

structuraux réguliers tels les hélices α (32-38%), les feuillets β (20-28%) et les coudes β; (2) au niveau de la structure tertiaire, l'arrangement relativement compact (≈ 10-100 nm) (stimulé par la composition chimique de la chaîne polypeptidique et par l'environnement aqueux[1]) de ces éléments structuraux dans plusieurs domaines, semblables ou non; (3) pour les protéines plus grosses, au niveau de la structure quaternaire, l'agencement d'une ou plusieurs sous-unités, semblables ou non, sous la forme de complexes protéiques dimériques, trimériques, etc.

1.1.2 Propriétés fonctionnelles

À cause du niveau de complexité de leur structure, les protéines solubles possèdent une variété de propriétés fonctionnelles dont, parmi les plus importantes, la régulation (ou la signalisation), le transport et la catalyse enzymatique (Creighton, 1993; Schwenke, 1998). Les protéines de régulation sont celles affectant la ou les activités d'autres systèmes incluant d'autres protéines, des acides nucléiques, des organelles et des cellules. Parmi ces protéines, on retrouve, par exemple, les anticorps, les hormones et les facteurs de transcription impliqués, respectivement, dans la réponse immunitaire, dans certains processus métaboliques et dans l'expression modulée des gènes. Les protéines de transport sont celles permettant le déplacement de certaines espèces chimiques (gaz, ions, sucres, lipides, etc.) à l'intérieur d'une cellule, entre plusieurs cellules, entre différents tissus ou dans des fluides biologiques (sang, lymphe, etc.). Parmi ces protéines, on retrouve, par exemple, les protéines sériques de liaison d'acides gras, les protéines de séquestration d'ions comme la calmoduline avec le Ca^{2+}, et les protéines échangeuses de molécules gazeuses comme la myoglobine et l'hémoglobine, capables de lier coopérativement l'oxygène ($O_{2(g)}$) et le dioxyde de

---

[1] Cet arrangement compact provient de la ségrégation particulière des chaînes latérales des résidus hydrophobes et chargés, respectivement, vers l'intérieur (loin de l'environnement aqueux) et l'extérieur (près de l'environnement aqueux) de la protéine. En outre, cela a pour effet de créer une distribution plus ou moins uniforme de régions hydrophiles et hydrophobes à la surface de la protéine.

carbone ($CO_{2(g)}$) lors du processus de respiration. Enfin, les enzymes, de loin les protéines solubles les plus nombreuses, sont celles catalysant des réactions biochimiques spécifiques. Or, on trouve ces protéines dans pratiquement tous les processus biologiques, allant de la production et de la consommation énergétique à la synthèse et à la dégradation de molécules organiques.

1.1.3 Comportement interfacial

Depuis longtemps déjà, on a observé que les protéines dissoutes dans une phase liquide hydrophile mise en contact avec une autre phase matérielle (gazeuse, liquide ou solide) immiscible et hydrophobe, ont tendance à s'accumuler ou à *s'adsorber*[2] (voir Sections 1.2.1.1 et 1.2.2.4 pour les facteurs responsables de cette accumulation) spontanément et en excès[3] à l'interface formée entre ces deux phases et à adopter une conformation et/ou une orientation favorisant des interactions préférentielles entre les régions hydrophiles et hydrophobes en surface et la phase du même genre (Cheesman et Davies, 1954; Miller, 1971; MacRitchie, 1978). En outre, par leur adsorption, celles-ci ont la capacité (dite *surfactante*) de diminuer significativement la tension surfacique de la phase liquide (Magdassi, 1996; Rosen, 2004). Enfin, en plus de leur grande capacité surfactante, les protéines solubles font preuve d'un comportement interfacial relativement complexe et ce, pour deux raisons majeures, à savoir: (1) leur composition chimique hétérogène (agencement variable de vingt acides aminés différents), (2) leur conformation spécifique (structures secondaire et tertiaire restreintes). En d'autres termes, le comportement interfacial des protéines solubles provient de leur caractère amphiphile et, par conséquent, de l'équilibre entre des forces de stabilisation intramoléculaires (issues de la protéine même) et d'autres de déstabilisation intermoléculaires (issues des protéines voisines et de

---

[2] Ici, il ne faut pas confondre le processus d'*adsorption* avec celui d'*absorption*; dans ce dernier processus, il se produit une pénétration physique d'une phase dans l'autre. Toutefois, dépendamment du degré de miscibilité des phases mises en contact, les deux processus peuvent parfois se produire simultanément.

[3] Dans le cas d'une adsorption positive, la concentration surfacique en protéines peut dépasser la concentration volumique en protéines de plusieurs ordres de grandeur.

l'environnement aqueux). De fait, dépendamment du sens du déséquilibre causé par l'adsorption, on distinguera deux types de protéines solubles, à savoir: (1) les protéines dites «rigides», c'est-à-dire peu flexibles et résistantes aux modifications conformationnelles irréversibles induites par l'adsorption; (2) les protéines dites «molles», c'est-à-dire flexibles et dont la structure peut être réarrangée substantiellement (parfois même jusqu'à une dénaturation complète) de manière à faciliter l'adsorption (Tripp et al., 1995; Schwenke, 1998).

1.1.3.1 Importance de l'adsorption des protéines solubles aux interfaces dans certains processus naturels et artificiels

Cette tendance des protéines solubles à l'adsorption entraîne non seulement des effets sur leur structure et leur fonction mais aussi des modifications des propriétés physico-chimiques des interfaces (par exemple, tension et viscoélasticité surfaciques), lesquelles s'avèrent tantôt utiles, tantôt néfastes pour une variété de processus tant naturels qu'artificiels (MacRitchie, 1987). Parmi les processus naturels les plus étudiés manifestant ce phénomène, on peut penser à certains processus physiologiques simples (dont quelques-uns indésirables) se déroulant dans l'organisme humain dont, entre autres, la digestion dans le tractus gastro-intestinal des gras alimentaires (Gargouri et al., 1989; Hamosh, 1990; Lowe, 1994; Miled et al., 2000; Lowe, 2002), la formation de plaque dentaire (Rosan et Lamont, 2000; Arnebrant, 2003), le nettoyage bactéricide de la cornée (Nevalainen et al., 1994; Aho et al., 1996; Qu et Lehrer, 1998; Buckland et Wilton, 2000) et la respiration pulmonaire (Goerke et Clements, 1986; Keough, 1992; Possmayer, 1997). Tous ces processus, sans exception, impliquent d'une manière ou d'une autre l'adsorption d'un ou de plusieurs types de protéines solubles à différents types d'interfaces (gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide). Ainsi, la digestion des gras alimentaires se fait par l'hydrolyse des gouttelettes lipidiques par des lipases gastriques et pancréatiques (en présence d'autres cofacteurs tels des protéines alimentaires dénaturées, des oligosaccharides, des sels biliaires, etc.) adsorbées à l'interface eau/lipides. La formation de plaque dentaire se produit

en raison de l'adhésion de différents micro-organismes, principalement des bactéries, sur un film (appelé film de conditionnement) constitué essentiellement de glycoprotéines (mucines) et de certaines enzymes (amylase, lysozyme, etc.) adsorbées à l'interface de la pellicule salivaire recouvrant la surface de la dent. Dans le cas du nettoyage bactéricide de la cornée, l'adhésion sur le film aqueux cornéen de bactéries Gram-positive (par exemple, des staphylocoques) à des concentrations trop élevées induit la sécrétion par les glandes lacrymales de phospholipases A2 dans les larmes, lesquelles vont s'adsorber à l'interface de ce film aqueux et éliminer les bactéries présentes par l'hydrolyse de certaines composantes lipidiques de leurs membranes. Enfin, dans le cas de la respiration pulmonaire, on a observé que la présence de complexes lipoprotéiques à l'interface air/eau stabiliserait les alvéoles pulmonaires à la fin de la phase d'expiration et empêcherait leur effondrement, permettant ainsi aux poumons de surmonter une différence de pression moindre lors de la prochaine phase d'inspiration. Un apport déficient de ces complexes chez le nouveau-né, parfois combiné à une accumulation de diverses protéines sanguines (albumine, fibrinogène, etc.) dans l'espace alvéolaire, entraîne irrémédiablement une insuffisance aiguë de la fonction respiratoire communément appelée syndrome de détresse respiratoire (Lewis et Jobe, 1993).

Outre les processus naturels, l'adsorption contrôlée de protéines solubles aux interfaces peut avoir des applications importantes dans de nombreux processus artificiels utilisés dans divers secteurs industriels et technologiques tant agroalimentaire, biomédical, cosmétique, que pharmaceutique. Par exemple, dans le secteur agroalimentaire, l'utilisation de certaines protéines de lait et d'œuf comme agents stabilisants et texturants, adsorbées à l'interface air/eau en combinaison ou non avec des gras alimentaires, faciliterait la formation d'émulsions et de mousses relativement stables, permettant ainsi aux manufacturiers de modifier pratiquement à volonté l'onctuosité et la texture sans parler de la durée de vie de plusieurs produits alimentaires (crème glacée, mayonnaise, vinaigrette, etc.) (Kinsella et Whitehead, 1987; Dickinson, 1992;

Hartel et Hasenhuette, 1997; Friberg et Larsson, 2003; Horne et Rodriguez Patino, 2003). Dans le domaine biomédical, on peut penser à la détection *in vitro* d'anticorps dans le sang de patients atteints d'une maladie virale au moyen de «biodétecteurs» immunologiques formés d'antigènes immobilisés de manière covalente directement sur une surface hydrophobe chimiquement modifiée (par exemple, de la silice silanisée) ou indirectement par l'intermédiaire des groupements chimiques d'une matrice hydrophile passive (avidine, dextran, polyéthylène glycol, etc.) déposée sur cette même surface (Melzak et Brooks, 1995; Van Regenmortel et al., 1997; Herron et al., 2003). On peut aussi donner en exemple le fait d'utiliser certaines glycoprotéines sériques (fibronectine, vitronectine) afin de favoriser l'attachement initial de cellules sur des substrats polymériques (Klebe et al., 1987; Steele et al., 1995). Enfin, dans le secteur pharmaceutique, l'inclusion de ligands protéiques à la surface de liposomes modifiés (par exemple, par des groupements polyéthylène glycol) permettrait l'injection dans le flux sanguin de transporteurs d'agents thérapeutiques possédant à la fois une résistance accrue à l'attaque des macrophages et un meilleur ciblage tissulaire (Blume et Cevc, 1990; Grigoriadis, 1995; Malmsten, 2003c).

Malheureusement, dans plusieurs processus industriels, en particulier ceux appliqués à la production et à la transformation de produits alimentaires liquides (produits laitiers, breuvages, etc.), on observe aussi certains effets indésirables de l'adsorption des protéines solubles aux interfaces comme le «biotartrage», lequel est occasionné par l'adsorption non spécifique de films protéiques complexes dans les systèmes de tuyauterie (Walker et al., 2000). Par exemple, on a qu'à penser à l'accumulation récurrente dans les tuyaux en acier inoxydable de protéines laitières et de certaines bactéries résistantes (par exemple, *Listeria monocytogenes* et *Streptococcus thermophilus)* lors de la pasteurisation du lait et du yogourt, laquelle provoque leur obstruction prématurée (Flint et al., 1997). De manière similaire, on observe aussi une accumulation de «biofilms» et un phénomène d'obstruction dans les systèmes municipaux de traitement des eaux (Flemming, 2002).

1.1.3.2 Problématique moléculaire de l'adsorption des protéines solubles aux interfaces

L'essor ces dernières années de biodétecteurs[4], dont certains fabriqués à partir de films protéiques couplés à des substrats solides, a révélé divers problèmes de performance (par exemple, au niveau de la facilité de calibration et de la rapidité de détection) probablement reliés au comportement interfacial des protéines adsorbées, entre autres, leur instabilité conformationnelle, leur désordre organisationnel, leur inhibition ou leur inactivation fonctionnelle (Blum et Coulet, 1991; Ziegler et Gopel, 1998; Davis, 2003). L'utilisation de films mixtes protéines/lipides comme dans la méthode de Langmuir-Blodgett a certes permis de réduire partiellement ces problèmes (Roberts, 1990; Ulman, 1991; Zasadzinski et al., 1994; Petty, 1996), malgré tout, il demeure que d'autres problèmes, de reproductibilité ceux-là, ont démontré l'importance cruciale d'étudier le comportement interfacial des protéines solubles non seulement à l'interface gaz/solide mais surtout à l'interface gaz/liquide, plus particulièrement lors de la formation du film protéique. La préférence pour l'interface gaz/liquide s'explique par le fait que la spécificité de cette interface à caractère hydrophobe, contrairement à l'interface gaz/solide, peut être directement contrôlée par les conditions physico-chimiques de la phase liquide sous-jacente (par exemple, force ionique, pH, température d'une solution aqueuse). En outre, l'interface gaz/liquide possède des caractéristiques d'adsorption plus simples que l'interface liquide/solide et ce, à cause de l'absence d'effets d'hétérogénéité, de spécificité et/ou de stabilité provenant de la structure de la surface liquide. Par exemple, la mobilité des interfaces gaz/liquide et gaz/solide s'avère bien différente; en effet, la structure de l'interface gaz/solide est principalement contrôlée par l'arrangement

---

[4] Plus généralement, on considèrera comme biodétecteur, tout agencement moléculaire entre une matrice biologique active (acides nucléiques, protéines) et une matrice synthétique passive (surfaces métalliques et polymériques, etc.). L'intérêt de tels dispositifs moléculaires est de tirer profit de la capacité qu'ont certaines macromolécules biologiques (enzymes, antigènes, récepteurs hormonaux, etc.) à identifier, localiser ou capturer un substrat ou un ligand spécifique.

des atomes du réseau cristallin à la surface du solide. On trouve aussi des régions structurales fortement anisotropes (rugueuses) à la surface du solide.

1.2 Aspects théoriques de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide

Au cours des cinquante dernières années, de nombreux ouvrages (Lyklema, 1991; Dukhin et al., 1995; Möbius et Miller, 1998; Malmsten, 2003a) et revues (Andrade, 1985; MacRitchie, 1990a,b; Tripp et al., 1995) ont été consacrés, tant au niveau théorique que technique, à la compréhension du comportement des protéines solubles à l'interface gaz/liquide. Ainsi, d'un point de vue théorique, on peut aborder l'adsorption des protéines solubles selon deux approches, à savoir, énergétique (thermodynamique) et cinétique. Dans la première approche, il s'agit de déterminer les contributions enthalpiques et entropiques gouvernant le mécanisme d'adsorption à l'équilibre. Le désavantage de cette approche c'est qu'on ne peut vraisemblablement pas cerner l'influence d'une contribution relativement à l'autre et encore moins départager clairement les facteurs moléculaires des protéines et/ou de l'interface à l'origine de ces contributions. Dans la seconde approche, il s'agit plutôt de déterminer l'importance des différents processus cinétiques (diffusion, pénétration et réarrangement (réorientation, relaxation ou dénaturation)) constituant le mécanisme d'adsorption. Toutefois, le désavantage de cette approche est qu'il faut la plupart du temps élaborer un modèle cinétique (pas nécessairement simple) s'accordant le plus possible avec les données expérimentales. Incidemment, aucune de ces deux approches ne permet à elle seule d'élucider tous les aspects du mécanisme d'adsorption. Malgré l'accroissement ces dernières années du nombre de nouvelles structures moléculaires de protéines résolues et les progrès théoriques réalisés concernant les règles de repliement des protéines, il semble qu'une théorie complète de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide soit encore

inaccessible[5]. D'ici là, il faut plutôt s'en remettre à certains principes théoriques généraux en conjonction avec diverses méthodes instrumentales capables de déterminer *in situ*, simultanément ou non, la vitesse, la quantité (concentration ou densité surfacique) ainsi que les modifications de conformation et d'activité des protéines adsorbées.

1.2.1 Approche thermodynamique de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide

Puisque l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide fait intervenir un système constitué de plusieurs phases (gazeuse, liquide et région interfaciale) dont certaines à une ou plusieurs composantes dissoutes (par exemple, ions et protéines solubilisés dans la phase liquide), il peut s'avérer intéressant d'étudier le phénomène d'adsorption selon une approche thermodynamique. Ainsi, dans les prochaines sections, on essaiera en suivant cette approche de décrire qualitativement l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide en terme de contributions thermodynamiques et de développer quantitativement les relations entre la concentration surfacique, la tension surfacique et la concentration volumique en protéines. Dans ce dernier cas, on s'en remettra ici au traitement thermodynamique des surfaces élaboré par Gibbs tel que modifié par Guggenheim (Defay et al., 1966; Chattoraj et Birdi, 1984; Dukhin et al., 1995), principalement en raison de sa généralité et de sa relative capacité à bien s'adapter aux données expérimentales.

1.2.1.1 Contributions thermodynamiques à l'adsorption des protéines solubles

D'un point de vue purement thermodynamique, il se produira une adsorption spontanée des protéines solubles à l'interface gaz/liquide (à pression (P) et

---

[5] On trouvera cependant des modèles théoriques sophistiqués mais très complexes incluant les deux approches, cinétique et thermodynamique, de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide (par exemple, voir Fang et Szleifer (2001)).

température (T) constantes) *seulement* dans la situation où on aura une diminution de la variation d'énergie libre (de Gibbs) du système de phases. Formellement, on écrit cela tel que (Cohen Stuart et al., 1991; Norde et Lyklema, 1991)

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0 \qquad (1.01) \blacktriangleleft^{6}$$

où ΔG_{ads}, ΔH_{ads}, ΔS_{ads} représentent, respectivement, les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie à l'adsorption du système de phases. L'ampleur de la valeur de ΔG_{ads} indiquera la tendance, prononcée ou non, qu'aura une protéine soluble à s'adsorber.

Malheureusement, l'évaluation directe de ΔG_{ads} pour les protéines solubles s'avère encore aujourd'hui très difficile. En fait, pour évaluer ΔG_{ads}, il faut, d'une part, mesurer expérimentalement ΔH_{ads} par des mesures microcalorimétriques et, d'autre part, calculer théoriquement ΔS_{ads} à partir de modèles statistiques ou de simulations numériques très limités, réalisés le plus souvent sur des macromolécules homopolymériques en l'absence de solvant (pour une revue, voir Cohen Stuart et al., 1991). Malgré ces limitations, on peut tout de même évaluer qualitativement les contributions enthalpiques et entropiques à ΔG_{ads}. De fait, plusieurs études microcalorimétriques réalisées à l'interface liquide/solide (hydrophobe) ont montré que l'adsorption de protéines solubles provenant de la phase liquide est le plus souvent de nature endothermique ($\Delta H_{ads} > 0$), confirmant ainsi du même coup que celle-ci est entraînée par une variation positive des contributions entropiques ($\Delta S_{ads} > 0$) (Arai et Norde, 1990). En dépit de différences manifestes entre les interfaces gaz/liquide et liquide/solide au niveau de l'hétérogénéité, de la rugosité et de la stabilité, on peut s'attendre à observer la même tendance énergétique étant donné l'hydrophobicité de la phase gazeuse (Myers, 1999). Parmi les contributions entropiques majeures, on peut d'abord mentionner celles provenant des protéines comme la déshydratation de certaines

---

[6] Dans la suite du texte, on dénotera toujours une équation importante par le symbole "◀".

régions hydrophobes en surface et la dénaturation partielle ou complète de la structure native (Tableau 1.1); on peut expliquer la variation positive d'entropie, dans le premier cas, par le bris et le réarrangement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, auparavant organisées de manière très ordonnée autour des régions hydrophobes et, dans le second cas, par une relaxation accrue de la chaîne polypeptidique au niveau des longueurs et des angles des liaisons. Il y a aussi certaines contributions provenant de l'interface comme la restructuration des molécules de liquide en surface, et d'autres comme la redistribution de charges provenant d'interactions entre les protéines elles-mêmes, et entre les protéines et l'interface. Évidemment, aucun de ces processus ne peut à lui seul favoriser l'adsorption d'une protéine. Il faut plutôt parler d'un équilibre entre les contributions relatives de ces processus à l'enthalpie et à l'entropie d'adsorption. De manière générale, chacune de ces contributions est influencée par divers facteurs moléculaires provenant à la fois des protéines solubles (surface effective, charge globale, hydrophobicité, stabilité structurale (nombre de ponts disulfures, pourcentage relatif d'éléments structuraux réguliers, etc.))[7] et de l'interface gaz/liquide (hydrophobicité, potentiel surfacique (fortement dépendant de la composition ionique de la phase liquide))[8]. Par exemple, une protéine dimérique de grande taille, dissoute dans une solution avec un pH comparable à son point isoélectrique (pI), ayant peu de ponts disulfures et relativement hydrophobe, aura beaucoup plus de facilité à s'adsorber. En effet, une protéine ayant ces caractéristiques maximisera ses contacts avec l'interface mais aussi avec les autres protéines déjà adsorbées et possèdera une plus grande activité interfaciale[9].

---

[7] Les propriétés dites surfaciques sont les plus importantes car ce sont certaines des régions à la surface de la protéine qui vont, initialement, subir les interactions les plus proches et les plus fortes avec le solvant et l'interface.

[8] On ajoutera à cela, la permittivité relative (ou constante diélectrique) souvent élevée de la phase liquide (comme l'eau ou une solution aqueuse), laquelle masquera de manière efficace les forces électrostatiques entre ions et protéines.

[9] En réalité, dépendamment de l'aire disponible à l'interface, de la présence de conformations pré-existantes (par exemple, distribution surfacique différente de résidus de certains types) en solution, on aura une population de protéines adsorbées dans des états multiples.

Tableau 1.1: Processus majeurs impliqués dans l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide.

Processus	Contributions enthalpique et entropique	Facteurs moléculaires
Protéine: déshydratation des régions hydrophobes en surface; dénaturation (partielle ou complète) de la structure native; *Interface*: (restructuration des molécules de liquide en surface; *Interface/protéine et protéine/protéine* redistribution des charges;	$\Delta H_{ads} \geq 0$ $\Delta S_{ads} \geq 0$	*Protéine*: surface effective, charge globale, hydrophobicité, stabilité structurale (ponts disulfures, etc.); *Interface*: hydrophobicité, potentiel surfacique;

1.2.1.2 Modèle thermodynamique de Gibbs-Guggenheim

1.2.1.2.1 Système de phases et surface de séparation de Gibbs

Dans le modèle thermodynamique de Gibbs-Guggenheim, le système physique réel constitué, par exemple, d'air, d'un film de protéines solubles adsorbées et d'une solution aqueuse, sera modélisé par un système physique à trois phases dont deux phases matérielles fluides, pures et distinctes, l'une gazeuse (*G*), l'autre liquide (*L*), toutes deux séparées par une région de transition interfaciale (*G/L*) délimitée grossièrement par deux plans, l'un situé dans la phase gazeuse (P_G), l'autre dans la phase liquide (P_L) (Figure 1.1). Les protéines contenues entre ces plans subiront des forces intermoléculaires asymétriques, alors que d'autres situées au-delà de ces plans subiront les forces des phases individuelles. Il y aura deux composantes dans *L*, l'une liquide (*l*) et agissant comme solvant (habituellement de l'eau ou une solution aqueuse[10]), l'autre solide (*s*) et

[10] On négligera ici la présence d'ions dissous.

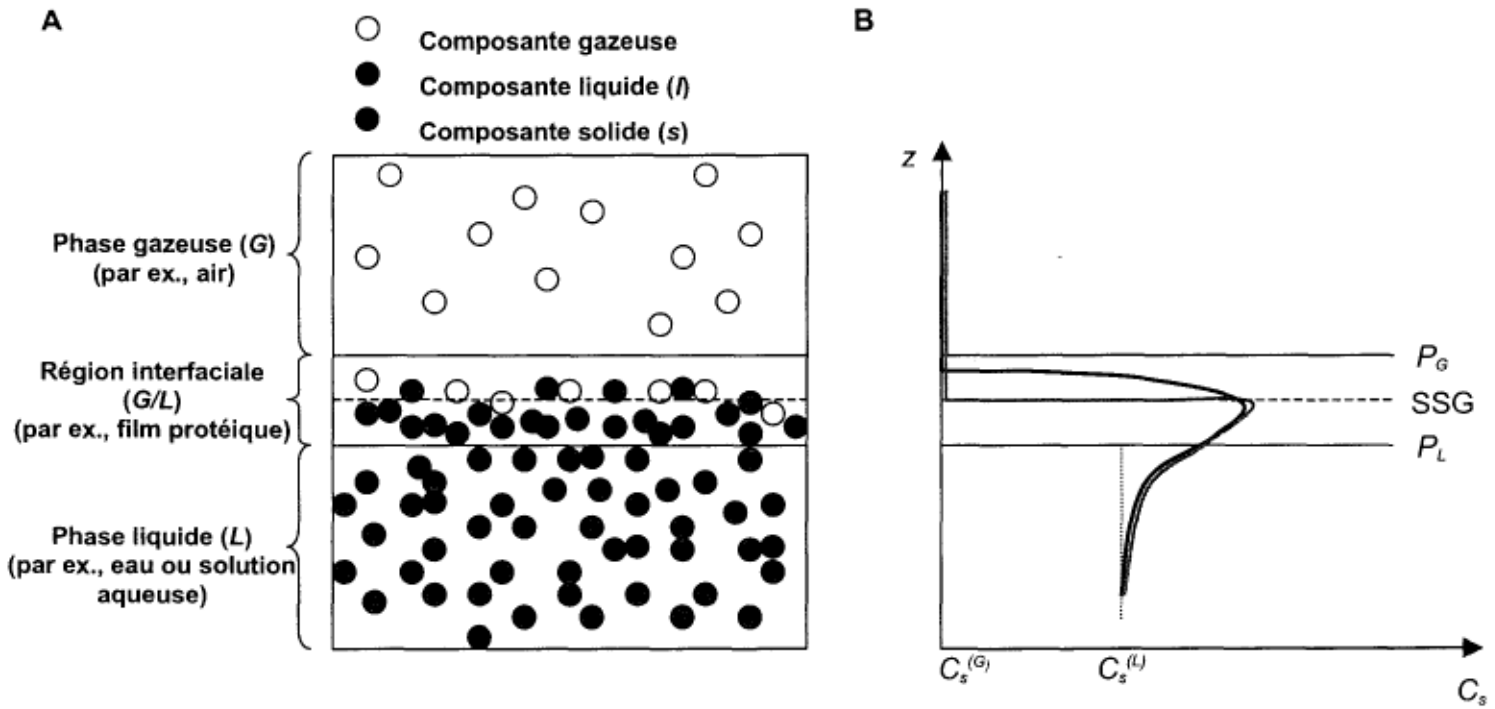


Figure 1.1: Représentation schématique de la région de transition interfaciale *G/L* formée par le contact entre les deux phases matérielles *G* et *L*. (A) Distribution des différentes composantes dans le système réel; (B) Variation de la concentration de la composante *s* en fonction de la distance *z* de la SSG. Courbe noire, profil de concentration dans le système réel; courbe grise, profil de concentration dans le système idéal.

complètement dissoute dans la première (dans le cas présent, des protéines solubles). Malgré la simplicité de ce modèle, il faut évidemment réaliser la complication engendrée par la présence d'une région interfaciale inhomogène et difficile à délimiter (≈ 1-10 nm)[11]. Pour pallier à cette difficulté, on introduit un autre système, celui-là idéal, dans lequel les phases sont séparées non plus par une région interfaciale d'épaisseur finie mais par un plan (mathématique) d'épaisseur nulle (communément appelé surface de séparation de Gibbs (SSG)), de position arbitraire mais parallèle à P_G et P_L (Figure 1.1).

1.2.1.2.2 Profil de concentration

D'un point de vue purement qualitatif, le contact entre *G* et *L* entraîne la création d'une région de transition interfaciale, dans laquelle les propriétés intensives[12] (pression, température, etc.) du système varieront continûment d'une phase à l'autre; en outre, cette variation sera plus ou moins abrupte dépendamment de l'épaisseur de *G/L*. Partant de ce principe, la concentration volumique de *s* dans *G/L* ($C_s^{(G/L)}$) variera de manière continue et sera différente de celles de *G* et *L* ($C_s^{(G)}$ et $C_s^{(L)}$), de sorte que la stœchiométrie globale du système réel variera de celle du système idéal correspondant où les valeurs de $C_s^{(G)}$ et $C_s^{(L)}$ seraient uniformes jusqu'à la SSG (Figure 1.1). On développera dans la prochaine section les relations quantitatives reliées à ce profil de concentration. Pour le moment, on se contentera de dire qu'à cause de la nature physique de *G/L*, la concentration volumique d'une composante donnée dans un système de volume et d'aire interfaciale fixes sera déterminée par la forme du profil de concentration de cette composante à l'interface.

---

[11] En fait, la difficulté d'évaluer précisément l'étendue de cette région s'explique par la très grande mobilité de l'interface gaz/liquide. Toutefois, il existe quelques méthodes expérimentales (ellipsométrie, réflectivité des neutrons et des rayons X) permettant d'avoir une bonne estimation de ses limites (Thomas, 2002).

[12] Les propriétés intensives sont indépendantes de la quantité de matière introduite dans le système et ne sont pas additives pour chacune des phases. Par exemple, la température du système n'est pas égal à la somme des températures des phases individuelles.

1.2.1.2.3 Concentration surfacique et équation d'adsorption de Gibbs

D'un point de vue purement quantitatif maintenant, sachant que dans un système idéal $C_s^{(G)}$ et $C_s^{(L)}$ sont uniformes jusqu'à la SSG, alors pour des volumes donnés de G et L ($V^{(G)}$ et $V^{(L)}$), on écrit la quantité (nombre de moles) totale de s dans le système telle que

$$N_s = N_s^{(G)} + N_s^{(L)} = C_s^{(G)}V^{(G)} + C_s^{(L)}V^{(L)} \tag{1.02}$$

où $N_s^{(G)}$ et $N_s^{(L)}$ représentent, respectivement, les quantités (nombre de moles) de s dans G et L.

Toutefois, dans un système réel, les valeurs de $C_s^{(G)}$ et $C_s^{(L)}$ seront différentes dans G/L. Ainsi, on écrit la quantité (nombre de moles) de s dans G/L telle que

$$\begin{aligned} N_s^{(G/L)} &= N_s - \left(N_s^{(G)} + N_s^{(L)}\right) \\ &= N_s - \left(C_s^{(G)}V^{(G)} + C_s^{(L)}V^{(L)}\right) \end{aligned} \tag{1.03}$$

En admettant que s soit soluble exclusivement dans L ($C_s^{(G)} = 0$), alors à partir de l'éq. (1.03), on obtient que

$$N_s^{(G/L)} = N_s - C_s^{(L)}V^{(L)} \tag{1.04}$$

Cette quantité, positive ou négative, représente aussi l'excédent surfacique de s présente dans le système réel relativement à un système idéal de même volume total. Or, cette dernière quantité se veut dépendante de la forme du profil de concentration de s dans G/L, c'est-à-dire de $V^{(G)}$ et $V^{(L)}$ délimités par la SSG. Par contre, cela ne veut pas pour autant dire que la quantité excédentaire de s soit physiquement située à la position de la SSG. En fait, la division de G et L par cette dernière fait en sorte d'uniformiser les propriétés physico-chimiques de celles-ci jusqu'à la position de la SSG (z_{SSG}), alors que la quantité excédentaire est, quant à

elle, attribuable à la surface de séparation proprement dite. Donc, la SSG devient bien plus qu'une simple construction géométrique, elle devient une phase thermodynamique à part entière, dépendante seulement de la quantité excédentaire (Defay et al., 1966).

D'un point de vue plus pratique, à partir de cet excédent surfacique de *s* (voir éq. (1.04)), on définit la concentration surfacique de *s* adsorbée à l'interface telle que

$$\Gamma_s^{(G/L)} \equiv \frac{N_s^{(G/L)}}{A^{(G/L)}} \qquad (1.05)$$

où $A^{(G/L)}$ représente l'aire définie par le plan de la SSG. Cette quantité correspond mathématiquement à la somme des aires sous le profil de concentration (Figure 1.1). De fait, si C_s représente la concentration volumique de *s* dans un volume infinitésimal dV, alors on réécrit l'éq. (1.05) telle que

$$\Gamma_s^{(G/L)} = \frac{1}{A^{(G/L)}} \int_{-\infty}^{z_{SSG}} \left(C_s - C_s^{(L)}\right) dV \qquad (1.06)$$

Puisque dans L, $C_s = C_s^{(L)}$ pour $-\infty < z < z_L$, où z_L représente la position de P_L, alors on intègre seulement sur le volume compris entre cette position et celle de la SSG, et on réécrit l'éq. (1.05) telle que

$$\Gamma_s^{(G/L)} = \frac{1}{A^{(G/L)}} \int_{z_L}^{z_{SSG}} \left(C_s - C_s^{(L)}\right) dV \qquad (1.07)$$

Le désavantage majeur de l'éq. (1.07) provient du choix arbitraire de la position de la SSG. Néanmoins, on peut définir une concentration surfacique relative, laquelle sera indépendante de ce choix. Ainsi, à partir des équations de Gibbs-Duhem pour *G* et *L*, on définit la concentration surfacique relative de *s* (soluté) relativement à *l* (solvant) telle que (Defay et al., 1966)

$$\Gamma_{s,l} \equiv \Gamma_s^{(G/L)} - \Gamma_l^{(G/L)}\left(\frac{C_s^{(L)}}{C_l^{(L)}}\right) \tag{1.08}$$

où $\Gamma_l^{(G/L)}$ et $C_l^{(L)}$ représentent, respectivement, la concentration surfacique de *l* dans *G/L* et la concentration volumique de *l* dans *L*. Avec une SSG parfaitement ou, du moins, suffisamment plane (c'est-à-dire possédant un rayon de courbure plus grand que l'épaisseur de la région de transition), on peut négliger les effets de courbure et choisir adéquatement la position de la SSG. Par convention, on s'arrange pour déplacer la position de celle-ci de manière à obtenir $\Gamma_l^{(G/L)} = 0$, c'est-à-dire pour avoir la même quantité de *l* dans les systèmes réel et idéal.

Puisque sous cette condition, $\Gamma_{s,l} = \Gamma_l^{(G/L)}$, alors par l'utilisation de l'éq. (1.04), on réécrit l'éq. (1.08) telle que

$$\Gamma_{s,l} = \frac{N_s^{(G/L)}}{A^{(G/L)}} = \frac{\left(N_s - N_s^{(L)}\right)}{A^{(G/L)}} = \frac{\left(N_s - V^{(L)}C_s^{(L)}\right)}{A^{(G/L)}} \tag{1.09}$$

avec

$$V^{(L)} = \frac{VC_l^{(G)} - N_l}{C_l^{(G)} - C_l^{(L)}} \tag{1.10}$$

où $C_l^{(G)}$, N_l et V représentent, respectivement, la concentration volumique de *l* dans *G*, le nombre total de moles de *l* et le volume total du système de phases. C'est l'équation de la concentration surfacique relative de *s* (soluté) relativement à *l* (solvant) en fonction des paramètres expérimentaux.

Malgré l'aspect pratique de cette mesure relative, il s'avère plus intéressant d'obtenir une mesure absolue de la concentration surfacique de *s*. Or, on y parvient par une mesure de la tension surfacique et ce, grâce à l'équation (aussi appelé l'isotherme) d'adsorption de Gibbs.

Partant du principe que l'état thermodynamique de n'importe lequel système de phases est spécifié par plusieurs variables macroscopiques extensives tels que l'énergie interne totale (E), l'entropie totale (S), et le nombre total de moles d'une i-ème composante (N_i), alors seules ces variables seront affectées par l'ajout de matière dans le système. Ainsi, contrairement au système idéal, la présence d'une région de transition dans le système réel fait en sorte que les valeurs de ces variables pour le système pris globalement diffèreront de la somme des valeurs de ces mêmes variables prises séparément dans les deux phases. De fait, on écrit le nombre de moles d'une i-ème composante, l'énergie et l'entropie de G/L tels que (Chattoraj et Birdi, 1984)

$$N_i^{(G/L)} = N_i - \left(N_i^{(G)} + N_i^{(G)}\right) \tag{1.11a}$$

$$E^{(G/L)} = E - \left(E^{(G)} + E^{(L)}\right) \tag{1.11b}$$

$$S^{(G/L)} = S - \left(S^{(G)} + S^{(L)}\right) \tag{1.11c}$$

où $N_i^{(k)}$, $E^{(k)}$ et $S^{(k)}$ (k = G, L) représentent, respectivement, le nombre de moles d'une i-ème composante, l'énergie interne et l'entropie dans chacune des phases.

Étant donné qu'on considère le système réel comme étant ouvert (au sens thermodynamique du terme) c'est-à-dire permettant l'échange de matière et d'énergie, alors on écrit la variation infinitésimale et réversible de E dans le système réel telle que (Birdi, 1989)[13]

$$dE = dQ + dW = TdS - \left(PdV - \gamma dA^{(G/L)}\right) + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i \tag{1.12}$$

où dQ, dW, $dA^{(G/L)}$, dN_i, dS, dV, μ_i et γ représentent, respectivement, les variations infinitésimales de chaleur, de travail, de l'aire définie par la SSG, du nombre total

---

[13] On supposera ici une interface parfaitement plane ($P^{(G)} = P^{(L)} = P$, où $P^{(x)}$ (x = G, L) représentent, respectivement, les pressions dans G et L) et une région de transition de volume négligeable ($V^{(G/L)} \approx 0$ de sorte que $V \approx V^{(G)} + V^{(L)}$), de sorte qu'on aura $PdV = P^{(G)}dV^{(G)} + P^{(L)}dV^{(L)}$.

de moles d'une *i*-ème composante, de l'entropie totale, du volume total, le potentiel chimique d'une *i*-ème composante et la tension surfacique. On remarque dans l'éq. (1.12) le travail additionnel ($\gamma dA^{(G/L)}$) engendré par la création de l'interface.

Similairement, on écrit les variations infinitésimales et réversibles de E dans G et L telles que (Birdi, 1989)

$$dE^{(x)} = TdS^{(x)} - P^{(x)}dV^{(x)} + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i^{(x)} \quad (x = G,L) \tag{1.13a,b}$$

Par la soustraction des éqs. (1.13a,b) de l'éq. (1.12), on obtient que (Birdi, 1989)

$$d\left[E - \left(E^{(G)} + E^{(L)}\right)\right] = Td\left[S - \left(S^{(G)} + S^{(L)}\right)\right] + \sum_{i=1}^{n} \mu_i d\left[N_i - \left(N_i^{(G)} + N_i^{(L)}\right)\right] + \gamma dA^{(G/L)} \tag{1.14}$$

Par la substitution des éqs. (1.11a-c) dans l'éq. (1.14), on obtient que

$$dE^{(G/L)} = TdS^{(G/L)} + \sum_{i=1}^{n} \mu_i N_i^{(G/L)} + \gamma dA^{(G/L)} \tag{1.15}$$

où $dE^{(G/L)}$ et $dS^{(G/L)}$ représentent, respectivement, les variations infinitésimales de E et S dans G/L.

Par l'intégration de l'éq. (1.15) à T, γ et μ_i constants, on obtient que

$$E^{(G/L)} = TS^{(G/L)} + \sum_{i=1}^{n} \mu_i N_i^{(G/L)} + \gamma A^{(G/L)} \tag{1.16}$$

Par l'application de la différentielle totale à l'éq. (1.16), on obtient que

$$dE^{(G/L)} = TdS^{(G/L)} + S^{(G/L)}dT + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i^{(G/L)} + \sum_{i=1}^{n} N_i^{(G/L)} d\mu_i + \gamma dA^{(G/L)} + A^{(G/L)} d\gamma \tag{1.17}$$

où $dN_i^{(G/L)}$, dT, $d\mu_i$ et $d\gamma$ représentent, respectivement, les variations infinitésimales de N_i dans G/L, ainsi que de T, de μ_i et de γ.

Par l'addition des éqs. (1.15) et (1.17), on obtient que

$$-A^{(G/L)}d\gamma = S^{(G/L)}dT + \sum_{i=1}^{n} N_i^{(G/L)}d\mu_i \tag{1.18}$$

À T constante, on réécrit l'éq. (1.17) telle que

$$-A^{(G/L)}d\gamma = \sum_{i=1}^{n} N_i^{(G/L)}d\mu_i \tag{1.19}$$

ou

$$d\gamma = -\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{N_i^{(G/L)}}{A^{(G/L)}}\right)d\mu_i \tag{1.20}$$

Par la substitution de l'éq. (1.05) appliquée à une i-ème composante dans l'éq. (1.20), on obtient que

$$d\gamma = -\sum_{i=1}^{n}\Gamma_i^{(G/L)}d\mu_i \tag{1.21}$$ ◀

C'est l'équation de Gibbs-Duhem surfacique pour un système de phases à n composante, à P et T constantes.

Or, le système réel décrit précédemment ne comporte que deux phases dont l'une constituée par deux composantes. Ainsi, par un déplacement judicieux de la SSG, on fait en sorte que $\Gamma_i^{(G/L)} = 0$; ce faisant, il n'y a plus de sommation et on obtient finalement une relation simple entre $\Gamma_s^{(G/L)}$ et $d\gamma$ telle que

$$d\gamma = -\Gamma_s^{(G/L)} d\mu_s \tag{1.22}$$

ou

$$\Gamma_s^{(G/L)} = -\left(\frac{d\gamma}{d\mu_s}\right) \tag{1.23}$$

À l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composante doit être égal dans toutes les phases ($\mu_x^{(G)} = \mu_x^{(L)} = \mu_x^{(G/L)}$, $x = l, s$), de sorte qu'on peut prendre pour les valeurs de potentiels chimiques des phases adjacentes celle de $\mu_x^{(G/L)}$ ($x = l, s$). La variation infinitésimale du potentiel chimique de s est reliée à sa fraction molaire telle que

$$d\mu_s = RTd(\ln a_{s,l}) = RTd(\ln \gamma_s X_s) \tag{1.24}$$

où $a_{s,l}$, γ_s, X_s et R représentent, respectivement, l'activité relative de s dans l, le coefficient d'activité et la fraction molaire de s, et la constante des gaz idéaux.

Par la substitution de l'éq. (1.24) dans l'éq. (1.23), on obtient que

$$\Gamma_s^{(G/L)} = -\frac{1}{RT}\left[\frac{d\gamma}{d(\ln \gamma_s X_s)}\right] \tag{1.25}$$

Avec L suffisamment diluée ($\gamma_s \approx 1$), on remplace X_s par C_s et on écrit que

$$\Gamma_s^{(G/L)} = -\frac{1}{RT}\left[\frac{d\gamma}{d(\ln C_s)}\right] \tag{1.26}$$

C'est l'équation d'adsorption de Gibbs de s en fonction des paramètres expérimentaux.

En résumé, à l'équilibre, le potentiel chimique d'une espèce chimique donnée augmentera avec la concentration (mais pas nécessairement de manière linéaire).

Donc, une augmentation de $\Gamma_s^{(G/L)}$ avec μ_s (ou C_s) (voir éq. (1.26) (en supposant un cas d'adsorption positive) produira une diminution de la tension surfacique. Or, c'est précisément le type de comportement qu'on observe lors de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide.

Donc, pour une solution aqueuse contenant des protéines solubles (p), on réécrit l'éq. (1.26) telle que

$$\Gamma_p = -\frac{1}{RT}\left[\frac{d\gamma}{d(\ln C_p)}\right] \qquad (1.27)$$

où C_p représente la concentration volumique en protéines.

La conséquence pratique la plus évidente de l'équation d'adsorption de Gibbs appliquée à l'adsorption de protéines solubles à l'interface gaz/liquide, c'est la possibilité de déterminer la concentration surfacique de ces protéines directement à partir d'une mesure de la tension surfacique d'une solution protéique (en fonction de C_p). Néanmoins, l'utilisation de cette équation comme méthode expérimentale peut présenter deux inconvénients, à savoir (Rusanov et Prokhorov, 1996): (1) la mesure de tension surfacique de la solution protéique doit être suffisamment précise et (2) la concentration de contaminants potentiellement surfactants dans une solution protéique diluée doit être très faible. Pour ces deux raisons, il s'avère souvent préférable de recourir à d'autres méthodes expérimentales complémentaires permettant de mesurer plus ou moins directement la concentration surfacique. On élaborera davantage sur deux de ces méthodes à la Section 1.3.

1.2.2 Approche cinétique de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide

Étant donné leur capacité surfactante, les protéines solubles sont capables, par leur adsorption, de modifier considérablement les propriétés physico-chimiques de l'interface sur laquelle elles s'adsorbent (Möbius et Miller, 1998). Or, les variations de ces propriétés sont souvent de durée très variable (allant parfois de quelques secondes à quelques jours). En ce sens, il peut s'avérer plus utile, du moins expérimentalement, d'étudier l'adsorption selon une approche cinétique plutôt que thermodynamique, cette dernière supposant l'atteinte d'un état d'équilibre. Ainsi, dans les prochaines sections, on essaiera de décrire qualitativement le mécanisme d'adsorption et de développer quantitativement deux modèles cinétiques simples (avec des conditions initiales et limites appropriées) de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide.

1.2.2.1 Mécanisme d'adsorption des protéines solubles

D'un point de vue purement cinétique, l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide fait intervenir un mécanisme global, lequel comprend trois processus majeurs, à savoir (Dukhin et al., 1995): (1) le transport par diffusion et/ou par convection libre[14] des protéines du sein de la solution jusqu'à une région dite sub-interfaciale, immédiatement adjacente (quelques diamètres moléculaires) à l'interface, (2) le transfert par rotation et/ou par retournement des protéines jusqu'à la région interfaciale et, dépendamment de l'aire disponible, (3) la relaxation par réarrangement ou par étalement des protéines au sein de la région interfaciale (Figure 1.2). En principe, chacun de ces différents processus peut contrôler la vitesse globale du mécanisme d'adsorption. Cependant, encore aujourd'hui, il s'avère très difficile, tant au niveau expérimental que théorique, d'évaluer les contributions relatives de l'un ou l'autre de ces processus et, par le

---

[14] On supposera ici une phase liquide quiescente c'est-à-dire exempte d'écoulements fluides qui pourraient entraîner des effets convectifs forcés.

fait même, de dire lequel se veut le plus déterminant. En effet, au niveau expérimental, la discrimination des processus cinétiques requerrait une mesure des variations d'un paramètre surfacique (aire moléculaire, pression, potentiel, viscosité, etc.) sur des échelles temporelles (< 1 ms) souvent inaccessibles à l'instrumentation actuelle. Au niveau théorique, il faut généralement élaborer un modèle basé sur un ou plusieurs paramètres physiques (concentrations surfacique et volumique, pression surfacique, aire occupée, nombre de segments peptidiques interfaciaux, etc.) pas toujours disponibles. Malgré tout, avec l'utilisation de méthodes expérimentales complémentaires (voir Section 1.3), on peut tout de même vérifier les limites d'applicabilité du modèle théorique et tirer certaines conclusions générales sur le mécanisme d'adsorption. Pour la suite du texte, cependant, on considèrera uniquement un mécanisme d'adsorption basé sur des processus de transport diffusif ou diffuso-convectif et on développera les modèles cinétiques correspondants.

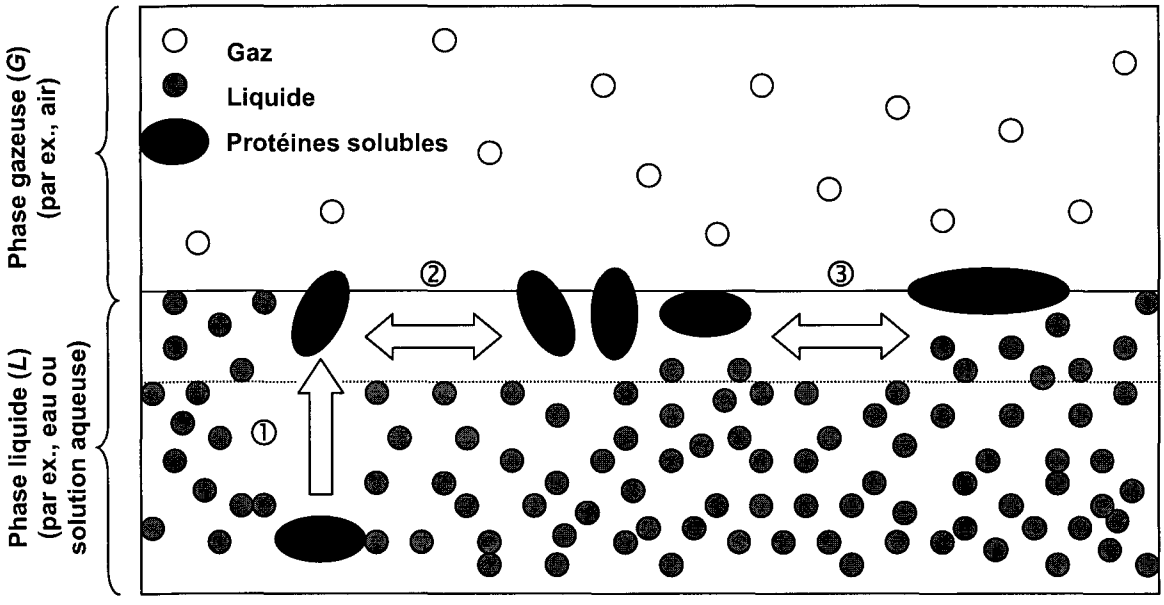


Figure 1.2: Représentation schématique des processus impliqués dans le mécanisme d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide. (①), transport diffusif et/ou convectif libre; (②), transfert moléculaire; (③), relaxation.

1.2.2.2 Processus de transport diffusif

1.2.2.2.1 Force effective de diffusion et vitesse de diffusion

La formation d'une interface plane entre des phases gazeuse et liquide, comme entre l'air et une solution aqueuse contenant des protéines solubles, aura pour effet de créer une dissymétrie des forces agissant sur les molécules de solvant à la surface de la phase liquide et fera en sorte que celles-ci possèderont une énergie surfacique excédentaire. Or, la seule manière pour l'interface fraîchement formée de réduire cet excédent d'énergie surfacique (autre que de réduire l'aire interfaciale, considérée ici comme étant fixe), c'est de favoriser l'adsorption des protéines dissoutes. Ainsi, si le potentiel chimique des protéines solubles est plus élevé dans la solution, alors celles-ci auront à tendance à s'adsorber positivement à l'interface, là où le potentiel chimique est le moins élevé. Donc, il y aura une force effective (moyenne) de diffusion (F_d)[15] due à ce gradient de potentiel chimique qui causera un transport global des protéines dissoutes vers l'interface. Formellement, on écrit cela tel que

$$F_d = -\frac{d\mu(z)}{dz} \tag{1.28}$$

où $\mu(z)$ représente le potentiel chimique total à une distance z donnée de l'interface. On qualifiera de diffusif, tout processus de transport matériel basé sur cette force effective.

Évidemment, ce transport se déroule à une certaine vitesse, laquelle sera proportionnelle à cette force. Afin de déterminer cette vitesse, on peut considérer

---

[15] Il ne faut pas voir cette force comme étant une force mécanique s'appliquant individuellement sur chaque protéine. En fait, seul le mouvement brownien résultant des collisions entre les protéines causera le mouvement global et unidirectionnel de celles-ci à l'origine du processus de diffusion. L'origine physique de cette force vient du fait que les protéines ont une plus grande probabilité de se déplacer d'un milieu avec un potentiel chimique élevé vers un autre avec un potentiel chimique moins élevé (par exemple, d'une région très concentrée d'une solution vers une autre moins concentrée).

l'exemple évident où la force effective provient d'effets dus uniquement à la concentration[16]. Ainsi, on écrit le potentiel chimique (à une distance z de l'interface) dû à la concentration d'une solution protéique tel que

$$\mu_{conc}(z) = \mu^0_{conc}(z) + RT \ln C_p \tag{1.29}$$

où $\mu^0_{conc}(z)$ représente le potentiel chimique (à une distance z de l'interface) dû à la concentration d'une solution protéique à l'état standard.

En supposant que $\mu^0_{conc} \neq \mu^0_{conc}(z)$, alors par la substitution de l'éq. (1.29) dans l'éq. (1.28), on écrit la force effective de diffusion molaire due au gradient de concentration telle que

$$F_d^m = -RT \frac{d(\ln C_p)}{dz} \tag{1.30}$$

ou, par molécule, telle que

$$F_d = -\frac{RT}{N_A} \frac{d(\ln C_p)}{dz} = -k_B T \frac{d(\ln C_p)}{dz} \tag{1.31}$$

où N_A et k_B représentent, respectivement, les constantes d'Avogadro et de Boltzmann.

Le déplacement d'une protéine soluble soumise à cette force effective unidirectionnelle est cependant contrecarré par une force de friction (F_f), de direction opposée et proportionnelle à la vitesse moyenne de transport des protéines (en admettant des déplacements à vitesses modérées), engendrée par les collisions avec d'autres protéines mais aussi avec les molécules de solvant. Formellement, on écrit la force de friction molaire telle que

---

[16] Outre les effets de concentration, on verra plus loin (voir Section 1.2.2.4) que le gradient de potentiel chimique peut aussi provenir d'effets dus aux interactions intra- et intermoléculaires de la protéine.

$$F_f^m = -fv_p \tag{1.32}$$

ou, par molécule, telle que

$$F_f = -\frac{f}{N_A} v_p \tag{1.33}$$

où f et v_p représentent, respectivement, le coefficient de friction du solvant et la vitesse de transport moyenne[17] des protéines.

Donc, une protéine soluble est soumise à une force totale (F_t) résultant des forces de diffusion et de friction, laquelle obéit à la deuxième loi de Newton telle que

$$M_p \frac{dv_p(t)}{dt} = F_{totale} = F_d + F_f \tag{1.34}$$

Par la substitution des éqs. (1.31) et (1.33) dans l'éq. (1.34), on obtient que

$$\frac{dv_p(t)}{dt} + \frac{f}{M_p N_A} v_p(t) + \frac{k_B T}{M_p} \frac{d(\ln C_P)}{dz} = 0 \tag{1.35}$$

C'est une équation différentielle ordinaire linéaire du premier ordre à coefficients constants avec les conditions initiale et limite suivantes:

$$\text{condition initiale } \{ v_p(0) = 0 \tag{1.36a}$$

$$\text{condition limite } \{ \lim_{t \to +\infty} v_p(t) = v_d \tag{1.36b}$$

---

[17] Ici encore, il faut faire la distinction entre la vitesse de transport moyenne et la vitesse moléculaire d'une protéine. Au niveau microscopique, la protéine se déplace rapidement avec une probabilité quasiment égale dans toutes les directions. Toutefois, il y a une probabilité légèrement plus élevée que la protéine se déplace dans une direction correspondant à celle de la force de diffusion. Donc, au niveau macroscopique, la protéine aura une vitesse globale vers le milieu de concentration la plus élevée.

où v_d représente la vitesse de diffusion des protéines.

Par la méthode de résolution conventionnelle de ce type d'équations différentielles, on obtient une solution générale telle que

$$\begin{aligned} v_p(t) &= e^{-(f/M_pN_A)t}\left(-\frac{k_BTN_A}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz}e^{(f/M_pN_A)t}+c_{int}\right) \\ &= e^{-(f/M_pN_A)t}\left(-\frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz}e^{(f/M_pN_A)t}+c_{int}\right) \end{aligned} \tag{1.37}$$

où c_{int} est une constante d'intégration à déterminer avec la condition initiale (éq. (1.36a)).

Par l'application de la condition initiale de l'éq. (1.36a) à l'éq. (1.37), on obtient que

$$c_{int} = \frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz} \tag{1.38}$$

Par la substitution de l'éq. (1.38) dans l'éq. (1.37), on obtient que

$$\begin{aligned} v_p(t) &= e^{-(f/M_pN_A)t}\left(-\frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz}e^{(f/M_pN_A)t}+\frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz}\right) \\ &= -\frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz}e^{-(f/M_pN_A)t}\left(e^{(f/M_pN_A)t}-1\right) \end{aligned} \tag{1.39}$$

de sorte que

$$v_p(t) = -\frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz}\left(1-e^{-(f/M_pN_A)t}\right) \tag{1.40}$$

Par l'application de la condition limite de l'éq. (1.36b) à l'éq. (1.40), on obtient finalement que

$$v_d = -\frac{RT}{f}\frac{d(\ln C_p)}{dz} \qquad (1.41)$$

C'est l'équation de la vitesse de diffusion moyenne due à un gradient de concentration à une distance z donnée de l'interface.

1.2.2.2.2 Lois de diffusion de Fick

L'application de la force effective de diffusion au système non à l'équilibre de l'interface fait en sorte qu'il y a formation d'un flux matériel de protéines solubles de la phase liquide vers l'interface. Or, ce flux matériel, lequel sera proportionnel à cette force, obéit à deux lois relativement simples appelées lois de diffusion de Fick. Dans la situation où la force effective de diffusion est due à un gradient de concentration, on écrit ces deux lois (dans le cas unidimensionnel) telles que (Crank, 1956; Jost, 1960)

$$J_p(t) = -D_p \left.\frac{d(C_p(z,t))}{dz}\right|_{z=0} \qquad (1.42a)$$

$$\left(\frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t}\right)_z = -\left(\frac{\partial J_p(t)}{\partial z}\right)_t = D_p\left(\frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2}\right)_t \qquad (1.42b)$$

avec

$$D_p = \frac{k_B T}{f} \qquad (1.43)$$

où $J_p(t)$ et D_p représentent, respectivement, le flux matériel et le coefficient de diffusion des protéines solubles dans la phase liquide. Pour la plupart des protéines solubles, les valeurs typiques de D_p sont de l'ordre de 10^{-6}-10^{-8} $cm^2 \cdot s^{-1}$ (Sengupta et al., 1999).

Textuellement, ces deux lois indiquent, d'une part, que le flux matériel de protéines solubles est proportionnel au gradient de concentration volumique de celles-ci dans la phase liquide et, d'autre part, que la variation temporelle de cette

concentration volumique dans n'importe quel plan perpendiculaire à la direction de diffusion est proportionnelle à la variation spatiale du gradient de concentration volumique dans ce plan. On appliquera plus loin (voir Section 1.2.2.3.1) ces deux lois lors de l'élaboration de modèles cinétiques diffusifs et irréversibles.

1.2.2.3 Modèles cinétiques diffusifs et irréversibles

Généralement, la description théorique du mécanisme d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide s'appuie sur des modèles cinétiques basés ou non, d'une part, sur les contributions d'un ou de plusieurs des processus de contrôle mentionnés précédemment (voir Section 1.2.2.1) et, d'autre part, sur certaines propriétés physico-chimiques des protéines adsorbées (par exemple, charge globale, hydrophobicité, etc.). Partant de ce principe, on distingue quatre types majeurs de modèles cinétiques, à savoir: (1) les modèles diffusifs où la vitesse de transfert des protéines de la région sub-interfaciale vers la région interfaciale s'avère plus rapide que la vitesse de transport des protéines du cœur de la solution vers la région sub-interfaciale (Ward et Tordai, 1946; Hansen, 1960; Dukhin et Miller, 1991; Narsimhan et Uraizee, 1992), (2) les modèles convectifs où, à l'inverse des modèles précédents, la vitesse de transport des protéines du cœur de la solution vers la région sub-interfaciale s'avère plus rapide que la vitesse de transfert de la région sub-interfaciale vers la région interfaciale (Ross, 1945; Hansen et Wallace, 1959; Douillard et Lefebvre, 1990), (3) les modèles mixtes ou diffuso-convectifs considérant simultanément les processus de transport diffusif et de transfert moléculaire (Baret, 1969; Guzman et al., 1986; Ybert et di Meglio, 1998) et (4) les modèles dits de relaxation ou de réorientation considérant simultanément les processus de transport diffusif et de transition entre divers états conformationnels (Uraizee et Narsimhan, 1991; Fainerman et al., 1996; Fainerman et al., 1998; Miller et al., 2000; Miller et al., 2001).

Dans les modèles de type diffusif, la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide est contrôlée exclusivement par un processus de transport

diffusif se déroulant entre la phase liquide et le voisinage immédiat de l'interface. Ainsi, de manière qualitative, au stade initial de formation du film protéique adsorbé, le transport diffusif des protéines solubles se fera plus lentement du cœur de la phase liquide vers le voisinage immédiat de l'interface que le transfert moléculaire de ce dernier jusqu'à l'interface. En effet, initialement, l'interface fraîchement formée sera totalement inoccupée et toute protéine située à proximité de celle-ci aura tendance à s'adsorber spontanément et irréversiblement ($\Gamma_p < \Gamma_p^{éq}$ où $\Gamma_p^{éq}$ représente la concentration surfacique en protéines à l'équilibre). Éventuellement, à un stade intermédiaire, l'interface deviendra de plus en plus occupée, et de nouvelles protéines en approche auront plus de chance d'arriver sur une portion de la surface déjà occupée par d'autres ($\Gamma_p \approx \Gamma_p^{éq}$). Il se produira alors une accumulation rapide de protéines au voisinage de l'interface puis, au stade final, s'amorcera un processus de transport diffusif inverse vers la phase liquide (appelé *désorption*) ($\Gamma_p > \Gamma_p^{éq}$). De manière quantitative, on explique le scénario précédent à l'aide d'une expression de la concentration surfacique en protéines en fonction du temps. En effet, en supposant une solution protéique avec une surface exposée à l'air ambiant suffisamment grande[18], des protéines avec un D_p constant (c'est-à-dire indépendant de la concentration en ions et/ou en protéines[19]) et C_p négligeable au voisinage de l'interface[20], on peut facilement formuler un problème de diffusion aux valeurs limites, unidimensionnel et linéaire, pour une protéine soluble en déplacement depuis une solution quiescente et de dimensions finies (ou semi-infinies) vers une interface plane, d'aire infinie et fixe. Ainsi, à partir des lois de diffusion de Fick et de conditions initiales (distribution initiale de concentration) et limites (dimensions du système) appropriées, on pourra, à l'aide de méthodes de résolution standards, déterminer (ou, du moins, estimer) Γ_p en fonction du temps (Crank, 1956; Jost, 1960).

---

[18] Puisque la mesure de la cinétique d'adsorption se fait habituellement dans une cuve, il faut s'assurer que la surface exposée soit beaucoup plus grande que la profondeur de cette dernière de manière à rendre les effets de bords négligeables.

[19] Physiquement, cela veut dire que chaque protéine de même que chaque groupe de protéines se déplacera indépendamment l'un de l'autre.

[20] Une approximation valide seulement au stade initial de l'adsorption ($\Gamma_p(0) = 0$).

1.2.2.3.1 Modèle de Tordai-Ward

De tous les modèles cinétiques diffusifs et irréversibles (absence de désorption), celui de Tordai-Ward (Ward et Tordai, 1946) est sans conteste le plus simple et aussi le plus utilisé dans l'étude de la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide (Sengupta et al., 1999). Formellement, les conditions initiales et limites de ce modèle sont définies telles que[21]

$$\text{conditions initiales} \begin{cases} C_p(z,0) = C_{p0} \\ \Gamma_p(0) = 0 \end{cases} \qquad (1.44a)$$

$$\text{conditions limites} \begin{cases} \lim\limits_{z \to +\infty} C_p(z,t) = C_{p0} \qquad (t > 0) \\ \dfrac{\partial \Gamma_p(t)}{\partial t} = J_p(t) = D_p \left.\dfrac{\partial C_p(z,t)}{\partial z}\right|_{z=0} \qquad (t > 0) \end{cases} \qquad (1.44b)$$

où C_{p0} représente la concentration volumique en protéines au stade initial ($t = 0$) et au cœur de la phase liquide ($z < 0$).

Par l'application de la méthode de résolution des transformations de Laplace (Churchill, 1971), on écrit la concentration surfacique en protéines au temps t telle que (Ward et Tordai, 1946) (voir Annexe 1.1)

$$\Gamma_p(t) = 2C_{p0}\left(\frac{D_p t}{\pi}\right)^{1/2} \qquad (1.45)$$

C'est *l'équation d'adsorption de Tordai-Ward*.

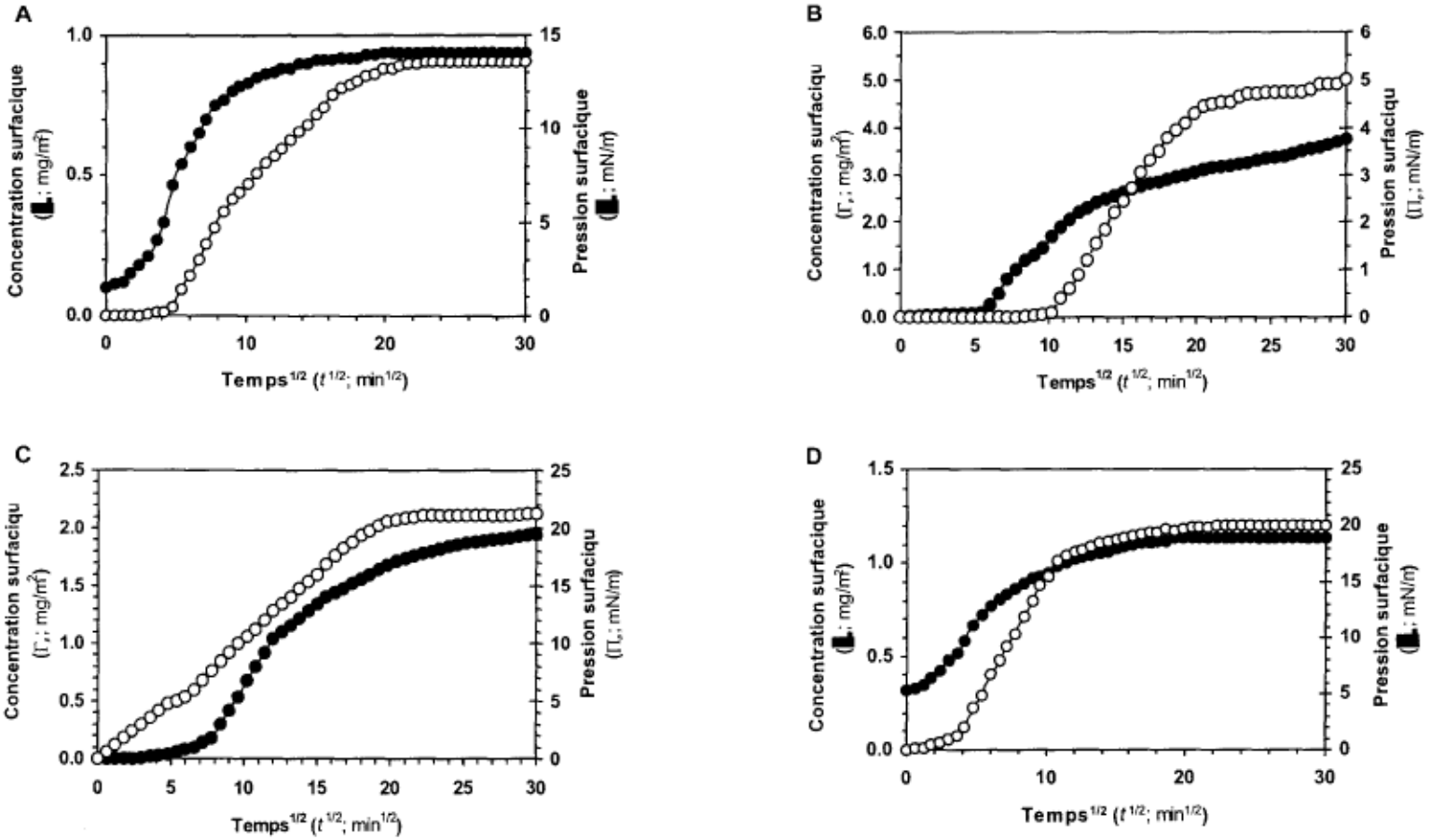
La forme de l'éq. (1.45) a trois implications directes, à savoir: (1) la courbe d'adsorption d'une protéine passe par l'origine ($\Gamma_p(0) = 0$), (2) la courbe d'adsorption d'une protéine diverge à l'infini ($\Gamma_p(t \to \infty) \to \infty$), c'est-à-dire qu'il n'y

[21] L'utilisation de la première loi de Fick comme condition limite permet de garantir en tout temps un gradient de concentration entre la solution, plus concentrée, et l'interface, moins concentrée.

pas de saturation possible, (3) la portion initiale de la courbe d'adsorption est linéaire. C'est d'ailleurs cette linéarité qui sert à donner une estimation du coefficient de diffusion *apparent* des protéines solubles (D_{pa}) (Sengupta et al., 1999).

Maintenant, on peut s'interroger quant à la capacité du modèle de Tordai-Ward à décrire adéquatement le mécanisme d'adsorption des protéines solubles; en d'autres termes, est-ce que la diffusion s'avère le seul processus de transport dominant de l'adsorption? Pour répondre à cette question, de nombreuses courbes d'adsorption ont été obtenues expérimentalement pour plusieurs protéines solubles connues (par exemple, l'albumine sérique bovine (ALB), la bêta-caséine (β-CAS), la kappa-caséine (κ-CAS), l'alpha-lactalbumine (α-LTB), la bêta-lactoglobuline (β-LTG), le lysozyme (LYS), l'ovalbumine (OVA)) à l'interface air/solution (Figure 1.3). Suivant l'analyse de ces courbes, on a dégagé les observations qualitatives suivantes (de Feijter et Benjamins, 1987; Xu et Damodaran, 1992; Sengupta et Damodaran, 1998):

(i) la courbe d'adsorption de certaines protéines solubles n'est pas affine (c'est-à-dire que $\Gamma(0) \neq 0$) et ce, indépendamment de la valeur de C_p;
(ii) pour la plupart des protéines solubles à $C_p \leq 10^{-2}$ %(p/v), il y a un décalage temporel ou temps d'induction ($0 < \Delta t_{ind} < 400$ min) entre les courbes de concentration et de pression surfaciques en protéines à t ($\Gamma_p(t)$ et $\Pi_p(t)$) à $\Gamma_{pc} \approx 0.5$-1.5 mg/m^2, où Γ_{pc} représente la concentration surfacique critique en protéines (Tableau 1.2);
(iii) la courbe d'adsorption de la plupart des protéines solubles est non linéaire lorsque $C_p > 10^{-6}$ %(p/v) et $\Pi_p > 15$ mN/m;
(iv) la vitesse d'adsorption est nulle à l'état de saturation (c'est-à-dire que $\partial(\Gamma_p(t))/\partial t = 0$ pour $\Gamma_p(t \rightarrow \infty) \rightarrow \Gamma_{sat}$ = const., où Γ_{sat} représente la concentration surfacique en protéines à saturation);
(v) la valeur de D_{pa} pour des protéines chargées négativement (par exemple, ALB, β-CAS, κ-CAS, α-LTB, β-LTG, OVA) se veut légèrement inférieure à celle de D_p,


A
Concentration surfacique
(Γ; mg/m²)
Pression surfacique
(Π; mN/m)
Temps^1/2 (t^1/2; min^1/2)
B
Concentration surfaciqu
(Γ; mg/m²)
Pression surfaciqu
(Π; mN/m)
Temps^1/2 (t^1/2; min^1/2)
C
Concentration surfaciqu
(Γ; mg/m²)
Pression surfaciqu
(Π; mN/m)
Temps^1/2 (t^1/2; min^1/2)
D
Concentration surfacique
(Γ; mg/m²)
Pression surfacique
(Π; mN/m)
Temps^1/2 (t^1/2; min^1/2)

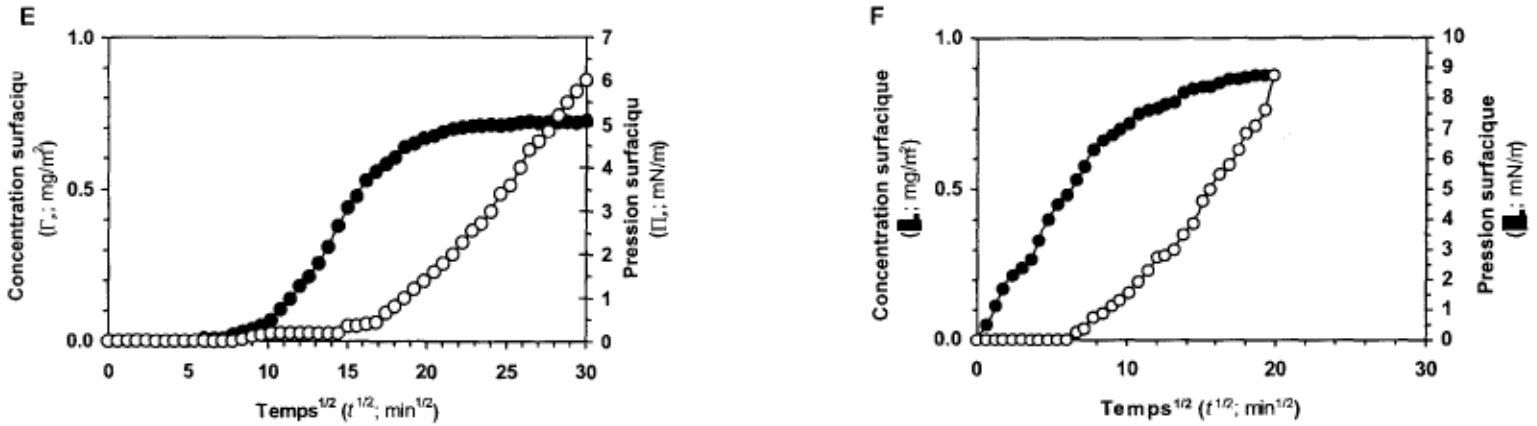


Figure 1.3: Courbes expérimentales de la concentration et de la pression surfaciques en fonction du temps lors de l'adsorption de protéines solubles connues à l'interface air/solution. (A) ALB; (B) β-CAS; (C) κ-CAS; (D) β-LTG; (E) LYS; (F) OVA. Les courbes A, B, E sont tirées et modifiées de Sengupta et Damodaran (1998) (conditions expérimentales: C_p = 1.5 μg/mL, 20 mM tampon phosphate-sodium, I = 0.1 M, pH 7.0, T =25°C); les courbes D et F sont tirées et modifiées de Sengupta et al. (1999) (conditions expérimentales: C_p = 1.5 μg/mL, 20 mM tampon phosphate-sodium, I = 0.1 M, pH 7.0, T =25°C); la courbe F est tirée et modifiée de Vié et al. (2002) (conditions expérimentales: 1 μg/mL, 20 mM tampon phosphate-sodium, I = 0.1 M, pH 7.0). (○), concentration surfacique; (●), pression surfacique.

Tableau 1.2: Paramètres expérimentaux d'adsorption pour quelques protéines solubles connues à l'interface air/solution.

Protéine[22]	Charge à pH 7	D_{pw} ($\times 10^{-7}$ cm²/s)	$D_p^{*,20}$ ($\times 10^{-7}$ cm²/s)	Γ_p^{eq} (mg/m²)	Γ_{pc} (mg/m²)	Δt_{ind} (min)
ALB	-17[1]	6.1[1]	6.1[1], 6.2[3]	0.9[1]	0.7[4]	0[1], 19[4]
β-CAS	-13[1, 2]	5.9[1]	6.1[1, 3]	2.0[1]	0.5[4]	0[1], 13[4]
κ-CAS	-4[2]	4.5[2]	-	5.0[2]	1.2[2]	54[2]
α-LTB	-3[1]	7.6[1]	10.6[1, 3]	0.8[1]	0.5[4]	16[4]
β-LTG	-11[1]	3.8[1]	7.3[3], 7.8[1]	1.1[1]	0.6[4]	0[1], 25[4]
LYS	+9[1]	1.5[1]	11.2[3], 11.6[1]	0.7[1]	0.4[4]	60[1], 400[4]
OVA	-13[1]	2.8[1]	7.4[1]	0.8[1]	0.7[4]	36[1], 61[4]

Références: (1) Sengupta et al. (1999); (2) Vié et al. (2002); (3) Smith (1968); (4) Razumovsky et Damodaran (1999).

[22] On fait ici plus spécifiquement référence aux variants A de la β-CAS, κ-CAS, β-LTG et au variant B de l'α-LTB.

tandis que pour les protéines chargées positivement (comme la LYS), $D_{pa} < D_p$ d'environ un à deux ordres de grandeur (Tableau 1.2).

On peut certes amener certains arguments pouvant expliquer ces observations. Dans le cas de l'observation (i), on peut remarquer la difficulté à définir expérimentalement un temps initial (t = 0); en effet, dépendamment du montage expérimental ou de la manipulation effectuée, il peut survenir un délai non négligeable de l'ordre de 10-100 $s^{1/2}$ entre la création d'une interface fraîche, par exemple, par balayage ou par succion de la surface d'une solution protéique et la première mesure effectuée (de Feijter et Benjamins, 1987). Dans le cas de l'observation (ii), on peut dire qu'à l'instar de beaucoup d'autres types de surfactants, le temps d'induction entre Γ_p et Π_p se veut une caractéristique propre aux protéines solubles. Pendant cette période de temps, il y a adsorption des protéines à l'interface et, par conséquent, une augmentation de Γ_p mais pas nécessairement de Π_p ($\leq$ 1-2 mN/m). De plus, la durée de cette période diminuera rapidement avec l'augmentation de C_p. Il se produira une augmentation de Π_p seulement lorsqu'il y aura une fraction minimale de la surface recouverte de protéines adsorbées. D'un point de vue physique, ce temps d'induction peut être attribuable à deux facteurs interreliés, à savoir (Razumovsky et Damodaran, 1999): (1) à $\Gamma_p \geq \Gamma_{pc}$, la distance moyenne de séparation entre les protéines est suffisamment petite pour que celles-ci puissent entretenir des interactions cohésives (électrostatiques, hydrophobes, dispersives, liaisons hydrogène intermoléculaires); plus ces interactions seront nombreuses (comme dans la situation d'une solution protéique concentrée), moins long sera le temps d'induction nécessaire à l'augmentation de Π_p; (2) à cause de leur stabilité interfaciale, il se peut que certaines protéines nécessitent un temps de dénaturation ou de réarrangement afin d'initier des interactions cohésives. Ainsi, plus les protéines seront stables thermiquement, plus le temps d'induction sera long. Pris ensemble, le temps d'induction d'une protéine soluble pourra dépendre d'une valeur minimale de Γ_p et/ou de sa stabilité interfaciale pour favoriser les interactions cohésives. En outre, la corrélation entre ces deux facteurs s'avère

d'autant plus manifeste pour des protéines solubles à structure ordonnée (Razumovsky et Damodaran, 1999). Dans le cas des observations (iii) et (iv), plusieurs auteurs ont suggéré que la non-linéarité et la saturation de la courbe d'adsorption observées pour plusieurs protéines solubles pourraient être dues au développement progressif d'une ou de plusieurs barrières énergétiques d'activation à l'interface (MacRitchie, 1978; Graham et Phillips, 1979a; Ter-Minassian Saraga, 1981; MacRitchie, 1990a,b; Damodaran et Song, 1991). Selon cette hypothèse, après un temps fini d'adsorption, la vitesse d'adsorption des protéines à l'interface serait telle que

$$\frac{d\Gamma_p(t)}{dt} = C_{p0} k_a e^{-E_a/k_B T} \tag{1.46}$$

où k_a et E_a représentent, respectivement, la constante et l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation provient essentiellement de l'une ou l'autre, ou des deux barrières énergétiques suivantes: (1) une barrière de pression surfacique (MacRitchie et Alexander, 1963b) et (2) une barrière de potentiel surfacique (MacRitchie et Alexander, 1963c). En fait, à des valeurs élevées de Γ_p, une protéine soluble neutre doit, pour être adsorbée, comprimer d'autres protéines du film adsorbé. Pour y arriver, celle-ci doit alors fournir un travail contre la pression surfacique ($W_\Pi = \int \Pi_p dA$) afin de créer une aire de pénétration (ΔA). Si, de plus, cette protéine s'avère chargée (Q_p), alors elle doit fournir un travail supplémentaire contre le potentiel surfacique ($W_\Phi = \int Q_p d\Phi$) généré par la présence de protéines chargées accumulées à l'interface.

Malgré la présence plausible d'une ou plusieurs barrières énergétiques d'adsorption, Ward et Tordai (1946) ont fait remarquer que cet argument n'était pas nécessaire pour expliquer la saturation de la courbe d'adsorption. Selon eux, il suffirait d'avoir un équilibre entre l'interface et son voisinage immédiat pour obtenir, au stade final, une vitesse d'adsorption nulle ($\Gamma_p(t \to \infty) \to \Gamma_{sat}$ = const.).

Dans le cas de l'observation (v), on peut supposer que la différence entre les valeurs de D_{pa} et D_p des protéines solubles est due à des interactions hydrodynamiques (Sengupta et al., 1999). En effet, en considérant les protéines et l'interface gaz/liquide, respectivement, comme une particule sphérique et un plan, on peut montrer que le déplacement de celle-ci vers le plan dans un milieu avec un nombre de Reynolds peu élevé (Re ~ 1-100) entraîne une réduction de D_{pa} relativement à D_p et ce, peu importe la charge globale des protéines (Brenner, 1961). Cela peut s'expliquer par une variation du coefficient de friction (f/f_0) de la protéine, lequel se veut relié à son rayon moyen[23] et à la distance de séparation de l'interface. Cet argument semble valable pour la plupart des protéines solubles chargées négativement comme ALB, β-CAS, α-LTB, β-LTG et OVA où D_{pa} s'avère légèrement inférieur à D_p (voir Tableau 1.2). Par contre, dans le cas de certaines protéines chargées positivement comme LYS ou la ribonucléase A, ce modèle ne peut pas à lui seul expliquer des différences entre D_{pa} et D_p de 1 à 2 ordres de grandeur. Pour ces protéines, une autre explication plausible serait la formation, sous certaines conditions, d'agrégats micellaires en solution.

1.2.2.3.2 Extensions du modèle de Tordai-Ward

L'incapacité du modèle de Tordai-Ward à décrire adéquatement la cinétique d'adsorption de plusieurs protéines solubles peut provenir de trois défauts majeurs, à savoir: (1) l'irréversibilité c'est-à-dire l'absence d'un mécanisme de désorption et ce, malgré l'existence d'un état de saturation au stade final de l'adsorption; (2) la diffusion comme seul processus de transport des protéines solubles vers l'interface; (3) les dimensions semi-infinies de la solution protéique.

Comme mentionné précédemment (voir Section 1.2.2.3), à cause de l'équilibre entre le voisinage de l'interface et l'interface, la vitesse d'adsorption doit nécessairement décroître et Γ_p atteint sa valeur à l'équilibre ($\Gamma_p^{éq}$). Or, un tel

---

[23] Puisque la valeur de f/f_0 d'une protéine est intimement relié à son rayon moyen, alors tout changement de conformation fera en sorte de changer celle-ci.

équilibre suppose une relation non seulement entre Γ_p et C_{p0} (constante au cours du temps) mais aussi entre Γ_p et la concentration volumique en protéines au voisinage de l'interface à $t > 0$ (C_p^0) (variant au cours du temps). Cette dernière relation est communément appelée isotherme d'adsorption. Étant donné la cinétique d'adsorption complexe observée chez beaucoup de protéines solubles, on ne peut pas encore actuellement fournir de relation d'équilibre parfaitement adaptée à chacune d'entre elles. Néanmoins, il existe un certain nombre de relations plus simples dont certaines déjà appliquées avec succès à la cinétique d'adsorption de d'autres types de composés surfactants. On peut penser ici aux isothermes non-idéaux de Langmuir-Szyszkowski, de Frumkin, de Volmer ou de Hückel-Cassel (pour des revues de ces différents isothermes et de leur application, consulter Mysels, 1982; Frisch et Mysels, 1983; Dukhin et al., 1995; Fainerman et Miller, 1998). Indépendamment de cette relation, il faut s'arranger pour avoir une expression de Γ_p permettant un processus de transport diffusif depuis la phase liquide vers l'interface au stade initial ($C_p^0 << C_{p0}$), lequel s'estompera au stade final ($C_p^0 \approx C_{p0}$) (la vitesse d'adsorption deviendra alors nulle) et laissera place, à un autre processus de transport diffusif, celui-là inverse. Or, une extension du modèle de Tordai-Ward au cas réversible a été élaborée afin d'inclure la possibilité de ces deux processus diffusifs antagonistes (Ward et Tordai, 1946). Dans ce modèle, plus général, on écrit la concentration surfacique en protéines au temps t telle que (Hansen, 1960)

$$\Gamma_p(t) = 2\left(\frac{D_p}{\pi}\right)^{1/2}\left[C_{p0}t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C_p^0(t')d(t-t')^{1/2}\right] \qquad (1.47)$$

On voit bien dans l'éq. (1.47) les contributions, respectivement, dans les premier et second termes, de ces deux processus diffusifs (adsorption et désorption). Malheureusement, pour résoudre cette équation il faut, d'une part, connaître la forme de l'isotherme d'adsorption et, d'autre part, recourir à des procédures d'intégration numérique parfois fastidieuses (Miller, 1981; Mysels, 1985)

Il existe cependant une alternative à l'utilisation du modèle réversible de Tordai-Ward. En fait, il s'agit d'une extension du modèle irréversible de Tordai-Ward appelée modèle de di Meglio-Ybert (Ybert et di Meglio, 1998), laquelle permet de s'affranchir des contraintes du précédent modèle et d'obtenir un état de saturation. Ce modèle est basé sur l'hypothèse qu'au-delà d'une certaine distance de l'interface, un autre processus de transport, de type convectif (libre) celui-là, engendré par les inhomogénéités thermiques d'une solution protéique quiescente devient dominant (MacRitchie et Alexander, 1963a; Graham et Phillips, 1979a,b). Selon cette hypothèse, le processus de transport diffusif opérerait comme auparavant mais seulement jusqu'à une certaine limite caractéristique appelée limite de diffusion (δ_d), laquelle dépendrait des propriétés physico-chimiques de la solution telles que la viscosité, la densité et l'expansivité volumiques (Probstein, 2003); au-delà de cette limite, un processus de transport convectif maintiendrait $C_p = C_{p0}$.

Dans le cas du modèle diffuso-convectif et irréversible de di Meglio-Ybert, les conditions initiales et limites sont définies telles que (Ybert et di Meglio, 1998):

$$\text{conditions initiales} \begin{cases} C_p(z,0) = C_{p0} \\ \Gamma_p(0) = 0 \end{cases} \qquad (1.48a)$$

$$\text{conditions limites} \begin{cases} \lim\limits_{z \to 0} C_p(z,t) = 0 \qquad (t > 0) \\ \lim\limits_{z \to \delta_d} C_p(z,t) = C_{p0} \qquad (t > 0) \\ \dfrac{\partial \Gamma_p(t)}{\partial t} = J_p(t) = D_p \left.\dfrac{\partial C_p(z,t)}{\partial z}\right|_{z=0} \qquad (t > 0) \end{cases} \qquad (1.48b)$$

Comme détaillé précédemment pour le modèle de Tordai-Ward (voir Section 1.2.2.3.1), par l'application de la méthode de résolution des transformations de Laplace (Churchill, 1971), on écrit la concentration surfacique en protéines au temps t telle que (Ybert et di Meglio, 1998) (voir Annexe 1.1)

$$\Gamma_p(t) = \frac{C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\left[u^2 + 2\sum_{k=1}^{+\infty}\frac{\left(1-e^{-\left(k^2\pi^2 D_p/\delta_d^2\right)t}\right)}{k^2}\right] \qquad (1.49)$$

avec

$$u = \frac{\pi}{\delta_d}\left(D_p t\right)^{1/2} \qquad (1.50)$$

C'est *l'équation d'adsorption de di Meglio-Ybert*.

On voit que l'éq. (1.49) comprend deux régimes cinétiques distincts, à savoir, diffusif au stade initial ($t \to 0$) et convectif au stade final ($t \to \infty$) de l'adsorption (voir Annexe 1.1):

régime diffusif $$\left\{\Gamma_p(t) = 2C_{p0}\left(\frac{D_p}{\pi}t\right)^{1/2}\right. \qquad (1.51a)$$

régime convectif $$\left\{\Gamma_p(t) = \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}t\right. \qquad (1.51b)$$

Au stade initial, il y a prédominance du régime diffusif régi par l'équation d'adsorption de Tordai-Ward, alors qu'au stade final, c'est plutôt un régime convectif régi par l'équation d'adsorption dite de la couche stationnaire (Lyklema, 1991). Le passage entre ces deux régimes se produisant lorsque $\delta_d^2 \leq D_p\Delta t_{ind}$ pour une couche stationnaire d'épaisseur $\delta_d \approx$ 0.1-0.2 nm.

1.2.2.4 Hypothèse de Xu et Damodaran, et forces d'interactions moléculaires impliquées dans l'adsorption des protéines solubles

La plupart des modèles cinétiques couramment utilisés pour décrire le mécanisme d'adsorption de protéines solubles à l'interface gaz/liquide sont ou bien de type diffusif, ou bien de type diffuso-convectif (Dukhin et al., 1995). Or, comme on l'a vu précédemment (voir Section 1.2.2.3.1), les protéines solubles exhibent un comportement interfacial beaucoup plus complexe, lequel suggère l'implication de

facteurs différents des simples processus de transport. Parmi les facteurs possibles, on retrouve les effets engendrés par les interactions au sein même d'une protéine (modifications conformationnelles), entre plusieurs protéines, ainsi qu'entre une protéine et l'environnement aqueux. De fait, une hypothèse récente mise de l'avant par Xu et Damodaran (1992) suggère que le mécanisme d'adsorption d'une protéine soluble à l'interface gaz/liquide serait entraîné par un gradient de potentiel chimique entre l'interface et la phase liquide sous-jacente, mais aussi par les diverses interactions entre les protéines et l'interface. Ainsi, selon cette hypothèse, on écrit le potentiel chimique total d'une protéine soluble à une distance donnée de l'interface tel que

$$\mu_{total} = \mu_{conc} + \mu_{conf} + \mu_{hyd} + \mu_{vdW} + \mu_{elec} \qquad (1.52)$$

où μ_{conc}, μ_{conf}, μ_{hyd}, μ_{vdW}, μ_{elec} représentent, respectivement, les contributions des potentiels chimiques dues au gradient de concentration, aux modifications conformationnelles, et aux interactions hydrophobes, de van der Waals et électrostatiques. Malheureusement, il n'existe actuellement (et vraisemblablement pas dans un avenir rapproché) aucun modèle cinétique suffisamment général permettant d'inclure l'ensemble de ces contributions. Néanmoins, en attendant l'avènement d'un tel modèle, on peut tout de même faire une analyse quantitative des énergies d'interactions impliquées et produire un profil énergétique d'adsorption théorique pour n'importe laquelle protéine donnée (Xu et Damodaran, 1992; Sengupta et Damodaran, 1998; Sengupta et al., 1999). Or, on sait que l'adsorption préférentielle des protéines solubles provient surtout des nombreuses interactions entre l'interface et la surface de la protéine, et que plusieurs forces sont à l'origine de ces interactions, notamment les forces de Coulomb ou électrostatiques (incluant les appariements ioniques), les forces de Lifshitz-van der Waals (de dispersion, d'orientation et d'induction), les forces acido-basiques de Lewis (incluant les liaisons hydrogène) et certaines forces d'origine entropique tels l'effet hydrophobe et les contraintes stériques (volume exclu). En ce sens, on écrit

l'énergie totale d'interactions d'une protéine soluble à une distance donnée de l'interface telle que

$$E_{totale} = E_C + E_{LvdW} + E_{hyd} \tag{1.53}$$

où E_C, E_{LvdW}, et E_{hyd} représentent, respectivement, les contributions des énergies d'interactions de Coulomb, de Lifshitz-van der Waals et hydrophobes[24]. L'évaluation quantitative de chacune de ces contributions est rendu possible grâce à une modélisation simplifiée des différentes phases et composantes du système (par exemple, en remplaçant l'interface gaz/liquide (air/solution) par un plan, la protéine soluble par une sphère, et en considérant les phases gazeuse (air) et liquide (eau ou solution aqueuse) comme étant continues).

Ainsi, l'énergie d'interactions de Coulomb entre une protéine soluble de charge Q_p, de rayon r_p, de permittivité relative ε_r^p, dissoute dans une phase liquide de permittivité relative ε_r^l, et une protéine image (créée par l'interface entre les phases gazeuse et liquide) de charge $Q_p' = -Q_p(\varepsilon_r^p - \varepsilon_r^l)/(\varepsilon_r^p + \varepsilon_r^l)$, toutes deux équidistantes de l'interface d'une distance d, s'écrit telle que (Harned et Owen, 1958; Israelachvili, 1992)

$$E_C = \frac{Q_p Q_p'}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_r^p(r_p + d)} e^{-2\lambda_D d} = -\frac{Q_p^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_r^p(r_p + d)}\left(\frac{\varepsilon_r^p - \varepsilon_r^l}{\varepsilon_r^p + \varepsilon_r^l}\right) e^{-2\lambda_D d} \tag{1.54}$$

avec

$$\lambda_D = e\left(\frac{1000 N_A}{\varepsilon_0\varepsilon_r^l k_B T}\sum_k z_k^2 C_k\right)^{1/2} \tag{1.55}$$

où e, ε_0, λ_D, z_k et C_k représentent, respectivement, la charge électronique, la permittivité électrique du vide, la longueur de Debye, la valence et la concentration

---

[24] Évidemment, on pourrait ajouter à ces contributions énergétiques, celles provenant des énergies d'interactions conformationnelles entre les différents éléments structuraux d'une protéine, et du chevauchement des doubles couches électriques de la protéine et de l'interface.

molaire du k-ième ion. À l'interface air/eau ou air/solution aqueuse, cette contribution énergétique est toujours répulsive (puisque $\varepsilon_r^p < \varepsilon_r^e$).

L'énergie d'interactions de Lifshitz-van der Waals entre une protéine soluble de rayon r_p, de permittivité relative ε_r^p, de susceptibilité diélectrique χ_p, dissoute dans une phase liquide de permittivité relative ε_r^l et de susceptibilité diélectrique χ_l, située à une distance d de l'interface séparant les phases gazeuse (de susceptibilité électrique χ_g) et liquide, s'écrit telle que (Israelachvili, 1992)

$$E_{LvdW} = E_{DK} + E_L = -\frac{3k_BT}{2}\left(\frac{r_p}{d}\right)^3 \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_r^p - \varepsilon_r^l}{\varepsilon_r^p + 2\varepsilon_r^l}\right)\left(\frac{\varepsilon_r^g - \varepsilon_r^l}{\varepsilon_r^g + \varepsilon_r^l}\right)e^{-2\lambda_0 d} \\ + \sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{\chi_p(i\nu_k) - \chi_l(i\nu_k)}{\chi_p(i\nu_k) + 2\chi_l(i\nu_k)}\right)\left(\frac{\chi_g(i\nu_k) - \chi_l(i\nu_k)}{\chi_g(i\nu_k) + \chi_l(i\nu_k)}\right) \end{array}\right] \tag{1.56}$$

avec

$$\nu_k = \frac{2\pi k k_B T}{\hbar} \quad (k = 1, 2, \ldots) \tag{1.57}$$

où E_{DK}, E_L, ν_k et $\hbar$ (= $h/2\pi$) représentent, respectivement, les énergies d'interactions de Debye-Keesom et de London, la k-ième fréquence et la constante de Planck.

Avec l'éq. (1.56), on remarque que l'énergie d'interactions de Lifshitz-van der Waals est constituée par deux énergies d'interactions, l'une (terme de fréquence nulle) incluant les contributions énergétiques dipolaires (induits/permanents) de Debye-Keesom, et l'autre (somme de tous les autres termes de fréquence non nulle) incluant les contributions énergétiques dipolaires (induits uniquement) de London. À l'interface air/eau ou air/solution aqueuse, ces contributions énergétiques sont, respectivement, attractives et répulsives (puisque $\varepsilon_r^a < \varepsilon_r^p < \varepsilon_r^e$).

L'énergie d'interactions hydrophobes entre une protéine soluble de rayon r_p dissoute dans une phase liquide, et située à une distance d d'une interface

séparant les phases gazeuse et liquide, s'écrit telle que (Israelachvili et Pashley, 1982; Israelachvili et McGuiggan, 1988)[25]

$$E_{hyd} = -42 r_p e^{-d/d_0} \tag{1.58}$$

où d_0 représente une longueur caractéristique de décroissance[26]. À une distance $d' < d$ de l'interface air/eau ou air/solution aqueuse, cette contribution énergétique se veut attractive.

En résumé, à partir de la somme de toutes ces énergies d'interactions, on obtient trois profils énergétiques d'interactions possibles pour le système protéines-interface, à savoir (Figure 1.4):

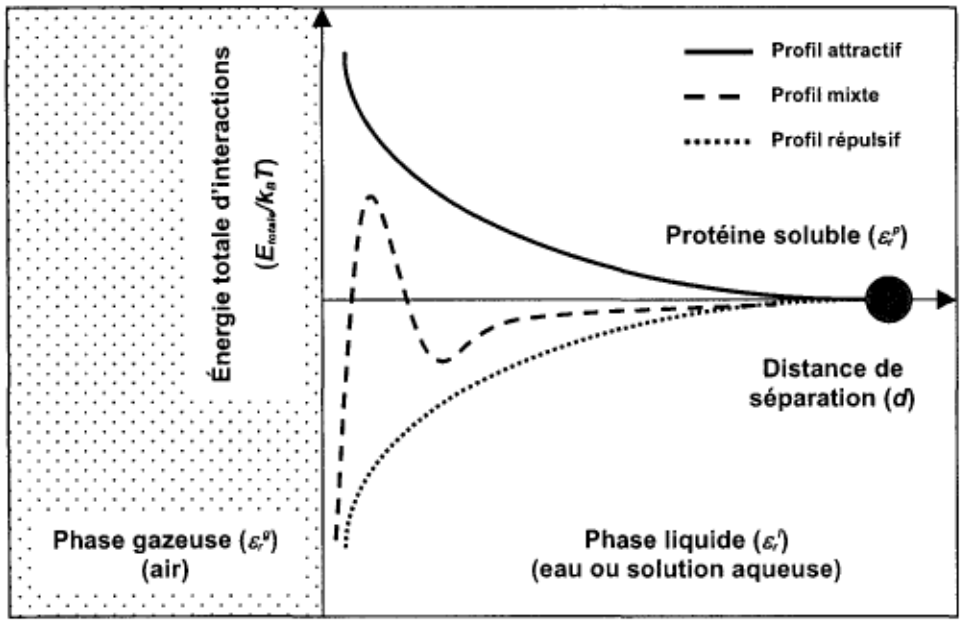


Figure 1.4: Représentation schématique des profils d'interactions possibles lors de l'adsorption d'une protéine soluble à l'interface gaz/liquide.

---

[25] La présence d'un facteur deux fois moins élevé dans l'éq. (1.58) s'explique par le fait qu'en moyenne, environ 40-50% de la surface accessible des protéines solubles est constituée de régions hydrophobes distribuées plus ou moins uniformément (Lee et Richards, 1971).

[26] Pour d = 1-10 nm, $d_0 \approx 1$ nm (Israelachvili et Pashley, 1982).

(1) un profil purement attractif à toutes les distances de séparation, (2) un profil mixte, répulsif et attractif, respectivement, à de courtes et de longues distances de séparation, et (3) un profil purement répulsif à toutes les distances de séparation. Donc, selon ces profils, l'adsorption d'une protéine soluble à l'interface gaz/liquide sera favorisée (partiellement ou totalement) ou non. Dans le cas du profil mixte, il peut y avoir des minima d'énergie séparés par une barrière de potentiel. Dans cette situation, les protéines pourraient s'accumuler dans une région sub-interfaciale (minimum secondaire) puis s'adsorber très lentement à l'interface (minimum primaire).

1.3 Aspects techniques de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide

Il faut bien admettre qu'encore aujourd'hui le nombre de méthodes expérimentales appliquées à l'étude directe des différents paramètres cinétiques et structuraux (concentration surfacique, pression surfacique, conformation, orientation, etc.) de protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide s'avère quelque peu limité. D'un point de vue strictement technique cela peut s'expliquer par le fait que, contrairement à l'interface liquide/solide, l'interface gaz/liquide se veut beaucoup moins stable face aux perturbations externes. Pour cette raison, l'étude globale du comportement interfacial des protéines solubles s'est surtout développée à l'interface liquide/solide (pour des revues, voir Norde, 1986; Haynes et Norde, 1994; Norde, 2003).

Évidemment, l'importance de l'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide dans différents processus naturels et artificiels (par exemple, de nature industrielle) combinée à certaines difficultés d'extrapolation des conclusions obtenues sur ces mêmes protéines à l'interface liquide/solide, a fait en sorte d'amener le renouvellement et/ou le développement d'un certain nombre de méthodes expérimentales mieux adaptées aux mesures cinétiques à l'interface

gaz/liquide. Il en existe différents types, à savoir, tensiométrique[27], radiométrique (radiotraçage) et réflectométrique (ellipsométrie de réflexion et dichroïsme circulaire de réflexion externe), dont certaines dérivées de méthodes similaires employées à l'interface liquide/solide (Bain, 1998; de Jongh et Meinders, 2002; Thomas, 2002). Parmi les méthodes les plus utilisées pour l'étude de la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface gaz/liquide, on peut mentionner le radiotraçage et l'ellipsométrie de réflexion[28]. On comparera dans les prochaines sections les principes de mesure, les avantages et les désavantages de ces deux méthodes. En outre, puisque ces méthodes ont surtout été appliquées à la quantification de la concentration surfacique des protéines solubles, plus stables et plus faciles à manipuler que les protéines membranaires, on référera exclusivement à des études utilisant ce type de protéines.

1.3.1 Détermination de la concentration surfacique des protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide par radiotraçage

1.3.1.1 Principe de mesure, avantages et désavantages du radiotraçage

La détermination de la concentration surfacique de protéines solubles s'adsorbant à l'interface gaz/liquide par la méthode de radiotraçage est basée sur une mesure relative des radiations β émises par une population de protéines radio-marquées adsorbées à l'interface et une autre population de ces mêmes protéines, celles-là en solution (Muramatsu, 1973; Horanyi, 2004). Or, cette mesure obéit au principe physique suivant: puisque la radiation émise par un radio-isotope est davantage atténuée par une phase liquide (eau ou solution aqueuse) que par une phase gazeuse (air), alors la quantité de radiations émises par les protéines radio-

---

[27] On considérera ici seulement les méthodes tensiométriques adaptées à des conditions dynamiques (état non stationnaire). Toutefois, il y a présentement émergence de nouvelles méthodes permettant de déterminer la concentration surfacique mais sous des conditions d'équilibre (état stationnaire): par exemple, la tensiométrie comparative sous forme de goutte et de bulle pendantes (Makievski et al., 1999; Miller et al., 2004).

[28] Ces méthodes sont bien adaptées à ce genre d'études étant donné leur capacité de mesure sur des échelles de temps (~1 s) et des aires réduites (~1-10 mm^2).

marquées adsorbées à l'interface sera beaucoup plus importante que celle émise par les protéines radio-marquées en solution. Généralement, afin de quantifier la concentration surfacique des protéines adsorbées, il faut procéder à trois mesures distinctes, à savoir: (1) une mesure de la radiation provenant du cœur de la solution[29] (par exemple, dans le cas du ^{14}C, il faut établir une courbe standard de la quantité de radiations émises en fonction de la concentration d'une solution d'un composé peu surfactant et relativement peu volatil à pH neutre (par exemple, $CH_3{}^{14}COONa$)); (2) une mesure de la radiation provenant de la surface de la solution (par exemple, encore dans le cas du ^{14}C, il faut établir une courbe de calibration de la quantité de radiations émises en fonction de la concentration d'une solution de la protéine radio-marquée étalée sur une solution ionique très concentrée (par exemple, solution de Na_2SO_4 1 M)); (3) une mesure de la radiation totale émise par la solution protéique radio-marquée proprement dite. À l'aide de ces trois mesures, on écrit la concentration surfacique en protéines telle que

$$\Gamma_p = \left(\frac{\beta_t - \beta_s}{\beta_c}\right)\Gamma_c \qquad (1.59)$$

où Γ_c, β_c, β_s, et β_t représentent, respectivement, la concentration surfacique du calibrant et les quantités de radiations β émises par le calibrant (en surface de la solution protéique), par (le cœur de) la solution protéique et par toute la solution. D'après l'éq. (1.59), on voit que la sensibilité de cette méthode dépend surtout de la différence entre les valeurs des quantités de radiations émises par les protéines radio-marquées adsorbées à l'interface et celles en solution (Thomas, 2002). Donc, plus la différence entre ces valeurs sera faible, plus la mesure sera sensible à la quantité de protéines adsorbées.

Il existe deux procédés de radio-marquage d'une protéine soluble, à savoir: (1) la substitution d'une espèce d'atomes par l'un de ses radio-isotopes faiblement

---

[29] Généralement, on inclut dans cette mesure, celle de la radiation de fond, c'est-à-dire en absence de tout composé radioactif.

émetteur de radiations β (par exemple, ^{3}H, ^{14}C) ou (2) la modification chimique des groupements latéraux de certains acides aminés basiques (par exemple, arginine, lysine) ou de l'extrémité *N*-terminale avec des groupements acyls radio-marqués (par exemple, [1-^{14}C]-méthyl, [1-^{14}C]-acétyl). Toutefois, avec le deuxième procédé, l'ajout de groupements chimiques hydrophobes ainsi que la disparition concomitante de la charge sur les résidus modifiés fait en sorte d'augmenter l'hydrophobicité à la surface de la protéine.

À cause de son principe de mesure, le radiotraçage possède certains avantages indéniables tel le fait d'être *sensible* (détection ajustable à l'intensité de la source radioactive), *spécifique* (détection restreinte aux sources radio-marquées) et *in situ* (détection réalisée en temps réel). Toutefois, le principal désavantage de cette méthode, outre la manipulation nécessaire de composés radioactifs, c'est la profondeur de détection très élevée (> 100 μm) qui fait en sorte que la mesure de concentration surfacique n'est pas restreinte uniquement aux protéines adsorbées à l'interface. En outre, l'introduction de modifications chimiques sur plusieurs groupements fonctionnels peut modifier, parfois de manière incontrôlée, la conformation et/ou l'équilibre amphiphile à la surface des protéines. L'instrumentation nécessaire à cette méthode, relativement simple et peu coûteuse, est essentiellement constituée d'un détecteur à radiations β (généralement un compteur proportionnel à flux gazeux continu).

1.3.1.2 Application du radiotraçage à la mesure de la concentration surfacique des protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide

La première application de cette méthode à l'étude de l'adsorption de protéines solubles à l'interface gaz/liquide a été réalisée avec la ribonucléase A (pancréatique bovine) à l'interface air/solution et ce, sous diverses conditions expérimentales (pH, force ionique et concentration de la solution protéique) (Khaïat et Miller, 1969). Depuis, cette méthode bien qu'ayant peu évolué, a été appliquée à la cinétique d'adsorption de plusieurs autres protéines solubles connues à

l'interface gaz/liquide (pour une liste non exhaustive, voir Tableau 1.3). Néanmoins, en dépit d'un certain succès, cette méthode est de plus en plus délaissée au profit de d'autres méthodes de mesure tout aussi sensibles mais ne nécessitant pas la manipulation de composés radioactifs.

Tableau 1.3: Liste (non exhaustive) de publications utilisant le radiotraçage et/ou l'ellipsométrie de réflexion comme méthodes de mesure de la cinétique d'adsorption de protéines solubles connues à l'interface gaz/liquide.

Protéines	**Méthodes**		
	RT	EA	EMAR
ALB	2, 3, 4, 13, 14, 17, 18	4, 28	27
β-CAS	1, 3, 4, 7, 8, 11, 14, 15, 16, 18	1, 4, 22, 24	-
κ-CAS	1, 2	1, 26	-
α-LTB	20	-	27
β-LTG	9, 16, 20	19, 23	27
LYS	3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 18, 20	4, 5	-
OVA	20	5, 21, 25	-

Légende: *Méthodes*: RT, radiotraçage; EA, ellipsométrie à annulation; EMAR, ellipsométrie à modulation par analyseur rotatif. *Protéines*: ALB, albumines sériques bovine, chevaline ou humaine; β-CAS, bêta-caséine; κ-CAS, kappa-caséine; α-LTB, α-lactalbumine; β-LTG, β-lactoglobuline; LYS, lysozyme; OVA, ovalbumine. *Références*: (1) Benjamins et al. (1975); (2) de Feijter et al. (1978); (3) Graham et Phillips (1979a); (4) Graham et Phillips (1979b); (5) de Feijter et Benjamins (1987); (6) Hunter et al. (1990); (7) Hunter et al. (1991a); (8) Hunter et al. (1991b); (9) Song et Damodaran (1991); (10) Xu et Damodaran (1992); (11) Xu et Damodaran (1993a); (12) Xu et Damodaran (1993b); (13) Anand et Damodaran (1995); (14) Cao et Damodaran (1995); (15) Anand et Damodaran (1996); (16) Wüstneck et al. (1996); (17) Cho et al. (1997); (18) Sengupta et Damodaran (1998); (19) Nylander et al. (1999); (20) Sengupta et al. (1999); (21) Pezennec et al. (2000); (22) Russev et al. (2000); (23) Gauthier et al. (2001) (24) Grigoriev et al. (2002) (25) Renault et al. (2002); (26) Vié et al. (2002); (27) Gurkov et al. (2003); (28) McClellan et Franses (2003).

1.3.2 Détermination de la concentration surfacique des protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide par ellipsométrie de réflexion

1.3.2.1 Principe de mesure, avantages et désavantages de l'ellipsométrie de réflexion

Pour l'ellipsométrie[30] de réflexion, la détermination de la concentration surfacique de protéines solubles s'adsorbant à l'interface gaz/liquide est basée sur une mesure relative de l'état de polarisation entre un faisceau lumineux visible ($\lambda \sim$ 400-700 nm), réfléchi de manière spéculaire, à l'interface gaz/liquide, en absence ou en présence d'un film protéique adsorbé de composition uniforme (Azzam et Bashara, 1987). Or, cette mesure obéit au principe physique suivant: puisque l'état de polarisation d'une onde électromagnétique est spécifié complètement par l'amplitude et la phase des composantes orthogonales du champ électrique, et puisque l'interaction entre le faisceau lumineux incident, constitué d'une multitude d'ondes, et la surface du film protéique provoque la modification des composantes de ces ondes, alors on peut *a priori*, à partir de l'état de polarisation modifié du faisceau lumineux réfléchi, obtenir de l'information non seulement sur certains paramètres optiques (épaisseur et indice de réfraction) de ce film mais aussi sur la concentration surfacique des protéines le composant. Généralement, afin de quantifier la concentration surfacique des protéines adsorbées, il faut procéder à deux mesures distinctes, à savoir: (1) une mesure de réflectivité à l'interface gaz/liquide seule c'est-à-dire en absence d'un film protéique adsorbé et (2) une mesure de réflectivité à l'interface gaz/liquide en présence d'un film protéique adsorbé. À l'aide de ces deux mesures, on écrit la concentration surfacique en protéines telle que

---

[30] Ce terme particulier provient de la méthode polarimétrique inventée et utilisée par Rothen (Rothen, 1945), laquelle permettait de mesurer les caractéristiques géométriques de l'*ellipse* de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi.

$$\Gamma_p = C_p d_p \approx \left(\frac{n_p - n_s}{dn_p / dC_p} \right) d_p \qquad (1.60)$$

où d_p, n_p et n_s représentent, respectivement, l'épaisseur du film protéique adsorbé et les indices de réfraction du film protéique et de la solution aqueuse sous-jacente. D'après l'éq. (1.60), on voit que la sensibilité de cette méthode dépend surtout de la différence entre les valeurs des indices de réfraction du film protéique et de la solution aqueuse (Thomas, 2002)[31]. De manière quelque peu similaire au radiotraçage, plus la différence entre ces valeurs sera significative, plus la mesure sera sensible à la quantité de protéines adsorbées.

Étant donné que l'ellipsométrie de réflexion possède un principe de mesure relatif, tout comme le radiotraçage, cette méthode a donc aussi l'avantage d'être *sensible* (plus que la radiotraçage car la profondeur de détection est beaucoup moins élevée (< 10 nm)) et *in situ*. Cependant, contrairement au radiotraçage, elle est aussi *non destructive* et *non invasive* (détection sans modification des protéines et/ou perturbation du film protéique). Le principal désavantage de cette méthode, c'est l'utilisation dans la procédure de calcul des paramètres optiques (et aussi de la concentration surfacique), de modèles physiques quelque peu simplistes (par exemple, un système constitué de trois milieux non absorbants). Enfin, comparativement au radiotraçage, l'instrumentation nécessaire à l'ellipsométrie de réflexion se veut quelque peu variable, plus complexe et plus coûteuse, bien que constituée pour l'essentiel d'une source lumineuse (laser), d'un détecteur et de quelques composantes optiques polarisantes (analyseur, polariseur, retardateur). En fait, la variabilité (et, en conséquence, le coût) d'un instrument par rapport à un autre dépendra très souvent du degré d'aménagement (automatisation, isolation anti-vibrations, etc.) exigé par la mesure.

---

[31] En fait, cette sensibilité est une conséquence directe du type de mesure effectuée en ellipsométrie (mesure de la modification d'un état de polarisation plutôt que d'une mesure directe d'intensité comme en photométrie), rendant cette méthode indépendante des fluctuations de la source lumineuse ou de toute autre perturbation affectant l'intensité du faisceau lumineux.

1.3.2.2 Modes opératoires de l'ellipsométrie de réflexion: nul et rotatif

L'automatisation croissante des instruments combinée à l'optimisation des méthodes de calcul ont permis à l'ellipsométrie de réflexion de connaître, au cours des trois dernières décennies, un nouvel essor; d'une part, par le renouvellement d'une méthode plus conventionnelle, l'ellipsométrie à annulation et, d'autre part, par le développement d'une méthode nouvelle, l'ellipsométrie à modulation par élément rotatif. Il faut d'abord souligner que ces deux méthodes sont basées, respectivement, sur des modes distincts de mesure de l'intensité, à savoir: (1) le mode nul et (2) le mode rotatif (Azzam et Bashara, 1987). Dans le premier mode, les angles ellipsométriques, Ψ et Δ, sont obtenus à partir des angles azimutaux des composantes optiques polarisantes dans la situation d'intensité nulle (minimale) du faisceau lumineux détecté; dans le second mode, les angles ellipsométriques sont obtenus cette fois à partir de l'analyse de Fourier de l'intensité totale du faisceau lumineux détecté en fonction seulement de l'angle azimutal de la composante optique polarisante rotative. Malgré cette différence opératoire, on peut trouver au second mode et ce, même sous les conditions de mesure les plus favorables, quelques avantages relativement au premier (Tableau 1.4). Par exemple, on peut mentionner que les ellipsomètres basés sur le mode rotatif ont *théoriquement* une meilleure résolution sur les données ellipsométriques (Aspnes, 1974, 1975; Muller, 1976), principalement à cause de l'insensibilité de la mesure sur le bruit dû aux effets de «courant sombre» provenant du détecteur et ce, même sous des conditions de forte luminosité. De fait, cet avantage rend les ellipsomètres à modulation par élément rotatif particulièrement bien adaptés pour les applications utilisant des sources lumineuses de faible intensité et à spectre continu[32]. En outre, ces ellipsomètres ont des temps d'acquisition plus rapides.

Or, la combinaison de ces deux avantages permet à l'ellipsométrie de modulation

---

[32] Pour réaliser cette condition à de faibles intensités lumineuses, il faut s'assurer que les contributions au photo-courant dues aux effets du courant sombre du détecteur et à la lumière parasite soient inférieures à 50% de celle du signal lumineux (Aspnes, 1975).

Tableau 1.4: Comparaison de la performance des instruments automatisés utilisés dans les deux types d'ellipsométrie de réflexion.

Type d'ellipsométrie de réflexion	Mode opératoire	Paramètres mesurés	Résolution maximale théorique[†] ($\delta\Delta$, $\delta\Psi$; °)	Temps minimal d'acquisition (Δt; s)	Signal/Bruit
Annulation	mode nul (intensité nulle)	angles Ψ, Δ	$\sim \pm 10^{-3}$-10^{-4}	10^{-2}-1	faible
Modulation	mode rotatif (intensité totale)	angles Ψ, Δ	$\sim \pm 10^{-5}$-10^{-6}	10^{-3}-10^{-2}	élevé

[†] Valeurs calculées pour une mesure effectuée avec une source lumineuse de puissance moyenne $\langle P \rangle \sim 1$ mW dans un temps d'acquisition $\Delta t \sim 1$ s (en négligeant les effets parasites électroniques et lumineux) (Aspnes, 1975, 1976).

par élément rotatif d'élargir voire même de dépasser les possibilités offertes par l'ellipsométrie à annulation traditionnelle, particulièrement dans la mesure cinétique de plusieurs phénomènes interfaciaux rapides (adsorption, croissance cristalline et dépôt de différents composés inorganiques et organiques). Évidemment, cette méthode a aussi certains désavantages, à savoir, que l'exactitude de la mesure dépendra, du point de vue électronique, sur la dérive, la linéarité et la sensibilité à l'état de polarisation du système de détection (Aspnes, 1976)[33] et, du point de vue mécanique, sur l'unicité du plan d'incidence quel que soit l'angle d'incidence, tous les angles azimutaux des composantes optiques polarisantes étant mesurés relativement à ce plan (Ducharme, 1986).

Peu importe la méthode choisie, l'instrumentation s'avère pratiquement toujours la même. Ainsi, dans le cas d'un ellipsomètre à annulation, on retrouve, en plus de la surface de l'échantillon (E), les composantes optiques fixes suivantes: (1) une source lumineuse (par exemple, un laser), (2) un polariseur (P), (3) un ou plusieurs retardateurs (primaire (R_1), secondaire (R_2), etc.) (par exemple, une lame quart

[33] Il existe toutefois certaines procédures permettant la détection et la correction (à tout le moins partielle) de ces effets (Hunter, 1976; Hauge, 1980; Russev, 1989).

d'onde), (4) un analyseur (*A*) et (5) un détecteur (par exemple, une photodiode). C'est la configuration de base (*PREA*) d'un ellipsomètre à annulation. Dans le cas d'un ellipsomètre à modulation par élément rotatif, il faut ajouter à cette même série de composantes, une ou plusieurs composantes polarisantes rotatives (par exemple, un analyseur (A_r), un polariseur (P_r) ou un retardateur (R_r) rotatif). On obtient alors des configurations formées de combinaisons entre des composantes fixe et rotative du même genre (PP_rEA, PEA_rA) et de genres différents (P_rEA, PEA_r, $PREA_r$, PER_rA, PR_rEA) mais aussi entre des composantes rotatives de genres différents (P_rEA_r, PER_rA_r, $PREA_rA$, PER_rA_rA) (pour une revue complète des différentes configurations, consulter Collins (1990)). Parmi les configurations les plus utilisées, on retrouve surtout celles avec un analyseur ou un polariseur comme seule composante optique rotative. Pour l'ellipsométrie à modulation par analyseur rotatif, il faut remonter à l'avant-guerre pour trouver, dans un montage rudimentaire composé d'un retardateur et d'une cellule photoélectrique en guise de détecteur, la première utilisation d'un analyseur rotatif à des fins polarimétriques (Kent et Lawson, 1937); toutefois, ce n'est qu'au cours des trois dernières décennies qu'on a pu voir un développement soutenu de l'ellipsométrie à modulation par analyseur rotatif. En effet, on peut maintenant répertorier plusieurs configurations instrumentales, à savoir: (1) PEA_r (Suits, 1971; van der Meulen et Hien, 1974; Aspnes, 1974), (2) $PREA_r$ (Cahan et Spanier, 1969; Greef, 1970; Hauge et Dill, 1973; Scholtens et al., 1973; Russev, 1988), (3) PEA_rA (Archard et al., 1952; Faber et Smith, 1968; Straaijer et al., 1980) et (4) $PREA_rA$ (Russev et Arguirov, 1999). Ces dernières configurations utilisant la combinaison analyseur rotatif-analyseur fixe ont été développées afin d'éliminer les effets de polarisation résiduelle au niveau du détecteur (Aspnes, 1975).

1.3.2.3 Application de l'ellipsométrie de réflexion à la mesure de la concentration surfacique de protéines solubles adsorbées à l'interface gaz/liquide

À la suite de l'automatisation progressive de l'ellipsométrie de réflexion, réservée jusque-là à l'étude, sous des conditions extrêmes, de processus électrochimiques quasi-statiques (par exemple, le dépôt de particules gazeuses ou métalliques sur des substrats solides sous vide), on a pu constater son application accrue à l'étude, sous des conditions moins extrêmes (par exemple, des conditions physiologiques), de processus biophysiques dynamiques comme l'adsorption de macromolécules d'intérêt biologique (peptides, protéines, anesthésiques, etc.) à la surface de substrats solides ou à l'interface de substrats liquides recouverts ou non par des monocouches de composés amphiphiles (par exemple, des lipides) (pour une revue, consulter Malmsten, 2003b). En outre, avec la diminution du temps d'acquisition de la mesure, on peut désormais suivre continûment la cinétique d'adsorption d'une macromolécule et, par conséquent, l'évolution temporelle des paramètres optiques d'un film adsorbé. À titre d'exemple, au cours des trois dernières décennies, ces nouveaux développements de l'ellipsométrie de réflexion ont été employés avantageusement, par l'une ou l'autre des méthodes mentionnées précédemment, à la mesure ellipsométrique de la concentration surfacique de protéines solubles bien connues[34], adsorbées à l'interface de substrats liquides de toutes sortes (pour une liste représentative mais non exhaustive de publications sur les protéines solubles les plus étudiées par ces méthodes, consulter le Tableau 1.3, Section 1.3.1.2).

---

[34] La première application de l'ellipsométrie de réflexion en mode nul a été réalisée par Benjamins et al. (1975) avec de la β-CAS et κ-CAS adsorbées à l'interface air/solution, tandis que celle en mode rotatif a été faite plus récemment par Gurkov et al. (2003) avec de la β-LTG adsorbée à l'interface air/solution.

1.4 Problématique et objectifs de recherche

Comme on l'a vu précédemment (voir Section 1.3.2), les deux modes de l'ellipsométrie de réflexion ont tous deux leurs avantages et leurs désavantages. Or, malgré leur différence opératoire, on remarque aisément que ces deux modes s'appuient sur des montages optiques similaires. De fait, il a été récemment montré que la combinaison de ces deux modes en un seul et même montage était possible (Russev et Arguirov, 1999), mais aussi applicable à l'étude de la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface air/solution (Gurkov et al., 2003). Ayant déjà en notre possession un ellipsomètre à annulation conventionnel, lequel était voué à des études ellipsométriques sur des films de phospholipides ou de protéines étalés à l'interface air/solution, sa conversion vers un ellipsomètre hybride était motivée et ce, pour deux raisons majeures: (1) la nécessité d'avoir un nouvel instrument avec une architecture simplifiée et donc plus facile à automatiser; (2) la possibilité d'avoir un instrument plus polyvalent, c'est-à-dire avec une vocation élargie permettant des études de cinétique d'adsorption de protéines solubles à l'interface air/solution.

Dans ce but, les objectifs de recherche suivants ont été définis:

(i) Concevoir, construire, motoriser et automatiser un montage combiné d'ellipsométrie et de tensiométrie permettant, d'une part, l'alternance entre les deux modes opératoires de l'ellipsométrie de réflexion et, d'autre part, des mesures ellipsométriques et tensiométriques simultanées de la cinétique d'adsorption de protéines solubles à l'interface air/solution;

(ii) Développer, à l'aide du formalisme de Jones, les bases théoriques pour l'interprétation des données obtenues avec l'ellipsomètre hybride dans le mode rotatif;

(iii) Tester la capacité et la fiabilité du montage combiné et de son logiciel de gestion par l'étude en mode rotatif de la cinétique d'adsorption à l'interface air/solution d'une protéine soluble bien connue, l'ovalbumine.

CHAPITRE II THÉORIE

Ce chapitre a pour objectif de présenter les aspects théoriques de l'ellipsométrie de réflexion nécessaires à la compréhension des modes nul et rotatif. Ce chapitre comprend en tout cinq sections principales. Dans la première section, on s'intéressera à la propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu infini, simple[35] et non absorbant (non conducteur) sans effet polarisant. Dans ce contexte, on élaborera la représentation mathématique d'une onde électromagnétique, laquelle constituera une modélisation simplifiée du faisceau lumineux en propagation sur le parcours optique d'un ellipsomètre. À partir de la dépendance temporelle du champ électrique associé à une onde électromagnétique, on définira les trois caractéristiques essentielles à sa description, à savoir, l'intensité et la phase moyenne, mais aussi, partant du principe de superposition ondulatoire, l'état de polarisation. Ensuite, à partir de cette dernière caractéristique, cruciale à la compréhension du principe de l'ellipsométrie de réflexion, on présentera les différents états de polarisation possibles et on introduira deux représentations, l'une géométrique, qui permettra de relier état de polarisation et angles ellipsométriques, l'autre vectorielle, qui conduira au formalisme matriciel de Jones permettant de caractériser la modification de cet état de polarisation. Dans la deuxième section, on s'intéressera à la propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu infini avec différents types d'anisotropie induisant des effets polarisants. Dans ce contexte, on appliquera le formalisme matriciel de Jones développé précédemment à la modification de l'état de polarisation, lequel donnera une modélisation simplifiée et idéalisée des composantes optiques polarisantes présentes dans un ellipsomètre. On distinguera deux types de composantes optiques polarisantes idéales, à savoir, en transmission et en réflexion. En outre, on attribuera à chacune de ces composantes, une matrice de transformation propre. Dans la troisième section, on s'intéressera à la propagation ondulatoire et, plus particulièrement, à la

---

[35] On reviendra plus loin (voir Section 2.1.1) sur la définition d'un milieu simple.

réflexion interfaciale d'un faisceau lumineux polarisé à incidence oblique dans un milieu stratifié constitué de l'empilement de deux milieux semi-infinis, simples et non absorbants ou de l'empilement d'un milieu fini, simple et non absorbant, coincé entre ces deux mêmes milieux. Dans chacun des cas, et partant des lois de Snell sur la réflexion et la réfraction, on obtiendra les coefficients de réflexion (locaux ou globaux) puis les expressions des rapports ellipsométriques reliant les angles ellipsométriques à la modification de l'état de polarisation, lesquels fourniront une modélisation simplifiée de la réponse optique d'un échantillon (par exemple, un film protéique mince adsorbé à l'interface air/solution), nécessaire à l'exploitation des données ellipsométriques.

Pour l'ensemble du texte, on se conformera entièrement à la convention de Muller (Muller, 1969)[36]. En outre, on optera à quelques reprises pour la notation phaseur afin de simplifier les manipulations algébriques rencontrées avec les équations des différents champs en substituant les fonctions trigonométriques réelles par des fonctions exponentielles complexes (voir Annexe 2.1). Enfin, on utilisera le caractère gras pour distinguer les quantités vectorielles des quantités scalaires, et le tilde (~) pour distinguer les quantités complexes des quantités réelles.

2.1 Propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu non polarisant

Dans cette section, on donnera une description générale de *l'état de polarisation* d'un faisceau lumineux en propagation dans un milieu non polarisant comme sur le parcours optique d'un ellipsomètre, entre chacune des composantes optiques polarisantes (COPs). À ce propos, on pourra aussi consulter avec intérêt quelques ouvrages généraux consacrés à ce sujet (Clarke, 1971; Azzam et

---

[36] Parmi les choix importants institués par cette convention, on notera les signes positif et négatif, respectivement, pour la partie temporelle des champs phaseurs ($e^{i\omega t}$) (voir Section 2.1) et pour l'indice de réfraction complexe ($\tilde{n} = n - im$) (voir Section 2.2), ainsi que l'orientation du système de coordonnées rectangulaires choisi pour la propagation d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu stratifié (voir Section 2.3).

Bashara, 1987; Collett, 1992; Huard, 1993; Bennett, 1995; Kliger et al., 1997; Humlicek, 2005)

2.1.1 Onde électromagnétique

Afin de simplifier l'analyse de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux en propagation dans un milieu (électrique et magnétique) *simple*[37] et non absorbant, on peut modéliser ce faisceau comme étant constitué d'une multitude d'ondes électromagnétiques (OEMs) cohérentes et, pour le moment, de structures arbitraires. On écrit l'équation ondulatoire du champ électrique *phaseur* (ou *spatial*) $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$[38] associé à l'une de ces OEMs telle que (Kriezis et al., 1992; Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.2)

$$\nabla^2\tilde{\boldsymbol{E}} + k^2\tilde{\boldsymbol{E}} = \boldsymbol{0} \tag{2.01}$$

avec

$$k = \omega(\mu\varepsilon)^{1/2} \tag{2.02}$$

où k, ω, ε et μ représentent, respectivement, le nombre d'onde, la fréquence angulaire, la permittivité et la perméabilité absolues du milieu. C'est *l'équation ondulatoire d'Helmholtz* de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$, laquelle spécifie le comportement ondulatoire de ce champ associé à une OEM de structure arbitraire en propagation selon une direction arbitraire dans un milieu simple et non absorbant.

Dans le cas spécifique d'une OEM de structure plane et uniforme (c'est-à-dire avec $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ de même amplitude et de même phase sur une infinité de plans

---

[37] On qualifiera de simple, un milieu (électrique et magnétique) pour lequel la permittivité et la perméabilité relatives sont à la fois *linéaires* (indépendantes de l'intensité des champs), *homogènes* (indépendantes de la position dans le milieu), *isotropes* (indépendantes de la direction des champs) et *réelles*. Dans la suite du texte, on assumera toujours que le milieu est simple à moins d'indication contraire.

[38] Dans la suite du texte, on utilisera uniquement le champ électrique ($\boldsymbol{E}$) (aussi appelé *champ optique*) dans la description générale d'une OEM. Ce choix peut s'expliquer par le fait que lors des interactions lumière-matière, la force électrique exercée par $\boldsymbol{E}$ sur les électrons se veut beaucoup plus importante que la force magnétique exercée par le champ magnétique ($\boldsymbol{H}$).

perpendiculaires (fronts d'onde) à la direction de propagation), on écrit une solution particulière[39] de l'éq. (2.01) *sous forme spatiale* telle que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) &\equiv \tilde{\boldsymbol{E}}_{+}(\boldsymbol{r}) + \tilde{\boldsymbol{E}}_{-}(\boldsymbol{r}) \\ &= \boldsymbol{E}_{0+} e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)} + \boldsymbol{E}_{0-} e^{+i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)}\end{aligned} \tag{2.03}$$

où $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{r}$ et δ représentent, respectivement, les vecteurs de propagation (ou nombre d'onde) et de position, et la phase de l'OEM. C'est *l'équation de propagation* de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$, laquelle décrit la forme ondulatoire *statique* de ce champ associé à une OEM plane et uniforme en propagation selon une direction (positive et négative) arbitraire dans un milieu simple et non absorbant. Les amplitudes de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ pour les directions de propagation positive et négative ($\boldsymbol{E}_{0+}$ et $\boldsymbol{E}_{0-}$) sont des constantes arbitraires à déterminer au moyen des conditions limites. On peut démontrer la validité de cette solution par une substitution directe de l'éq. (2.03) dans l'éq. (2.01).

À l'aide de la notation phaseur, on peut aussi mettre la solution donnée par l'éq. (2.03) *sous forme spatio-temporelle* telle que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r},t)\right\} \\ &= \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} \\ &= \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}_{+}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} + \tilde{\boldsymbol{E}}_{-}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} \\ &= \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}_{0+} e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)} + \tilde{\boldsymbol{E}}_{0-} e^{i(\omega t + \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)}\right\}\end{aligned} \tag{2.04}$$

ou

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \boldsymbol{E}_{+}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{E}_{-}(\boldsymbol{r},t) \\ &= \boldsymbol{E}_{0+}\cos(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \delta) + \boldsymbol{E}_{0-}\cos(\omega t + \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \delta)\end{aligned} \tag{2.05}$$

où $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ représente le champ électrique *instantané* (ou *spatio-temporel*) associé à l'OEM; Re{...} signifie "partie réelle de ...".

---

[39] Une solution générale ferait intervenir une superposition des solutions particulières associées à chacune des valeurs possibles de $\boldsymbol{k}$.

C'est *l'équation de propagation* de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, laquelle décrit la forme ondulatoire *dynamique* de ce champ associé à une OEM plane et uniforme en propagation selon une direction arbitraire dans un milieu simple et non absorbant.

2.1.2 Caractéristiques d'une onde électromagnétique

À partir de l'éq. (2.05), on voit qu'une OEM possède toutes les caractéristiques suivantes: (i) *vectorielle*, à cause de la direction d'oscillation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ spécifiée par $\boldsymbol{E}_{0+}$ et $\boldsymbol{E}_{0-}$, (lesquelles ne dépendent ni de $\boldsymbol{r}$, ni de t), (ii) *harmonique*, à cause de la forme sinusoïdale du mouvement d'oscillation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ au cours du temps, (iii) *progressive*, à cause du mouvement de propagation dans les directions positive (+) et négative (-) de $\boldsymbol{k}$, (iv) *plane*, c'est-à-dire pour laquelle on peut définir une famille de plans tous perpendiculaires à $\boldsymbol{k}$, (v) *transversale*, puisque la direction d'oscillation spécifiée par $\boldsymbol{E}_{0+}$ et $\boldsymbol{E}_{0-}$ est en tout point perpendiculaire à la direction de propagation, celle-là spécifiée par $\boldsymbol{k}$, et (vi) (quasi-) *monochromatique*, c'est-à-dire formée d'un spectre de largeur (quasiment) nulle ne comportant qu'une seule fréquence (ν) discrète. En résumé, une OEM harmonique, progressive, plane, transversale et monochromatique sera une onde avec $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ sinusoïdal, ayant la même direction, la même amplitude, la même phase et la même fréquence sur une infinité de plans perpendiculaires à la direction de propagation (Figure 2.1). Pratiquement, toutefois, de telles ondes ne peuvent vraiment exister à cause des dimensions finies des sources lumineuses. Malgré tout, en étant suffisamment éloignés de la source, les fronts d'onde (surfaces de phase constante) sphériques des OEMs émises seront perçus *localement* comme étant planaires, et on pourra alors modéliser le faisceau lumineux par une OEM plane et uniforme.

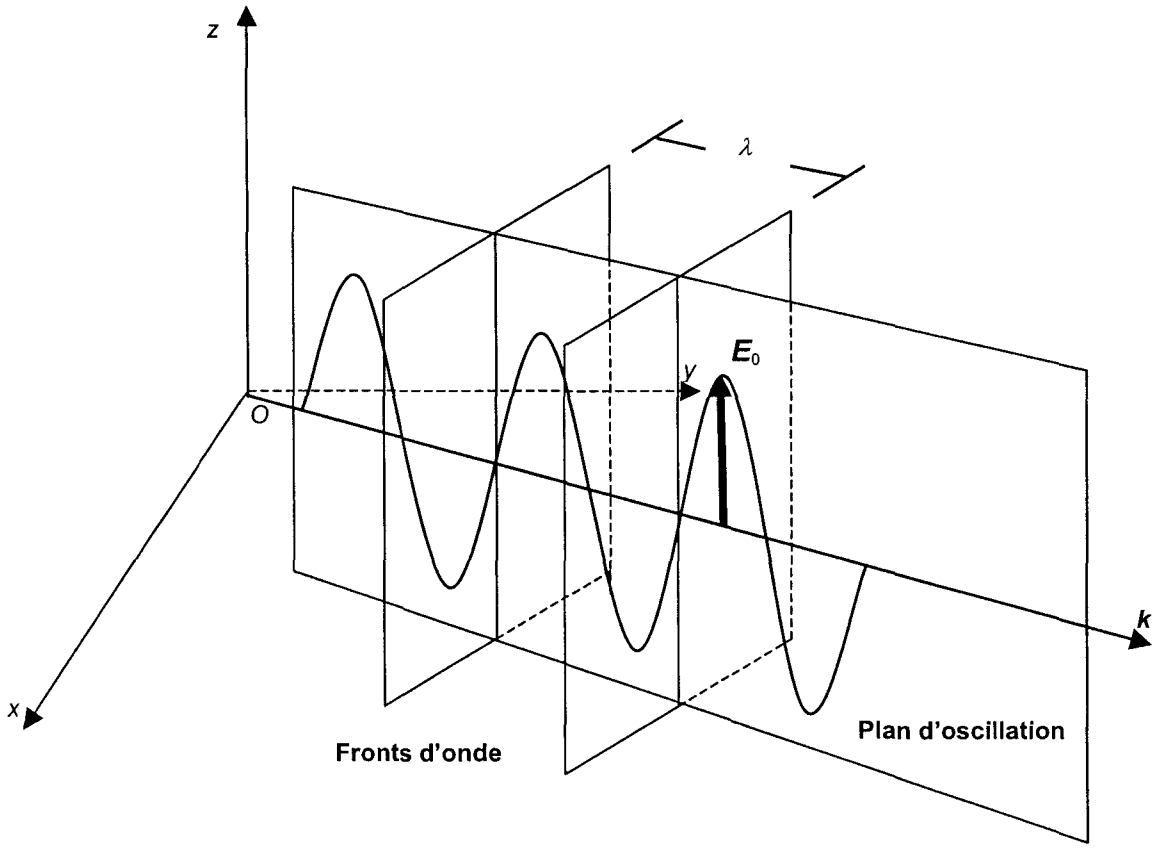


Figure 2.1: Représentation schématique de l'oscillation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ associé à une OEM polarisée linéaire en propagation dans une direction spécifiée par $\boldsymbol{k}$.

2.1.3 Propriétés d'une onde électromagnétique

On peut fournir une description complète d'une OEM harmonique, progressive, plane, transversale et monochromatique[40] à partir des trois propriétés suivantes: (1) l'intensité, (2) la phase moyenne et (3) l'état de polarisation. En outre, ces propriétés dépendent des amplitudes et/ou des phases des composantes orthogonales de l'OEM.

---

[40] Dans la suite du texte, on prendra pour acquis qu'une OEM possède toutes ces caractéristiques.

2.1.3.1 Intensité et phase moyenne

Généralement, on définit l'intensité d'une OEM (et, par extension, d'un faisceau lumineux) en propagation selon une direction arbitraire dans un milieu simple et non absorbant telle que (voir Annexe 2.3)

$$I \equiv \langle \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) \rangle = \frac{1}{2\eta} \left\langle |\boldsymbol{E}_0|^2 \right\rangle \tag{2.06}$$

avec

$$\eta = (\mu/\varepsilon)^{1/2} \tag{2.07}$$

où $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$, $\boldsymbol{E}_0$ et η représentent, respectivement, le champ de densité de puissance surfacique instantané, l'amplitude de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ et l'impédance absolue.

Pour une OEM se propageant dans la direction (positive) de l'axe Oz, on réécrit l'éq. (2.06) telle que

$$I = \langle \boldsymbol{P}(z,t) \rangle \propto \left\langle E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \right\rangle \tag{2.08}$$

où E_{0x}, E_{0y} représentent les amplitudes de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à deux OEMs orthogonales en propagation selon les axes Ox et Oy.

En outre, on définit la phase moyenne d'une OEM se propageant dans la direction (positive) de l'axe Oz telle que

$$\langle \delta \rangle \equiv \frac{(\delta_x + \delta_y)}{2} \tag{2.09}$$

où δ_x et δ_y représentent, respectivement, les phases de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à deux OEMs orthogonales en propagation selon les axes Ox et Oy.

On reviendra plus loin (voir Section 2.1.3.2.1) sur la provenance de ces OEMs orthogonales.

2.1.3.2 État de polarisation

2.1.3.2.1 États de polarisation linéaire, circulaire et elliptique

En plus d'être dotée des deux propriétés entrevues précédemment, une OEM peut aussi être *polarisée*, laquelle propriété dépendra de la variation temporelle de la direction de $\boldsymbol{E}_0$ pour un même point sur n'importe lequel front d'onde. Par exemple, on écrit l'équation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ associé à une OEM en oscillation selon une direction arbitraire spécifiée par $\boldsymbol{E}_0$ et en propagation selon la direction positive spécifiée par $\boldsymbol{k}$ telle que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \delta) \\ &= E_0 \cos(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \delta)\hat{\boldsymbol{e}}_u\end{aligned} \tag{2.10}$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{e}}_u \cdot \hat{\boldsymbol{e}}_u &= 1 \\ \hat{\boldsymbol{e}}_u \cdot \boldsymbol{k} &= 0\end{aligned} \tag{2.11}$$

où $\hat{\boldsymbol{e}}_u$ représente un vecteur unitaire constant orienté dans la direction arbitraire d'oscillation spécifiée par $\boldsymbol{E}_0$.

Ainsi, avec une amplitude ayant une même direction au cours du temps, les plans d'oscillation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ seront tous coplanaires[41] entre eux et l'OEM sera qualifiée de polarisée (linéaire). Par contre, avec une amplitude ayant une direction aléatoire au cours du temps, les plans d'oscillation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ seront désormais non coplanaires et l'OEM sera plutôt qualifiée de non polarisée. Cette propriété de polarisation demeure aussi valide pour une OEM résultant de la superposition linéaire de deux OEMs polarisées linéaires et mutuellement orthogonales. Dans

---

[41] Dans cette situation, on définira le plan d'oscillation comme étant le plan de polarisation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$.

cette situation, l'OEM résultante sera qualifiée de polarisée elliptique à divers degrés dépendamment de l'importance de l'une ou l'autre des OEMs constituantes (et donc de la coplanarité des différents $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ associés). Par exemple, on peut généraliser l'éq. (2.10) et écrire $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ d'une OEM comme la résultante de la superposition de deux OEMs en oscillation selon des directions arbitraires spécifiées par $\boldsymbol{E}_0'$ et $\boldsymbol{E}_0''$, et en propagation dans une même direction positive spécifiée par $\boldsymbol{k}$, tel que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \boldsymbol{E}'(\boldsymbol{r},t)+\boldsymbol{E}''(\boldsymbol{r},t)\\ &= \boldsymbol{E}_0'\cos(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta')+\boldsymbol{E}_0''\cos(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta'')\\ &= E_0'\cos(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta')\hat{\boldsymbol{e}}_u'+E_0''\cos(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta'')\hat{\boldsymbol{e}}_u''\end{aligned} \tag{2.12}$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{e}}_u'\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_u' &= \hat{\boldsymbol{e}}_u''\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_u''=1\\ \hat{\boldsymbol{e}}_u'\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_u'' &= \hat{\boldsymbol{e}}_u'\cdot\boldsymbol{k}=\hat{\boldsymbol{e}}_u''\cdot\boldsymbol{k}=0\end{aligned} \tag{2.13}$$

On peut simplifier considérablement l'analyse de l'état de polarisation elliptique décrit par l'éq. (2.12) en se plaçant dans un système de coordonnées rectangulaires ($S(x,y,z)$), direct et orthonormé, et en considérant maintenant $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ d'une OEM comme la résultante de la superposition de deux OEMs en oscillation selon les directions positives des axes Ox et Oy spécifiées, respectivement, par $\boldsymbol{E}_{0x}$ et $\boldsymbol{E}_{0y}$, et en propagation selon la direction positive spécifiée par l'axe Oz ($\boldsymbol{k} = k\hat{\boldsymbol{e}}_z$). Ainsi, on réécrit les éqs. (2.12) et (2.13) telles que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}(z,t) &= \boldsymbol{E}_x(z,t)+\boldsymbol{E}_y(z,t)\\ &= \boldsymbol{E}_{0x}\cos(\omega t-kz+\delta_x)+\boldsymbol{E}_{0y}\cos(\omega t-kz+\delta_y)\\ &= E_{0x}\cos(\omega t-kz+\delta_x)\hat{\boldsymbol{e}}_x+E_{0y}\cos(\omega t-kz+\delta_y)\hat{\boldsymbol{e}}_y\end{aligned} \tag{2.14}$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{e}}_x\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_x &= \hat{\boldsymbol{e}}_y\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_y=1\\ \hat{\boldsymbol{e}}_x\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_y &= \hat{\boldsymbol{e}}_x\cdot\boldsymbol{k}=\hat{\boldsymbol{e}}_y\cdot\boldsymbol{k}=0\end{aligned} \tag{2.15}$$

ou, sous forme de composantes, telles que

$$\text{OEM selon } Ox \quad \begin{cases} E_x(z,t) = E_{0x}\cos(\omega t - kz + \delta_x) = E_{0x}\cos(\tau + \delta_x) & (E_{0x} \geq 0) \\ E_y(z,t) = 0 \\ E_z(z,t) = 0 \end{cases} \tag{2.16a}$$

et

$$\text{OEM selon } Oy \quad \begin{cases} E_x(z,t) = 0 \\ E_y(z,t) = E_{0y}\cos(\omega t - kz + \delta_y) = E_{0y}\cos(\tau + \delta_y) & (E_{0y} \geq 0) \\ E_z(z,t) = 0 \end{cases} \tag{2.16b}$$

où $\boldsymbol{E}_x(z,t)$, $\boldsymbol{E}_y(z,t)$, E_u (u = x, y, z) et τ représentent, respectivement, les champs électriques instantanés associés à deux OEMs en propagation selon les axes Ox et Oy, les composantes de ces champs selon les axes Ox, Oy et Oz, et la partie variable (ou spatio-temporelle) du facteur de phase.

Suivant le principe de superposition linéaire, par l'addition des composantes E_x et E_y associés aux deux OEMs constituantes et décrites par les éqs. (2.16a,b), on écrit le champ électrique instantané associé à l'OEM résultante tel que

$$E(\tau) = E_x(\tau) + E_y(\tau) = E_{0x}\cos(\tau + \delta_x) + E_{0y}\cos(\tau + \delta_y) \tag{2.17}$$

À partir de l'éq. (2.17), on peut montrer que (Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.4)

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\cos\delta + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = \sin^2\delta \tag{2.18}$$

avec

$$\delta = \delta_y - \delta_x \tag{2.19}$$

où δ représente la phase différentielle entre E_x et E_y.

L'éq. (2.18) est un cas particulier d'équation quadratique d'une section conique. On peut s'assurer du type de section conique simplement en vérifiant le signe du déterminant associé à cette équation.

À partir de l'éq. (2.18), on pose que

$$\begin{vmatrix} \dfrac{1}{E_{0x}^2} & -\dfrac{\cos\delta}{E_{0x}E_{0y}} \\ -\dfrac{\cos\delta}{E_{0x}E_{0y}} & \dfrac{1}{E_{0y}^2} \end{vmatrix} = \frac{1}{(E_{0x}E_{0y})^2}\left(1-\cos^2\delta\right) = \left(\frac{\sin\delta}{E_{0x}E_{0y}}\right)^2 \geq 0 \qquad (2.20)$$

Puisque la valeur du déterminant est soit nulle ou positive, l'extrémité du vecteur de $E(\tau)$ décrit alors un mouvement linéaire[42] ou elliptique et l'OEM associée à ce champ est alors qualifiée de polarisée linéaire ou elliptique.

En effet, on remarque qu'en faisant varier les amplitudes et les phases des deux composantes de $E(\tau)$, on obtient différents états de polarisation, à savoir (Figure 2.2):

(i) polarisation linéaire ($\forall\ E_{0x}, E_{0y}$; $\delta = \pm m\pi$ avec $m = 0, 1, 2, \ldots$):

$$E_y = (-1)^m \left(\frac{E_{0y}}{E_{0x}}\right) E_x \qquad (2.21) \blacktriangleleft$$

C'est l'équation d'une droite affine de pente $(-1)^m E_{0y}/E_{0x}$.

(ii) polarisation circulaire ($E_{0x} = E_{0y}$; $\delta = \pm(2m+1)\pi/2$ avec $m = 0, 1, 2, \ldots$)[43]:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = 1 \qquad (2.22) \blacktriangleleft$$

---

[42] On peut montrer rigoureusement à l'aide d'un test analytique de déterminants (pour le cas $\sin^2\delta = 0$ et $E_{0x}, E_{0y} \geq 0$) que ce mouvement linéaire n'est rien d'autre qu'une ellipse dégénérée en deux droites parallèles coïncidentes.

[43] Afin de distinguer les états de polarisation circulaire droite et gauche, on remplacera la condition de phase unique $\delta = \pm(2m+1)\pi/2$ ($m = 0, 1, 2, \ldots$) par deux conditions, à savoir: (i) $\delta = (4m+1)\pi/2$ ($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$) dans le cas de la polarisation circulaire droite, et (ii) $\delta = (4m-1)\pi/2$ ($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$) dans le cas de la polarisation circulaire gauche.

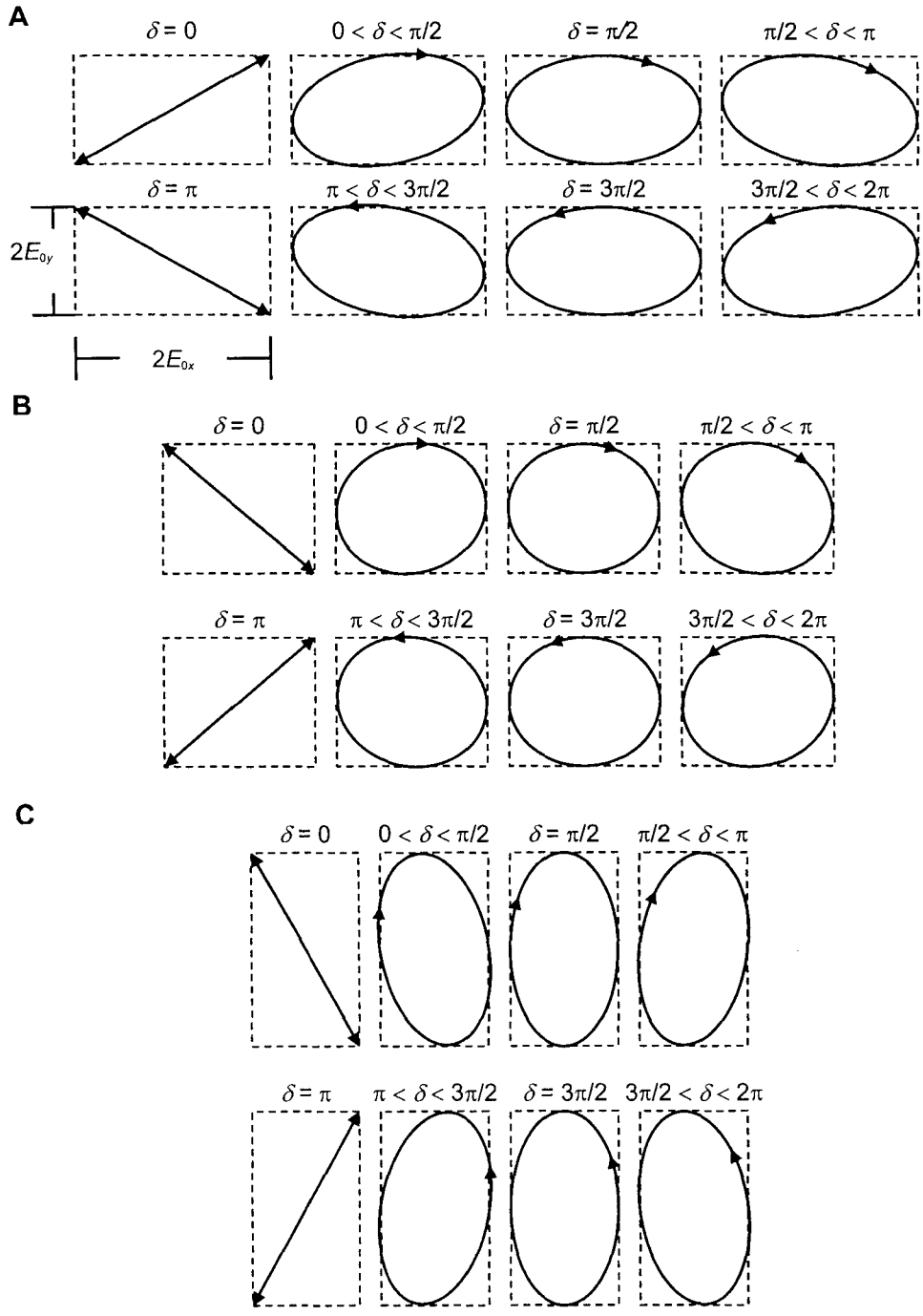


Figure 2.2: Représentation schématique des états de polarisation pour différentes conditions de phase et d'amplitude. (A) $E_{0x} > E_{0y}$, (B) $E_{0x} = E_{0y}$ et (C) $E_{0x} < E_{0y}$.

C'est l'équation d'un cercle de centre $C(0,0)$ et de rayon $r = 1$.

(iii) polarisation elliptique ($E_{0x} \neq E_{0y}$; $\delta \neq \pm m\pi$, $\pm(2m+1)\pi/2$ avec $m = 0, 1, 2, \ldots$):

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\cos\delta + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = \sin^2\delta \qquad (2.23) \blacktriangleleft$$

C'est l'équation d'une ellipse de centre $C(0,0)$, et de demi-axes majeur $a = E_{0x}$ et mineur $b = E_{0y}$.

2.1.3.2.2 Représentation géométrique d'un état de polarisation

On sait maintenant qu'on peut considérer l'état de polarisation d'une OEM comme étant le lieu géométrique décrit par l'extrémité du vecteur $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ au cours du temps en un point donné, tel que vu par un observateur regardant directement dans le faisceau lumineux. Dans la section précédente, on a pu voir que, généralement, ce lieu géométrique correspond à une ellipse inscrite dans un rectangle dont les côtés sont parallèles aux axes Ox et Oy, et de longueurs $2E_{0x}$ et $2E_{0y}$ ($E_{0x} \geq E_{0y}$). Les coordonnées des points d'inscription de l'ellipse dans le rectangle sont ($\pm E_{0x}$, $\pm E_{0y}\cos\delta$) et ($\pm E_{0x}\cos\delta$, $\pm E_{0y}$) (Born et Wolf, 1999) (Figure 2.3).

Cependant, à cause des valeurs généralement non nulles des phases de chacune des OEMs, les axes de l'ellipse de polarisation de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ ne coïncident pas nécessairement avec les axes Ox et Oy. En outre, dépendamment des valeurs des amplitudes de chacune des OEMs, cette ellipse sera plus ou moins aplatie. Ainsi, l'état de polarisation d'une OEM peut être caractérisé par deux angles, l'un d'azimut (ψ), l'autre d'ellipticité (χ), respectivement liés à l'orientation et à l'aplatissement de l'ellipse de polarisation. Pour une ellipse tournée de ψ ($0 \leq \psi < \pi$) relativement aux axes Ox et Oy, on peut montrer que (Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.5)

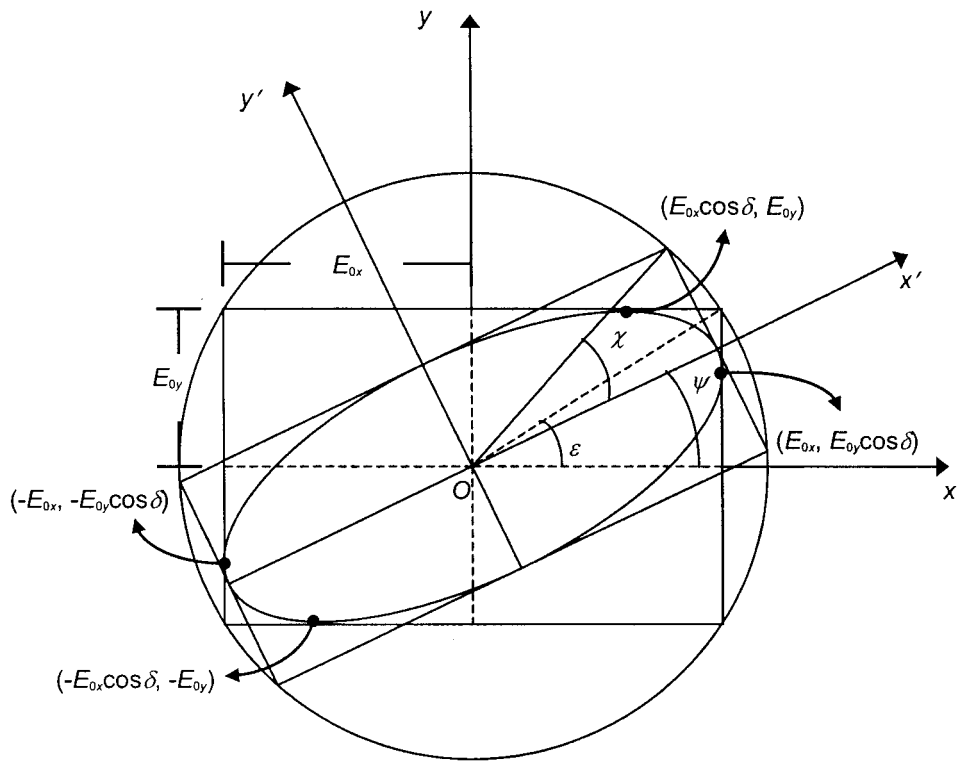


Figure 2.3: Représentation schématique des caractéristiques géométriques d'une OEM polarisée elliptique.

$$\tan 2\psi = \tan 2\nu \cos\delta \tag{2.24}$$

et

$$\sin 2\chi = \sin 2\nu \sin\delta \tag{2.25}$$

avec

$$\tan\nu = \varepsilon = \frac{E_{0y}}{E_{0x}} \tag{2.26}$$

où ν $(0 \leq \nu \leq \pi/2)$ représente un angle auxiliaire relié au rapport des amplitudes (ε) dans $S(x,y,z)$.

On voit grâce aux éqs. (2.24) et (2.25), que ψ et χ ne dépendent que de ε et δ. Donc, pour une OEM dans un état de polarisation arbitraire, on peut relier l'orientation et l'aplatissement de l'ellipse de polarisation aux composantes de $E(\tau)$. Par exemple, pour $\delta = m\pi$ (m = 0, ±1, ±2, ...) on voit bien d'après les éqs. (2.24) et (2.25) qu'on obtient une droite ($\psi = \nu$ et $\chi = 0$ (aplatissement maximal)) c'est-à-dire une OEM polarisée linéaire.

2.1.3.2.3 Représentation vectorielle de Jones d'un état de polarisation

On peut maintenant développer la représentation vectorielle de Jones, laquelle permettra d'englober de manière concise toutes les propriétés importantes d'une OEM c'est-à-dire l'intensité, la phase moyenne et, plus particulièrement, l'état de polarisation, par l'obtention du vecteur de Jones correspondant (Jones, 1941). Pour ce faire, on se servira avantageusement de la notation phaseur. Ainsi, on écrit le champ électrique phaseur associé à une OEM polarisée elliptique en propagation selon la direction positive de l'axe Oz tel que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}(z) &= \tilde{\boldsymbol{E}}_x(z) + \tilde{\boldsymbol{E}}_y(z) \\ &= \tilde{E}_x(z)\hat{\boldsymbol{e}}_x + \tilde{E}_y(z)\hat{\boldsymbol{e}}_y \\ &= e^{-ikz}\left[\tilde{E}_x(0)\hat{\boldsymbol{e}}_x + \tilde{E}_y(0)\hat{\boldsymbol{e}}_y\right] = e^{-ikz}\tilde{\boldsymbol{E}}(0) \\ &= e^{-ikz}\left(E_{0x}e^{i\delta_x}\hat{\boldsymbol{e}}_x + E_{0y}e^{i\delta_y}\hat{\boldsymbol{e}}_y\right) = e^{-ikz}\tilde{\boldsymbol{E}}_0\end{aligned} \tag{2.27}$$

ou, plus succinctement, tel que

$$J_{\tilde{E}(z)} = e^{-ikz} J_{\tilde{E}(0)} \cdot \left[\hat{\boldsymbol{e}}_x \quad \hat{\boldsymbol{e}}_y\right] \tag{2.28}$$

avec[44,45]

---

[44] Dans la suite du texte, on utilisera (bien qu'abusivement) $\tilde{\boldsymbol{E}}(z)$ pour désigner directement le vecteur de Jones sur le plan z.

[45] Par convention, on définira toujours le vecteur de Jones de référence sur le plan $z = 0$. Toutefois, il faut rappeler que les composantes de $\tilde{\boldsymbol{E}}(0)$, définies sur ce plan, sont reliées à elles-mêmes sur un autre plan séparé d'une distance z. Formellement, on écrira cela tel que

$$J_{\tilde{E}(z)} \equiv \tilde{\boldsymbol{E}}(z) \tag{2.29}$$

et

$$\begin{aligned} J_{\tilde{E}(0)} &= \begin{bmatrix} \tilde{E}_x(0) \\ \tilde{E}_y(0) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} E_{0x}e^{i\delta_x} \\ E_{0y}e^{i\delta_y} \end{bmatrix} = e^{i\langle\delta\rangle}\begin{bmatrix} E_{0x}e^{-i\delta/2} \\ E_{0y}e^{i\delta/2} \end{bmatrix} = \tilde{C}\begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y}e^{i\delta} \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{2.30}$$

où $J_{\tilde{E}(z)}$ représente le vecteur de Jones ou, à strictement parler, la matrice (complexe) des composantes du vecteur de Jones sur le plan z. $\tilde{C}$ est une constante de phase.

De plus, grâce à cette représentation, on réobtient aussi l'expression de l'intensité pour une OEM en propagation selon l'axe Oz (voir éq. (2.08)) en faisant le produit scalaire entre $\tilde{\boldsymbol{E}}(z)$ et son adjoint tel que

$$I \propto \left\langle \tilde{\boldsymbol{E}}^{\dagger}(z) \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}(z) \right\rangle \tag{2.31}$$

où $\tilde{\boldsymbol{E}}^{\dagger}(z)$ représente l'adjoint[46] de $\tilde{\boldsymbol{E}}(z)$.

En effet, par la substitution de l'éq. (2.28) dans l'éq. (2.31), on obtient que

$$\begin{aligned} I &\propto \left\langle \begin{bmatrix} \tilde{E}_{0x}^{*}e^{-i\delta_x} & \tilde{E}_{0y}^{*}e^{i\delta_y} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \tilde{E}_{0x}e^{i\delta_x} \\ \tilde{E}_{0y}e^{i\delta_y} \end{bmatrix} \right\rangle \\ &= \left\langle \tilde{E}_{0x}^{*}\tilde{E}_{0x} + \tilde{E}_{0y}^{*}\tilde{E}_{0y} \right\rangle = \left\langle \left|\tilde{E}_{0x}\right|^2 + \left|\tilde{E}_{0y}\right|^2 \right\rangle \end{aligned} \tag{2.32}$$

$\tilde{\boldsymbol{E}}(z) = e^{-ikz}\,\tilde{\boldsymbol{E}}(0)$.

[46] On définira la matrice adjointe d'une matrice M comme étant la matrice complexe conjuguée transposée. Formellement, pour tout élément m_{ij} de la matrice M, on écrira cela tel que

$$m_{ij} \leftrightarrow m_{ji}^{*} = m_{ij}^{\dagger}.$$

Les éqs. (2.31) et (2.32) seront utilisées dans le prochain chapitre (voir Section 3.4.1.2) lors du calcul de l'intensité du faisceau lumineux à la sortie du parcours optique de l'ellipsomètre hybride en mode rotatif.

Enfin, comme la multiplication du vecteur de Jones par une constante complexe quelconque ne modifie pas l'état de polarisation, il est souvent plus pratique de travailler avec un vecteur de Jones *normé*. Pour ce faire, on appliquera à l'éq. (2.30) une condition de normalisation telle que

$$I \propto \left\langle \tilde{\boldsymbol{E}}^{\dagger}(z) \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}(z) \right\rangle = 1 \tag{2.33}$$

et on prendra l'une des deux phases comme référence. Par exemple, en choisissant δ_x, on pose que

$$\delta_x = 0\,, \tag{2.34}$$

Avec ces deux conditions, on écrit le vecteur de Jones (de référence) normé de l'éq. (2.30) tel que[47]

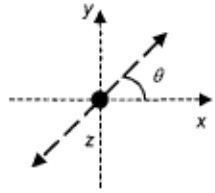
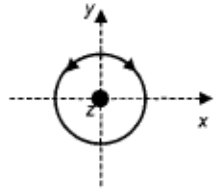
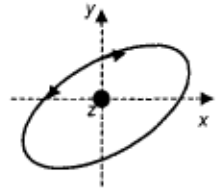
$$\tilde{\boldsymbol{E}} = \frac{1}{\left\langle \left|\tilde{E}_{0x}\right|^2 + \left|\tilde{E}_{0y}\right|^2 \right\rangle^{1/2}} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\delta} \end{bmatrix} \tag{2.35}$$

On voit que par la variation des amplitudes et des phases de l'éq. (2.35), on peut associer aux différents états de polarisation possibles, les vecteurs de Jones normés correspondants (Huard, 1993) (Tableau 2.1).

---

[47] Dans la suite du texte, et sans perte de généralités, on prendra pour acquis que le vecteur de Jones est toujours défini sur le plan $z = 0$.

Tableau 2.1: Représentations géométrique et vectorielle de Jones des différents états de polarisation.

État de polarisation	Phase différentielle (δ)	Représentation vectorielle de Jones[a]	Représentation géométrique
linéaire (tourné d'un angle azimutal θ)	$m\pi$ ($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$)	$\begin{bmatrix} \cos\theta \\ (-1)^m \sin\theta \end{bmatrix}$ (2.36)	
circulaire (droite ou gauche)	$(4m \pm 1)\pi/2$ ($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$)	$\frac{1}{(2)^{1/2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}$ (2.37)	
elliptique	$\neq m\pi$, $(4m \pm 1)\pi/2$ ($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$)	$\frac{1}{I^{1/2}}\begin{bmatrix} E_{0x} \\ E_{0y}e^{i\delta} \end{bmatrix}$ (2.38)	

[a] Les vecteurs de Jones sont normés et les amplitudes sont unitaires ($E_{0x} = E_{0y} = 1$) seulement pour les états de polarisation linéaire et circulaire.

2.2 Propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu polarisant

Dans cette section, on donnera une description générale de *la modification de l'état de polarisation* d'un faisceau lumineux polarisé en propagation dans un milieu polarisant comme à travers les composantes optiques polarisantes d'un ellipsomètre. À ce propos, on pourra aussi consulter avec intérêt quelques ouvrages généraux consacrés à ce sujet (Azzam et Bashara, 1987; Huard, 1993; Humlicek, 2005).

2.2.1 Composante optique polarisante idéale

Afin de simplifier l'analyse de la modification de l'état de polarisation d'une OEM polarisée en propagation à travers une COP réelle ou un système optique polarisant constitué d'une série de plusieurs COPs réelles, on peut modéliser cette composante ou ce système, respectivement, par une seule ou par une série de plusieurs COPs idéales, chacune formée d'une section d'épaisseur finie, à surfaces parallèles, découpée fictivement dans un milieu infini (isotrope ou anisotrope) ou à l'interface entre deux milieux semi-infinis (isotropes ou anisotropes) optiquement différents[48].

2.2.2 Caractéristiques d'une composante optique polarisante idéale

Une COP est *idéale* si elle possède les caractéristiques suivantes: (1) *linéaire*, c'est-à-dire capable de préserver la transversalité des composantes des champs associés à l'OEM incidente, (2) *non dépolarisante*, c'est-à-dire capable de préserver le degré de polarisation de l'OEM incidente et (3) capable de préserver la fréquence angulaire de l'OEM incidente. Dans la suite du texte, on supposera toujours une COP idéale ou un système optique polarisant constitué de COPs idéales.

2.2.3 Propriétés d'une composante optique polarisante idéale

2.2.3.1 Types de composante optique polarisante idéale

Généralement, on distingue deux types de COP idéale, à savoir: (1) en transmission et (2) en réflexion. Ainsi, pour une COP idéale en transmission, on considérera une OEM en propagation dont l'état de polarisation sera modifié

---

[48] On réalisera qu'à cause de cette modélisation, on négligera toujours la présence de certains phénomènes parasites (par exemple, les réflexions internes multiples, lesquelles peuvent devenir nuisibles pour une épaisseur très faible) dans la description de la modification de l'état de polarisation d'une OEM.

progressivement à travers le milieu; par contre, pour une COP idéale en réflexion, on considérera plutôt une OEM en propagation dont l'état de polarisation sera modifié *abruptement* à l'interface entre deux milieux optiquement différents (par exemple, par leur indice de réfraction)[49] (Figure 2.4).

2.2.3.2 Modification de l'état de polarisation

On sait que les interactions d'une OEM polarisée en propagation à travers une COP idéale peuvent mener à une modification *globale* de ses propriétés ondulatoires, en particulier, de son état de polarisation. Or, puisqu'on considère uniquement des COPs idéales (c'est-à-dire, entre autres, avec des effets de dépolarisation négligeables) et puisque la description de l'état de polarisation est basée sur la représentation vectorielle de Jones, on choisira alors avantageusement la représentation matricielle de Jones pour décrire la modification de l'état de polarisation de l'OEM[50].

2.2.3.2.1 Représentation matricielle de Jones de la modification de l'état de polarisation

Par simplicité, on considère d'abord le cas d'une OEM polarisée elliptique incidente en propagation à travers un système optique constitué d'une seule COP idéale. À cause des interactions lumière-matière entre l'OEM incidente et le système optique, on obtient une OEM émergente (transmise ou réfléchie), généralement polarisée elliptique, mais avec un degré de polarisation différent de

---

[49] Pour deux milieux, l'un ambiant (M_i), l'autre substrat (M_k), d'indices de réfraction différents ($n_i \neq n_k$), on peut modéliser un changement abrupt à l'interface par un indice de réfraction sous forme de fonction de Heaviside telle que

$$n(z) = \begin{cases} n_i, & (z > 0) \\ n_k, & (z < 0) \end{cases}.$$

[50] Dans le cas d'une composante optique dépolarisante, il faut passer de la représentation matricielle de Jones (matrices complexes 2×2 incluant des amplitudes et des phases) à celle de Mueller (matrices réelles 4×4 incluant des intensités) (Mueller, 1948).

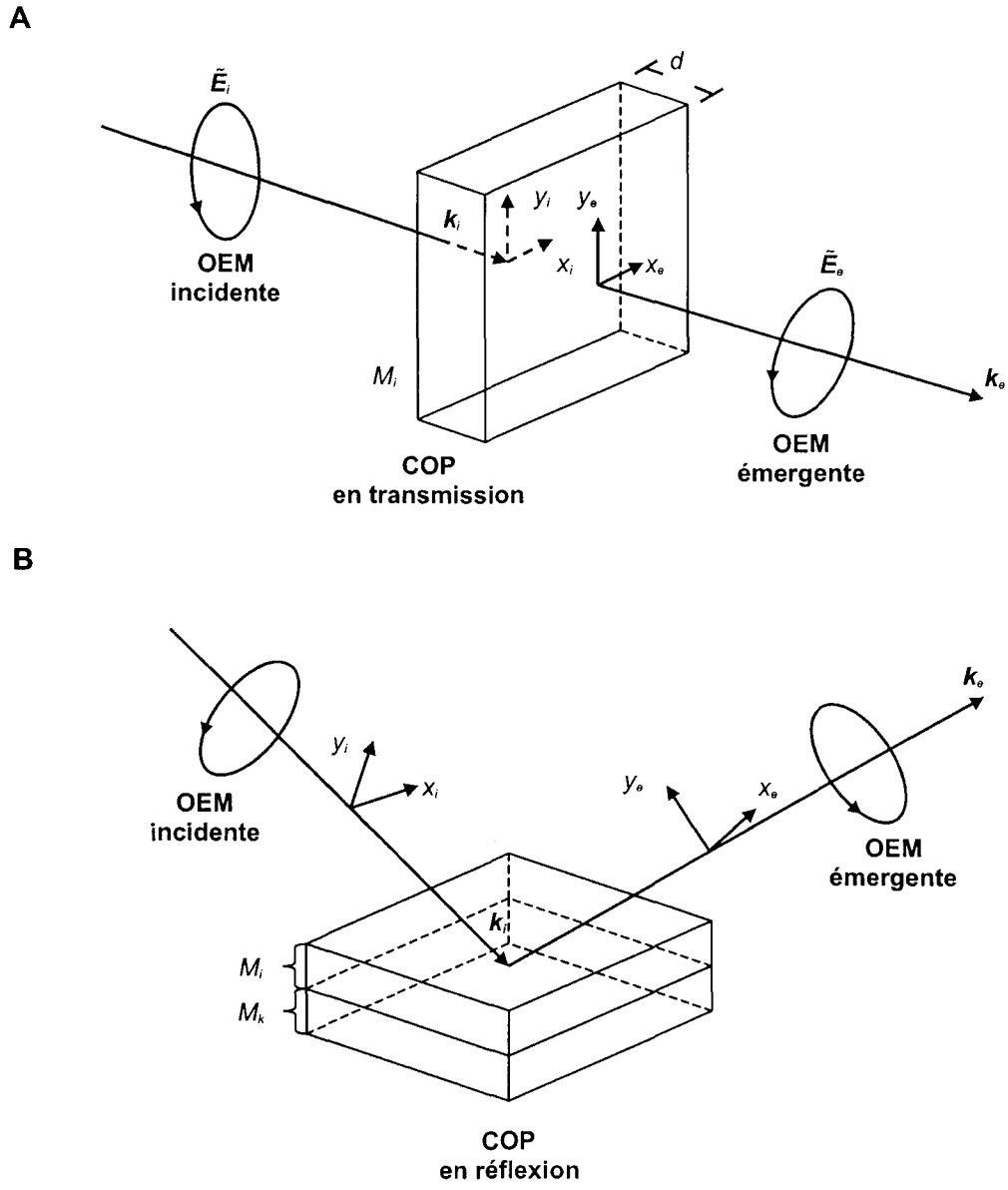


Figure 2.4: Représentation schématique des différents types de COPs idéales. (A) COP idéale en transmission constituée d'un seul milieu; (B) COP idéale en réflexion (oblique) constituée de l'interface entre deux milieux optiques différents.

celui de l'OEM incidente. On peut maintenant développer la représentation matricielle de Jones, laquelle permettra d'exprimer de manière concise la modification de l'état de polarisation de l'OEM incidente causée par la COP, par l'obtention de la matrice de transformation de Jones correspondante (Jones, 1941)[51]. Pour ce faire, on rapporte les OEMs polarisées elliptiques incidente et émergente, respectivement, à $S_i(x_i, y_i, z_i)$ et $S_e(x_e, y_e, z_e)$, avec les directions des axes Oz_i et Oz_e parallèles aux directions de propagation spécifiées par $\boldsymbol{k}_i$ et $\boldsymbol{k}_e$ (Figure 2.4). Dépendamment du type de COP, en transmission ou en réflexion, ces axes seront colinéaires ou non. De plus, bien que la position des plans $z_i = 0$ et $z_e = 0$ de ces systèmes se veut arbitraire, on peut placer ceux-ci infiniment près, respectivement, des surfaces d'entrée et de sortie de la COP. Ainsi, pour une COP idéale, on relie les vecteurs de Jones incident ($\tilde{\boldsymbol{E}}_i$) et émergent ($\tilde{\boldsymbol{E}}_e$) tels que

$$\tilde{E}_{xe} = j_{11}\tilde{E}_{xi} + j_{12}\tilde{E}_{yi} \tag{2.39a}$$

$$\tilde{E}_{ye} = j_{21}\tilde{E}_{xi} + j_{22}\tilde{E}_{yi} \tag{2.39b}$$

ou, plus succinctement, tels que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_e = J_{\mathrm{COP}} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_i \tag{2.40}$$

avec

$$J_{\mathrm{COP}} = \begin{bmatrix} j_{11} & j_{12} \\ j_{21} & j_{22} \end{bmatrix} \tag{2.41}$$

où J_{COP} représente la matrice (parfois complexe) de transformation de Jones (rectangulaire) associée à cette COP idéale.

On généralise facilement le cas précédent à celui d'une OEM polarisée elliptique incidente en propagation à travers un système optique constitué d'une série de plusieurs COPs idéales (identiques ou non) (Figure 2.5). Ainsi, pour une série de n

[51] Pour une déduction mathématique rigoureuse des matrices de Jones de COPs idéales à partir des états et vecteurs propres, on peut consulter Huard (1993), chap. 3.

COPs idéales, on relie les vecteurs de Jones de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i$ de la première COP et de $\tilde{\boldsymbol{E}}_e$ de la dernière (n-ième) COP tels que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}_e^{(n)} &= J_{\mathrm{COP}}^{(n)} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_i^{(n)} \\ &= J_{\mathrm{COP}}^{(n)} \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(n-1)} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_i^{(n-1)} \\ &= J_{\mathrm{COP}}^{(n)} \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(n-1)} \cdot \ldots \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(2)} \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(1)} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_i^{(1)} = \prod_{k=n}^{1} J_{\mathrm{COP}}^{(k)} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_i^{(1)}\end{aligned} \tag{2.42}$$

ou, plus succinctement, tel que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_e^{(n)} = J_{\mathrm{COP}}^{comb} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_i^{(1)} \tag{2.43}$$

avec

$$J_{\mathrm{COP}}^{comb} = \prod_{k=n}^{1} J_{\mathrm{COP}}^{(k)} = J_{\mathrm{COP}}^{(n)} \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(n-1)} \cdot \ldots \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(2)} \cdot J_{\mathrm{COP}}^{(1)} \tag{2.44}$$

où J_{COP}^{comb} représente la matrice de transformation combinée de Jones associée à une série de COPs idéales.

Donc, pour un système optique constitué d'une série de plusieurs COPs idéales (identiques ou non), on peut remplacer les effets polarisants intermédiaires causés par les COPs individuelles par un effet combiné causé par une COP (fictive) issue de la combinaison de ces dernières. Comme on peut voir avec l'éq. (2.44), on obtient la matrice de Jones de la COP combinée en faisant le produit matriciel (dans l'ordre inverse du trajet optique parcouru par le faisceau lumineux) des matrices de Jones de chacune des COP individuelles[52]. Les éqs. (2.43) et (2.44) seront utilisées dans le prochain chapitre (voir Section 3.4.1.1) lors du calcul de l'intensité du faisceau lumineux à la sortie du parcours optique de l'ellipsomètre hybride en mode rotatif.

---

[52] La seule restriction sur ce produit matriciel est d'avoir tous les vecteurs de Jones exprimés dans des systèmes de coordonnées rectangulaires.

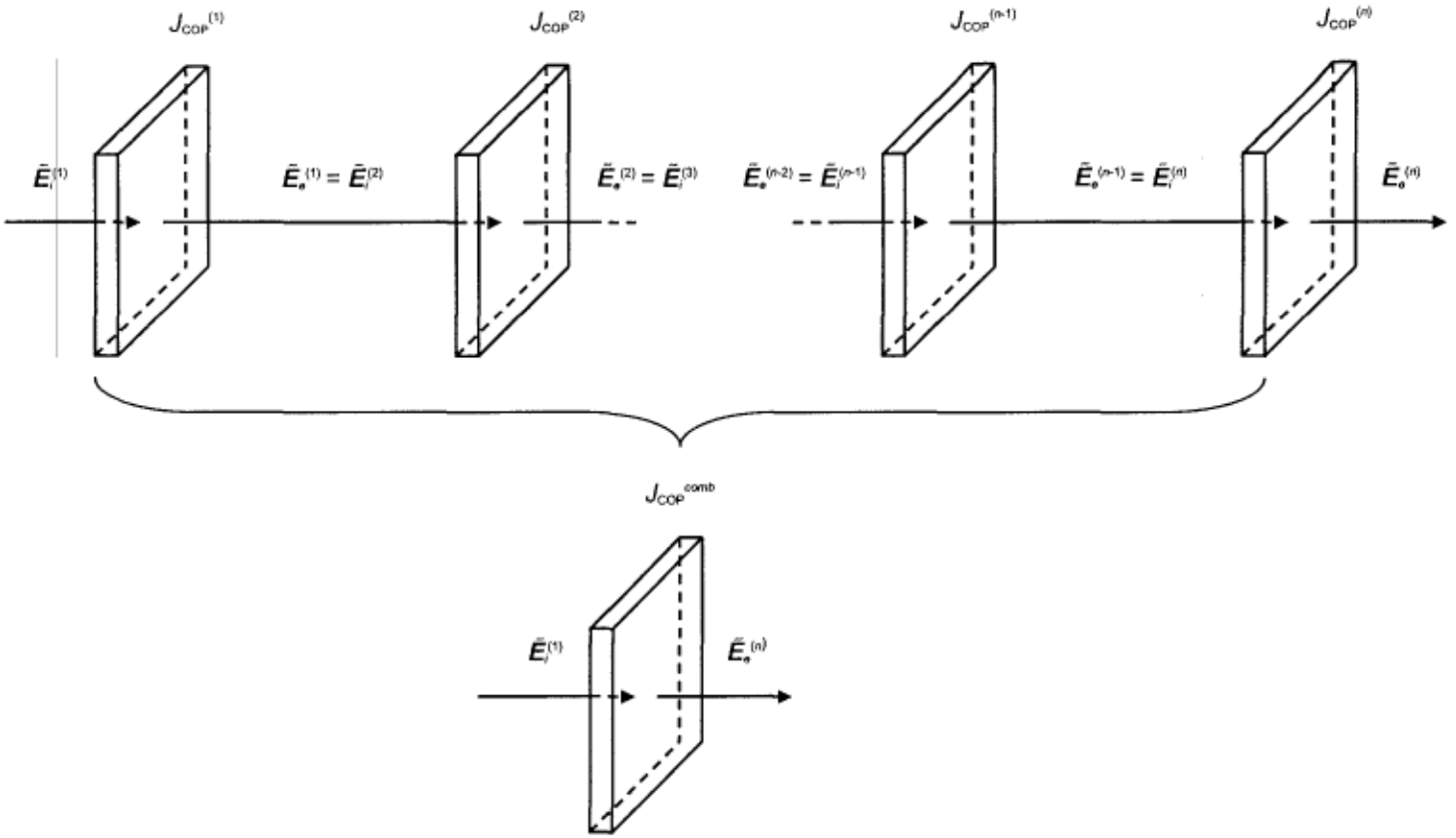


Figure 2.5: Représentation schématique de la combinaison d'une série de plusieurs COPs idéales.

On généralise un peu plus les deux cas précédents lorsqu'on considère une OEM polarisée elliptique incidente en propagation à travers un système optique constitué d'une COP (individuelle ou combinée) idéale tournée de θ_{COP} (Figure 2.6). Ainsi, pour une COP idéale tournée de θ_{COP} dans le sens anti-horaire (en observant directement dans le faisceau lumineux), on relie les composantes de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_e$ rapportées, respectivement, à $S(x,y,z)$ et $S'(x',y',z')$[53], telles que

$$\tilde{E}'_{xi} = \tilde{E}_{xi}\cos\theta + \tilde{E}_{yi}\sin\theta \tag{2.45a}$$

$$\tilde{E}'_{yi} = -\tilde{E}_{xi}\sin\theta + \tilde{E}_{yi}\cos\theta \tag{2.45b}$$

et

$$\tilde{E}'_{xe} = \tilde{E}_{xe}\cos\theta + \tilde{E}_{ye}\sin\theta \tag{2.46a}$$

$$\tilde{E}'_{ye} = -\tilde{E}_{xe}\sin\theta + \tilde{E}_{ye}\cos\theta \tag{2.46b}$$

ou, plus succinctement, telles que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}'_i = R(\theta)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}_i \tag{2.47a}$$

$$\tilde{\boldsymbol{E}}'_e = R(\theta)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}_e \tag{2.47b}$$

avec

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \tag{2.48}$$

où $R(\theta)$ représente la matrice de rotation (en sens anti-horaire) de θ.

Les vecteurs de Jones dans $S'(x',y',z')$ ($\tilde{\boldsymbol{E}}_i'$, $\tilde{\boldsymbol{E}}_e'$) sont reliés par $J_{COP} = J_{COP}(0)$ tels que

---

[53] Par commodité, les trois axes de $S(x,y,z)$ coïncideront, respectivement, avec ceux d'un système basé sur deux axes, l'un perpendiculaire et l'autre parallèle au plan d'incidence (voir Section 2.2.4.2.1) et un troisième colinéaire au vecteur de propagation; similairement, les trois axes de $S'(x',y',z')$ coïncideront, respectivement, avec ceux d'un système basé sur deux axes colinéaires avec les axes optiques (réel et fictif) de la COP et un troisième colinéaire au vecteur de propagation.

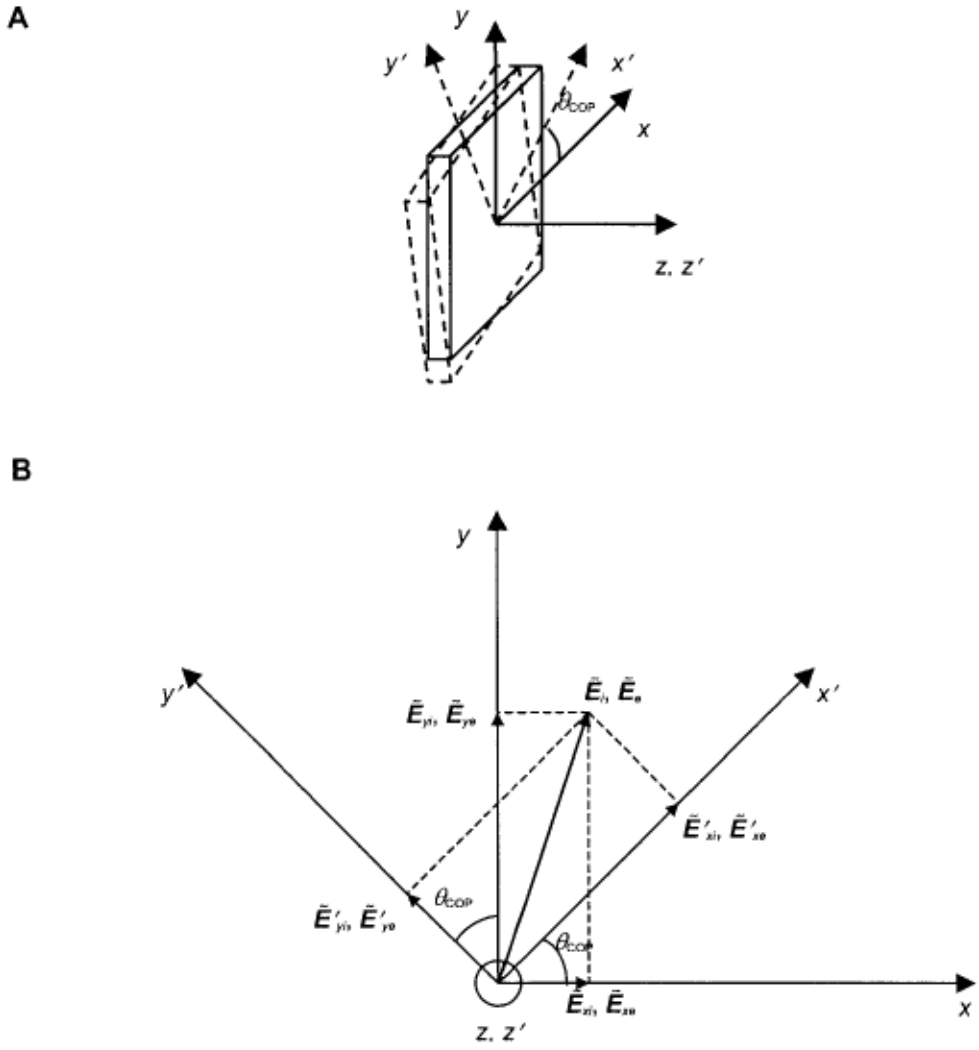


Figure 2.6: Représentation schématique d'une COP idéale tournée de θ_{COP}. (A) Représentation tridimensionnelle; (B) Représentation bidimensionnelle avec les projections de $\tilde{E}_i$ et $\tilde{E}_e$ dans $S(x,y,z)$ et $S'(x',y',z')$.

$$\tilde{\boldsymbol{E}}'_o = J_{\mathrm{COP}}(0)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}'_i \tag{2.49}$$

Par la substitution de l'éq. (2.47a) dans l'éq. (2.49), on obtient que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}'_o = J_{\mathrm{COP}}(0)\cdot\left(R(\theta)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}_i\right) \tag{2.50}$$

Par la multiplication de l'éq. (2.50) par la matrice inverse de rotation ($R(-\theta)$), on obtient que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}_o &= R^{-1}(\theta)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}'_o\\ &= \left(R^{-1}(\theta)\cdot J_{\mathrm{COP}}(0)\cdot R(\theta)\right)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}_i\\ &= \left(R(-\theta)\cdot J_{\mathrm{COP}}(0)\cdot R(\theta)\right)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}_i = J_{\mathrm{COP}}(\theta)\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}_i\end{aligned} \tag{2.51}$$

avec

$$J_{\mathrm{COP}}(\theta) = R(-\theta)\cdot J_{\mathrm{COP}}(0)\cdot R(\theta) \tag{2.52}$$ ◀

Donc, la rotation simultanée d'un même angle dans le sens anti-horaire des systèmes des OEMs incidente et émergente a pour effet de transformer la matrice de Jones de la COP selon l'éq. (2.52).

2.2.4 Matrices de Jones de composantes optiques polarisantes idéales

2.2.4.1 Matrices de Jones de composantes optiques polarisantes idéales en transmission

2.2.4.1.1 Matrice de Jones d'une composante optique polarisante idéale biréfringente et dichroïque

Afin d'étudier l'effet polarisant d'une COP en transmission typique, on utilisera des composantes optiques formées à partir d'une section d'épaisseur finie (d) d'un milieu anisotrope uniaxe (c'est-à-dire ne possédant qu'un seul axe optique) biréfringent et/ou absorbant. Sans entrer inutilement dans une discussion trop

détaillée[54], on peut simplement dire qu'à cause de la structure anisotrope d'un tel milieu, les composantes mutuellement orthogonales de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i$ associé à l'OEM polarisée elliptique incidente, projetées parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique[55], rencontrent, respectivement, des indices de réfraction et/ou des coefficients d'absorption différents (aussi appelés *extraordinaires* et *ordinaires*[56]).

Ainsi, pour une COP idéale en transmission constituée d'un milieu anisotrope uniaxe à la fois biréfringent et dichroïque (appelée *retardateur-polariseur* (*RP*) linéaire), on écrit la matrice de Jones telle que

$$\begin{aligned} J_{RP}(0) &= \begin{bmatrix} e^{-idk\tilde{n}_e} & 0 \\ 0 & e^{-idk\tilde{n}_o} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-dkm_e}e^{-idkn_e} & 0 \\ 0 & e^{-dkm_o}e^{-idkn_o} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} e^{-\alpha_e d/2}e^{-i\delta_e} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_o d/2}e^{-i\delta_o} \end{bmatrix} = e^{-\alpha_e d/2}e^{-i\delta_e}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-(\alpha_o-\alpha_e)d/2}e^{-i(\delta_o-\delta_e)} \end{bmatrix} \\ &= e^{-\alpha_e d/2}e^{-i\delta_e}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-\alpha_{COP}d/2}e^{-i\delta_{COP}} \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{2.53}$$

avec

$$\tilde{n}_x = n_x - im_x \quad (x = e, o) \tag{2.54a}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{RP} &= \alpha_o - \alpha_e \\ &= 2k(m_o - m_e) = -2k\Delta m \end{aligned} \tag{2.54b}$$

$$\begin{aligned} \delta_{RP} &= \delta_o - \delta_e \\ &= dk(n_o - n_e) = -dk\Delta n \end{aligned} \tag{2.54c}$$

où $\tilde{n}_x$, m_x, α_x et δ_x ($x = e, o$) représentent, respectivement, les indices de réfraction complexes, les coefficients d'extinction, les coefficients d'absorption et les phases extraordinaires et ordinaires; α_{RP} et δ_{RP} représentent, respectivement, le coefficient

---

[54] Pour une description approfondie et détaillée de la propagation d'un faisceau lumineux polarisé dans un milieu anisotrope uniaxe, on consultera Azzam et Bashara (1987), chap. 2, Huard (1993), chap. 2, ainsi que Born et Wolf (1999), chap. 15.

[55] Par convention, on définira dans une COP en transmission un axe optique primaire aligné selon la direction de l'axe *Ox*, et un autre axe (fictif) secondaire, orthogonal à ce dernier et aligné selon la direction de l'axe *Oy*.

[56] Cette terminologie vient du fait que la vitesse de l'OEM dite extraordinaire dépend de l'angle entre la direction de propagation et la direction de l'axe optique, alors que ce n'est pas le cas pour l'OEM dite ordinaire. Les vitesses de ces deux ondes sont égales seulement dans la direction de l'axe optique.

d'absorption et la phase différentiels (de la composante ordinaire (selon l'axe *Oy*) relativement à la composante extraordinaire (selon l'axe *Ox*)) du *RP* linéaire idéal. Les facteurs Δm et Δn représentent, quant à eux, respectivement, la *biréfringence* et le *dichroïsme* de cette COP.

On réécrit l'éq. (2.53) sous une forme simplifiée mais équivalente telle que

$$J_{RP}(0) = \tilde{C}_{RP}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \tau_{RP}e^{-i\delta_{RP}} \end{bmatrix} = \tilde{C}_{RP}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \tilde{\rho}_{RP} \end{bmatrix} \tag{2.55}$$

avec

$$\tau_{RP} = \tau_o/\tau_e = e^{-\alpha_{RP}d/2} \tag{2.56a}$$

$$\tilde{\rho}_{RP} = \tau_{RP}e^{-i\delta_{RP}} \tag{2.56b}$$

où τ_{RP} et $\tilde{\rho}_{RP}$ représentent, respectivement, le rapport des coefficients d'atténuation des axes lent (ordinaire) et rapide (extraordinaire), et la transmittance du *RP* linéaire idéal. $\tilde{C}_{RP}$ représente une constante d'absorption et de phase du *RP* linéaire idéal, non essentiel à la détermination des états de polarisation de l'OEM émergente.

Une COP idéale constituée d'un tel milieu, avec l'axe optique biréfringent et dichroïque parallèle aux surfaces d'entrée et de sortie, agit effectivement en tant que retardateur-polariseur linéaire puisque les composantes mutuellement orthogonales de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i$ associé à l'OEM incidente, projetées parallèlement et perpendiculairement à cet axe, sont à la fois retardées et absorbées (polarisées) à différents degrés.

Plus généralement, par la substitution de l'éq. (2.55) dans l'éq. (2.52), on écrit la matrice de Jones d'un *RP* linéaire idéal tourné de θ_{RP} telle que (voir Annexe 2.6)

$$J_{RP}(\theta_{RP}) = \tilde{C}_{RP}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{RP} + \tilde{\rho}_{RP}\sin^2\theta_{RP} & (1-\tilde{\rho}_{RP})\sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} \\ (1-\tilde{\rho}_{RP})\sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} & \sin^2\theta_{RP} + \tilde{\rho}_{RP}\cos^2\theta_{RP} \end{bmatrix} \tag{2.57}$$

À partir de cette COP idéale biréfringente et dichroïque (et de la matrice de Jones correspondante), on distingue deux types de COPs idéales particulières ayant des anisotropies différentes, à savoir: (1) composante exclusivement dichroïque (anisotropie basée sur le coefficient d'absorption) et (2) composante exclusivement biréfringente (anisotropie basée sur l'indice de réfraction).

2.2.4.1.2 Matrice de Jones d'une composante optique polarisante idéale dichroïque: polariseur (analyseur) linéaire

Pour une COP idéale en transmission constituée d'un milieu anisotrope uniaxe *exclusivement dichroïque* ($\tilde{\rho}_{P(A)} = 0$ car $\delta_{P(A)} = 0$ ($\delta_e = \delta_o$) et $\tau_{P(A)} = 0$ ($\alpha_e << \alpha_o$)) (appelée $P(A$[57]$)$ linéaire idéal), on écrit à partir de l'éq. (2.55) la matrice de Jones telle que (Jerrard et Burch, 1975)

$$J_{P(A)}(0) = \tilde{C}_{P(A)} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.58}$$

où $\tilde{C}_{P(A)}$ représente la constante d'absorption et de phase du $P(A)$ linéaire idéal.

Une COP idéale constituée d'un tel milieu, avec l'axe optique dichroïque parallèle aux surfaces d'entrée et de sortie, agit effectivement en tant que $P(A)$ linéaire idéal puisque les composantes mutuellement orthogonales de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i$ associé à l'OEM incidente, projetées parallèlement et perpendiculairement à cet axe, sont plus ou moins absorbées (polarisées) suivant des coefficients d'absorption différents. Dans la situation particulière où $\Delta m < 0$, on qualifie l'axe optique (axe extraordinaire) et l'axe perpendiculaire (axe ordinaire) à ce dernier, respectivement, d'axes d'*extinction* (axe *Oe*) et de *transmission* (axe *Ot*). L'origine de cette terminologie vient du fait qu'une OEM polarisée linéaire sera plus ou moins transmise dépendamment de l'angle fait entre les directions d'oscillation et de l'axe optique.

---

[57] Fondamentalement, il n'y a pas de différence entre un *A* et un *P* linéaires; l'utilisation de deux termes différents pour la même COP vient de la position différente de celle-ci sur le parcours optique d'un ellipsomètre, l'analyseur étant habituellement placé à la sortie du parcours optique.

Plus généralement, à partir de l'éq. (2.57) (ou par la substitution de l'éq. (2.58) dans l'éq. (2.52)), on écrit la matrice de Jones d'un $P(A)$ linéaire idéal avec les axes Ot et Oe tournés de $\theta_{P(A)}$ telle que (Jerrard et Burch, 1975)[58]

$$J_{P(A)}(\theta_{P(A)}) = \tilde{C}_{P(A)} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_{P(A)} & \sin\theta_{P(A)}\cos\theta_{P(A)} \\ \sin\theta_{P(A)}\cos\theta_{P(A)} & \sin^2\theta_{P(A)} \end{bmatrix} \qquad (2.59)$$

2.2.4.1.3 Matrice de Jones d'une composante optique polarisante idéale biréfringente: retardateur linéaire

Pour une COP idéale constituée d'un milieu anisotrope uniaxe *exclusivement biréfringent* ($\tilde{\rho}_R = e^{-i\delta_R}$ car $\delta_R \neq 0$ ($\delta_e \neq \delta_o$) et $\tau_R = 1$ ($\tau_e = \tau_o = 0$)) (appelée R linéaire), on écrit à partir de l'éq. (2.56) la matrice de Jones telle que (Jerrard et Burch, 1975)

$$J_R^{\delta_R}(0) = \tilde{C}_R \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\delta_R} \end{bmatrix} \qquad (2.60)$$

$\tilde{C}_R$ représente la constante d'absorption et de phase du R linéaire idéal.

Une COP idéale constituée d'un tel milieu, avec l'axe optique biréfringent parallèle aux surfaces d'entrée et de sortie, agit effectivement en tant que R linéaire idéal puisque les composantes mutuellement orthogonales de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i$ associé à l'OEM incidente, projetées parallèlement et perpendiculairement à cet axe, sont plus ou moins retardées suivant des phases différentes. Dans la situation particulière où $\Delta n < 0$, on qualifie l'axe optique (axe extraordinaire) et l'axe perpendiculaire (axe ordinaire) à ce dernier, respectivement, d'axes *lent* (axe Ol) et *rapide* (axe Or). L'origine de cette terminologie vient du fait qu'une OEM polarisée linéaire se

[58] Comme on l'a vu précédemment (voir Section 2.2.3.2.1), l'effet de l'éq. (2.59) sera de replacer les axes du polariseur (axes Oe et Ot) en coïncidence avec les axes, parallèle et perpendiculaire, du plan d'incidence (axes Op et Os).

propagera plus ou moins rapidement dépendamment de l'angle fait entre les directions d'oscillation et de l'axe optique.

Plus généralement, à partir de l'éq. (2.57) (ou par la substitution de l'éq. (2.60) dans l'éq. (2.52)), on écrit la matrice de Jones d'un *R* linéaire idéal de phase δ_R avec les axes *Ol* et *Or* tournés de θ_R telle que (Jerrard et Burch, 1975)[59]

$$J_R^{\delta_R}(\theta_R) = \tilde{C}_R \begin{bmatrix} \cos^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\sin^2\theta_R & \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R \end{bmatrix} \qquad (2.61)$$

Dans le cas particulier d'un *R* linéaire idéal de phase $\delta_R = (2k + 1)\pi/2$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$) (aussi appelé *lame quart d'onde*[60] idéale) tourné de θ_R, on réécrit l'éq. (2.61) telle que

$$J_R^{\lambda/4}(\theta_R) = J_R^{(2k+1)\pi/2}(\theta_R) = \tilde{C}_R \begin{bmatrix} \cos^2\theta_R - (-1)^k i\sin^2\theta_R & \left(1+(-1)^k i\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \left(1+(-1)^k i\right)\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R - (-1)^k i\cos^2\theta_R \end{bmatrix} \quad (k = 0, 1, 2, \ldots)$$

(2.62)

Les différentes matrices de Jones des COPs idéales en transmission tournées de θ_{COP} sont résumées au Tableau 2.2.

Les éqs. (2.59) et (2.61) seront utilisées dans le prochain chapitre (voir Section 3.4.1) lors du calcul de l'intensité du faisceau lumineux à la sortie du parcours optique de l'ellipsomètre hybride en mode rotatif.

---

[59] Comme on l'a vu précédemment (voir Section 2.2.3.2.1), l'effet de l'éq. (2.61) sera de replacer les axes du retardateur (axes *Ol* et *Or*) en coïncidence avec les axes, parallèle et perpendiculaire, du plan d'incidence (axes *Op* et *Os*).

[60] Cette appellation particulière vient du fait qu'une phase $\delta_R = (2k+1)\pi/2$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$) est équivalente à un lame d'un quart de longueur d'onde ($d = (2k+1)\lambda/4(n_e-n_o)$) d'épaisseur (ou de chemin optique).

Tableau 2.2: Représentation matricielle de Jones de différentes COPs idéales en transmission tournées de θ_{COP}.

COP en transmission	Représentation matricielle de Jones
polariseur (analyseur) linéaire idéal (tourné de $\theta_{P(A)}$)	$J_{P(A)}(\theta_{P(A)}) = \tilde{C}_{P(A)} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_{P(A)} & \sin\theta_{P(A)}\cos\theta_{P(A)} \\ \sin\theta_{P(A)}\cos\theta_{P(A)} & \sin^2\theta_{P(A)} \end{bmatrix}$ (2.59)
retardateur linéaire idéal de phase δ_R (tourné de θ_R)	$J_R^{\delta_R}(\theta_R) = \tilde{C}_R \begin{bmatrix} \cos^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\sin^2\theta_R & (1-e^{-i\delta_R})\sin\theta_R\cos\theta_R \\ (1-e^{-i\delta_R})\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R \end{bmatrix}$ (2.61)

2.2.4.2 Matrices de Jones de composantes optiques polarisantes idéales en réflexion

2.2.4.2.1 Matrices de Jones d'un milieu stratifié

Afin d'étudier l'effet polarisant d'une COP idéale en réflexion typique, on utilisera une composante optique formée à partir d'une section de l'interface entre deux milieux, isotropes ou anisotropes, optiquement différents. Contrairement aux COPs idéales en transmission, la structure stratifiée de ce milieu interfacial fait en sorte qu'une OEM polarisée elliptique incidente dans une direction de propagation oblique relativement à la normale à cette interface engendre des OEMs réfléchies et transmises, avec les composantes mutuellement orthogonales des différents champs, projetées parallèlement (p)[61] et perpendiculairement (s) au plan (appelé *plan d'incidence* ou de réflexion) formé par les vecteurs de propagation incident et réfléchi.

[61] Cette notation particulière provient de la terminologie allemande (p pour *parallel* (parallèle) et s pour *senkrecht* (perpendiculaire)) introduite par Drude (Drude, 1959).

Ainsi, pour une COP idéale en réflexion tirée d'un échantillon (ou milieu) stratifié constitué à l'interface de deux milieux anisotropes d'indice de réfraction différents, on écrit la matrice de Jones telle que

$$J_E^{an} = \begin{bmatrix} R^{pp} & R^{ps} \\ R^{sp} & R^{ss} \end{bmatrix} \tag{2.63}$$

où R^{pp}, R^{ps}, R^{sp} et R^{ss} représentent, respectivement, les coefficients (locaux ou globaux) de réflexion de Fresnel, *pp*, *ps*, *sp* et *ss*, de l'échantillon stratifié anisotrope. Ces coefficients sont souvent complexes.

Similairement, pour une COP idéale en réflexion tirée d'un échantillon (ou milieu) stratifié constitué à l'interface de deux milieux isotropes d'indice de réfraction différents, on simplifie l'éq. (2.63) telle que[62]

$$J_E^{iso} = \begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \tag{2.64}$$

où R^p et R^s représentent, respectivement, les coefficients (locaux ou globaux) de réflexion de Fresnel *p* et *s* de l'échantillon stratifié isotrope. On reviendra dans la prochaine section sur la définition de ces derniers coefficients et la dépendance de ceux-ci envers les angles d'incidence et de réflexion, ainsi qu'avec les indices de réfraction des différents milieux.

2.3 Propagation ondulatoire d'un faisceau lumineux polarisé réfléchi sur un milieu stratifié polarisant

Dans cette section, on donnera une description générale de la *relation ellipsométrique* entre les paramètres optiques macroscopiques d'un échantillon (ou

---

[62] Une condition suffisante pour diagonaliser la matrice de Jones d'un échantillon stratifié anisotrope serait que chacun des milieux constituants cette interface ait des tenseurs de permittivité ($[\varepsilon]$) et de perméabilité ($[\mu]$) symétriques relativement au plan d'incidence.

milieu) stratifié et la modification de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux polarisé en propagation et réfléchi de manière spéculaire sur ce même échantillon. À ce propos, on pourra aussi consulter avec intérêt quelques ouvrages généraux consacrés à ce sujet (Vasicek, 1960; Heavens, 1965; Knittl, 1976).

Toutefois, on se restreindra ici essentiellement à une modélisation du phénomène de réflexion d'une OEM polarisée sur un milieu stratifié constitué de deux milieux semi-infinis[63], simples (ε, μ), non absorbants ($\sigma = 0$; n réel) et non magnétiques ($\mu = \mu_0$) ou d'un milieu possédant une seule couche d'épaisseur finie, simple, non absorbant et non magnétique coincé entre ces deux mêmes milieux; tous ces milieux empilés sont idéalement séparés par des interfaces parfaitement parallèles et planes[64,65] (Figure 2.7). En principe, la détermination des amplitudes et des phases des faisceaux lumineux réfléchis ou transmis par un milieu stratifié se fait de manière directe. Il suffit, pour cela, d'appliquer les équations de Maxwell et les conditions limites appropriées. Cependant, étant donné la complexité algébrique des équations résultantes, l'évaluation des propriétés d'une combinaison de milieux peut rapidement devenir très laborieuse. Or, cette difficulté peut être contournée, d'une part, par l'utilisation d'une notation simplifiée et, d'autre part, par l'utilisation de méthodes algébriques plus rapides[66], particulièrement, dans le cas d'un milieu stratifié avec plus de deux milieux constituants. Ainsi, dans cette section, on adoptera une version légèrement modifiée de la notation développée

---

[63] Cette restriction permettra de conserver la planéité de l'OEM polarisée. Pratiquement, l'erreur introduite par cette approximation s'avèrera négligeable.

[64] Pour une description approfondie et détaillée des effets d'anisotropie, de conduction (d'absorption) et de rugosité du milieu stratifié sur la réflexion d'un faisceau lumineux polarisé, on consultera, respectivement, Azzam et Bashara (1987), chap. 4, Heavens (1965), chap. 4 et, Beckmann et Spizzichino (1963), chap. 3.

[65] Dans la situation réelle d'un milieu stratifié constitué par l'empilement d'un milieu substrat, d'un milieu échantillon possédant à une ou plusieurs couches, et d'un milieu ambiant, on ajoutera certaines considérations pratiques à ces restrictions théoriques, à savoir: (1) les dimensions latérales de l'échantillon doivent être de beaucoup supérieures à son épaisseur afin de pouvoir faire la sommation des OEMs secondaires réfléchies et transmises, (2) la largeur de bande et le diamètre du faisceau de la source doivent faire en sorte que les OEMs secondaires se combinent de manière cohérente.

[66] En comparaison par exemple, avec la méthode de sommation d'Airy (Crook, 1948).

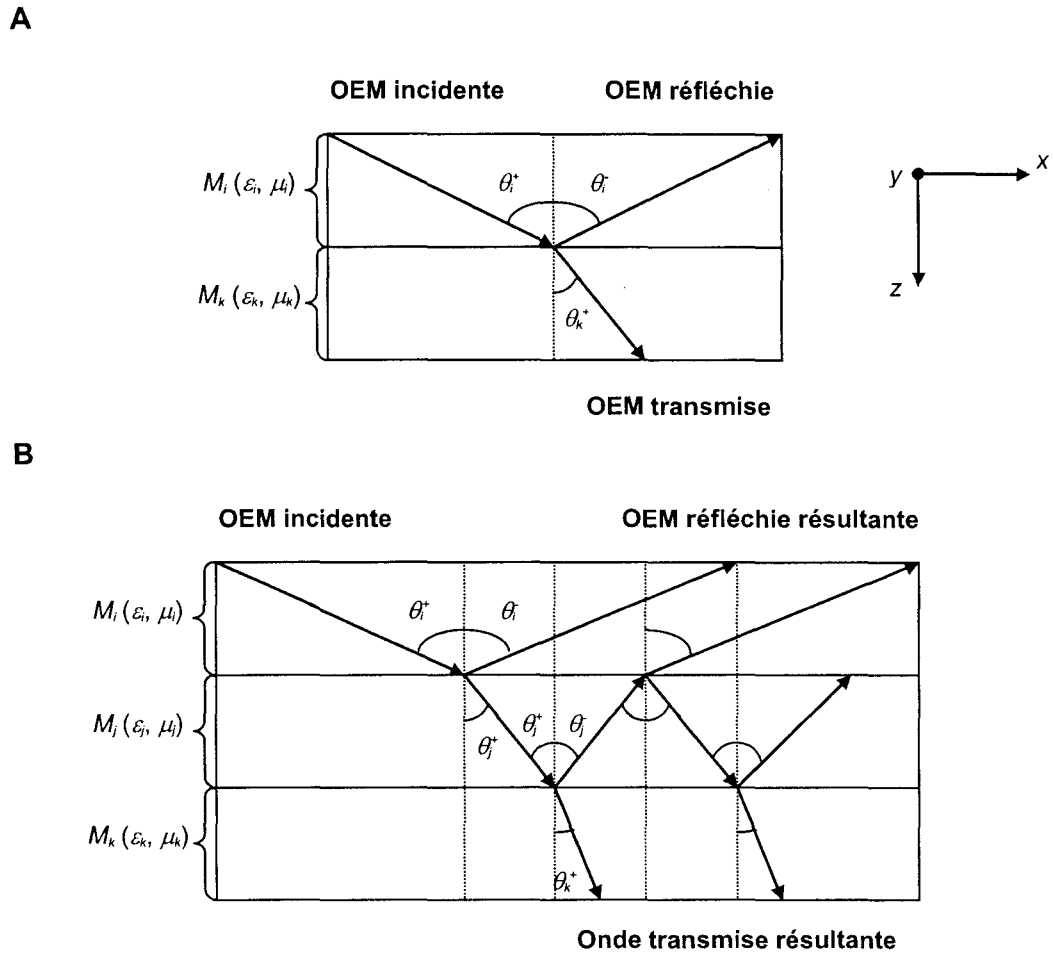


Figure 2.7: Représentation schématique d'une OEM incidente obliquement sur un milieu stratifié. (A) Propagation à l'interface de deux milieux simples et non absorbants; (B) Propagation aux interfaces de trois milieux simples et non absorbants.

par Abelès (Abelès, 1948), laquelle permettra de spécifier complètement les amplitudes des différents champs associés à une OEM polarisée arbitraire en propagation dans une direction donnée dans un milieu stratifié avec un ou plusieurs milieux constituants. Ainsi, pour une OEM donnée, on aura trois indicateurs, à savoir: (1) un indice inférieur identifiant le milieu de propagation (*i*, *j*, *k*), (2) un indice supérieur indiquant la direction de propagation "sens (+)" (c'est-à-dire se rapprochant de l'interface dans la direction positive de l'axe *Oz*) ou

"antisens (-)" (c'est-à-dire s'éloignant de l'interface dans la direction négative de l'axe Oz) et, lorsque nécessaire, (3) un indice inférieur indiquant la direction parallèle (p) ou perpendiculaire (s) du plan de polarisation relativement au plan d'incidence. En outre, on utilisera la méthode matricielle d'Abelès (Abelès, 1948; Heavens, 1965), laquelle permettra d'exploiter la linéarité des équations de propagation des différents champs et de considérer la condition de continuité des composantes tangentielles de ces champs comme étant une transformation matricielle linéaire. On obtiendra ensuite les coefficients locaux et globaux de réflexion de Fresnel simplement à partir des éléments de cette matrice. Enfin, on choisira la position de $S(x,y,z)$ de sorte que l'origine de celui-ci soit exactement au point d'incidence à la position $z = 0$ et que l'orientation de l'axe Oz se fasse dans la direction opposée de la normale à l'interface (voir Annexe 2.7).

2.3.1 Réflexion à l'interface de deux milieux simples et non absorbants

Dans le modèle le plus simple, on considèrera un milieu stratifié constitué de deux milieux, l'un ambiant (M_i), l'autre substrat (M_k), tous deux semi-infinis, simples, non absorbants, non magnétiques ($\mu_i = \mu_k = \mu_0$) et séparés par une interface (I_{ik}) parfaitement parallèle et plane. En outre, on supposera la présence d'une OEM primaire avec un état de polarisation arbitraire issue de M_i et incidente obliquement sur I_{ik} sous un *angle d'incidence* θ_i^+. Au point de contact sur I_{ik}, l'OEM primaire incidente se divisera en deux OEMs secondaires, l'une réfléchie vers M_i sous un *angle de réflexion* θ_i^-, l'autre transmise (ou réfractée) vers M_k sous un *angle de réfraction* θ_k^+; tous ces angles sont mesurés entre la direction normale à l'interface et les directions de propagation, respectivement, des OEMs incidente, réfléchie et transmise. Or, on sait que les champs électrique phaseur ($\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$) et magnétique phaseur ($\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$) ($\nu = i, k$) résultants associés aux différentes OEMs dans M_i et M_k, en tant que solutions des équations de Maxwell, obéissent tant au niveau de l'amplitude que de la phase à certaines conditions limites à l'interface; on s'intéressera plus particulièrement à la continuité des composantes tangentielles de ces champs de part et d'autre de I_{ik} à $z = 0$. Or, de l'application

des conditions limites à ces composantes découlent, d'une part, les lois de réflexion et de réfraction de Snell, et, d'autre part, les expressions des coefficients locaux de réflexion de Fresnel.

2.3.1.1 Lois de réflexion et de réfraction de Snell

Suivant l'application des conditions limites aux composantes tangentielles de $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ ($\nu = i,\ k$), on obtient deux relations importantes à partir des phases de ces composantes, à savoir (Vasicek, 1960; Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.7):

(1) la première loi ou *loi de réflexion de Snell*[67] reliant θ_i^+ et θ_i^- telle que

$$\theta_i^+ = \theta_i^- ; \qquad (2.65)$$

(2) la seconde loi ou *loi de réfraction de Snell* reliant θ_i^+ et θ_k^+ telle que

$$n_i \sin\theta_i^+ = n_k \sin\theta_k^+ . \qquad (2.66)$$

2.3.1.2 Coefficients locaux de réflexion de Fresnel

Suivant l'application des conditions limites aux composantes tangentielles de $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ ($\nu = i,\ k$), on obtient deux relations importantes entre les amplitudes des composantes p et s des champs électriques phaseurs résultant réfléchi et incident dans M_i ($\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$) telles que (Vasicek, 1960; Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.8)[68]

---

[67] Cette loi stipule aussi que les vecteurs de propagation des OEMs incidente, réfléchie et transmise sont contenus dans le plan d'incidence, lequel est perpendiculaire à l'interface (Born et Wolf, 1999).

[68] Dans la suite du texte, et par souci d'allégement de l'écriture, on omettra les indices (+/-) indiquant la direction de propagation des différentes OEMs, devenus superflus par l'application de la première loi de Snell.

$$r_{ik}^{p} = \left(\frac{E_{0i}^{-}}{E_{0i}^{+}}\right)_{p} = \frac{n_k \cos\theta_i - n_i \cos\theta_k}{n_k \cos\theta_i + n_i \cos\theta_k} \qquad (2.67a)$$

$$r_{ik}^{s} = \left(\frac{E_{0i}^{-}}{E_{0i}^{+}}\right)_{s} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_k \cos\theta_k}{n_i \cos\theta_i + n_k \cos\theta_k} \qquad (2.67b)$$

où r_{ik}^{x} ($x = p, s$) représentent *les coefficients locaux de réflexion de Fresnel p et s* pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k.

Par l'utilisation de la seconde loi de Snell (voir éq. (2.66)), on réécrit les éqs. (2.67a,b) sous des formes équivalentes ne dépendant que de θ_i et θ_k telles que (Azzam et Bashara, 1987; Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.8)

$$r_{ik}^{p} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_k)}{\tan(\theta_i + \theta_k)} \qquad (2.68a)$$

$$r_{ik}^{s} = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_k)}{\sin(\theta_i + \theta_k)} \qquad (2.68b)$$

avec

$$\theta_k = \cos^{-1}\left(1 - \left(\frac{n_i}{n_k}\sin\theta_k\right)^2\right)^{1/2} \qquad (2.69)$$

Il existe aussi une relation d'interdépendance simple entre r_{ik}^{p} et r_{ik}^{s} telle que (Azzam, 1979) (voir Annexe 2.8)

$$r_{ik}^{p} = \frac{r_{ik}^{s}\left(r_{ik}^{s} - \cos 2\theta_i\right)}{\left(1 - r_{ik}^{s}\cos 2\theta_i\right)} \qquad (2.70)$$

2.3.1.3 Angle de Brewster

Dans la situation où $n_i < n_k$, on remarque, à partir des éqs. (2.68a,b), que r_{ik}^{p}, $r_{ik}^{s} > 0$ car selon l'éq. (2.66), $\theta_i > \theta_k$ ($\theta_k \geq 0$) (Figure 2.8). Toutefois, on trouve une

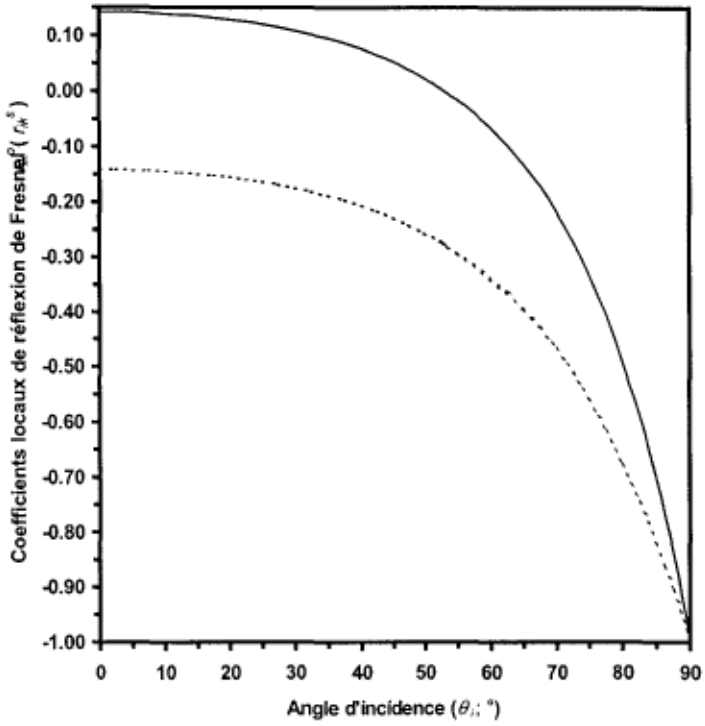


Figure 2.8: Coefficients locaux de réflexion de Fresnel parallèle et perpendiculaire en fonction de l'angle d'incidence à l'interface air/eau. Paramètres physiques: n_i^{20}(air) ≈ 1.000, n_k^{20}(eau) ≈ 1.332, λ = 632.8 nm. Ligne continue (—), r_{ik}^p; ligne pointillée (---), r_{ik}^s.

condition telle que $\theta_i + \theta_k = \pi/2$ pour laquelle on aura encore $r_{ik}^s > 0$ mais $r_{ik}^p = 0$. Par l'application de cette condition à l'éq. (2.66), on obtient que

$$n_k \sin\theta_k = n_k \sin(\pi/2 - \theta_i) = n_k \cos\theta_i \tag{2.71}$$

Par la substitution de l'éq. (2.71) dans l'éq. (2.65), on obtient finalement que

$$\tan\theta_B = n_k / n_i \tag{2.72}$$ ◀

où θ_B représente *l'angle de Brewster* (ou de polarisation). C'est la *loi de Brewster*. Par exemple, pour un milieu stratifié constitué d'air (n_i^{20} = 1.000) et d'eau (n_k^{20} = 1.332), on obtient à partir de l'éq. (2.72) que $\theta_B \approx 53.105°$.

Selon cette loi, une OEM polarisée linéaire parallèlement au plan d'incidence, incidente obliquement sous cet angle à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants, ne génère pas d'OEM réfléchie. Plus généralement, pour une OEM polarisée elliptique, seule la composante perpendiculaire au plan d'incidence sera réfléchie. On se servira de cette particularité au prochain chapitre (voir Section 3.3.3.1.2) lors de la calibration du *P* de l'ellipsomètre hybride en mode rotatif

2.3.1.4 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants

Dans la situation où $n_i < n_k$, on peut établir à partir des éqs. (2.68a,b) certaines conditions angulaires, lesquelles auront un effet sur la relation entre les amplitudes des composantes *p* et *s* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ (E_{0i}^{-x}, E_{0i}^{+x}, $x = p, s$) (Tableau 2.3).

Par exemple, pour les composantes *p* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$, on a seulement des amplitudes de signes opposés ($r_{ik}^p < 0$) seulement dans la condition angulaire où $\theta_i + \theta_k > \pi/2$. Par conséquent, suivant la réflexion, il y a entre ces composantes une différence de phase constante de π. Par contre, pour les composantes *s* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$, on a toujours des amplitudes de signes opposés ($r_{ik}^s < 0$) et ce, peu importe la condition angulaire.

Tableau 2.3: Conditions de phase entre les amplitudes des composantes *p* et *s* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ sous différentes conditions angulaires de réflexion.

Conditions angulaires (rad)	Relation des amplitudes	Conditions de phase (rad)
$\theta_i - \theta_k > 0$	$\begin{cases} E_{0i}^{-p} \propto E_{0i}^{+p} \\ E_{0i}^{-s} \propto -E_{0i}^{+s} \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ \pi \end{cases}$
$\theta_i + \theta_k < \pi/2$	$\begin{cases} E_{0i}^{-p} \propto E_{0i}^{+p} \\ E_{0i}^{-s} \propto -E_{0i}^{+s} \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ \pi \end{cases}$
$\theta_i + \theta_k = \pi/2$	$\begin{cases} E_{0i}^{-p} = 0 \\ E_{0i}^{-s} \propto -E_{0i}^{+s} \end{cases}$	$\begin{cases} \textit{inapplicable} \\ \pi \end{cases}$
$\theta_i + \theta_k > \pi/2$	$\begin{cases} E_{0i}^{-p} \propto -E_{0i}^{+p} \\ E_{0i}^{-s} \propto -E_{0i}^{+s} \end{cases}$	$\begin{cases} \pi \\ \pi \end{cases}$

On peut donc relier les changements d'orientation des composantes *p* et *s* de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ relativement à $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ à des différences de phase spécifiques avant et après réflexion (Figure 2.9).

Afin d'étudier séparément l'effet de la réflexion sur l'amplitude et la phase de l'OEM réfléchie, on peut réécrire les éqs. (2.67a,b) sous une forme différente telle que (Azzam et Bashara, 1987)[69]

$$r_{ik}^x = \left|r_{ik}^x\right| e^{i\delta^x} \qquad (x = p, s) \tag{2.73a,b}$$

[69] La notation développée ici et dans les prochaines sections, bien qu'équivalente, diffèrera légèrement de celle utilisée dans la plupart des ouvrages généraux d'ellipsométrie (par exemple, Azzam et Bashara, 1987; Tompkins et Irene, 2005). Parmi les différences les plus manifestes, on retrouvera l'utilisation stricte et cohérente de symboles (grecs et latins) minuscules et majuscules, respectivement, afin d'indiquer la présence d'un milieu stratifié constitué de deux ou de trois milieux simples et non absorbants, et l'attribution au niveau des coefficients globaux de réflexion de Fresnel d'indices identifiant clairement les différents milieux constituants.

où $|r_{ik}^{x}|$ et δ^{x} ($x = p, s$) représentent, respectivement, les rapports des amplitudes de la composantes p ou s de $\tilde{E}_i^{-}(x,z)$ à celle de $\tilde{E}_i^{+}(x,z)$ et les différences des phases des composantes p ou s de $\tilde{E}_i^{-}(x,z)$ et $\tilde{E}_i^{+}(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k.

On sait que la réflexion d'une OEM polarisée elliptique (c'est-à-dire constituée d'une combinaison d'états de polarisation p et s) incidente obliquement à une

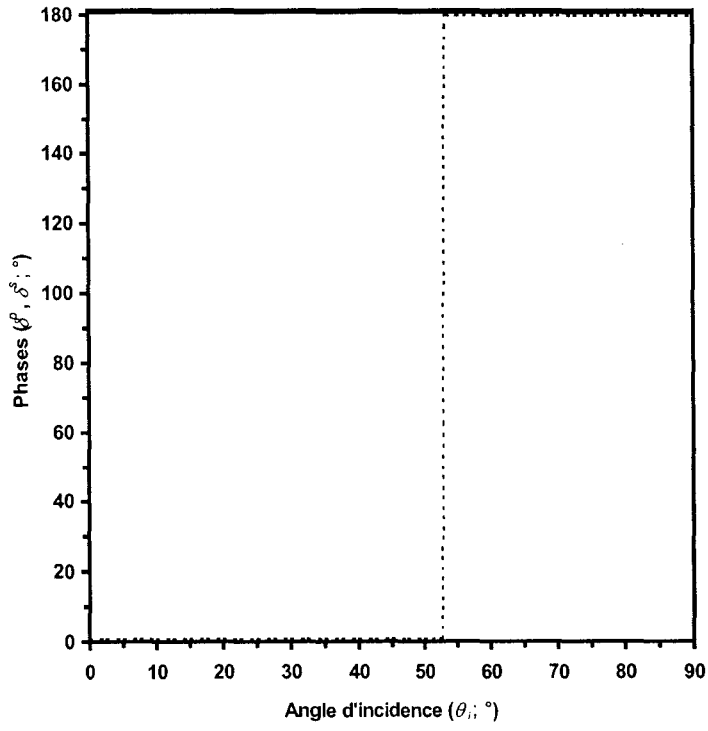


Figure 2.9: Phases différentielles parallèle et perpendiculaire en fonction de l'angle d'incidence à l'interface air/eau. Paramètres physiques: n_i^{20}(air) ≈ 1.000, n_k^{20}(eau) ≈ 1.332, λ = 632.8 nm. Ligne continue (—), δ^p; ligne pointillée (---), δ^s.

interface engendre une OEM réfléchie avec pour seule différence, un état de polarisation différent de l'OEM incidente. Or, c'est la conséquence directe de la différence entre les coefficients locaux de réflexion de Fresnel pour les

composantes p et s, lesquels, suivant la réflexion, voient leur amplitude et leur phase modifiées. Donc, la modification de l'état de polarisation d'une OEM incidente polarisée provoquée par sa réflexion à l'interface peut provenir d'une variation des amplitudes ou des phases, ou d'une variation des deux à la fois.

Afin de résumer ces variations, on définit le rapport ellipsométrique des coefficients locaux de Fresnel (de celui de p à celui de s) pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k tel que (Azzam et Bashara, 1987)

$$\rho \equiv \frac{r_{ik}^{p}}{r_{ik}^{s}} \tag{2.74}$$

Par la substitution des éqs. (2.67a,b) dans l'éq. (2.74), on obtient que (Azzam et Bashara, 1987) (voir Annexe 2.8)

$$\rho = \frac{n_i \sin^2 \theta_i - n_k \cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i \sin^2 \theta_i + n_k \cos\theta_i \cos\theta_k} \tag{2.75}$$

C'est *l'équation exacte de* ρ pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k.

Par l'utilisation des éqs. (2.68a,b), on réécrit l'éq. (2.75) sous une forme équivalente ne dépendant que de θ_i et θ_k, telle que (Azzam et Bashara, 1987; Born et Wolf, 1999) (voir Annexe 2.8)

$$\rho = -\frac{\cos(\theta_i + \theta_k)}{\cos(\theta_i - \theta_k)} \tag{2.76}$$

avec θ_k donné par l'éq. (2.69).

Par contre, on utilisera préférablement une forme équivalente des éqs. (2.75) et (2.76), laquelle relie ρ à la mesure des angles ellipsométriques en absence de M_j (ψ, δ). Formellement, on écrit cela tel que (Azzam et Bashara, 1987)

$$\rho = \tan\psi e^{i\delta} \tag{2.77}$$

avec

$$\psi = \tan^{-1}|\rho| = |r_{ik}^{p}|/|r_{ik}^{s}| \tag{2.78}$$

$$\delta = \arg(\rho) = \delta^{p} - \delta^{s} \tag{2.79}$$

où $|\rho|$ et arg(ρ) représentent, respectivement, le module et l'argument complexes de ρ. C'est *l'équation fondamentale de l'ellipsométrie de réflexion* pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k.

Dans la situation où $n_i < n_k$, on peut établir à partir des éqs. (2.68a,b) certaines conditions angulaires, lesquelles permettront de définir sommairement les limites de ψ et δ. (Tableau 2.4). Ces conditions seront très importantes dans le prochain chapitre (voir Section 3.3.3) lors de la calibration de l'ellipsomètre hybride en mode rotatif.

On peut aussi représenter graphiquement la dépendance de ψ et δ en fonction de θ_i (Figure 2.10).

2.3.2 Réflexion aux interfaces de trois milieux simples et non absorbants

Étant donné la complexité des milieux stratifiés réels possédant souvent plusieurs interfaces, l'utilité des coefficients locaux de réflexion de Fresnel pour un faisceau lumineux polarisé en propagation dans un milieu stratifié à une seule interface s'avère quelque peu limitée, d'autant plus que la présence de deux ou

Tableau 2.4: Valeurs des angles ellipsométriques sous différentes conditions angulaires de réflexion.

Conditions angulaires (rad)	Conditions sur les angles ellipsométriques (rad)
$\theta_i < \theta_B$	$\begin{cases} 0 < \psi \leq \pi/4 \\ \delta = \pi \end{cases}$
$\theta_i = \theta_B$	$\begin{cases} \psi = 0 \\ \delta = 0 \end{cases}$
$\theta_i > \theta_B$	$\begin{cases} 0 \leq \psi \leq \pi/4 \\ \delta = 0 \end{cases}$

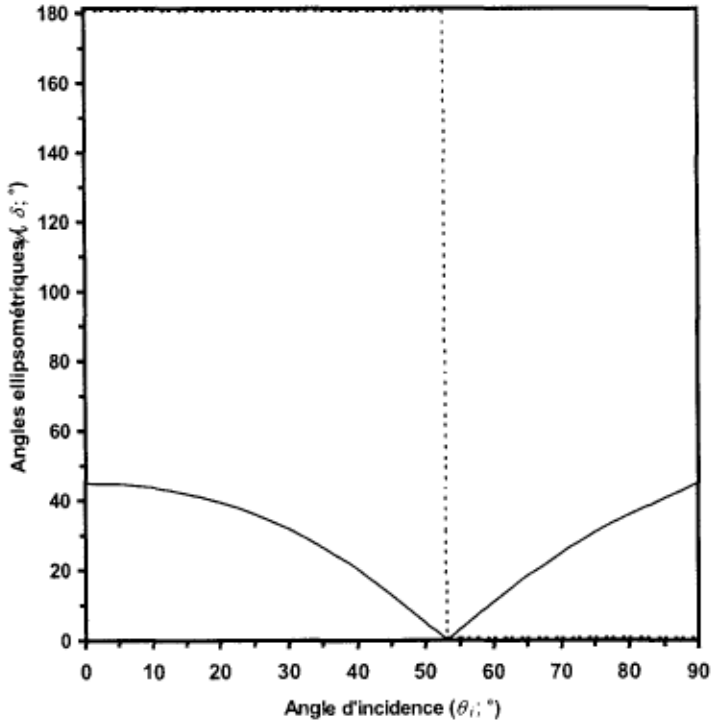


Figure 2.10: Angles ellipsométriques en fonction de l'angle d'incidence à l'interface air/eau. Paramètres physiques: n_i^{20}(air) ≈ 1.000, n_k^{20}(eau) ≈ 1.332, λ = 632.8 nm. Ligne continue (—), ψ; ligne pointillée (---), δ.

plusieurs interfaces cause des phénomènes de réflexions multiples, lesquels sont à l'origine de certains effets interférentiels.

Pour cela, on généralisera le modèle développé précédemment (voir Section 2.3.1) en considérant un milieu stratifié constitué d'un milieu intermédiaire (M_j) possédant *une* seule couche d'épaisseur finie (d_j), coincé entre M_i et M_k; tous ces milieux sont simples, non absorbants, non magnétiques ($\mu_i = \mu_j = \mu_k = \mu_0$) et séparés par deux interfaces (I_{ij} et I_{jk}) parfaitement parallèles et planes.

À nouveau, on supposera la présence d'une OEM primaire dans un état de polarisation arbitraire issue de M_i et incidente obliquement sur I_{ij} sous un angle θ_i. Au point de contact sur I_{ij}, l'OEM primaire incidente se divisera en deux OEMs secondaires, l'une réfléchie vers M_i sous un angle θ_i, l'autre transmise vers M_j sous un angle θ_j. L'OEM transmise deviendra à son tour incidente sur I_{jk} sous un angle θ_j. Au point de contact sur I_{jk}, l'OEM secondaire incidente se divisera en deux OEMs tertiaires, l'une réfléchie vers M_j sous un angle θ_j, l'autre transmise vers M_k sous un angle θ_k. L'OEM tertiaire réfléchie subira à son tour un processus quasi infini de réflexions et de transmissions multiples (Figure 2.7b). Comme précédemment, on sait que $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ ($\nu = i, j, k$) associés aux différentes OEMs dans M_i, M_j et M_k, en tant que solutions des équations de Maxwell, obéissent tant au niveau de l'amplitude que de la phase à certaines conditions limites aux deux interfaces; encore ici, on s'intéressera à la continuité des composantes tangentielles de ces champs de part et d'autre de I_{ij} à $z = 0$ et I_{jk} à $z = d_j$. Or, de l'application des conditions limites à ces composantes découlent directement les expressions des coefficients globaux de réflexion de Fresnel[70].

---

[70] Évidemment, de l'application de ces conditions limites on obtiendra aussi les lois de Snell pour chacune des interfaces (voir Annexe 2.7).

2.3.2.1 Coefficients globaux de réflexion de Fresnel

Suivant l'application des conditions limites aux composantes tangentielles de $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ (ν = i, k), on obtient deux relations importantes entre les amplitudes des composantes p et s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^-(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^+(x,z)$ telles que (Heavens, 1965; Azzam et Bashara, 1987) (voir Annexe 2.9)

$$R_{ijk}^x = \left(\frac{E_{0i}^-}{E_{0i}^+}\right)_x = \frac{r_{ij}^x + r_{jk}^x e^{-i\gamma}}{1 + r_{ij}^x r_{jk}^x e^{-i\gamma}} \quad (x = p, s) \qquad (2.80a,b)$$

avec

$$r_{jk}^p = \left(\frac{E_{0j}^-}{E_{0j}^+}\right)_p = \frac{n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k}{n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k} \qquad (2.81a)$$

$$r_{jk}^s = \left(\frac{E_{0j}^-}{E_{0j}^+}\right)_s = \frac{n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k}{n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k} \qquad (2.81b)$$

$$r_{jk}^p = \left(\frac{E_{0j}^-}{E_{0j}^+}\right)_p = \frac{n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k}{n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k} \qquad (2.81c)$$

$$r_{jk}^s = \left(\frac{E_{0j}^-}{E_{0j}^+}\right)_s = \frac{n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k}{n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k} \qquad (2.81d)$$

et

$$\gamma = 2\delta_j = 4\pi\left(\frac{d_j}{\lambda}\right) n_j \cos\theta_j \qquad (2.82)$$

où R_{ijk}^x (x = p, s) et δ_j représentent, respectivement, *les coefficients globaux de réflexion de Fresnel p et s* pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k, et le déphasage induit par M_j[71]. r_{ij}^x et r_{jk}^x (x = p, s) représentent, respectivement, *les coefficients locaux de réflexion de Fresnel p et s* pour des milieux stratifiés constitués de M_i et M_j, et M_j et M_k.

---

[71] À cause de l'épaisseur finie de M_j, on aura géométriquement une différence de parcours (en termes de longueur d'onde) entre le premier et le second des faisceaux réfléchis vers M_i, laquelle sera équivalente à δ_j (en termes de phase) (Ducharme, 1986).

2.3.2.2 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants

Comme dans le modèle précédent, afin d'étudier séparément l'effet de la réflexion sur l'amplitude et la phase de l'OEM réfléchie résultante, on peut réécrire les coefficients globaux de réflexion de Fresnel (voir éqs. (2.80a,b)) sous une forme différente telle que (Azzam et Bashara, 1987)

$$R_{ijk}^{x} = \left|R_{ijk}^{x}\right| e^{i\Delta^{x}} \qquad (x = p, s) \tag{2.83a,b}$$

où $\left|R_{ijk}{}^{x}\right|$ et Δ^{x} ($x = p, s$) représentent, respectivement, les rapports des amplitudes de la composantes p ou s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{-}(x,z)$ à celle de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{+}(x,z)$ et les différences des phases des composantes p ou s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{-}(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_i^{+}(x,z)$ pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k.

En vertu des éqs. (2.83a,b), et puisque les coefficients locaux de réflexion de Fresnel sont différents pour les composantes p et s, on peut dire que, suivant la réflexion, les coefficients globaux le seront aussi. Ainsi, la modification *globale* de l'état de polarisation d'une OEM incidente polarisée provoquée par sa réflexion aux différentes interfaces peut provenir d'une variation des amplitudes ou des phases, ou bien des deux à la fois.

Afin de résumer succinctement ces variations, on définit, tout comme dans le cas des coefficients locaux de réflexion de Fresnel, le rapport ellipsométrique des coefficients globaux de Fresnel (de celui de p à celui de s) pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k tel que

$$\mathrm{P} \equiv \frac{R_{ijk}^{p}}{R_{ijk}^{s}} \tag{2.84}$$

Par la substitution des éqs. (2.80a,b) dans l'éq. (2.84), on obtient que (Azzam et Bashara, 1987)

$$\mathrm{P} = \left(\frac{r_{ij}^{p} + r_{jk}^{p} e^{-i\gamma}}{r_{ij}^{p} + r_{jk}^{p} e^{-i\gamma}}\right)\left(\frac{1 + r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-i\gamma}}{1 + r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-i\gamma}}\right) \tag{2.85}$$

Par le développement du numérateur et du dénominateur de l'éq. (2.85), on obtient que (Azzam et Bashara, 1987) (voir Annexe 2.9)

$$\mathrm{P} = \frac{r_{ij}^{p} + \left(r_{jk}^{p} + r_{ij}^{p} r_{ij}^{s} r_{jk}^{s}\right) e^{-i\gamma} + r_{jk}^{p} r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-2i\gamma}}{r_{ij}^{s} + \left(r_{jk}^{s} + r_{ij}^{p} r_{jk}^{p} r_{ij}^{s}\right) e^{-i\gamma} + r_{ij}^{p} r_{jk}^{p} r_{jk}^{s} e^{-2i\gamma}} \tag{2.86}$$

C'est *l'équation exacte de P* pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k. Étant donné la complexité de l'expression qui résulterait de la substitution des différents coefficients locaux de réflexion de Fresnel (voir Annexe 2.9), on se contentera de donner ici la forme non développée de l'éq. (2.86).

Par contre, on utilisera préférablement une forme équivalente de l'éq. (2.86), laquelle relie P à la mesure des angles ellipsométriques en présence de M_j (Ψ, Δ). Formellement, on écrit cela tel que (Azzam et Bashara, 1987)

$$\mathrm{P} = \tan\Psi e^{i\Delta} \tag{2.87}$$

avec

$$\Psi = \tan^{-1}|\mathrm{P}| = \tan^{-1}\left(\left|R_{ijk}^{p}\right| / \left|R_{ijk}^{s}\right|\right) \tag{2.88}$$

$$\Delta = \arg(\mathrm{P}) = \Delta^{p} - \Delta^{s} \tag{2.89}$$

où $|\mathrm{P}|$ et $\arg(\mathrm{P})$ représentent, respectivement, le module et l'argument complexes de P. C'est *l'équation fondamentale de l'ellipsométrie de réflexion* pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k.

Par la combinaison des éqs. (2.86) et (2.87), on peut relier directement Ψ, Δ aux paramètres optiques du milieu stratifié, à savoir, les indices de réfraction de M_i, M_j et M_k (n_i, n_j et n_k) ainsi que l'épaisseur de M_j (d_j) pour des valeurs données d'angle d'incidence dans M_i (θ_i) et de longueur d'onde de la source (λ). On écrit symboliquement la dépendance fonctionnelle de P (et, par conséquent, de Ψ et Δ) sur ces *six* paramètres physiques telle que (Azzam et Bashara, 1987)

$$\mathrm{P} = \mathrm{P}(n_i, n_j, n_k, d_j, \theta_i, \lambda) \tag{2.90}$$

On notera cependant que parmi tous ces paramètres optiques, seul ceux de M_j sont inconnus.

2.3.2.2.1 Rapport ellipsométrique en absence d'un milieu intermédiaire

En l'absence de M_j (γ = 0), on écrit à partir de l'éq. (2.86) le rapport ellipsométrique approximatif d'ordre 0 sur γ tel que (Ducharme, 1986) (voir Annexe 2.9)

$$\mathrm{P}^{(0)} = \tan\Psi^{(0)} e^{i\Delta^{(0)}} = \frac{n_i \sin^2\theta_i - n_k \cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i \sin^2\theta_i + n_k \cos\theta_i \cos\theta_k} \tag{2.91}$$

où $\Psi^{(0)}$ et $\Delta^{(0)}$ représentent, respectivement, les angles ellipsométriques de $\mathrm{P}^{(0)}$. C'est *l'équation du développement approximatif d'ordre 0 de P* pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k. On remarque qu'avec l'approximation fournie par l'éq. (2.91), on obtient effectivement le même résultat que celui obtenu pour un milieu stratifié constitué seulement de M_i et M_k (voir éq. (2.75)).

2.3.2.2.2 Rapport ellipsométrique en présence d'un milieu intermédiaire

En présence de M_j mince[72] ($0 < \gamma << 1$), on écrit à partir de l'éq. (2.86) le rapport ellipsométrique approximatif d'ordre 1 sur γ tel que (Bootsma et Meyer, 1969; Ducharme, 1986) (voir Annexe 2.9)[73]

$$\mathrm{P}^{(1)} = \tan\Psi^{(1)} e^{i\Delta^{(1)}} = \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - iCf\left(d_j, n_j\right)\right] \tag{2.92}$$

avec

$$C = \frac{4\pi n_i n_k^2 \sin\theta_i \tan\theta_i}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_i^2 \tan^2\theta_i - n_k^2\right)} \tag{2.93}$$

$$f\left(d_j, n_j\right) = \left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\frac{\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)}{n_j^2} \tag{2.94}$$

où $\Psi^{(1)}$ et $\Delta^{(1)}$ représentent les angles ellipsométriques de $\mathrm{P}^{(1)}$. C'est *l'équation du développement approximatif d'ordre 1 de P* pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k. On note au passage que le facteur f de l'éq. (2.93) contient toute l'information concernant les deux paramètres optiques inconnus de M_j.

2.3.2.2.3 Équation ellipsométrique de Drude pour un milieu intermédiaire isotrope mince

À partir des éqs. (2.87) et (2.91), on peut maintenant développer une relation entre $\mathrm{P}^{(0)}$ et $\mathrm{P}^{(1)}$, et les paramètres optiques de M_j, à savoir, d_j et n_j. En effet, si l'on pose que

$$\mathrm{P}^{(0)} = \tan\Psi_0 e^{i\Delta_0} \tag{2.95a}$$

$$\mathrm{P}^{(1)} = \tan\Psi e^{i\Delta} \tag{2.95b}$$

---

[72] On qualifiera M_j de mince lorsque $d_j \leq 3$ nm.

[73] Puisque le rapport entre l'épaisseur de la majorité des films lipidiques ou protéiques adsorbés à l'interface air/solution et la longueur d'onde de la source lumineuse est généralement petit (par exemple, pour $d_j \leq 3$ nm et $\lambda = 633$ nm, on a $d_j/\lambda \leq 0.005 << 1$), la plupart des études ellipsométriques ont été utilisées un développement approximatif d'ordre 1 de P (Ducharme et al., 2001).

où Ψ_0, Δ_0 représentent les angles ellipsométriques en absence de M_j, alors par la substitution des éqs. (2.95a,b) dans l'éq. (2.92), on obtient que (Bootsma et Meyer, 1969; den Engelsen et de Koning, 1974)

$$\tan\Psi e^{i\Delta} = \tan\Psi_0 e^{i\Delta_0}\left[1 - iCf\left(d_j, n_j\right)\right] \tag{2.96}$$

ou

$$\left(\frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0}\right)e^{i(\Delta-\Delta_0)} = 1 - iCf\left(d_j, n_j\right) \tag{2.97}$$

C'est *l'équation ellipsométrique approximative (d'ordre 1) de Drude* pour un milieu stratifié avec M_j (isotrope[74]) mince.

2.3.2.2.4 Équations variationnelles des angles ellipsométriques

Par la séparation des parties réelle et imaginaire de l'éq. (2.96), on écrit les variations de Ψ et Δ telles que (Drude, 1889; Bootsma et Meyer; Ducharme, 1986) (voir Annexe 2.10)[75]

$$\delta\Psi = \Psi - \Psi_0 \approx 0 \tag{2.98}$$

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta_0 \approx -Cf\left(d_j, n_j\right) \tag{2.99}$$

Ce sont les équations variationnelles de Drude de Ψ et Δ pour un milieu stratifié avec M_j (isotrope et non absorbant[76]) mince.

---

[74] Pour le cas de M_j anisotrope uniaxe ($n_{xj} = n_{yj} \neq n_{zj}$), on consultera den Engelsen (1971, 1973) ainsi que den Engelsen et de Koning (1974a); pour le cas de M_j anisotrope biaxe ($n_{xj} \neq n_{yj} \neq n_{zj}$), on consultera Schopper (1952).

[75] Dans le cas de films absorbants, il a été montré que $\delta\Psi \neq 0$ (voir, par exemple, den Engelsen et de Koning, 1974b), ce qui indique clairement la limitation de l'équation approximative linéaire de Drude. En fait, des calculs numériques basés sur l'équation exacte (voir éq. (2.86)) ont montré que, pour $d_j \leq 10$ nm, les courbes de $\delta\Delta$ et $\delta\Psi$ en fonction de d_j peuvent être bien représentées, respectivement, par des relations linéaire et quadratique (Burge et Bennett, 1964; Saxena, 1965).

[76] Pour le cas d'un milieu isotrope mais *absorbant*, il suffit de remplacer dans l'éq. (2.94) n_j par $\tilde{n}_j = n_j - im_j = n_j(1 - \kappa_j)$ où m_j et κ_j représentent, respectivement, le coefficient d'extinction et l'indice d'absorption de M_j. On obtient alors que

L'éq. (2.99) sera utilisée dans le prochain chapitre (voir Section 3.5.1) lors du calcul de la concentration surfacique d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution.

$$\delta\Psi = \Psi - \Psi_0 \approx \sin 2\Psi_0 C f'(d_j, n_j) \text{ où } f'(d_j, n_j) = (d_j/\lambda)\kappa_j \left[n_j^2 - \left(n_i^2 n_k^2 / n_j^2 (1+\kappa_j^2)^2\right)\right]$$

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta_0 \approx -C f^*(d_j, n_j) \text{ où}$$

$$f^*(d_j, n_j) = -C(d_j/\lambda)\left[\left(n_i^2 - n_k^2 - n_j^2(1-\kappa_j^2) - n_i^2 n_k^2 (1-\kappa_j^2)/n_j^2(1+\kappa_j^2)^2\right)/\left(1 + 2C\kappa_j\left(n_j^2 - \left(n_i^2 n_k^2/n_j^2(1+\kappa_j^2)^2\right)\right)\right)\right]$$

CHAPITRE III MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre a pour objectif de présenter les caractéristiques instrumentales de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre utilisés pour l'étude de la cinétique d'adsorption des protéines solubles à l'interface air/solution, ainsi que les procédures de calibration et de préparation nécessaires à leur bon fonctionnement. Ce chapitre comprend en tout cinq sections principales. Dans la première section, on donnera une description détaillée des différentes parties (opto-mécanique, électronique et informatique) de l'ellipsomètre hybride dans la configuration $PREA_rA$. Entre autres, on donnera une vision synoptique de la structure de son logiciel de gestion. Dans la deuxième section, on fera de même, quoique plus brièvement, avec le tensiomètre. Ensuite, dans la troisième section, on élaborera sur les différentes procédures conduisant à la mesure de la cinétique d'adsorption d'une protéine soluble bien connue, l'ovalbumine, à l'interface air/solution, à savoir, la préparation de la cuve de mesure, la préparation de la solution tampon, ainsi que les calibrations de l'ellipsomètre hybride (uniquement dans le mode rotatif[77]) et du tensiomètre. Dans la quatrième section, on utilisera des traitements mathématique (formalisme de Jones) et numérique (analyse de Fourier) afin d'obtenir, respectivement, les expressions de l'intensité du signal lumineux détecté et des coefficients de Fourier nécessaires à la détermination des angles ellipsométriques (dans le mode rotatif). On expliquera aussi comment obtenir le décalage angulaire azimutal de l'analyseur rotatif. Enfin, dans la cinquième section, on s'attardera à l'exploitation des données ellipsométriques obtenues (valide dans les deux modes opératoires) afin d'étudier l'évolution temporelle d'un paramètre spécifique du film protéique adsorbé, à savoir, la concentration surfacique en protéines.

---

[77] Pour le mode nul, on réfèrera le lecteur à Ducharme (1986) et Ducharme et al. (1987).

3.1 Description de l'ellipsomètre hybride, à annulation et à modulation par analyseur rotatif, en configuration *PREA$_r$A*

L'ellipsomètre hybride dans son ensemble est constitué de trois parties distinctes, à savoir: (1) opto-mécanique (mouvement, support), (2) électronique (alimentation, acquisition, contrôle, intégration, relais), et (3) informatique (gestion, pilotage) (Figure 3.1). Cet arrangement modulaire de l'instrument permet un contrôle plus flexible de la part du logiciel de gestion particulièrement lors de l'alternance entre les deux modes opératoires.

3.1.1 Partie opto-mécanique

3.1.1.1 Montage ellipsométrique

Le support des différentes composantes optiques se fait au moyen de deux bras, l'un appelé bras entrant ou bras générateur de l'état de polarisation (GEP), l'autre appelé bras sortant ou bras détecteur de l'état de polarisation (DEP) (Russev et Arguirov, 1999) (Figure 3.2)[78]. Chacun des bras est constitué d'un profilé plein et cruciforme en aluminium (modèle X48-1.0, Newport Instruments Canada, Mississauga [ON], Canada; 4.8 cm x 4.8 cm x 100.0 cm[79]; $M \approx 4.2$ kg[80]) [6] sur lequel sont disposées les différentes composantes optiques par l'intermédiaire de pièces d'arrimage et de cavaliers permettant, respectivement, des mouvements de translation latéraux (restreints à ≈ 0.7 cm de part et d'autre) et longitudinaux (à l'exception de la portion centrale, soit ≈ 17 cm) sur la largeur et la longueur du profilé. Ces composantes optiques permettent la génération, la modification et la détection d'un faisceau lumineux polarisé.

---

[78] Les différentes pièces du montage numérotées à la Figure 3.2 seront identifiées dans le texte par leur numéro respectif entre crochets.

[79] Les dimensions globales approximatives des différentes pièces sont données en centimètre (cm) et dans l'ordre suivant: hauteur (ou épaisseur ou profondeur) (h) × largeur (la) × longueur (lo).

[80] La masse de chacune des composantes opto-mécaniques sera donnée seulement à titre indicatif afin d'avoir une estimation de la masse totale de chacun des bras de l'ellipsomètre.

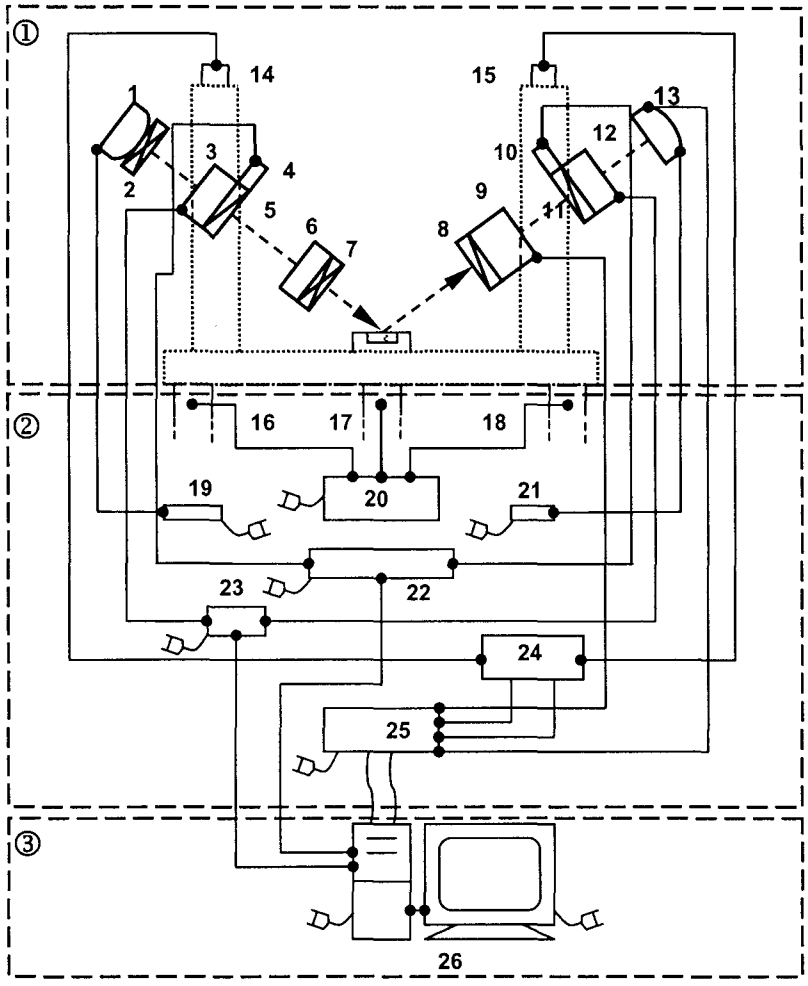


Figure 3.1: Représentation schématique de la connectique entre les parties opto-mécanique (①), électronique (②) et informatique (③) de l'ellipsomètre hybride. (1) laser, (2) R_1 (avec monture), (3) encodeur angulaire absolu de P, (4) platine de rotation motorisée de P, (5) prisme de P, (6) platine de rotation manuelle de R_2, (7) R_2 (avec monture), (8) prisme de A_r, (9) encodeur angulaire et moteur de A_r, (10) platine de rotation motorisée de A, (11) prisme de A, (12) encodeur angulaire absolu de A, (13) détecteur, (14)-(15) moteurs pas à pas, (16)-(18) isolateurs piézoélectriques, (19) module d'alimentation du laser, (20) module de contrôle actif des isolateurs, (21) module d'alimentation du détecteur, (22) module de contrôle des platines de rotation motorisées, (23) module d'alimentation et de conversion des signaux des encodeurs angulaires absolus, (24) module de contrôle des moteurs pas à pas, (25) module d'alimentation et d'intégration des signaux, (26) micro-ordinateur (avec carte d'acquisition intégrée) et moniteur.

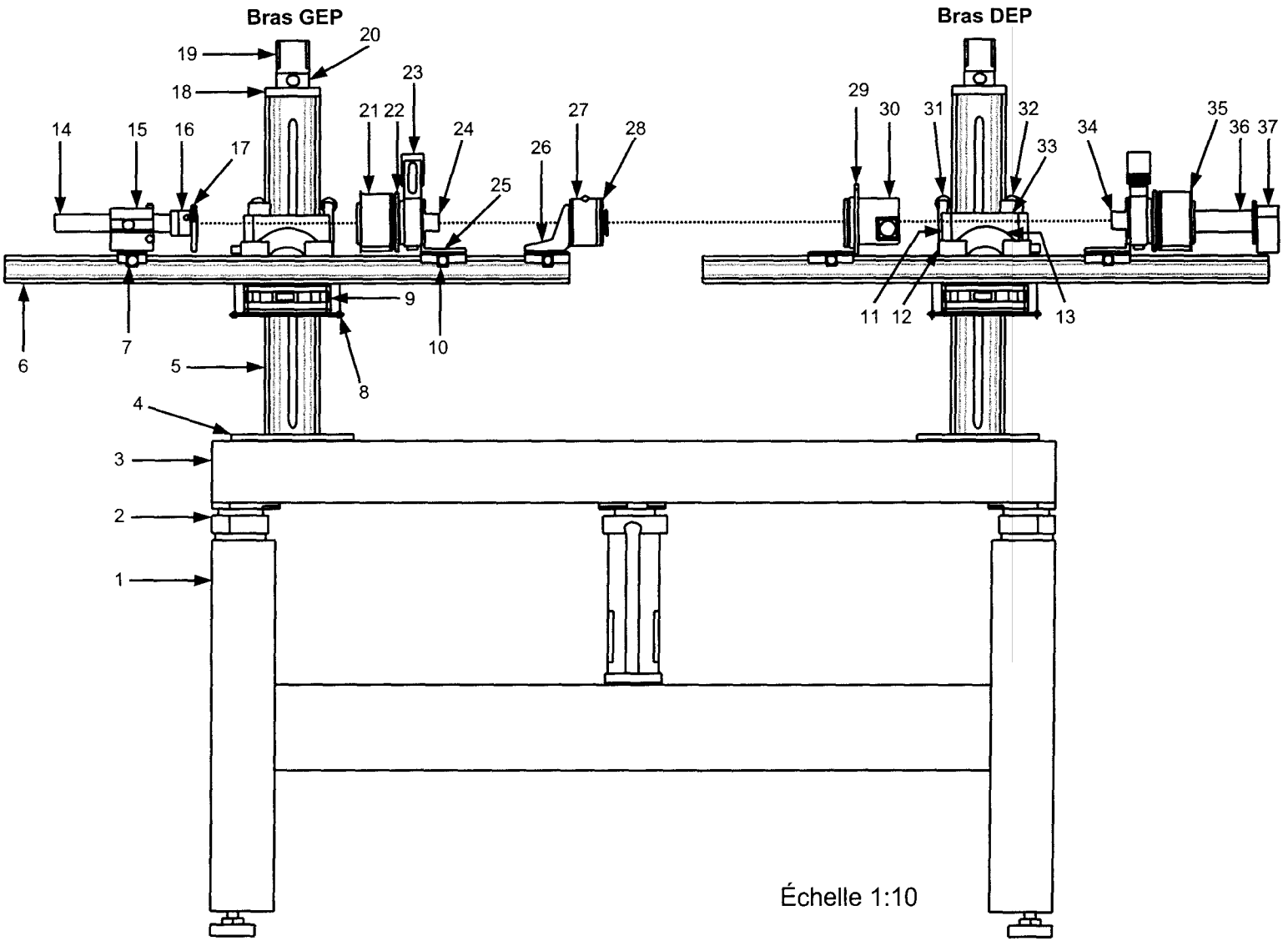


Figure 3.2: Représentation schématique de l'ellipsomètre hybride en configuration *PREA,A*. Vue latérale seulement. Les pièces numérotées sont décrites dans le texte.

Sur le bras GEP, on retrouve plusieurs composantes optiques dans l'ordre suivant: (1) un laser HeNe de type polarisé linéaire (modèle 1303P, JDS Uniphase, San Jose [CA], États-Unis) comprenant un tube d'émission (modèle 1303P, JDS Uniphase; d = 3.2 cm, lo = 24.1 cm; λ = 632.8 nm, d_f = 0.063 cm, P_{min} = 2 mW, RP_{min} = 500:1; $M \approx$ 0.3 kg) [14] et un module d'alimentation en courant alternatif (modèle 1201-1, JDS Uniphase; 6.4 cm × 15.9 cm × 21.6 cm); (2) un R_1 ($\lambda/4$) d'ordre zéro en quartz (modèle L118W-632.8, Gaertner Scientific, Skokie [IL], États-Unis; d_{int} = 2.2 cm, d_{ext} = 4.0 cm, h = 0.7 cm; λ = 632.8 nm; grade ellipsométrique) [17] inséré au centre d'une monture circulaire en laiton anodisé, laquelle est arrimée à la sortie du tube d'émission par l'intermédiaire d'un anneau amovible usiné en aluminium (Atelier de mécanique, Département de Chimie, Université Laval, Québec [QC], Canada; d_{int} = 3.1 cm, d_{ext} = 4.0 cm, lo = 3.5 cm) [16] formé de deux pièces graduées à tous les 45°, dont une mobile, laquelle permet la rotation complète de R_1 relativement à une autre fixe; (3) un P formé d'une platine de rotation motorisée en aluminium avec ouverture centrale circulaire (modèle M-URM80APP, Newport Instruments Canada; 4.2 cm × 7.9 cm × 16.8 cm, d_{int} = 3.0 cm, d_{ext} = 8.0 cm; $\delta\theta$ = ± 0.015°, ρ = 0.001°; V_r^{max} = 20°/s ou ≈ 3.3 rpm; capacité de charge centrée maximale: 20 kg; $M \approx$ 1.0 kg[81]) [23] dotée d'un moteur pas à pas intégré (modèle UE41PP, Newport Instruments Canada; 200 pas/révolution; I = 1.2 A, V = 3.6 V), et d'un encodeur angulaire absolu[82] avec accouplement «statorique» intégré (modèle RCN 220, Heidenhain, Mississauga [ON], Canada; 5.5 cm × 9.2 cm × 9.2 cm, d_{int} = 20 mm, d_{ext} = 8.5 cm; $\delta\theta$ = ±0.0007°, ρ = 0.0001°; V_r^{max} = 9000°/s ou 1500 rpm; $M \approx$ 1.0 kg) [21]. Ces deux éléments sont encastrés l'un dans l'autre par l'intermédiaire d'un disque usiné en aluminium, tronqué à la base (Atelier de mécanique, U.Q.T.R., Trois-Rivières [QC], Canada/ Atelier de mécanique, Département de Chimie; d_{int} = 7.5 cm, d_{ext} = 11.0 cm, h = 0.8 cm) [22]. Au centre de ceux-ci est logé un arbre creux usiné en aluminium anodisé

---

[81] En considérant le retrait des plaques de fixation superflues sur le dessus et le dessous de la platine.

[82] Bien que la platine de rotation motorisée, l'encodeur angulaire absolu et les moteurs pas à pas appartiennent en réalité à la partie électronique, on les inclura dans cette section simplement afin de faciliter la description de P et A.

(avec un anneau de serrage se vissant du côté de l'encodeur) (Atelier de mécanique, U.Q.T.R.; d_{int} = 2.0/3.0 cm, d_{ext} = 7.5 cm, lo = 10.8 cm) passant de part et d'autre, dans lequel est inséré un prisme polarisant en calcite de type Glan-Thompson (modèle L119A, Gaertner Scientific; 1.4 cm × 1.4 cm × 3.2 cm; grade ellipsométrique) dans une monture cylindrique en laiton anodisé (Gaertner Scientific; d = 2.5 cm, lo = 5.1 cm; C_{ext} = 10^{-6}); la portion émergente du prisme est protégée par un obturateur fixe usiné en aluminium anodisé[83] (Optolys, Québec [QC], Canada; d_{int} = 2.4 cm, d_{itr} = 3.0 cm, d_{ext} = 7.5 cm, h = 3.0 cm) [24] vissé directement sur l'arbre; (4) un R_2 ($\lambda/4$) d'ordre zéro en quartz (modèle L118W-632.8, Gaertner Scientific; d_{int} = 2.2 cm, d_{ext} = 4.0 cm, d = 0.7 cm; λ = 632.8 nm) [28] inséré au centre d'une monture circulaire usinée en aluminium (Optolys; d_{int} = 2.2 cm, d_{ext} = 8.0 cm, h = 0.6 cm), laquelle est vissée sur une platine de rotation manuelle avec une ouverture circulaire en aluminium (modèle M-UTR80A, Newport Instruments Canada; d_{int} = 3.0 cm; d_{ext} = 7.9 cm, h = 3.5 cm; $\rho \approx 0.017°$; capacité de charge centrée maximale: 20 kg; $M \approx 0.8$ kg) [27]. Le laser est maintenu en place par une vis latérale au centre d'un support (modèle ULM-TILT, Newport Instruments Canada; 7.6 cm × 13.1 cm × 7.6 cm) [15] muni de deux vis d'ajustement, latérale et verticale, lequel est vissé directement sur un cavalier (modèle M-CXL48-50, Newport Instruments Canada; 2.5 cm × 11.9 cm × 5.0 cm) [7]. L'ensemble de P est vissé à un cavalier en aluminium (modèle M-CXL48-80, Newport Instruments Canada; 2.5 cm × 10.0 cm × 8.0 cm) [10] par l'intermédiaire d'une plaque (avec une extrémité semi-circulaire) usinée en aluminium (Optolys; 2.2 cm × 8.0 cm × 8.4 cm) [25]. Enfin, R_2 est vissé sur le même type de cavalier que le P mais par l'intermédiaire d'une équerre avec ouverture circulaire en aluminium anodisé (modèle EQ80-I, Newport Instruments Canada; 7.0 cm x 8.0 cm x 8.0 cm) [26]. La masse totale approximative du bras GEP est inférieure à 10 kg.

---

[83] En outre, la surface interne de cet obturateur a été spécialement traitée de manière à atténuer les réflexions multiples de faisceaux lumineux secondaires indésirables.

Quant au bras DEP, on retrouve seulement quelques composantes optiques dans l'ordre suivant: (5) un A_r (construit par S.C. Russev, Département de Physique de l'État Solide, Université de Sofia, Sofia, Bulgarie; 9.1 cm x 10.2 cm x 13.1 cm; $\omega \approx$ 11 Hz; $M \approx 1$ kg) [30] formé par l'assemblage entre une plaquette motorisée[84], au centre de laquelle est fixé un prisme polarisant de forme octogonale de type Glan-Thompson (1.2 cm × 1.2 cm), et un encodeur optique (2500 impulsions/tr, $V = 5$ V); (6) un A du même type et ayant la même disposition que le P du bras GEP mais avec un obturateur fixe (Optolys; $d_{int} = 2.4$ cm, d_{itr} (avec filet) = 2.6 cm, $d_{itr} = 3.0$ cm, $d_{ext} = 7.5$ cm, $h = 2.8$ cm) [34] pourvu ici de deux capuchons vissables avec une ouverture centrale circulaire ($d = 0.5$ cm), l'un plein (Optolys; $d_{int} = 2.6$ cm, $d_{ext} = 3.0$ cm, $h = 0.6$ cm), l'autre évidé (Optolys; $d_{int} = 2.3$ cm, $d_{itr} = 2.6$ cm, $d_{ext} = 3.0$ cm, $h = 0.6$ cm) afin de permettre l'insertion d'un filtre noir absorbant; (7) un détecteur (voir Section 3.1.2.6) [37], lequel est vissé sur une chicane cylindrique en aluminium anodisé ($d_{int} = 0.6$ cm, $d_{itr} = 3.8$ cm, $d_{ext} = 7.2$ cm, $lo = 10.3$ cm) [36] directement fixée à la sortie de l'encodeur par l'intermédiaire d'une plaque en aluminium (Atelier de mécanique, U.Q.T.R./Atelier de mécanique, Département de Chimie; 0.3 cm × 5.0 cm × 11.1 cm) [35]. L'A_r est fixé à un cavalier (modèle M-CXL48-80, Newport Instruments Canada; 2.5 cm × 10.0 cm × 8.0 cm) par l'intermédiaire d'un étau à ouverture circulaire (avec vis de serrage sur la portion supérieure) usiné en aluminium (Atelier de mécanique, Département de Chimie; 0.7 cm × 10.5 cm × 11.0 cm) [29]. L'A est fixé de la même manière que le P du bras GEP. La masse totale approximative du bras DEP est inférieure à 5 kg.

Le mouvement de rotation de chacun des bras est assuré par deux platines de rotation manuelles avec une ouverture circulaire en aluminium (modèle M-UTR120A, Newport Instruments Canada; 5.0 cm × 12.0 cm × 18.0 cm, $d_{int} = 3.0$ cm, $d_{ext} = 7.9$ cm; $\rho \approx 0.02°$; capacité maximale de charge axiale: 50 kg) [13]. Chacun des deux bras est fixé à une platine par l'intermédiaire de deux cavaliers (modèle M-CXL48-50, Newport Instruments Canada; 5.0 cm x 10.0 cm x 2.5 cm)

---

[84] Cette plaquette a été élaborée à partir du circuit d'un lecteur de disquette recyclé (Russev, 1995). Un tel circuit a pour avantage de fournir une vitesse de rotation suffisamment rapide et stable.

[12], lesquels sont vissés parallèlement (avec un espacement d'environ 4 cm) sur cette platine. Chacune des platines de rotation est fixée à un profilé creux en aluminium (voir plus bas) par l'intermédiaire d'une plaque rectangulaire usinée en aluminium (Optolys; 0.75 cm x 10.0 cm x 18.0 cm) [33], elle-même fixée sur deux cavaliers (modèle M-CXL95-80, Newport Instruments Canada; 8.0 cm x 14.5 cm x 3.2 cm) [11] juxtaposés verticalement sur le profilé. Chacun des bras est muni d'un système de mesure angulaire constitué d'un niveau digital (modèle Pro 360, série 950, Mitutoyo Canada, Montréal [QC], Canada; 4.8 cm x 3.1 cm x 15.3 cm; ρ = 0.1°, $\delta\theta = \pm 0.1°$; $M \approx 0.3$ kg) [9] vissé sur une nacelle usinée en aluminium (Atelier de mécanique, Département de Chimie; 0.3 cm x 3.2 cm x 17.5 cm) [8] suspendue sous la partie centrale du profilé. Le mouvement vertical de translation de chacun des bras est assuré sur pratiquement toute la longueur du profilé par un système motorisé de positionnement vertical (bras DEP: Atelier de mécanique et Bureau de design, Département de Génie Mécanique, Université Laval, Québec [QC], Canada; bras GEP: Atelier de mécanique, Département de Chimie). Dans ce système, les cavaliers juxtaposés sont pourvus de deux patins latéraux (patin interne (sans roue): 1.2 cm x 2.3 cm x 20.0 cm; patin externe (sans roue): 1.2 cm x 3.8 cm x 20.0 cm) [31, 32] en aluminium sur lesquels sont fixés une paire de roues alignées (modèle HL4500M222006, Techno-Isel, New Hyde Park [NY], États-Unis; d = 3.1 cm), lesquelles permettent le glissement avec un minimum de friction sur les arêtes frontales (préalablement nivelées) d'un profilé creux et cruciforme en aluminium (modèle X95-0.64, Newport Instruments Canada; 9.4 cm x 9.4 cm x 64.0 cm; M = 3.5 kg) [5]. Les deux cavaliers sont rendus solidaires à l'arrière par leur fixation sur un bloc en aluminium, lequel pénètre dans le profilé par une fente (1.2 cm x 58.0 cm) pratiquée dans sa face frontale. Ce bloc est lié à un bloc de montage en acier durci (modèle HL5200M213500, Techno-Isel; 3.3 cm x 4.7 cm x 5.0 cm, d = 2.8 cm) dans lequel est inséré un écrou avec roulement à billes lui aussi en acier durci (modèle HL5232M213503, série KM, Techno-Isel; d_{int} = 2.2 cm, d_{ext} = 2.8 cm, lo = 5.0 cm; pas: 0.25 cm); cet assemblage est entraîné par une vis sans fin en acier durci (modèle HL5132M20652, Techno-Isel; d = 1.6 cm, lo = 65.2 cm; pas: 0.25 cm), laquelle est coincée par deux plaques circulaires en

aluminium munies de roulements à billes, l'une (d_{int} = 1.3 cm, d_{itr} = 1.9 cm, d_{ext} = 7.2 cm, h = 1.3 cm; roulement à billes radial) à la base du profilé, l'autre (d_{int} = 2.1 cm, d_{itr} = 3.5 cm, d_{itr} = 3.8 cm, d_{ext} = 7.2 cm, h = 3.3 cm; roulement à billes axial) au sommet du profilé. Une plaque de fixation en aluminium (1.3 cm x 9.5 cm x 9.5 cm) [18] avec ouverture centrale circulaire (d = 3.8 cm) vient fermer partiellement le sommet du profilé. L'entraînement de chacune des vis sans fin se fait au moyen d'un moteur pas à pas (modèle HT23-396, Applied Motion Products, Watsonville [CA], États-Unis; 5.6 cm x 5.6 cm x 5.6 cm; torque: 9 kg·cm; I = 1.0 A, V = 7.2 V) [19], lequel est fixé verticalement au sommet du profilé. La base du moteur est fixée sur un bloc en aluminium (2.5 cm x 5.7 cm x 5.7 cm) [20] avec trois ouvertures circulaires, une à l'avant (d = 1.9 cm), une à l'arrière (d = 1.9 cm) et une autre à la base (d = 3.8 cm), au sein de laquelle un coupleur cylindrique en aluminium (d = 1.9 cm, lo = 3.0 cm) vient relier le rotor du moteur à la vis sans fin. Le profilé creux est vissé à la plate-forme optique par l'intermédiaire d'une plaque de fixation en aluminium anodisé avec ouverture circulaire centrale (modèle M-PBN16, Newport Instruments Canada; 1.0 cm x 16.0 cm x 22.0 cm, d = 7.0 cm) [4].

Sur chacun des bras, les composantes optiques ont été disposées, autant que possible, de part et d'autre de la position centrale de la platine de rotation manuelle afin de répartir la charge le plus uniformément possible et ainsi faciliter le mouvement de rotation. De plus, étant donné l'absence d'un ajustement vertical de précision des composantes optiques (à l'exception du laser[85]) et sachant que la position verticale du parcours optique du faisceau lumineux est rapportée au centre de l'équerre de R_2, soit à ≈ 4.6 cm au-dessus de la surface des cavaliers, toutes les pièces d'arrimage ont été usinées de manière à ce que le centre des autres composantes optiques se trouve le plus près possible de cette référence. Enfin, l'ajustement latéral des bras GEP et DEP, l'un relativement à l'autre, est

---

[85] En outre, un ajustement latéral de précision est disponible sur le laser grâce au système d'ajustement ULM-TILT tandis qu'un ajustement grossier des autres composantes optiques est rendu possible grâce à un élargissement des points de fixation des différentes pièces d'arrimage (à l'exception du retardateur secondaire).

rendu possible grâce à un élargissement des points de fixation des deux plaques à la base des profilés verticaux.

3.1.1.2 Station de travail anti-vibration

Le support du montage ellipsométrique décrit précédemment (voir Section 3.1.1.1) se fait au moyen d'une station de travail anti-vibration (série Elite 3, Newport Instruments Canada), laquelle est constituée d'une plate-forme optique (modèle M-RG45-4, Newport Instruments Canada; 11.2 cm x 120.0 cm x 150.0 cm) [3], renforcée par une structure interne alvéolée coincée entre une surface de travail (h = 0.48 cm, p = ± 0.01 cm) trouée (d_{vis} = 0.6 cm (métrique), e_{vis} = 2.5 cm) en acier inoxydable et une surface d'appui unie en acier. Cette plate-forme est ensuite déposée directement sur trois isolateurs piézoélectriques (voir Section 3.1.2.7) [2] enchâssés dans un support tubulaire (modèle AIW3660W-OPT-NN-31-NN-NN-NN-1, Newport Instruments Canada; 63-65 cm x 90.0 cm x 150.0 cm) [1] en aluminium à quatre appuis ajustables. Un support auxiliaire situé sous la plate-forme et fixé latéralement à même le support principal permet le rangement du module de contrôle des isolateurs. La position horizontale de la plate-forme a été ajustée avec un niveau de précision (Atelier de mécanique, Département de Chimie).

3.1.2 Partie électronique

3.1.2.1 Micro-ordinateur et carte d'acquisition

La gestion de la carte d'acquisition interne et des différents modules de contrôle se fait par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur (série X86, carte-mère TL-MB8000 (Technoland, Sunnyvale [CA], États-Unis) munie de trois fentes ISA et de trois fentes PCI, d'un processeur Intel Pentium4 2.4 GHz, d'une mémoire vive DDR Pc2100 512 Mo, et d'un disque dur Maxtor 80 Go) muni d'un lecteur/graveur de

disques 48X et doté d'un moniteur à écran plat (Samsung 735DF, 17") (SMI, Québec [QC], Canada).

L'acquisition des différents signaux analogiques (signal d'intensité et de mise à terre du détecteur) et numériques (signaux de l'impulsion arrêt/départ, des impulsions de données, de synchronisation et de mise à terre de l'analyseur rotatif, signaux de direction et de pas du module de contrôle du système de positionnement vertical) se fait par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition multifonctionnelle (modèle PCI-6023E, National Instruments, Austin [TX], États-Unis; 16 canaux d'entrée analogiques, 8 canaux d'entrée/sortie numériques, résolution d'entrée: 12 bits, domaine du signal d'entrée: ± 0.05-10 V) directement insérée sur la carte-mère du micro-ordinateur et laquelle est reliée au bloc-connecteur du module d'alimentation et d'intégration des signaux (voir Section 3.1.2.2) (par l'intermédiaire d'un câble plat entrée/sortie (modèle R6868, National Instruments; deux terminaisons à 68 connexions; *la* = 4.2 cm, *lo* = 100 cm)).

3.1.2.2 Module d'alimentation et d'intégration des signaux

L'alimentation de A_r et du module de contrôle du système motorisé de positionnement vertical (voir Section 3.1.2.3) ainsi que l'intégration des différents signaux analogiques et numériques mentionnés précédemment (voir Section 3.1.2.1) se fait par l'intermédiaire d'un module électronique monté (Atelier d'électronique et d'informatique, Département de Chimie, Université Laval, Québec [QC], Canada; 11.1 cm × 17.8 cm × 30.5 cm), lequel est constitué d'un bloc-connecteur (modèle CB-68LP, National Instruments; 3.3 cm × 10.7 cm × 14.4 cm; 68 connexions d'entrée/sortie analogiques et numériques) et deux circuits indépendants, l'un pour le conditionnement des signaux des impulsions de données, l'autre pour le signal de l'impulsion arrêt/départ de A_r. Ce module est relié à la carte d'acquisition PCI-6023E décrite précédemment (voir Section 3.1.2.1) et à A_r (par une connexion à 9 plots), ainsi qu'au détecteur (par une connexion BNC) et

au module de contrôle du système motorisé de positionnement vertical (par deux connexions à 7 plots).

3.1.2.3 Module de contrôle du système motorisé de positionnement vertical

Le contrôle de la rotation de chacun des moteurs pas à pas du système de positionnement vertical se fait par l'intermédiaire d'un module électronique (Atelier d'électronique et d'informatique, Département de Chimie; 8.5 cm × 12.8 cm × 17.8 cm), lequel contient deux circuits de motorisation (modèle 2035, Applied Motion Products; 3.8 cm × 7.6 cm × 10.2 cm; 3 canaux d'entrée: direction, pas et +5 V; I_{sortie} = 0.125-2.0 A, V_{CC} = 12-35 V[86]), et lequel établit une liaison entre le module d'alimentation et d'intégration des signaux (par deux connexions à 7 plots) (voir Section 3.1.2.2) et les moteurs pas à pas (par deux connexions à 5 plots) (voir Section 3.1.1.1).

3.1.2.4 Module d'alimentation et de conversion des signaux des encodeurs angulaires absolus

L'alimentation des encodeurs angulaires absolus de *P* et *A*, et la conversion des signaux de tension sinusoïdaux provenant de ceux-ci en un signal de type RS-232 se fait par l'intermédiaire d'un module électronique (Avensys, Trois-Rivières [QC], Canada; 6.2 cm ×11.1 cm × 19.0 cm), lequel établit une liaison entre le micro-ordinateur (par un port série) et les encodeurs angulaires absolus (par une prise d'accouplement à 12 plots).

3.1.2.5 Module de contrôle des platines de rotation motorisées

Le contrôle des platines de rotation motorisées des prismes de *P* et *A* se fait par l'intermédiaire d'un module électronique (modèle ESP300-111NN1, Newport

---

[86] Dans le cas des moteurs HT23-396, il faut choisir I_{sortie} = 0.325 A et V_{CC} = 12 V.

Instruments Canada; 8.3 cm × 30.5 cm × 41.9 cm; 3 axes moteurs potentiels dont deux actifs, processeur DSP 60 MHz, mémoire non volatile 64 kB, 16 canaux d'entrée/sortie numériques et bidirectionnels, interface RS-232-C) (Figure 3.3), lequel établit une liaison entre le micro-ordinateur (par l'intermédiaire d'un câble GPIB-USB-B (National Instruments; capacité de contrôle maximale: 14 instruments GPIB; *lo* = 200 cm) et les platines de rotation motorisées (par deux ports série) décrites précédemment (voir Section 3.1.1.1). Ce module est doté d'une librairie de pilotes LabVIEW incluant toutes les commandes de motorisation des platines de rotation et de communication DLL du logiciel d'exploitation Windows.

3.1.2.6 Détecteur de l'ellipsomètre hybride

La détection du signal lumineux à la sortie du parcours optique de l'ellipsomètre hybride se fait par l'intermédiaire d'un détecteur (modèle HUV-4000B, EG&G Electro-Optics, Salem [MA], États-Unis; d = 1.1 cm; aire effective: 1 cm^2; domaine spectral: 185-1150 nm), lequel est essentiellement constitué d'une photodiode circulaire à quatre quadrants en silicium, doublée d'un amplificateur, tous deux montés dans un boîtier en plastique (0.6 cm x 2.4 cm x 2.9 cm). Le détecteur est relié au module d'intégration des signaux (voir Section 3.1.2.2) par une connexion BNC et à un module d'alimentation (source de tension double) en courant continu (modèle 950, Analog Devices, Norwood [MA], États-Unis; I = 50 mA, $V = \pm 15$ V) par une connexion triple (-15 V, +15 V et mise à terre).

3.1.2.7 Module de contrôle actif des isolateurs de la plate-forme optique

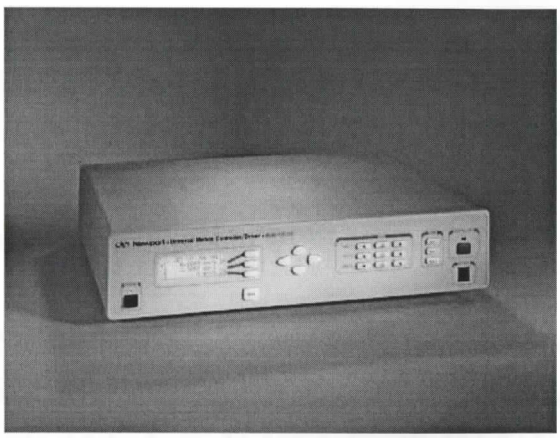
Le contrôle actif des isolateurs de la plate-forme optique se fait par l'intermédiaire d'un module électronique (Newport Instruments Canada; 16.5 cm x 28.0 cm x 42.7 cm) (Figure 3.3), qui est relié à trois isolateurs piézoélectriques[87] avec un couplage élastomère (modèle AIM3-A3-D0, Newport Instruments Canada;

---

[87] En fait, les isolateurs sont dotés, pour l'amortissement horizontal et vertical, respectivement, d'un système de pendule amorti à l'huile et d'un système d'actuation piézoélectrique.

10.0 cm x 10.0 cm x 30.0 cm; domaine d'isolation active: 0.5-200 Hz, capacité de charge individuelle: 110 kg) (Anderson et Houghton, 2001). Ce module peut fonctionner selon deux modes, à savoir, sur une base autonome ou sous le contrôle d'un micro-ordinateur (par un port série)[88].

A



B

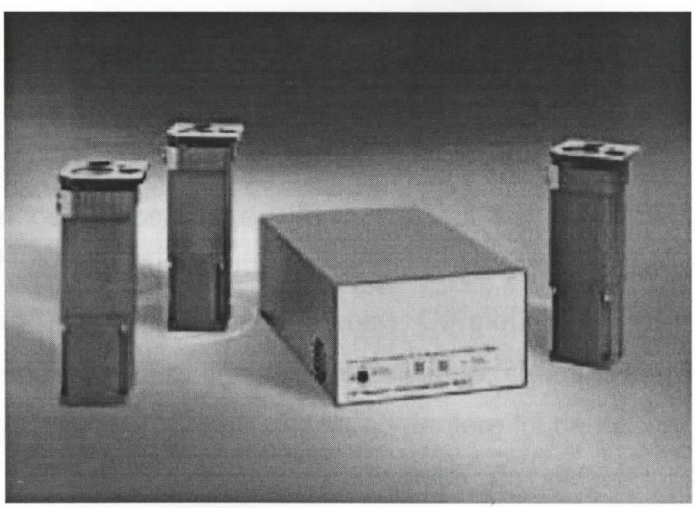


Figure 3.3: Photographies de deux modules utilisés dans la partie électronique du montage de l'ellipsomètre hybride. (A) Module de contrôle ESP300 des platines de rotation motorisées (tirée du site Web: www.newport.com); (B) Module de contrôle actif et isolateurs Elite 3 de la plate-forme optique (tirée de Anderson et Houghton (2001)).

---

[88] L'utilisation du module suivant le second mode requiert l'installation du logiciel de pilotage Elite 3 (version 4.01, Newport Instruments Canada). Toutefois, dans le présent montage, le module fonctionne selon le premier mode.

3.1.3 Partie informatique

3.1.3.1 Logiciel de pilotage de la carte d'acquisition PCI-6023E

L'acquisition et le conditionnement de signaux provenant de la carte d'acquisition PCI-6023E se fait grâce au logiciel de pilotage NI-DAQ (version 7.0, National Instruments). En outre, ce logiciel permet une exportation et une présentation facile des données acquises dans l'environnement LabVIEW.

3.1.3.2 Logiciel de pilotage du câble GPIB-USB-B

Le contrôle GPIB par le micro-ordinateur du module de contrôle des platines de rotation motorisées (voir Section 3.1.2.5) par l'intermédiaire du câble GPIB-USB-B se fait grâce au logiciel de pilotage NI-488.2 (version 2.3, National Instruments).

3.1.3.3 Logiciel de gestion de l'ellipsomètre hybride[89]

La gestion de l'ellipsomètre hybride se fait par l'intermédiaire du module "Ellipsométrie"[90] du logiciel LV (Avensys), qui a été élaboré dans l'environnement LabView (version 7.1, National Instruments). Ce module primaire du logiciel peut être décomposé en plusieurs modules secondaires, chacun remplissant une tâche particulière (Figure 3.4). Toutefois, on se contentera ici de décrire très brièvement trois de ces modules, à savoir, les modules de sélection des paramètres expérimentaux, d'exploitation et de présentation des données ellipsométriques. Le module de sélection des paramètres expérimentaux permet la sélection de divers paramètres relatifs à l'ajustement (fréquence de rotation des moteurs pas à pas du système de positionnement vertical) et à la calibration (paramètres d'optimisation

---

[89] On verra plus loin (voir Section 3.2.3.1) que ce logiciel gère aussi le tensiomètre.

[90] On verra plus loin (Section 3.2.3.1) que ce logiciel comporte aussi un module "Tensiométrie", lequel permet la gestion simultanée de données provenant du tensiomètre.

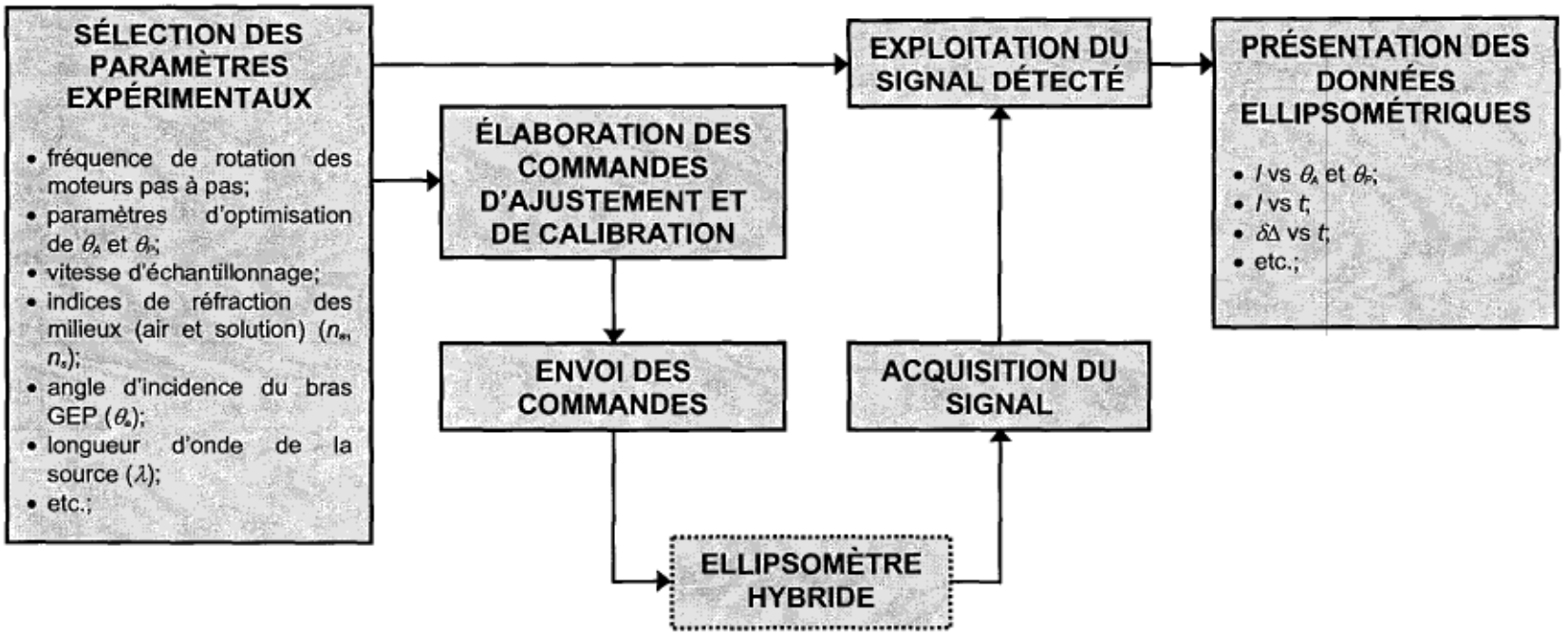


Figure 3.4: Représentation synoptique des différents modules secondaires constituant le module primaire "Ellipsométrie" du logiciel LV de gestion de l'ellipsomètre hybride.

(largeur du pas, nombre de points, etc.) de θ_P et θ_A) de l'instrument, à la mesure (vitesse d'échantillonnage) et au traitement numérique (n_a et n_s, λ, θ_a) des données. Le module d'exploitation des données ellipsométriques réfère à l'ensemble du traitement du signal lumineux, depuis sa détection jusqu'à sa conversion analogique/numérique (A/N) (détermination des coefficients de Fourier non corrigés (c''_k), détermination du décalage angulaire azimutal de A_r ($\delta\theta_{Ar}$), détermination des coefficients de Fourier corrigés (c'_k), détermination des angles ellipsométriques (Ψ_0, Δ_0 et Ψ, $\Delta_\pm$), détermination des paramètres optiques (d_p et n_p) et d'un paramètre surfacique (Γ_p) du film protéique adsorbé) (Figure 3.5). Chacune des étapes de ce traitement sera détaillée plus loin (voir Section 3.4). Le module de présentation des données ellipsométriques concerne l'ensemble des résultats de calculs déposés dans un fichier parmi lesquels certains peuvent être portés graphiquement (I vs θ_A, θ_P, I vs t, $\delta\Delta$ vs t, etc.).

3.2 Description du tensiomètre

Tout comme l'ellipsomètre hybride, le tensiomètre peut être divisé en trois parties distinctes, à savoir: (1) une partie mécanique, (2) une partie électronique, et (3) une partie informatique. On détaillera brièvement dans les sections suivantes chacune de ces parties.

3.2.1 Partie mécanique

3.2.1.1 Montage tensiométrique

Le support du détecteur de pression surfacique et de la cuve de mesure se fait par l'intermédiaire d'un socle en aluminium anodisé (NIMA technologies, Coventry, Royaume-Uni; 2.0 cm × 11.0 cm × 18.0 cm) doté d'une cavité centrale circulaire (d = 7.0 cm, h = 0.8 cm), lequel est surmonté par le détecteur de

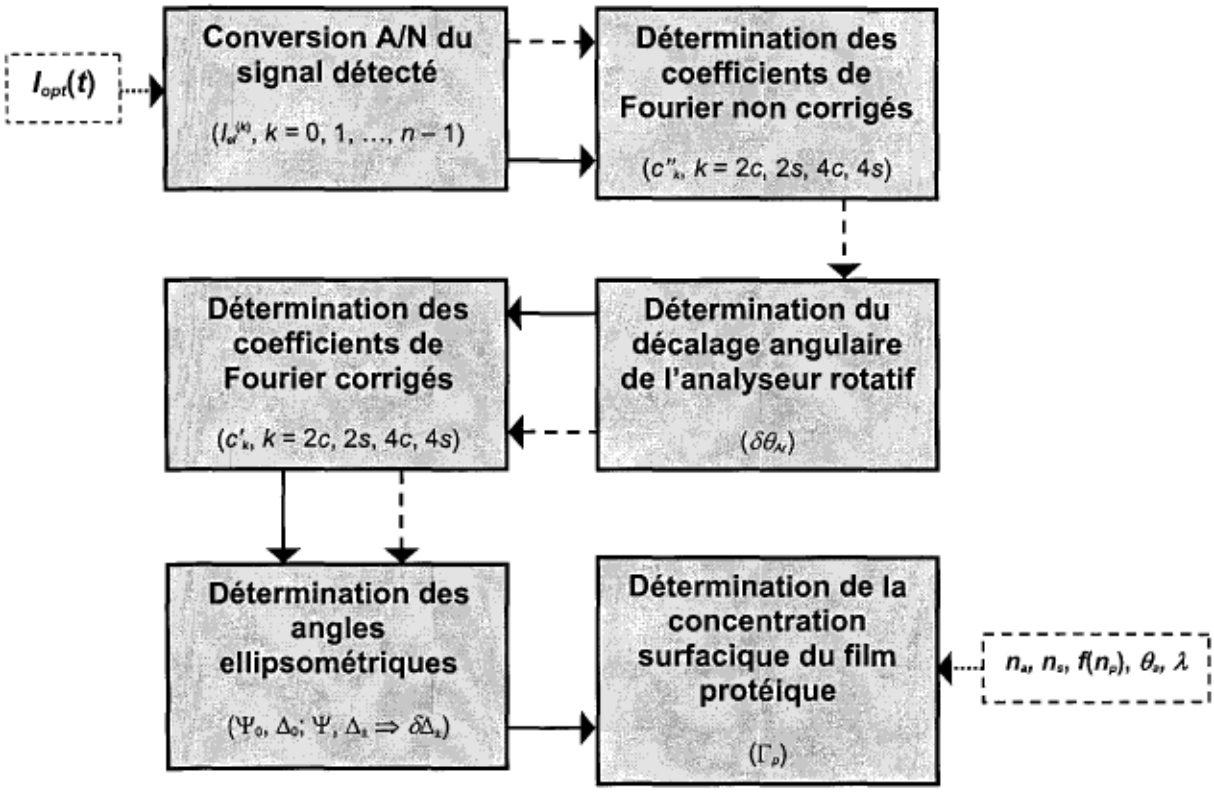


Figure 3.5: Représentation synoptique du module d'exploitation des données du logiciel LV pour l'ellipsomètre hybride dans le mode rotatif. Ligne pointillée (---), calculs en absence d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution; ligne continue (—), calculs en présence d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution.

pression surfacique (voir Section 3.2.2.1) (Figure 3.6). La position verticale du détecteur peut être ajustée (distance de parcours: 0-3 cm) à l'aide d'un système manuel de positionnement à rochet et à pignons. Dans le présent montage, la vis de ce système a été remplacée par un manchon usiné en aluminium (Atelier de mécanique, Département de Chimie; d_{itr} = 2.0 cm, d_{ext} = 2.4 cm, lo = 10.8 cm), lequel permet un ajustement vertical du détecteur depuis l'extérieur de l'enceinte (voir plus loin) recouvrant le tensiomètre. De plus, le socle a été légèrement modifié (Optolys) de manière à pouvoir visser la cuve.

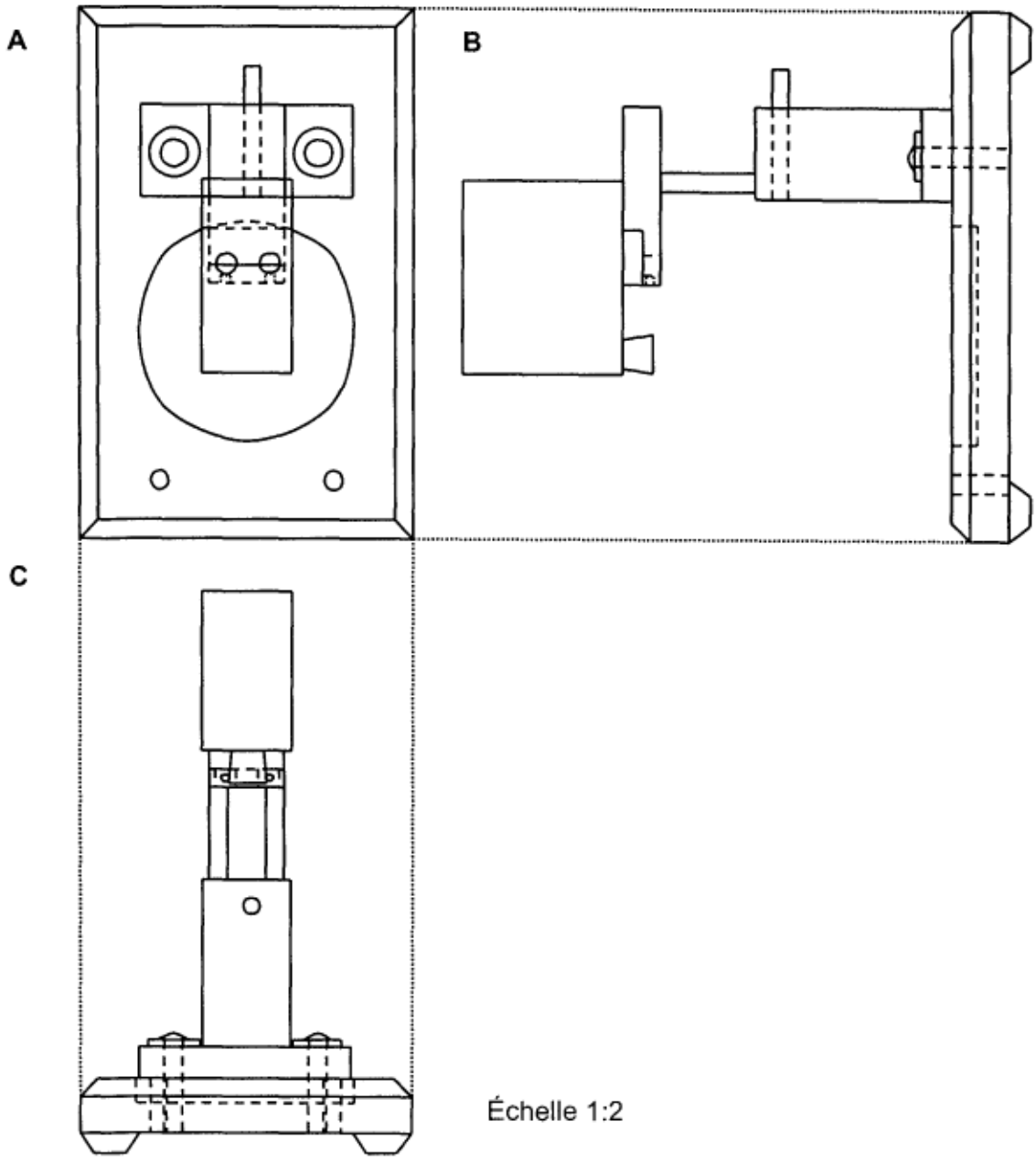


Figure 3.6: Représentation schématique du tensiomètre en extension maximale (fil de raccordement et manchon métallique non montrés). (A) Vue du dessus; (B) Vue de côté; (C) Vue de face.

La rétention des différentes solutions, protéiques ou non, lors de mesures ellipsométriques et tensiométriques se fait par l'intermédiaire d'une cuve usinée à même un bloc de polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon®) brut (Optolys; 2.3 cm × 10.0 cm × 10.0 cm; $V_{cuve} \approx 11.3$ mL) (Figure 3.7). Une grande cavité circulaire (d = 5.0 cm, h = 0.5-1.0 cm) destinée à la mesure ellipsométrique, avec un fond en pente de ≈ 6° (dirigé du côté du bras GEP), a été pratiquée, d'une part, afin de recevoir le faisceau lumineux incident et, d'autre part, afin de dévier hors du parcours optique de possibles faisceaux lumineux incidents indésirables; une plus petite cavité circulaire, concentrique et très peu profonde (d = 3.0 cm, h = 0.1 cm),

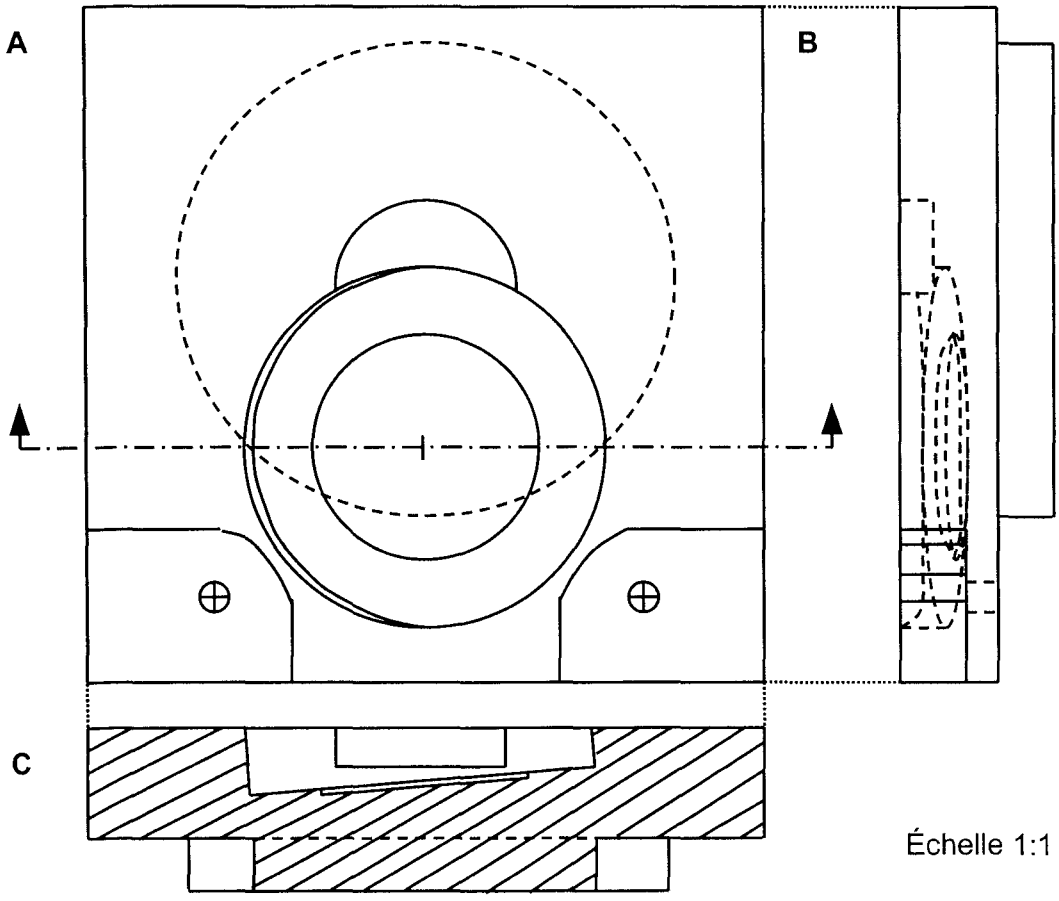


Figure 3.7: Représentation schématique de la cuve de mesure. (A) Vue du dessus; (B) Vue de côté; (C) Vue de face en coupe.

a été pratiquée au fond de la précédente afin de loger un filtre noir capable d'absorber la majorité du faisceau lumineux transmis. Une autre petite cavité, semi-circulaire (d = 2.5 cm, h = 0.5 cm) et destinée à la mesure tensiométrique, a été pratiquée en périphérie de la plus grande (du côté diamétralement opposé au manipulateur) afin de permettre l'immersion du papier-filtre accroché au détecteur de pression surfacique sans pour autant causer de perturbations ondulatoires sur la surface de réflexion.

Un socle plein de forme cylindrique (d = 7.0 cm, h = 0.8 cm) a été conçu à la base de la cuve afin de permettre son insertion dans la cavité circulaire correspondante dans le socle du tensiomètre. L'ensemble de la cuve est ensuite vissé directement à même ce socle. Le maintien d'un certain niveau d'humidité au-dessus de la surface de la solution et la protection de cette dernière contre les poussières provenant de courants d'air environnants se fait au moyen d'une enceinte montée à partir de six panneaux usinés en plexiglass (Atelier de mécanique, Département de Chimie; $V_{enceinte} \approx 7800$ cm^3), lesquels entourent complètement le tensiomètre et la cuve (Figure 3.8). Le panneau du dessous (1.0 cm × 37.6 cm × 37.6 cm) a été fixé directement sur la plate-forme optique; deux cavités rectangulaires peu profondes (0.2 cm × 11.6 cm × 19.5 cm et 0.5 cm × 28.8 cm × 28.8 cm) ont été pratiquées dans ce panneau, l'une afin de maintenir en place le socle du montage tensiométrique, l'autre afin de protéger la plate-forme optique de déversements accidentels de solution (Figure 3.9). Les deux panneaux latéraux (0.5 cm × 17.3-20.0 cm × 21.7 cm) ont été conçus afin de permettre l'entrée et la sortie, d'une part, par des fentes rectangulaires (0.5 cm × 15.0 cm), des faisceaux lumineux incident et réfléchi, et, d'autre part, des flux d'air humide par des ouvertures circulaires (d = 1.0 cm). L'apport constant en air humide se fait par l'intermédiaire d'un barboteur (V = 250 mL) rempli d'eau ultrapure, lequel est relié à une petite pompe à air. Le panneau du dessus (0.5 cm × 17.8 cm × 20.0 cm; d_{int} = 1.9 cm, d_{ext} = 3.2 cm) est conçu pour permettre l'insertion d'un thermohygromètre digital (modèle 3308-00, Cole Parmer Instruments, Chicago [IL], États-Unis) servant à la

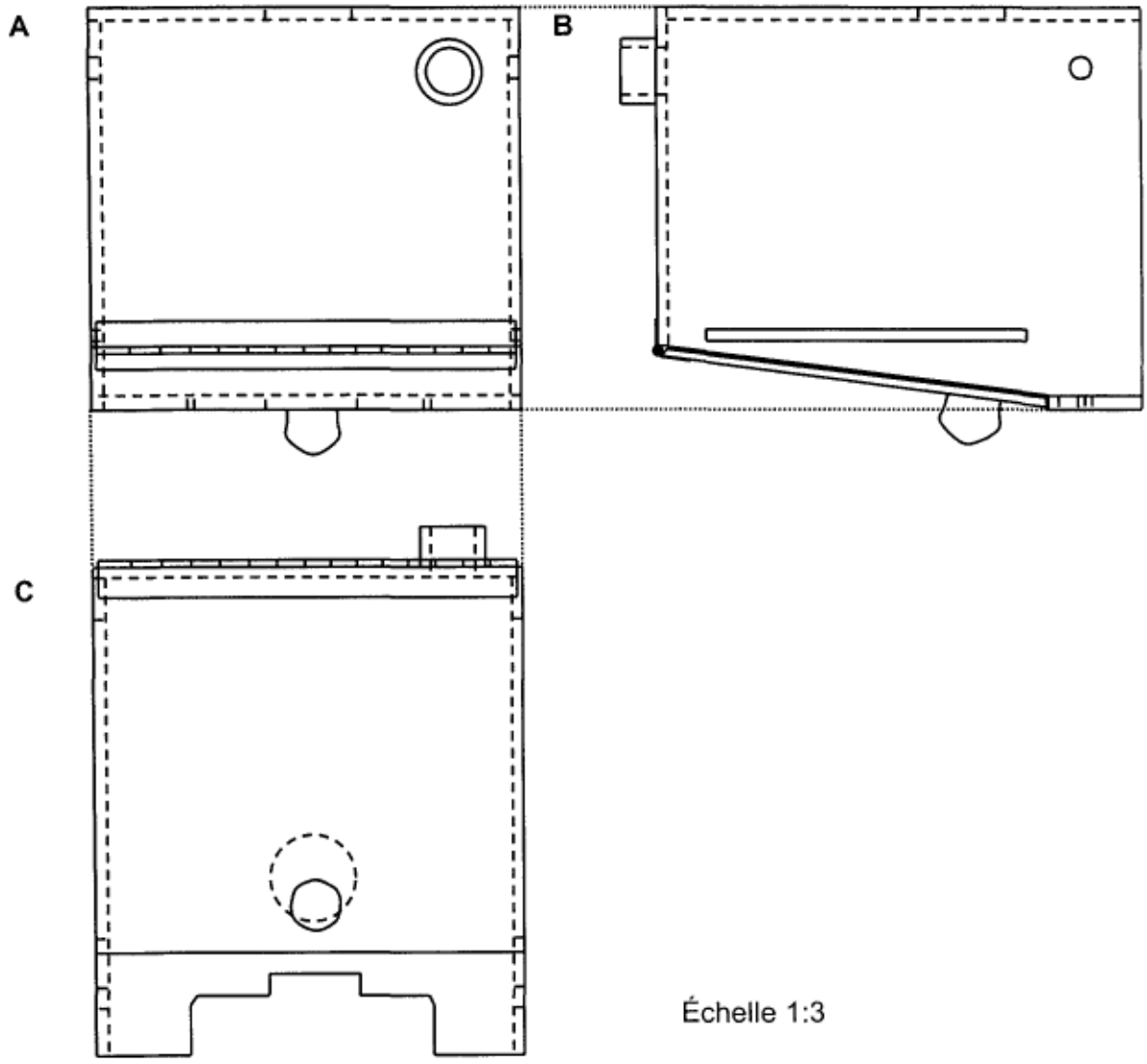


Figure 3.8: Représentation schématique de l'enceinte entourant la cuve (panneau du dessous non montré). (A) Vue du dessus; (B) Vue de côté; (C) Vue de face.

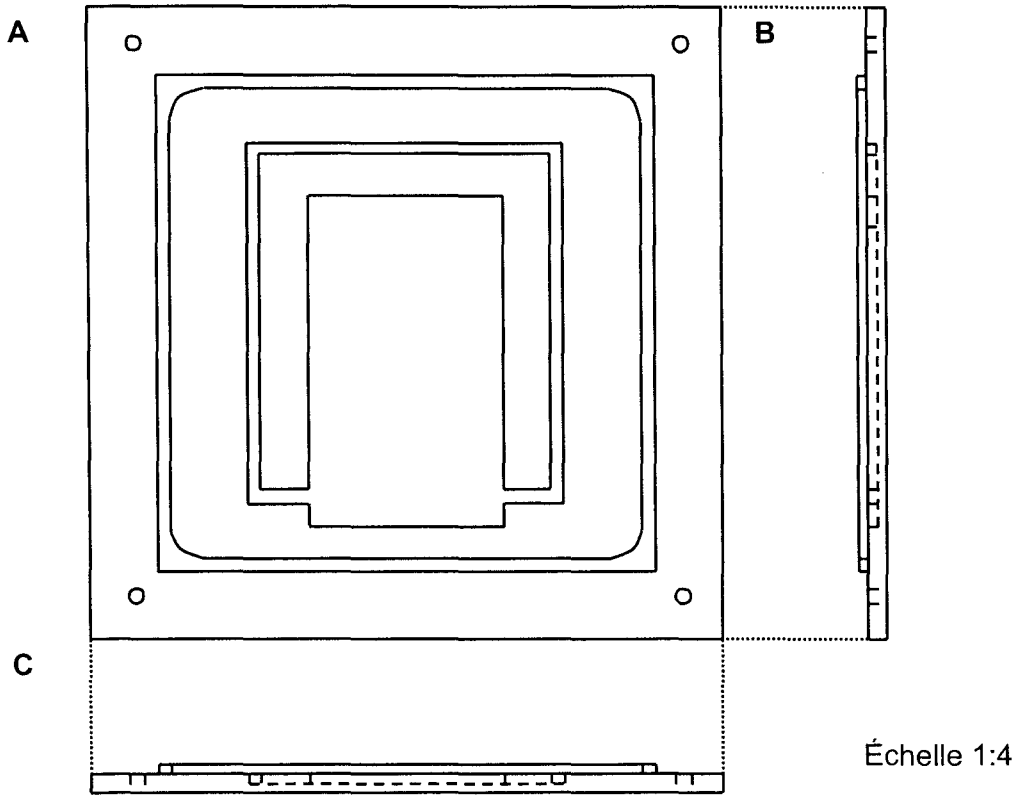


Figure 3.9: Représentation schématique du panneau situé sous l'enceinte entourant la cuve. (A) Vue du dessus; (B) Vue de côté; (C) Vue de face.

mesure en temps réel de l'humidité relative et de la température au-dessus de la surface de la solution. Une charnière fixée à l'avant de ce panneau permet l'articulation du panneau avant supérieur (0.4 cm × 18.3 cm × 20.0 cm) et donne ainsi au manipulateur un accès facile à la cuve pour le versage des solutions aqueuses. Un panneau avant inférieur (0.5 cm × 4.5 cm × 20.0 cm), celui-là fixe, vient épouser la forme du socle. Le panneau arrière (0.5 cm × 20.0 cm × 21.3 cm), quant à lui, a été conçu avec deux ouvertures circulaires, l'une pour le passage du fil de raccordement entre le détecteur de pression surfacique et le module

d'acquisition du tensiomètre, l'autre (d = 3.8 cm) pour manipuler le manchon d'ajustement de la position verticale du détecteur.

3.2.2 Partie électronique

3.2.2.1 Détecteur du tensiomètre

La détection de la tension surfacique d'une solution aqueuse se fait par l'intermédiaire d'un détecteur (modèle ST9000, senseur PS4, NIMA technologies; précision: ± 0.1 mN/m), lequel est essentiellement constitué d'un système de micro-levier relié à un galvanomètre d'Arsonval et d'un système de positionnement formé par une combinaison diode émettrice/photodiodes (Peterson, 1997); l'ensemble est monté dans un boîtier en aluminium anodisé (2.8 cm x 5.2 cm x 6.2 cm) (Figure 3.10). Un papier-filtre de périmètre bien défini (2 x (0.025 + 1.025) = 2.1 cm) agit en tant que plaque de Wilhelmy et est accroché au levier du détecteur au moyen d'un ou de plusieurs crochets. Le détecteur est directement relié au module d'alimentation et d'acquisition du tensiomètre (voir Section 3.2.2.2) par une connexion à 5 plots.

3.2.2.2 Module d'alimentation et d'acquisition du tensiomètre

L'alimentation et l'acquisition (mais aussi la conversion A/N) du signal analogique ($V < |0.5\ V|$) provenant du détecteur du tensiomètre se fait par l'intermédiaire d'un module électronique (Tensiometer Display Unit, NIMA technologies; 10.0 cm × 15.6 cm × 19.8 cm), lequel établit une liaison entre le micro-ordinateur (par un port série) et le détecteur (par une prise à 5 plots) (Figure 3.10). L'acquisition du signal peut se faire directement à partir du module ou d'un micro-ordinateur (par un port série)[91].

---

[91] Dans le présent montage, le signal acquis et converti est relayé au micro-ordinateur.

Figure 3.10: Photographie du détecteur ST9000 du tensiomètre et de son module d'alimentation et d'acquisition (tirée du site Web: www.nima.co.uk).

3.2.3 Partie informatique

3.2.3.1 Logiciel de gestion du tensiomètre

La gestion du tensiomètre, à l'instar de l'ellipsomètre hybride, se fait par l'intermédiaire du module "Tensiométrie" du logiciel LV (Avensys). Ce module primaire du logiciel peut être décomposé de la même manière que l'autre module primaire (voir Section 3.1.3.3); on y retrouvera des modules de sélection des paramètres expérimentaux et d'exploitation des données tensiométriques. Le module de sélection des paramètres expérimentaux permet la sélection de divers paramètres relatifs aux dimensions (largeur et longueur ou aire) de la cuve, au positionnement (limites inférieure et supérieure), à la calibration de vitesse (type de moteur, voltage de sortie appliqué, durée de calibration, facteur de vitesse, etc.) et au mode de fonctionnement (mode de pression constante: pression limite, variation maximale de pression, etc.) d'une ou de deux barrières mobiles, à la calibration du détecteur du tensiomètre (type de poids de calibration, périmètre de la plaque de Wilhelmy, tension surfacique de l'eau ou de la solution tampon, etc.),

à la description de la solution utilisée (poids moléculaire et masse en solution du soluté, volume de solution, volume d'étalement, etc.). Le module de présentation des données tensiométriques concerne l'ensemble des résultats de calculs qui sont déposés dans un fichier parmi lesquels certains peuvent être portés graphiquement (Π_p vs t, σ_p vs t, Π_p vs σ_p, etc.).

3.3 Mesures ellipsométriques et tensiométriques de la cinétique d'adsorption de l'ovalbumine à l'interface air/solution

3.3.1 Nettoyage de la cuve de mesure

Avant de procéder aux étapes de calibration et de mesure, il faut d'abord nettoyer correctement la cuve de mesure car celle-ci peut contenir divers contaminants dont certains surfactants. La procédure de nettoyage commence par un trempage de la cuve dans une solution détergente chaude (Hellmanex II 2% (v/v) (Hellma, Müllheim, Allemagne) dans de l'eau ultrapure) pendant 30 min, puis d'un trempage dans de l'eau ultrapure chaude pendant 30 min, et enfin d'une série de rinçages (15-20 fois) à l'eau ultrapure. Après le dernier rinçage, la cuve est asséchée à l'aide de tissus jetables propres puis vissée en place dans le socle du tensiomètre[92]. L'eau ultrapure utilisée provient d'un système modulaire de filtration et de purification (modèle Nanopure II, Sybron/Barnstead, Boston [MA], États-Unis) constitué d'une série de quatre cartouches filtrantes (charbon activé, osmose inverse, échange d'ions, macroréticulée), qui permettent l'extraction des impuretés tant inorganiques qu'organiques, ainsi que d'un filtre fibreux et poreux (modèle M-I-050-F, série FiberFlo, Minntech Filtration Technologies Group, Minneapolis [MN], États-Unis; porosité: 0.05 μm). À la sortie de ce système, l'eau déionisée et

[92] Afin de s'assurer de la qualité de l'eau purifiée et de la propreté de la cuve, on peut procéder périodiquement à des tests d'adsorption (évolution temporelle sur quelques heures de la pression et/ou de la concentration surfaciques) avec un échantillon d'eau ultrapure de manière à éliminer toute possibilité de contamination par un quelconque surfactant.

purifiée a habituellement, à température ambiante, une résistivité spécifique $\rho_{H2O} \geq$ 18.0 Ω·cm et un $pH_{H2O} \approx$ 5.7-6.0.

3.3.2 Préparation des solutions tampon et protéique

La solution tampon de l'ovalbumine a été préparée à partir d'une solution saline (mélange 1:1 phosphate de sodium (NaH_2PO_4)/phosphate de sodium monohydraté ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) 50 mM, chlorure de sodium (NaCl) 20 mM dissous dans 500 mL d'eau ultrapure) ajustée à pH 6.0 avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 10 N (Pezennec et al., 2000). Cette composition spécifique fait en sorte qu'on obtient une solution tampon de force ionique $I \approx$ 60 mM. La solution tampon ainsi préparée est ensuite conservée à 4°C jusqu'à son utilisation. Le $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ et le NaCl ont été utilisés tels que reçus (Merck Chemicals, Darmstadt, Allemagne; $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$: $M_m \approx$ 137.99 g/mol; pureté: > 99.97%; Anachemia, Lachine [QC], Canada; NaCl: $M_m \approx$ 58.42 g/mol; pureté: > 99.5%). Toute la verrerie utilisée pour la préparation de la solution tampon a été préalablement nettoyée à l'aide d'une solution détergente semblable à celle utilisée pour le nettoyage de la cuve (voir Section 3.3.1).

La solution protéique d'ovalbumine a été préparée juste avant son utilisation par dissolution d'ovalbumine lyophilisée ($\approx$ 0.2 mg) dans 20 mL de solution tampon. L'ovalbumine de blanc d'œuf de poulet purifiée et lyophilisée a été généreusement donné par M. Stéphane Pezennec (Laboratoire de Recherche en Technologie Laitière, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Rennes, France) (Pezennec et al., 2000) et a été utilisée telle que reçue ($M_m \approx$ 43 kDa; $pI_{OVA} \approx$ 4.75). La poudre lyophilisée d'ovalbumine est conservée à -20°C.

3.3.3 Calibration de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre

3.3.3.1 Calibration de l'ellipsomètre hybride

3.3.3.1.1 Positionnement des bras GEP et DEP

Avant d'aligner dans le plan d'incidence les différentes COPs, il faut d'abord positionner[93] correctement chacun des bras de l'ellipsomètre hybride à la fois latéralement, de manière à bien faire passer les faisceaux lumineux incident et réfléchi de part et d'autre des fentes de l'enceinte et, longitudinalement, de manière à avoir le faisceau lumineux réfracté au centre du prisme absorbant au fond de la cuve. Pour cela, on utilise le protocole[94] expérimental suivant:

1.1 Remplir la cuve avec un volume de 20 mL d'eau ultrapure;

1.2 Mettre en marche les niveaux digitaux sur les bras GEP et DEP;

1.3 Régler *grossièrement*, à l'aide des platines de rotation manuelles (vis de serrage), la position angulaire des bras GEP et DEP à $\theta_i \neq \theta_B = 53.1 \pm 0.1°$[95]; régler *précisément*, à l'aide de ces mêmes platines (vis micrométrique), la valeur de θ_i;

1.4 Mettre en marche le laser avec toutes les COPs demeurées en place sur les bras DEP et GEP[96];

1.5 Régler (si nécessaire) manuellement[97] la position latérale des profilés verticaux soutenant les bras GEP et DEP;

---

[93] Normalement, on devrait aussi procéder à un alignement des différentes COPs relativement à l'axe longitudinal des profilés des bras en remplaçant celles-ci par de petits collimateurs à ouvertures circulaires (0.5-1 mm). Malheureusement, il n'y a pas pour le moment sur le présent montage de système permettant ce genre d'ajustement de précision.

[94] Ce protocole et tous les autres décrits dans les sections suivantes sont donnés seulement pour avoir un aperçu global de la démarche nécessaire au bon fonctionnement des instruments; en d'autres termes, ceux-ci ne doivent pas être considérés comme des manuels d'opération détaillés des instruments et du logiciel de gestion.

[95] On rappellera que, sur les niveaux digitaux, la valeur de l'angle d'incidence correspond à $\theta = 90° - \theta_i$.

[96] La présence des composantes optiques fait en sorte qu'on tient compte de la divergence du faisceau lumineux par les différents prismes lors de son positionnement.

1.6 Mettre en marche le système motorisé de positionnement vertical;

1.7 Régler (vers le bas ou vers le haut), à l'aide du système motorisé de positionnement vertical, d'abord la position longitudinale du bras GEP puis celle du bras DEP (afin d'avoir un faisceau lumineux réfléchi le plus possible colinéaire avec l'axe optique (≈ 4.6 cm au-dessus de la surface des cavaliers));

3.3.3.1.2 Alignement des composantes optiques dans le plan d'incidence

Avant de procéder aux mesures ellipsométriques en absence et en présence d'un film protéique adsorbé, il faut d'abord aligner grossièrement le laser et R_1 dans le plan d'incidence puis, déterminer la correction angulaire à apporter aux angles azimutaux des prismes de *P* et de *A*, ainsi que de R_2 afin d'aligner précisément les axes (respectivement, axes *Oe* et *Ot*, et *Ol* et *Or*) de ces composantes aussi dans le plan d'incidence. Pour cela, on utilise le protocole expérimental suivant:

Réglage du laser (*L*):

2.1 Régler *grossièrement*, à l'aide des platines de rotation manuelles (vis de serrage), la position angulaire des bras GEP et DEP à $\theta_i = \theta_B = 53.1 \pm 0.1°$ (lecture: 36.9°); régler *précisément*, à l'aide de ces mêmes platines (vis micrométrique), la valeur de θ_i;

2.2 Régler (vers le bas si $\theta_i < \theta_B$ ou vers le haut si $\theta_B < \theta_i$) à l'aide du système motorisé de positionnement vertical, d'abord la position longitudinale du bras GEP puis celle du bras DEP; ajuster, avec le détecteur en mode "POSITION" et à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique *I* vs *t*), la position du faisceau lumineux réfléchi sur l'axe optique du bras DEP (une position optimale donnera alors un signal détecté d'intensité maximale (0.6-0.7 V));

2.3 Retirer les COPs suivantes: R_1, *P* et R_2 sur le bras GEP, ainsi que A_r et *A* (seulement le prisme) sur le bras DEP;

---

[97] Cet ajustement est rendu possible grâce à un élargissement usiné des points de fixation de chacune des plaques situées sous les profilés verticaux.

2.4 Tourner manuellement L autour de son axe; rechercher, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs t), les minima d'intensité[98]; régler *grossièrement* la position angulaire azimutale de L sur l'un de ces minima ($\theta_L \approx 0°$);

Réglage de R_1:

2.5 Replacer (la partie fixe de) R_1 à la sortie du tube d'émission du laser;

2.6 Tourner manuellement la partie mobile de R_1 autour de son axe; rechercher *grossièrement*, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs t), les minima d'intensité[99]; régler la position angulaire azimutale de R_1 à +45° de l'un de ces minima ($\theta_{R1} \approx 45°$);

Réglage de P:

2.7 Replacer P sur le bras GEP; réajuster (si nécessaire), avec le détecteur en mode "POSITION" et à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs t), la position du faisceau lumineux réfléchi sur l'axe optique du bras DEP;

2.8 Tourner, à l'aide de la platine de rotation motorisée, le prisme de P sur son axe; rechercher *précisément*, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs θ_P^*; série de minimisations), le minimum d'intensité[100]; noter la position angulaire azimutale de ce minimum puis insérer dans le logiciel la correction ($\delta\theta_p = \theta_P^* - \theta_P$) à apporter pour avoir θ_P = 0.000°;

Réglage de A:

2.9 Replacer A sur le bras DEP; réajuster (si nécessaire), avec le détecteur en mode "POSITION" et à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs t), la position du faisceau lumineux réfléchi sur l'axe optique du bras DEP;

---

[98] Étant donné que L est quasiment polarisé linéairement, on obtiendra deux minima d'intensité par demi-tour.

[99] Avec la rotation de R_1, on obtiendra quatre minima par tour; chaque minimum correspondant à l'alignement d'un des axes neutres (Ol ou Or) de R_1 avec le plan d'incidence.

[100] Avec la rotation de P, on obtiendra un minimum par demi-tour; chaque minimum correspondant à l'alignement de l'axe Ot de P, avec le plan d'incidence. En fait, comme on l'a vu précédemment (voir Figure 2.8, Section 2.3.1.3), on sait que lorsque $\theta_i \approx \theta_B$, $r_{ik}^p \approx 0$ mais $r_{ik}^s \neq 0$ (par exemple, avec les éqs. (2.68a,b), pour $\theta_i = \theta_B \pm 0.1°$, on a que $r_{ik}^p \sim 10^{-4}$ et $r_{ik}^s \sim 10^{-1}$). Or, pour avoir un signal d'intensité minimale c'est-à-dire avec en plus $r_{ik}^s \approx 0$, il faut nécessairement que $\theta_P \approx 0°$.

2.10 Tourner, à l'aide de la platine de rotation motorisée, P à θ_P = 10.000°;

2.11 Tourner, à l'aide de la platine de rotation motorisée, le prisme de A sur son axe; rechercher *précisément*, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs θ_A^*; série de minimisations), le minimum d'intensité[101]; noter la position azimutale de ce minimum puis insérer dans le logiciel la correction ($\delta\theta_A = \theta_A^* - \theta_A$) à apporter pour avoir θ_A = 0.000°;

Réglage de R_2:

2.12 Replacer R_2 sur le bras GEP;

2.13 Tourner A, à l'aide de la platine de rotation motorisée, jusqu'à θ_A = 90.000°;

2.14 Tourner, à l'aide de la platine de rotation manuelle (vis de serrage), R_2 sur son axe; rechercher, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique I vs t), les minima d'intensité[102]; ajuster, à l'aide de cette même platine de rotation (vis micrométrique), la position de l'un de ces minima; noter la position azimutale du minimum choisi puis placer R_2 à cette position ($\theta_{R2} \approx 0.00°$);

2.15 Replacer A_r sur le bras DEP;

3.3.3.2 Calibration du tensiomètre

De la même manière qu'avec l'ellipsomètre hybride, avant de passer aux mesures tensiométriques, il s'avère nécessaire de procéder à une calibration du détecteur du tensiomètre. Pour cela, on peut utiliser l'un ou l'autre des deux modes du protocole expérimental suivant:

Mode A: Calibration de pression

$$V\,[\mathrm{mV}] \propto \gamma' = a\gamma + \gamma_c\ [\mathrm{mN/m}] \tag{3.01}$$

---

[101] Puisque pour $\theta_P \approx 0°$, on a $r_{ik}^s \approx 0$, alors pour conserver un signal d'intensité minimale, il faut nécessairement que $\theta_A \approx 0°$.

[102] Avec la rotation de R_2, on obtiendra quatre minima par tour; chaque minimum correspondant à l'alignement d'un des axes neutres (Ol ou Or) de R_2 avec le plan de P et, par conséquent, avec le plan d'incidence.

où a, γ_c et γ *et* γ' représentent, respectivement, les facteurs d'ajustement et de calibration de la tension surfacique, et les tensions surfaciques non corrigée et corrigée du liquide (eau ultrapure ou solution aqueuse) utilisé comme substrat.

3.1a Accrocher, à l'aide d'une pincette, un papier-filtre de périmètre connu (21 mm) au(x) crochet(s) suspendu(s) à l'anneau du détecteur;

3.2a Hausser, à l'aide de la vis d'ajustement du tensiomètre, la position verticale du papier-filtre de manière à le suspendre complètement dans l'air;

3.3a Remplir la cuve avec un volume de 20 mL de liquide (eau ultrapure ou solution aqueuse) propre;

3.4a Sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, le type de détecteur de tension surfacique utilisé;

3.5a Mettre à zéro, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, la valeur de γ_c;

3.6a Abaisser, à l'aide de la vis d'ajustement du tensiomètre, la position verticale du papier-filtre de manière à l'immerger partiellement dans le liquide; laisser celui-ci s'imbiber complètement pendant 5-10 min[103];

3.7a Hausser lentement, à l'aide de la vis d'ajustement du tensiomètre, la position verticale du papier-filtre jusqu'à ce que seulement sa portion inférieure (≈ 3 mm) soit immergée dans le liquide[104];

3.8a Sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, une valeur standard de γ[105] (γ_L) à P et T données;

3.9a Ajuster, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, la valeur de a de manière à obtenir $\gamma' = \gamma_L$; dans le cas contraire, répéter les étapes 3.5a-3.7a;

---

[103] Avec un papier-filtre complètement imbibé, on obtient un angle de contact nul entre le papier-filtre et la surface du liquide.

[104] Avec la portion inférieure du papier-filtre pratiquement au niveau avec la surface du liquide, on élimine quasiment l'effet de la poussée d'Archimède du liquide sur le papier-filtre.

[105] Par exemple, pour l'eau ultrapure, on choisira la valeur standard $\gamma_L = \gamma_{H_2O}$ = 72.75 mN/m à P = 100 kPa et T = 20°C (Vargaftik et al., 1983).

3.10a Confirmer, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, les valeurs des deux facteurs;

3.11a Aspirer, à l'aide d'une pipette rattachée à un système de vide, tout le liquide de la cuve;

Mode B: *Calibration de force*

$$V\,[\mathrm{mV}] \propto F' = aF + F_c\ [\mathrm{mN/m}] \tag{3.02}$$

où F_c, F et F' représentent, respectivement, le facteur de calibration de la force, et les forces non corrigée et corrigée.

3.1b Accrocher, à l'aide d'une pincette, un papier-filtre de périmètre connu (21 mm) au(x) crochet(s) suspendu(s) à l'anneau du détecteur;

3.2b Hausser, à l'aide de la vis d'ajustement du tensiomètre, la position verticale du papier-filtre de manière à le suspendre complètement dans l'air;

3.3b Sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, le type de détecteur de tension surfacique utilisé;

3.4b Accrocher, à l'aide d'une pincette, un petit plateau de pesée (vide) à l'ensemble précédent suspendu à l'anneau du détecteur;

3.5b Mettre à zéro, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, la valeur de F_c;

3.6b Sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, les valeurs de la masse du standard de calibration (m_{st} = 100 mg) ($F_{st} = m_{st}g$ où $g \approx 9.807$ m/s^2) ainsi que du périmètre ($P = 2(h + la)$ = 21 mm) du papier-filtre utilisé;

3.7b Déposer, à l'aide d'une pincette, le standard de calibration dans le petit plateau de pesée; attendre l'immobilisation complète du plateau;

3.8b Ajuster au besoin, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, la valeur de a de manière à obtenir $F' = F_{st}$ c'est-à-dire $\gamma' = \gamma_{st} = F_{st}/P$[106];

3.9b Confirmer, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, les valeurs deux constantes;

---

[106] Pour un standard de calibration de 100 mg, on devrait obtenir $\gamma' = \gamma_{st} \approx 46.7$ mN/m.

3.10b Retirer, à l'aide d'une pincette, le standard de calibration et le petit plateau de pesée;

3.3.4 Mesures de l'évolution temporelle de la concentration et de la pression surfaciques à aire constante d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution

Avec les deux instruments (ellipsomètre hybride en mode rotatif et tensiomètre) correctement calibrés, on peut procéder aux mesures ellipsométriques et tensiométriques, c'est-à-dire à la mesure simultanée de l'évolution temporelle de deux paramètres surfaciques, Γ_p et Π_p, d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution. Or, Γ_p est reliée à la variation d'un des angles ellipsométriques ($\delta\Delta$) mesurée à l'interface air/solution en absence ou en présence d'un film protéique adsorbé. Formellement, on écrit cela tel que[107]

$$\Gamma_p \propto f(\delta\Delta) \quad [\mathrm{mg/m^2}] \tag{3.03}$$

avec

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta_0 \tag{3.04}$$

où Δ_0 et Δ représentent ici, respectivement, les valeurs de Δ en absence et en présence d'un film protéique adsorbé.

De plus, Π_p est reliée à la variation de la tension surfacique ($\delta\gamma$) mesurée en absence ou en présence d'un film protéique adsorbé. Formellement, on écrit cela tel que

$$\Pi_p = -\delta\gamma = -(\gamma - \gamma_0) \quad [\mathrm{mN/m}] \tag{3.05}$$

---

[107] On donnera plus loin (voir Section 3.5) quelques détails quant à l'origine de cette relation.

où γ_0 et γ représentent, respectivement, les valeurs de γ (du substrat liquide) en absence et en présence d'un film protéique adsorbé.

Pour effectuer la mesure de ces deux paramètres, on s'en remet au protocole expérimental suivant (Sengupta et al., 1999; Gurkov et al., 2003):

Réglage pour la mesure:

4.1 Mettre en marche les niveaux digitaux sur les bras GEP et DEP;

4.2 Régler *grossièrement*, à l'aide des platines de rotation manuelles (vis de serrage), la position angulaire des bras GEP et DEP à θ_i = 50.0 ± 0.1° (lecture: 40.0°) (Russev et Arguirov, 1999)[108];

4.3 Mettre en marche le système motorisé de positionnement vertical;

4.4 Régler vers la bas (puisque $\theta_i < \theta_B$), à l'aide du système motorisé de positionnement vertical, d'abord la position longitudinale du bras GEP puis celle du bras DEP; ajuster, avec le détecteur en mode "POSITION" et à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie (graphique *I* vs *t*), la position du faisceau lumineux réfléchi sur l'axe optique du bras DEP;

4.5 Tourner, à l'aide de la platine de rotation motorisée, *P* à θ_P = 5.000° (Russev et Arguirov, 1999)[109].

Mesures sans film protéique adsorbé à l'interface air/solution:

4.6 Remplir la cuve avec un volume de 20 mL du substrat liquide (eau ultrapure ou solution aqueuse (tampon));

4.7 Mettre en marche *L*; attendre un minimum de 15 min pour le réchauffement du tube d'émission;

---

[108] On confirmera ou non la valeur théorique de θ_i (θ_i^{th}) lue sur le niveau digital par une mesure ellipsométrique de ρ, laquelle permettra de calculer une valeur expérimentale de θ_i (θ_i^{exp}) (voir Annexe 3.1). Un écart entre ces valeurs permettrait alors d'établir la présence d'un défaut d'alignement du faisceau lumineux incident avec l'axe longitudinal du profilé du bras GEP.

[109] Ce choix particulier de θ_P assurera d'avoir un faisceau lumineux réfléchi avec un état de polarisation circulaire optimal devant A_r.

4.8 Mettre en marche la rotation de A_r;

4.9 Abaisser, à l'aide de la vis d'ajustement du tensiomètre, la position verticale du papier-filtre de manière à l'immerger partiellement dans le liquide; laisser celui-ci s'imbiber complètement pendant 5-10 min;

4.10 Sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, la vitesse d'échantillonnage des données;

4.11 Déterminer puis sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie, la valeur du décalage angulaire azimutal de A_r ($\delta\theta_{Ar}$)[110];

4.12 Hausser lentement, à l'aide de la vis d'ajustement du tensiomètre, la position verticale du papier-filtre jusqu'à ce que seulement sa portion inférieure (3-5 mm) soit immergée dans le liquide (c'est-à-dire à peu près à la même position que lors de la calibration);

4.13 Démarrer l'échantillonnage, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, des différents paramètres expérimentaux (γ_0, Ψ_0 et $\Delta_0^{\pm}$) pour une période de temps prédéterminée (par exemple, 15-30 min);

4.14 Visualiser graphiquement, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, l'évolution temporelle des différents paramètres expérimentaux; dans la situation où les valeurs de ces paramètres demeurent constantes au cours du temps, passer à l'étape suivante; dans la situation contraire, laquelle indiquerait la présence possible de certains contaminants, utiliser un substrat de rechange et/ou procéder à un nouveau nettoyage de la cuve;

4.15 Aspirer, à l'aide d'une pipette rattachée à un système de vide, le substrat liquide de la cuve;

Mesures avec film protéique adsorbé à l'interface air/solution:

4.16 Sélectionner, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, le fichier d'échantillonnage des données;

4.17 Insérer, à l'aide du logiciel LV-Ellipsométrie, les valeurs de Ψ_0 et Δ_0[111];

---

[110] On verra plus loin (voir Section 3.4.2.2) comment déterminer cette valeur.

[111] Malgré la duplicité des valeurs de Δ_0 obtenues en mode rotatif sur le substrat seul, seule la valeur près de 180° (car $\theta_i < \theta_B$) sera retenue pour le calcul subséquent de $\delta\Delta^{\pm}$.

4.18 Verser un volume de 20 mL de solution protéique dans la cuve;

4.19 Redémarrer immédiatement l'échantillonnage, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, des différents paramètres expérimentaux (γ, Ψ, $\Delta^{\pm}$ et $\delta\Delta^{\pm}$) pour une période de temps prédéterminée (par exemple, 60-240 min);

4.20 Visualiser graphiquement, à l'aide du logiciel LV-Tensiométrie, l'évolution temporelle des différents paramètres expérimentaux;

4.21 Calculer, à l'aide des éqs. (3.03) et (3.05), les valeurs de Γ_p et Π_p au cours du temps;

3.4 Traitement du signal d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A*

3.4.1 Traitement mathématique du signal sortant d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A*

Dans le traitement mathématique du signal sortant, on exprime l'intensité du faisceau lumineux sortant de l'ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A* sous forme d'une série de Fourier. Pour ce faire, on se sert du formalisme de Jones développé au Chapitre II.

3.4.1.1 Formulation matricielle de l'état de polarisation du faisceau lumineux sortant

Comme décrit précédemment pour une OEM incidente en propagation à travers un système optique constitué d'une série de plusieurs COPs idéales (voir Section 2.2.3.2.1), on écrit la modification de l'état de polarisation du faisceau lumineux, initialement polarisé circulaire[112], puis réfléchi sur un échantillon stratifié

---

[112] La combinaison de L polarisé quasi-linéaire et de R_1 positionné à θ_{R1} = 45° fait en sorte que le faisceau lumineux entrant sera considéré comme polarisé circulaire. Par convention, on a choisi

isotrope et, enfin transmis à travers les COPs idéales et linéaires (et tournées à des angles azimutaux arbitraires) d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A* comme le vecteur de Jones issu du produit matriciel des matrices de Jones des différentes COPs (dans l'ordre inverse du trajet optique parcouru par le faisceau lumineux) tel que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_e = \left(J_A \cdot J_{A_r} \cdot J_E^{iso} \cdot J_R^{\delta_R} \cdot J_P\right)\tilde{\boldsymbol{E}}_i \tag{3.06}$$

avec

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_i = \frac{1}{(2)^{1/2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix} \tag{3.07}$$

et[113,114]

$$J_P(\theta_P) = \tilde{C}_P\begin{bmatrix} \cos^2\theta_P & \sin\theta_P\cos\theta_P \\ \sin\theta_P\cos\theta_P & \sin^2\theta_P \end{bmatrix} \tag{3.08a}$$

$$J_R^{\delta_R}(\theta_R) = \tilde{C}_R\begin{bmatrix} \cos^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\sin^2\theta_R & \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R \end{bmatrix} \tag{3.08b}$$

$$J_E^{iso} = \begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \tag{3.08c}$$

$$J_{A_r}(\theta_{A_r}(t)) = \tilde{C}_{A_r}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix} \quad \left(\theta_{A_r}(t) = \omega t\right) \tag{3.08d}$$

$$J_A(\theta_A) = \tilde{C}_A\begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix} \tag{3.08e}$$

où $\tilde{C}_A$, $\tilde{C}_{Ar}$, $\tilde{C}_P$, $\tilde{C}_R$, J_A, J_{Ar}, J_E^{iso}, J_P, et $J_R^{\delta R}$ représentent, respectivement, les constantes d'absorption et de phase (sauf pour *E*), et les matrices de Jones de *A* (tourné de θ_A), de A_r (tourné de θ_{Ar}), de *E* isotrope, de *P* (tourné de θ_P) et de R_2 de

---

un état de polarisation circulaire droit (c'est-à-dire qu'en regardant dans le faisceau lumineux, le vecteur champ électrique décrira une trajectoire circulaire dans le sens anti-horaire).

[113] On considérera, dans l'éq. (3.08b), *R* comme étant idéal (τ_R = 1). En fait, il a été montré expérimentalement avec le précédent montage de l'ellipsomètre à annulation que la lame quart d'onde montée à la position de R_2 était quasi-idéale ($\tau_R \approx 1$) (Ducharme, 1986).

[114] On rappellera, dans l'éq. (3.08c), que $R^x = r_{ik}^x$ ou R_{ijk}^x ($x = p, s$) pour un milieu stratifié constitué de deux ou trois milieux simples et non absorbants.

phase δ_R (tourné de θ_R) dans le système de coordonnées (*p-s*) défini par le plan d'incidence.

Par la substitution des éqs. (3.07) et (3.08a-e) dans l'éq. (3.06), on obtient que (voir Annexe 3.2)

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_e = \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \cos\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P)\cos(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \begin{bmatrix} \tilde{E}_{0x} \\ \tilde{E}_{0y} \end{bmatrix} \qquad (3.09)$$

avec

$$\tilde{E}_{0x} = \cos\theta_A \left(R^p \left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^s \left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \qquad (3.10a)$$

$$\tilde{E}_{0y} = \sin\theta_A \left(R^p \left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^s \left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \qquad (3.10b)$$

3.4.1.2 Formulation matricielle de l'intensité du faisceau lumineux sortant

Comme décrit précédemment pour une OEM en propagation selon l'axe *Oz* (voir Section 2.3.1.2.3), on écrit l'intensité du faisceau lumineux à la sortie du parcours optique d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A* telle que

$$I(t) \propto \left\langle \tilde{E}_e^{\dagger} \cdot \tilde{E}_e \right\rangle = \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t))\left\langle \left|\tilde{E}_{0x}\right|^2 + \left|\tilde{E}_{0y}\right|^2 \right\rangle \qquad (3.11)$$

Or, ce produit peut aussi s'écrire sous la forme d'une série de Fourier avec des composantes harmoniques d'ordres 2 et 4 telle que (Russev, 1995; Russev et Arguirov, 1999) (voir Annexe 3.3)

$$I(t) = I_0 \left(c_0 + c_{2c} \cos 2\theta_{A_r}(t) + c_{2s} \sin 2\theta_{A_r}(t) + c_{4c} \cos 4\theta_{A_r}(t) + c_{4s} \sin 4\theta_{A_r}(t)\right) \qquad (3.12)$$

avec

$$c_0 = 2\left(a_1 \tan^2\Psi + a_2\right) + \left(a_1 \tan^2\Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3 \tan\Psi \sin 2\theta_A \qquad (3.13a)$$

$$c_{2c} = 2\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\cos 2\theta_A\right) \quad (3.13b)$$

$$c_{2s} = 2\left(2a_3 \tan \Psi + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\sin 2\theta_A\right) \quad (3.13c)$$

$$c_{4c} = \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A - 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A \quad (3.13d)$$

$$c_{4s} = \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\sin 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \cos 2\theta_A \quad (3.13e)$$

où c_k (k = 2c, 2s, 4c, 4s) représentent les coefficients de Fourier *non normalisés* des composantes harmoniques de fréquence double et quadruple après linéarisation des sinus et cosinus. Les constantes a_k (k = 1, 2, 3) sont des fonctions de θ_P, δ_R, θ_R (mais aussi de Δ dans le cas de a_3) (voir Annexe 3.3).

Sous forme normalisée, on écrit l'éq. (3.12) telle que[115] (Russev, 1995) (voir Annexe 3.3)

$$I(t) = \langle I \rangle \left(1 + \hat{c}_{2c} \cos 2\theta_{A_r}(t) + \hat{c}_{2s} \sin 2\theta_{A_r}(t) + \hat{c}_{4c} \cos 4\theta_{A_r}(t) + \hat{c}_{4s} \sin 4\theta_{A_r}(t)\right) \quad (3.14)$$

avec

$$\hat{c}_{2c} = \frac{2\left(r + \cos 2\theta_A\right)}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \quad (3.15a)$$

$$\hat{c}_{2s} = \frac{2\left(s + \sin 2\theta_A\right)}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \quad (3.15b)$$

$$\hat{c}_{4c} = \frac{r\cos 2\theta_A - s\sin 2\theta_A}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \quad (3.15c)$$

$$\hat{c}_{4s} = \frac{r\sin 2\theta_A + s\cos 2\theta_A}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \quad (3.15d)$$

et

$$\langle I \rangle = I_0 c_0 \quad (3.16)$$

où $\langle I \rangle$ et $\hat{c}_k$ (k = 2c, 2s, 4c, 4s) représentent, respectivement, l'intensité moyenne du faisceau lumineux sortant et les coefficients de Fourier *normalisés*[116] des

---

[115] On considèrera pour le moment que $\delta\theta_{A_r} = 0$ (entre la position angulaire azimutal de A_r et celle du plan d'incidence. On verra plus loin (Section 3.4.2) le cas où $\delta\theta_{A_r} \neq 0$.

composantes harmoniques de fréquence double et quadruple après linéarisation des sinus et cosinus. Les constantes r et s sont des fonctions des constantes a_k (k = 1, 2, 3) (mais aussi de Δ dans le cas de s) et de Ψ (voir Annexe 3.3).

3.4.2 Traitement numérique du signal détecté d'un ellipsomètre hybride en configuration *PREA$_r$A*

Dans le traitement numérique du signal périodique détecté, on détermine dans un premier temps à l'aide d'une analyse de Fourier, les coefficients de Fourier non corrigés de l'intensité du signal analogique converti numériquement, puis, dans un deuxième temps, on calcule, par la résolution d'une équation quartique, la valeur de $\delta\theta_{A_r}$ entre la position de A_r et celle du plan d'incidence afin de corriger les coefficients de Fourier du signal numérique reconstruit (Figure 3.11).

3.4.2.1 Détermination des coefficients de Fourier non corrigés

L'intensité du signal analogique ou *optique* mesuré par le détecteur peut être représentée sous la forme d'une série de Fourier telle que (de Nijs et al., 1988; En Naciri et al., 2002)

$$\begin{aligned} I_{opt}(t) &= c'_0 + c'_{2c}\cos 2\theta_{A_r}(t) + c'_{2s}\sin 2\theta_{A_r}(t) + c'_{4c}\cos 4\theta_{A_r}(t) + c'_{4s}\sin 4\theta_{A_r}(t) \\ &= G\left(c_0 + c_{2c}\cos 2\theta_{A_r}(t) + c_{2s}\sin 2\theta_{A_r}(t) + c_{4c}\cos 4\theta_{A_r}(t) + c_{4s}\sin 4\theta_{A_r}(t)\right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

où $c_k' = Gc_k$ (k = 2c, 2s, 4c, 4s) et G représentent, respectivement, les coefficients de Fourier (non normalisés) *corrigés* et le gain c'est-à-dire la réponse de l'instrument à un faisceau lumineux d'intensité unitaire (Clarke et Grainger, 1971).

---

[116] Dans le présent texte, on utilisera préférablement les coefficients de Fourier non normalisés. Ce choix a pour avantage d'éviter l'introduction d'un quelconque décalage, issu de l'amplification et/ou de la conversion A/N du signal, dans la valeur de la composante harmonique d'ordre 0, laquelle sert à normaliser les coefficients.

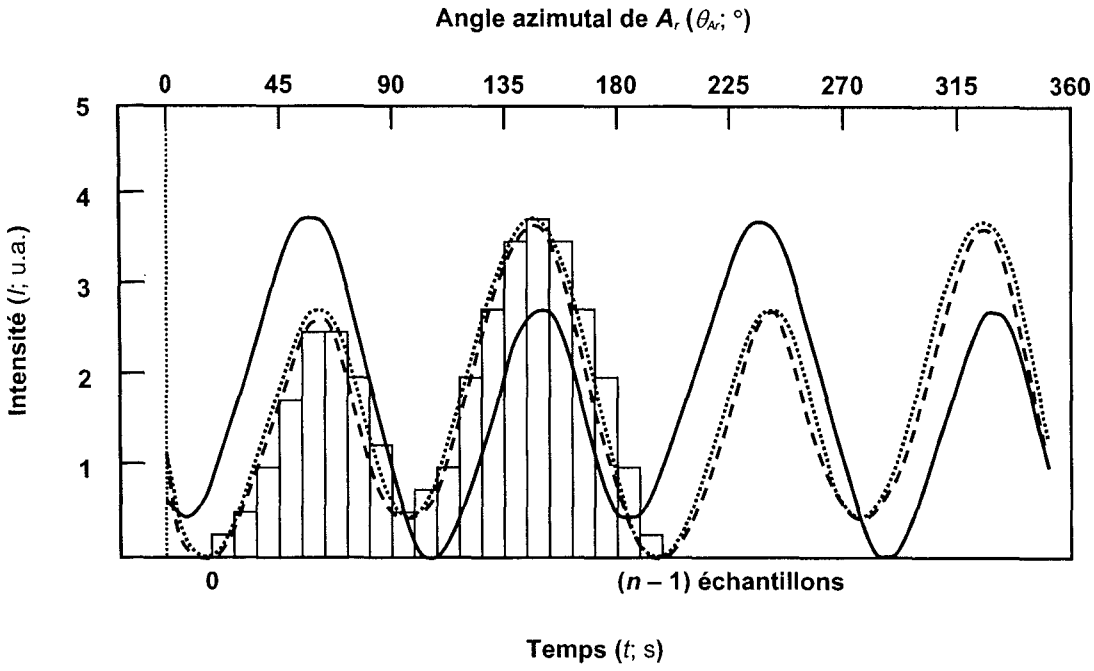


Figure 3.11: Représentation schématique des différents types de signaux issus de l'échantillonnage et du traitement de l'intensité du faisceau lumineux sortant. Ligne pointillée fine (····), signal analogique détecté; ligne pointillée large (---), signal numérique reconstruit avec coefficients de Fourier non corrigés; ligne continue (—), signal numérique reconstruit avec coefficients de Fourier corrigés.

Le gain dépend généralement de la source lumineuse et de l'équipement électronique (détecteur, convertisseur analogique/numérique, etc.) servant à la détection du signal.

Implicitement, dans l'éq. (3.18), l'origine temporelle (t = 0) (appelée *origine optique*) choisie pour θ_{Ar} correspond au moment où l'axe Ot de A_r passe par le plan d'incidence (ou le plan de A à θ_A = 0°). Pratiquement, toutefois, les coefficients de Fourier sont mesurés relativement à une autre origine (t' = 0) (appelée *origine mécanique*) imposée par la position angulaire azimutale quelconque de A_r au début de la première révolution (Figure 3.12). Ainsi, on aura la plupart du temps, une valeur de $\delta\theta_{Ar} \neq 0$ entre l'axe Ot de A_r et le plan d'incidence de sorte qu'on écrit

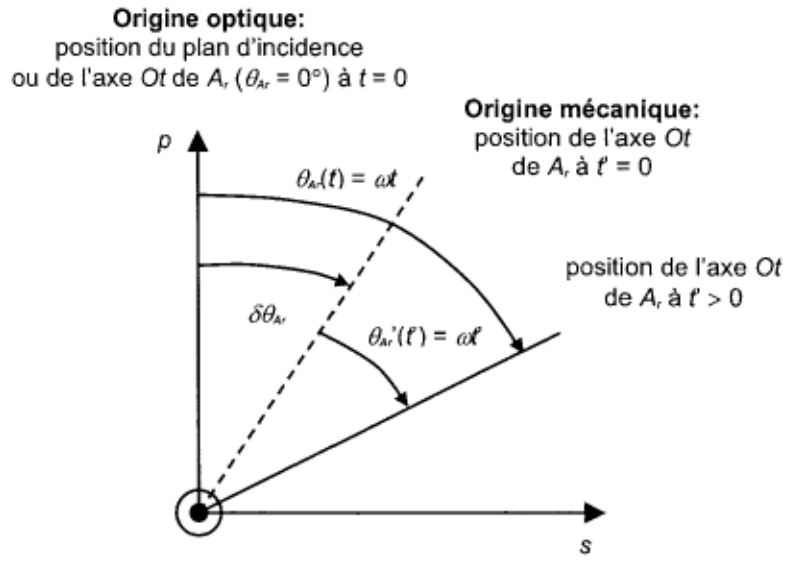


Figure 3.12: Représentation schématique des origines mécanique et optique de A_r.

l'intensité du signal optique non corrigée telle que (En Naciri et al., 2002)

$$I_{opt}(t') = c''_0 + c''_{2c}\cos 2\theta'_{A_r}(t') + c''_{2s}\sin 2\theta'_{A_r}(t') + c''_{4c}\cos 4\theta'_{A_r}(t') + c''_{4s}\sin 4\theta'_{A_r}(t') \quad (3.18)$$

avec

$$\theta'_{A_r}(t') = -\omega t' \quad (3.19)$$

où c''_k (k = 2c, 2s, 4c, 4s) et θ'_{Ar} représentent, respectivement les coefficients de Fourier (non normalisés) *non corrigés* du signal analogique et l'angle azimutal de l'axe Ot de A_r à $t' > 0$.

Par la suite, le signal analogique (corrigé ou non) est converti numériquement par le détecteur qui lit (n – 1) échantillons de $I_{opt}(t)$. On écrit l'intensité des signaux numériques ou *électriques* non corrigé et corrigé telles que (Russev, 1995)

$$I_{el}^{(k)} = I_{el}^{(0)}\left(c_0^{*} + c_{2c}^{*}\cos 2\theta_{A_r}^{(k)} + c_{2s}^{*}\sin 2\theta_{A_r}^{(k)} + c_{4c}^{*}\cos 4\theta_{A_r}^{(k)} + c_{4s}^{*}\sin 4\theta_{A_r}^{(k)}\right) \quad (3.20)$$

et

$$I_{el}^{(k)} = I_{el}^{(0)}\left(c_0' + c_{2c}'\cos 2\theta_{A_r}^{(k)} + c_{2s}'\sin 2\theta_{A_r}^{(k)} + c_{4c}'\cos 4\theta_{A_r}^{(k)} + c_{4s}'\sin 4\theta_{A_r}^{(k)}\right) \quad (3.21)$$

avec

$$\theta_{A_r}^{(k)} = \frac{2\pi}{n}k \quad (k = 0, 1, \ldots, n-1; n = 2500) \quad (3.22)$$

où $I_{el}^{(k)}$ et représentent, respectivement, les k-ièmes valeurs converties de l'intensité du signal numérique et de θ_{A_r}.

Les $(n - 1)$ échantillons de $I_{el}^{(k)}$ issus de A_r au temps $t_k = k\Delta t$ permettent le calcul numérique des coefficients de Fourier (normalisés ou non) par l'application de transformées de Fourier discrètes telles que (Aspnes, 1983)[117]

$$\left.\begin{aligned} c_{2lc}^{*} &= \sum_{k=0}^{n-1} I_{el}(t_k)\cos(2l\omega t_k) = \sum_{k=0}^{n-1} I_{el}^{(k)}\cos(4\pi kl/n) \\ c_{2ls}^{*} &= \sum_{k=0}^{n-1} I_{el}(t_k)\sin(2l\omega t_k) = \sum_{k=0}^{n-1} I_{el}^{(k)}\sin(4\pi kl/n) \end{aligned}\right\} \quad (l = 1, 2; n = 2500) \quad (3.23a,b)$$

et

$$\Delta t = \frac{T}{n} = \frac{2\pi}{\omega n} \quad (3.24)$$

où n et T représentent, respectivement, le nombre d'échantillons et la période du signal.

---

[117] Pratiquement, le calcul des coefficients par ces transformées de Fourier est relativement lent et requiert une période de temps supérieure à celle de rotation de A_r ($T/2\pi = 1/\omega \approx 91$ ms avec $\omega = 11$ Hz). De plus, il faut ajouter à cela une période de temps supplémentaire pour la présentation, la sauvegarde des données, etc. Pour éviter ces problèmes, on fait généralement appel à des algorithmes numériques utilisant des transformées de Fourier rapides (Russev et Petkov, 1990; Russev, 1995).

Évidemment, on peut aussi déterminer, outre les composantes harmoniques paires d'ordres 2 et 4, d'autres composantes d'ordres impairs et/ou supérieurs. Par exemple, les composantes harmoniques d'ordre 1, lesquelles sont dues à des phénomènes parasites, peuvent aussi être calculées dans la mesure où la fréquence d'échantillonnage est assez élevée (au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale observée du signal), ce qui permet d'identifier de possibles défauts d'alignement du montage optique (Hauge et Dill, 1973).

3.4.2.2 Détermination du décalage angulaire azimutal de l'analyseur rotatif et des coefficients de Fourier corrigés

Pour un mouvement rotatoire de A_r dans le sens *horaire* en regardant dans le faisceau lumineux (voir Figure 3.12), on écrit le décalage angulaire azimutal tel que

$$\delta\theta_{A_r} = -\theta_{A_r}(t) + \theta'_{A_r}(t') = -\omega(t - t') \tag{3.25}$$

Or, on peut se servir de la valeur de $\delta\theta_{Ar}$ afin d'apporter la correction nécessaire aux coefficients de Fourier des éqs. (3.18) et (3.20). Les relations entre les coefficients de Fourier non corrigés et corrigés sont les suivantes (voir Annexe 3.4):

$$c'_{2c} = c''_{2c}\cos 2\delta\theta_{A_r} + c''_{2s}\sin 2\delta\theta_{A_r} \tag{3.26a}$$

$$c'_{2s} = -c''_{2c}\sin 2\delta\theta_{A_r} + c''_{2s}\cos 2\delta\theta_{A_r} \tag{3.26b}$$

$$c'_{4c} = c''_{4c}\cos 4\delta\theta_{A_r} + c''_{4s}\sin 4\delta\theta_{A_r} \tag{3.26c}$$

$$c'_{4s} = -c''_{4c}\sin 4\delta\theta_{A_r} + c''_{4s}\cos 4\delta\theta_{A_r} \tag{3.26d}$$

Pour déterminer la valeur de $\delta\theta_{Ar}$, on se sert du fait que $I_{opt}(t')$ est minimale lorsque l'axe *Ot* de A_r, se trouve perpendiculaire à celui de *A*. Formellement, on écrit cela tel que (Russev et Arguirov, 1999)

$$\left(\theta'^{\min}_{A_r} + \delta\theta_{A_r}\right) - \theta_A = \pm\pi/2 \tag{3.27}$$

où θ'^{min}_{Ar} représente l'angle azimutal de l'axe Ot de A_r à $t' > 0$ du minimum global.

Or, pour une rotation complète de A_r, on observe deux minima dans la courbe de $I_{opt}(t')$. Formellement, on écrit cela tel que

$$\left.\frac{dI_{opt}(t')}{d\theta'_{A_r}}\right|_{\theta'_{A_r}=\theta'^{\min}_{A_r}} = 0 \tag{3.28}$$

Par la substitution de l'éq. (3.18) dans l'éq. (3.28) et l'application de l'éq. (3.27) à l'expression résultante fait en sorte qu'on obtient une équation polynomiale du quatrième degré en $\delta\theta_{Ar}$ de la forme suivante (Russev et Arguirov, 1999) (voir Annexe 3.5):

$$P_4(x) = a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 \tag{3.29}$$

avec

$$a_0 = 4c''^2_{4s} - c''^2_{2s} \tag{3.30a}$$

$$a_1 = 4\left(2c''_{2s}c''_{4c} - c''_{2c}c''_{4s}\right) \tag{3.30b}$$

$$a_2 = \left(c''^2_{2c} + c''^2_{2s}\right) - 16\left(c''^2_{4c} + c''^2_{4s}\right) \tag{3.30c}$$

$$a_3 = 8\left(c''_{2c}c''_{4s} - c''_{2s}c''_{4c}\right) \tag{3.30d}$$

$$a_4 = 16\left(c''^2_{4c} + c''^2_{4s}\right) \tag{3.30e}$$

et

$$x = \sin 2\delta\theta_{A_r} \tag{3.31}$$

L'éq. (3.30) peut être résolue analytiquement par des méthodes purement algébriques ou numériques. Peu importe la méthode employée, on obtient généralement dans l'intervalle $\delta\theta_{Ar} \in]0,\pi[$, quatre solutions, dont deux correspondant à des minima de $I_{opt}(t)$. Généralement, un seul de ces minima est global et indépendant de l'état de polarisation du faisceau lumineux réfléchi; l'autre

est local (en admettant un état de polarisation autre que linéaire[118]) et dépend de l'état de polarisation[119] de ce dernier. Seul le minimum global correspond à la valeur de $\delta\theta_{Ar}$. De manière à avoir un seul minimum ou, du moins, un seul minimum global, il faut choisir judicieusement la configuration des angles azimutaux des différentes composantes optiques polarisantes du bras GEP (P et R_2) afin d'avoir un faisceau lumineux réfléchi avec un état de polarisation autre que linéaire.

Après avoir déterminé la seule solution valable de $\delta\theta_{Ar}$, on peut, à partir de l'éq. (3.31), déterminer les valeurs des c_k' (k = 2c, 2s, 4c, 4s) sachant que

$$\cos 2\delta\theta_{A_r} = \pm\left(1-\sin^2 2\delta\theta_{A_r}\right)^{1/2} = \pm\left(1-x^2\right)^{1/2} \tag{3.32a}$$

$$\sin 4\delta\theta_{A_r} = 2\sin 2\delta\theta_{A_r}\cos 2\delta\theta_{A_r} = \pm 2x\left(1-x^2\right)^{1/2} \tag{3.32b}$$

$$\cos 4\delta\theta_{A_r} = 1-2\sin^2 2\delta\theta_{A_r} = 1-2x^2 \tag{3.32c}$$

Le choix de signe des éqs. (3.32a,b) est fait de manière à vérifier les éqs. (3.26a-d).

3.4.2.3 Détermination des angles ellipsométriques

Suivant l'inversion analytique des $\hat{c}_k$ (k = 2c, 2s, 4c, 4s) (voir éqs. (3.15a-d)), on écrit les expressions (sous forme non normalisée) de Ψ' et Δ telles que (voir Annexe 3.6)

$$|\tan\Psi| = \left[\left(\frac{a_2}{a_1}\right)\left(\frac{(c_{2c}+2c_{4c})\cos 2\theta_A + (c_{2s}+2c_{4s})\sin 2\theta_A - 2c_{4c}\cos 4\theta_A - 2c_{4s}\sin 4\theta_A}{(c_{2c}-2c_{4c})\cos 2\theta_A + (c_{2s}-2c_{4s})\sin 2\theta_A - 2c_{4c}\cos 4\theta_A - 2c_{4s}\sin 4\theta_A}\right)\right]^{1/2} \tag{3.33}$$

---

[118] Ce minimum devient lui aussi global dans le cas particulier d'un faisceau lumineux réfléchi polarisé linéaire. Dans ce cas, il n'y a plus de discrimination possible entre les deux minima.

[119] Par exemple, pour un faisceau lumineux polarisé circulaire, ce minimum disparaît complètement.

et

$$\cos\Delta = \pm\left(\frac{4\left(\hat{c}_{4s}\cos 2\theta_A - \hat{c}_{4c}\sin 2\theta_A\right)}{a_4}\right)\left[\frac{a_1 a_2}{\begin{array}{l}\left(\left(\hat{c}_{2c} - 2\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A + \left(\hat{c}_{2s} - 2\hat{c}_{4s}\right)\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A\right) \\ \times\left(\left(\hat{c}_{2c} + 2\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A + \left(\hat{c}_{2s} + 2\hat{c}_{4s}\right)\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A\right)\end{array}}\right]^{1/2} \quad (3.34)$$

3.5 Exploitation des paramètres ellipsométriques

3.5.1 Détermination de la concentration surfacique d'un film protéique adsorbé à l'interface air/solution

Par l'exploitation de Ψ et Δ, il est maintenant possible de calculer Γ_p pour un film protéique adsorbé à l'interface air/solution. Il suffit d'abord de modéliser ce système par un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants, avec le film protéique comme milieu intermédiaire ($n_j = n_p$) d'épaisseur finie ($d_j = d_p$) coincé entre deux milieux semi-infinis, l'air en tant que milieu ambiant ($n_i = n_a$), et l'eau ou une solution aqueuse comme milieu substrat ($n_k = n_s$). Tous ces milieux sont séparés par des interfaces (air/film protéique, film protéique/solution aqueuse) parfaitement parallèles et planes. Partant de ce modèle, Γ_p est calculée à partir des deux paramètres optiques inconnus du film protéique adsorbé, à savoir, d_p et n_p, lesquels sont calculés *en principe* à partir des valeurs de $\delta\Psi$ et $\delta\Delta$ déterminées à l'interface air/solution en absence et en présence du film protéique adsorbé. Puisque Ψ et Δ dépendent des mêmes paramètres optiques connus (n_a, n_p, n_s, d_p, θ_a, λ) où θ_a représente l'angle d'incidence fait par le faisceau lumineux dans l'air, alors le calcul de d_p et n_p requiert nécessairement la mesure de ces deux angles. Malheureusement, cette dernière procédure de calcul est compliquée par le fait que pour des films protéiques minces ($d_p/\lambda << 1$), seul Δ s'avère sensible aux variations de d_p et/ou de n_p, Ψ ne variant que très peu relativement à sa valeur mesurée à l'interface air/solution seule (Ducharme et al., 2001; Gurkov et al., 2003). En d'autres termes, cela veut dire qu'à partir de la seule mesure de $\delta\Delta$, on ne peut déterminer qu'un seul des deux paramètres optiques inconnus du film

protéique. En effet, à partir de l'éq. (2.101) appliquée au système air/film protéique/solution aqueuse telle que

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta_0 \approx -Cf(d_p, n_p) \tag{3.35}$$

avec

$$C = \frac{4\pi n_a n_s^2 \sin\theta_a \tan\theta_a}{(n_a^2 - n_s^2)(n_a^2 \tan^2\theta_a - n_s^2)} \tag{3.36}$$

$$f(d_p, n_p) = \left(\frac{d_p}{\lambda}\right)\frac{(n_a^2 - n_p^2)(n_p^2 - n_s^2)}{n_p^2}, \tag{3.37}$$

on voit bien que l'inversion de l'éq. (3.35) ne permet pas de déterminer séparément d_p et n_p à partir de la seule mesure de $\delta\Delta$.

Aussi, il est plutôt de pratique courante de choisir un intervalle de valeurs physiquement plausibles[120] de n_p afin de pouvoir calculer d_p. Néanmoins, grâce à une approximation additionnelle sur n_p, on peut contourner le problème de couplage entre n_p et d_p et aboutir directement à une expression de Γ_p (Gurkov et al., 2003).

Pour ce faire, on se sert de l'approximation de de Feijter (de Feijter et al., 1978), laquelle établit une relation linéaire entre n_p et C_p. Formellement, on écrit cela tel que

$$C_p \approx \left(\frac{n_p - n_s}{dn_p/dC_p}\right) \tag{3.38}$$

où $dn_p/dC_p \approx 0.18 \pm 0.03$ cm^3·g^{-1} pour la plupart des protéines (Fasman, 1976)[121].

---

[120] Par exemple, pour l'adsorption d'une protéine soluble, on s'attendra à ce que $1.332 < n_p < 1.500$.

[121] Il faut rappeler ici que cette valeur, couramment utilisée dans la plupart des études d'adsorption de protéines utilisant une source à 632.8 nm, a été obtenue à l'origine par réfractométrie avec une source en lumière blanche et ce, sans considération pour la composition ionique de la solution protéique. Or, récemment, il a été montré par interférométrie (à 632.8 nm) qu'il existe

En outre, puisqu'on suppose la formation d'un film protéique homogène[122] avec C_p (où $C_p >> C_{p0}$) et d_p, alors à partir de l'éq. (3.38), on écrit, suivant le formalisme de Gibbs, la concentration surfacique en protéines telle que

$$\Gamma_p = C_p d_p \tag{3.39}$$

Par la substitution des éqs. (3.35) et (3.38) dans l'éq. (3.39), on établit alors, entre Γ_p et $\delta\Delta$, une relation approximative telle que (Gurkov et al., 2003) (voir Annexe 3.7)

$$\Gamma_p(n_p) \approx f(n_p)\delta\Delta \tag{3.40}$$

avec

$$f(n_p) = -\frac{\lambda n_p^2}{C(dn_p/dC_p)(n_a^2 - n_p^2)(n_p + n_s)} \tag{3.41}$$

où $f(n_p)$ représente un facteur de proportionnalité.

Même si ce facteur de proportionnalité dépend de n_p, cette dépendance est généralement faible, particulièrement si n_p ne varie pas significativement (Figure 3.13). Par exemple, dans le cas de l'adsorption d'un film protéique à l'interface air/eau, on a habituellement $1.332 < n_p < 1.500$. Ainsi, si l'on pose que $n_a = 1.000$, $n_s = 1.332$[123] et $n_p \approx 1.4$, on obtient $f(n_p) \approx 0.617 \approx 3/5$ mg/m^2·deg, ce qui donne généralement une précision suffisante pour déterminer Γ_p (Gurkov et al., 2003).

---

une dépendance directe entre le type de solution et l'incrément de n_p avec C_p (dn_p/dC_p) (Ball et Ramsden, 1998).

[122] Rigoureusement, C_p diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'interface jusqu'à atteindre la valeur C_{p0}. Dans cette situation, on ne peut plus vraiment parler d'un film protéique homogène de sorte qu'il faut considérer les valeurs de d_p et n_p comme étant plutôt des moyennes, lesquelles sont fonctions de la distance z de l'interface ($z = 0$). De fait, on peut établir une équation similaire pour Γ_p à partir de ces valeurs moyennes (de Feijter et al., 1978).

[123] Pour l'eau ultrapure, on choisira la valeur standard $n_s = 1.33211$ à $\lambda = 632.8$ nm, $P = 100$ kPa et $T = 20$°C (Harvey et al., 1998).

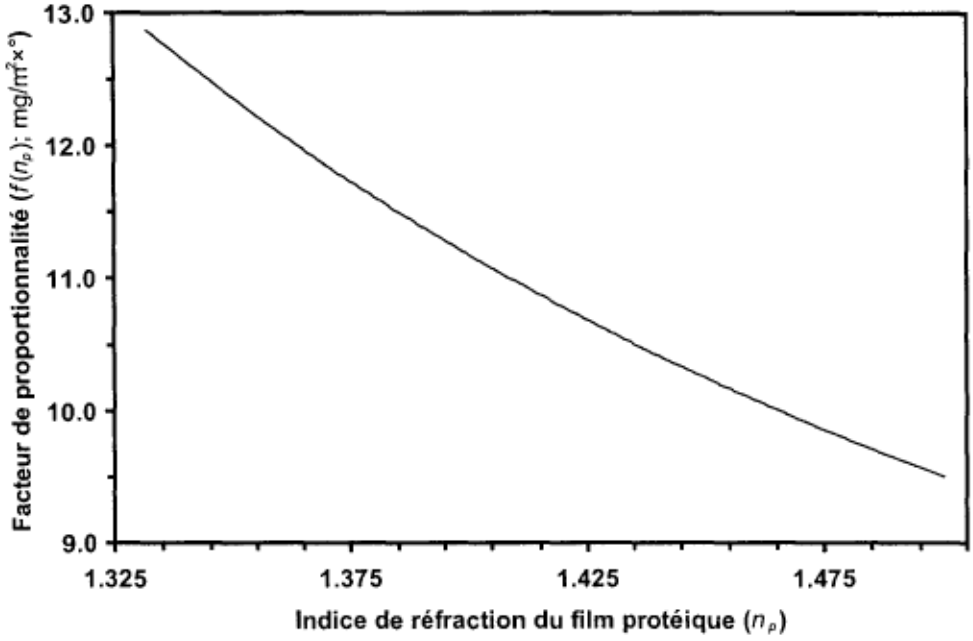


Figure 3.13: Graphique de la variation du facteur de proportionnalité de l'éq. (3.41) en fonction de l'indice de réfraction du film protéique adsorbé.

CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre a pour objectif de présenter et de critiquer les résultats de l'élaboration du montage combinant l'ellipsomètre hybride et le tensiomètre, du logiciel de gestion nécessaire à son fonctionnement, ainsi que de son application à l'étude de la cinétique d'adsorption à l'interface air/solution d'une protéine soluble bien connue, l'ovalbumine. Ce chapitre comprend deux sections principales. Dans la première section, on donnera les caractéristiques les plus intéressantes du montage final et de son logiciel dans leur forme actuelle et on commentera brièvement, dans les deux cas, sur quelques-unes de leurs lacunes potentielles. Dans le deuxième et dernière section, on analysera les données ellipsométriques et tensiométriques préliminaires obtenues dans l'étude de la cinétique d'adsorption de l'ovalbumine à l'interface air/solution.

4.1 Conception, construction, motorisation et automatisation du montage combiné d'ellipsométrie et de tensiométrie

4.1.1 Montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre

Le montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiométrie provient d'un amalgame relativement efficace entre de nombreuses pièces opto-mécaniques et électroniques issues de différentes origines, certaines récupérées à partir du précédent montage d'un ellipsomètre à annulation (par exemple, *L*, les encodeurs angulaires absolus de *A* et *P*, le prisme de *P*, R_1, le module d'alimentation et de conversion des encodeurs angulaires absolus), certaines dessinées, schématisées, montées ou usinées dans trois ateliers de mécanique différents (par exemple, les pièces d'arrimage, d'obturation et du système motorisé de positionnement vertical, ainsi que le module d'alimentation et d'intégration des signaux de l'ellipsomètre hybride; la cuve de mesure et l'enceinte du tensiomètre) et, enfin, certaines autres achetées de compagnies spécialisées (par exemple, toutes les pièces de support et de mouvement (translation/rotation) tels les

cavaliers, les profilés, les platines de rotation manuelles, les platines de rotation motorisées des prismes et leur module de contrôle, ainsi que le système actif de la table anti-vibration de l'ellipsomètre hybride; le détecteur et le module d'alimentation et d'acquisition du tensiomètre) (Figure 4.1). Évidemment, la conception et l'élaboration du montage à partir de toutes ces pièces s'est avéré être un processus fastidieux; l'agencement correct de ces pièces ne s'est pas non plus fait sans problème, en particulier, si l'on pense au positionnement (latéral et longitudinal) du faisceau lumineux sur tout le parcours optique. Comme mentionné au chapitre précédent (voir Section 3.1.1.1), on ne dispose pour le moment que d'un ajustement grossier des bras et des différentes composantes optiques (exception faite de la source lumineuse) de l'ellipsomètre hybride, ainsi que de l'enceinte du tensiomètre. L'absence d'un système et d'une procédure permettant un ajustement de précision, particulièrement au niveau de l'alignement du faisceau lumineux avec l'axe longitudinal des profilés des bras GEP et DEP, pourrait s'avérer critique surtout lors de l'alignement des composantes optiques dans le plan d'incidence. En effet, pour réaliser un alignement correct, il faut idéalement que la lecture de θ_i corresponde bien à l'angle fait par le faisceau lumineux relativement à la normale à l'interface et pas seulement à celui fait par l'axe longitudinal du profilé.

Par ailleurs, avec son système en porte-à-faux, le montage est relativement plus léger et moins encombrant que le montage précédent. Malgré tout, le passage d'un système doublement supporté dans le précédent montage à un système en porte-à-faux dans le présent montage fait en sorte qu'il est plus difficile de s'assurer de l'unicité du plan d'incidence étant donné la plus grande déviation (en flexion et en torsion) des profilés verticaux[124]. Or, tous les angles azimutaux des COPs sont mesurés relativement à ce plan et l'exactitude de Ψ et Δ dépend de

[124] Avec des profilés verticaux en aluminium dotés de tolérances en flexion et en torsion, respectivement, de 0.08°/m et de 0.75°/m, on parle ici de déviations potentielles, respectivement, d'environ 0.05° et 0.48°.

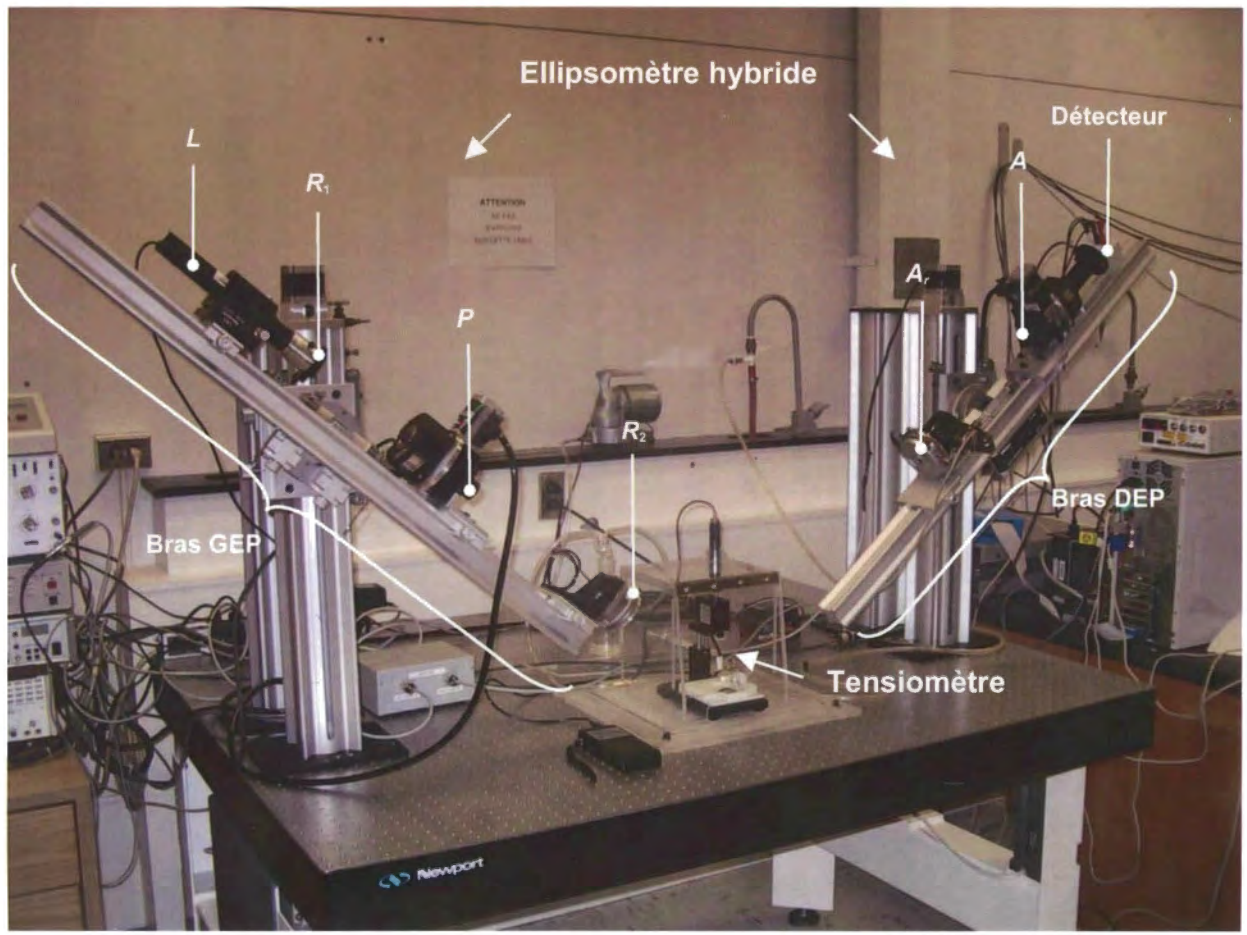


Figure 4.1: Photographie du montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre.

l'unicité de ce dernier. Enfin, l'arrangement modulaire des différentes pièces opto-mécaniques fait en sorte que le montage reste dans son ensemble aisément ajustable et démontable. Cette flexibilité instrumentale permet, d'une part, l'alternance entre les modes nul et rotatif de l'ellipsomètre hybride par l'ajout ou le retrait de A_r, et d'autre part, l'intégration du montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre à la plate-forme de la station de travail anti-vibration, laquelle s'avère indispensable pour les mesures ellipsométriques et tensiométriques à la surface de substrats liquides. Malgré cela, l'ajout ou le retrait de A_r (ayant un poids non négligeable) sur le bras DEP fait en sorte qu'on occasionne possiblement des déviations supplémentaires à la fois au niveau des profilés vertical et incliné, ce dernier n'étant maintenu en position que par la seule vis de serrage de la platine de rotation manuelle. En outre, à cause du support unique des bras de l'ellipsomètre hybride, il a fallu recourir à des moteurs verticaux avec un couple beaucoup plus élevé. Or, la fixation des profilés verticaux et, par conséquent, des moteurs, directement sur la plate-forme fait en sorte qu'une partie des vibrations provenant de la rotation de la vis sans fin sont probablement transmises à la surface du substrat liquide.

4.1.2 Logiciel de gestion de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre

Le logiciel de gestion du montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre permet, contrairement au logiciel de gestion du précédent montage de l'ellipsomètre à annulation, un contrôle plus facile des systèmes motorisés (platines de rotation des prismes de A et P, système de positionnement vertical des bras DEP et GEP) mais surtout une vitesse accrue au niveau de l'acquisition et du traitement des données, indispensable pour les mesures ellipsométriques et tensiométriques effectuées en temps réel. En vertu de son interface graphique arrangée de façon modulaire, le logiciel permet une visualisation facile et rapide de toutes les données expérimentales issues de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre (par exemple, t, σ_p, Π_p, Ψ_0, Δ_0, Ψ, $\Delta^{\pm}$, $\delta\Delta^{\pm}$, etc.) (Figure 4.2). À l'inverse,

A

B

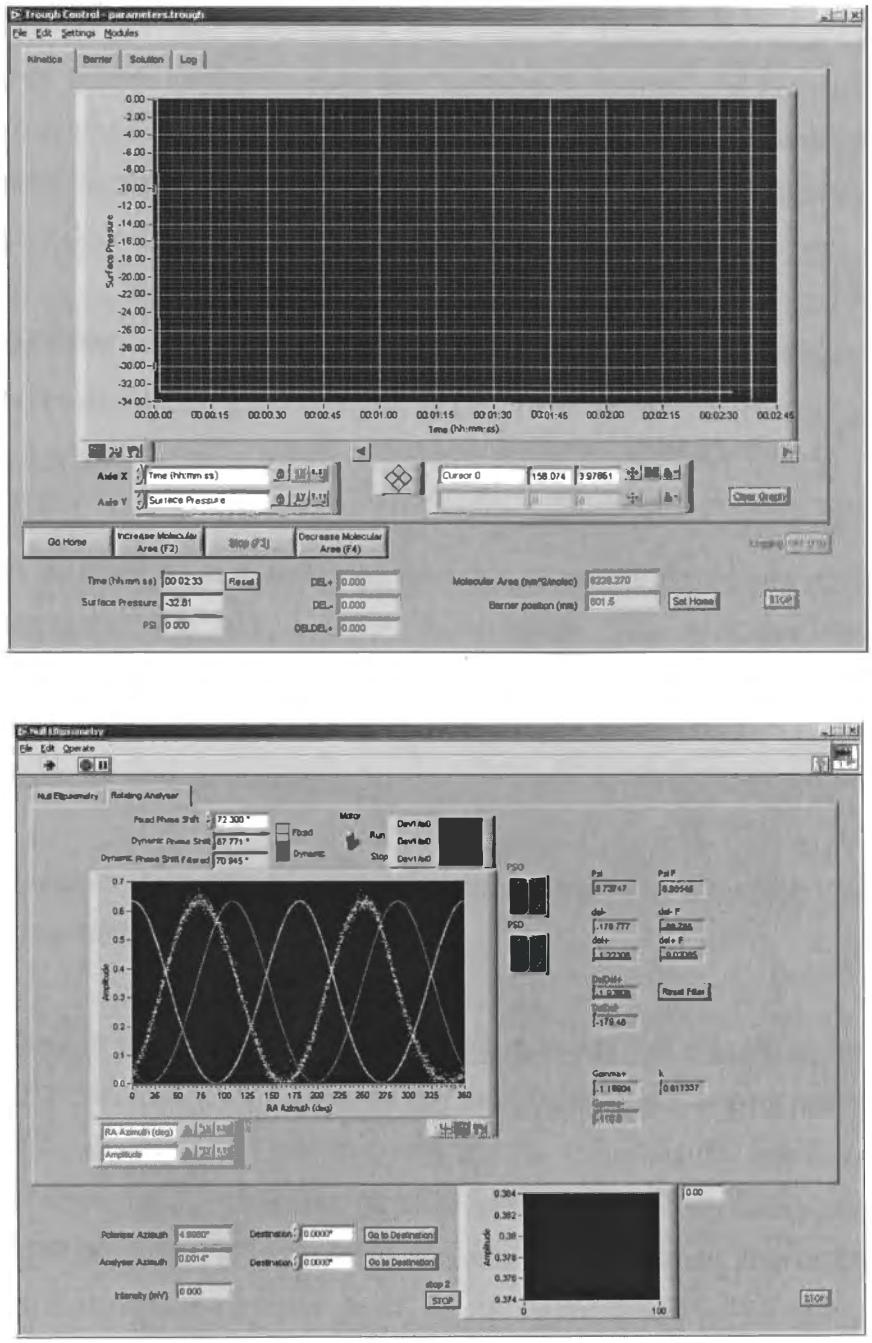


Figure 4.2: Photographie de deux fenêtres d'acquisition du logiciel de gestion du montage combiné de l'ellipsomètre hybride et du tensiomètre. (A) Fenêtre "Kinetics" du module de Tensiométrie; (B) Fenêtre "Rotating analyser" du module Ellipsométrie.

le nombre de données acquises à des vitesses d'échantillonnage élevées et le nombre de calculs impliqués dans leur traitement, impose une optimisation sévère lors du travail en temps réel entre les différents modules. Actuellement, le logiciel d'opération, quoique parfaitement fonctionnel, demeure encore quelque peu limité de ce point de vue.

4.2 Mesures de l'évolution temporelle de la pression et de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution

Afin de juger de la fiabilité des données ellipsométriques (en mode rotatif) et tensiométriques obtenues à partir du montage, des mesures de l'évolution temporelle de la pression et de la concentration surfaciques ont été effectuées sur un film d'ovalbumine adsorbée à l'interface air/solution, puis comparées avec celles obtenues dans la littérature.

4.2.1 Évolution temporelle de la pression surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution

La courbe d'évolution temporelle de Π_p pour un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution a été mesurée par tensiométrie sur une période de 90 min (Figure 4.3). D'abord, on observe une bonne concordance entre les données expérimentales de Π_p obtenues dans le présent travail et celles obtenues par Pezennec et al. (2000) (Figure 4.3A). En effet, après environ 90 min d'adsorption, on obtient une valeur similaire de $\Pi_p \approx 4.5$ mN/m. Ensuite, on remarque qu'au stade initial, il n'y a pas de délai dans l'accroissement de Π_p, ce qui indique que les molécules s'adsorbent immédiatement à l'interface après qu'on ait versé la solution protéique dans la cuve. Par contre, à un stade plus avancé de l'adsorption ($t > 30$ min), on observe une dépendance linéaire de la forme $\Pi_p(t) \sim \ln(t)$ (Figure 4.3B), ce

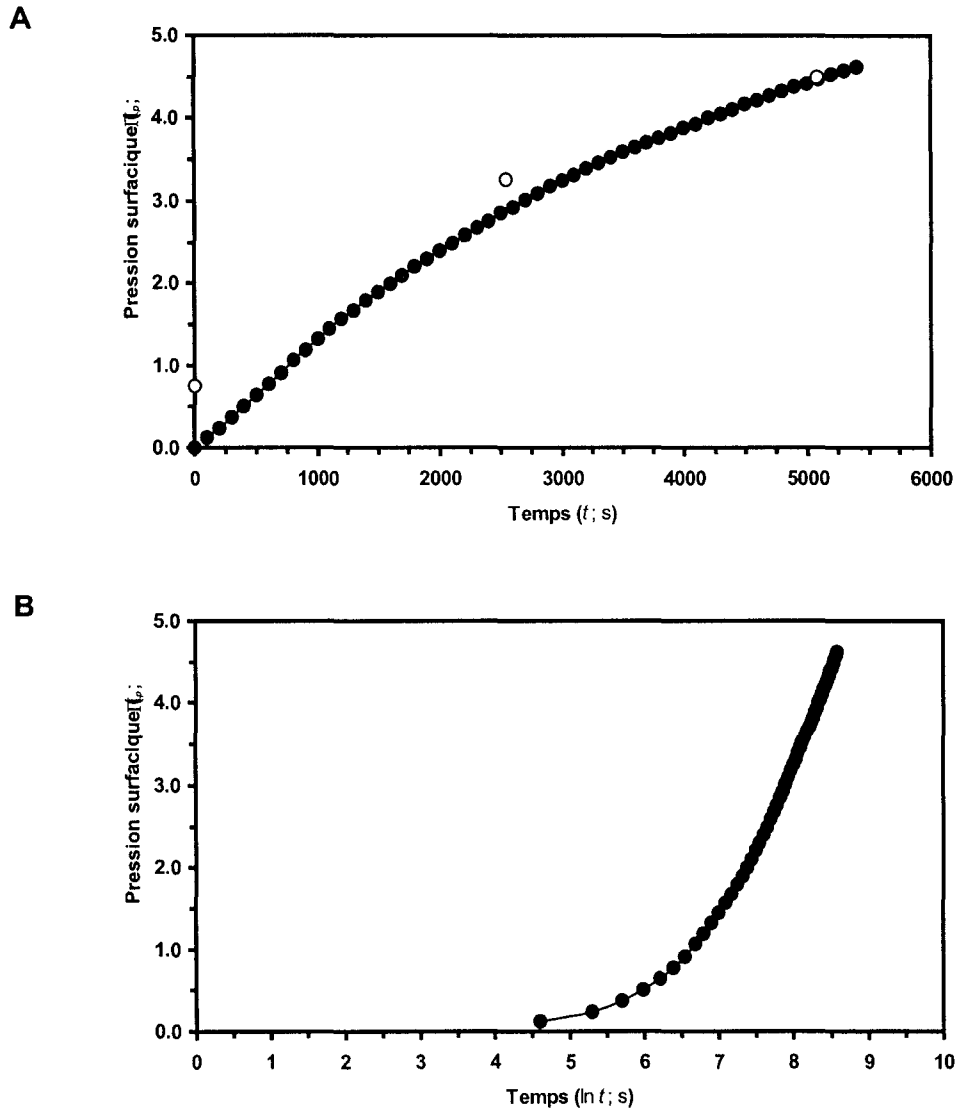


Figure 4.3: Évolution temporelle de la pression surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution. (A) Π_p vs t; (B) Π_p vs ln t. (○), données expérimentales obtenues par Pezennec et al. (2000); (●), données expérimentales obtenues dans le présent travail. Conditions expérimentales: $C_p \approx 0.01$ mg/mL, tampon phosphate-sodium (50 mM mélange 1:1 Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, 20 mM NaCl), $I \approx 60$ mM, pH 6.0, $T = 21°C$).

qui suggèrerait la présence d'une barrière énergétique à l'adsorption (de la forme $d\Pi_p \sim e^{-c\Pi_p}dt$ où c est une constante). Cette barrière peut être due à la pression et/ou au potentiel interfacial accrus provenant d'une population croissante de molécules chargées[125] adsorbées (MacRitchie et Alexander, 1963b,c; MacRitchie, 1990).

4.2.2 Évolution temporelle de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution

Les courbes d'évolution temporelle de $\delta\Delta$ et de Γ_p pour un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution ont été, respectivement, mesurée par ellipsométrie en mode rotatif et calculée sur une période de 90 min[126] (Figure 4.4). D'abord, on observe un écart manifeste entre les données expérimentales de $\delta\Delta$ obtenues dans le présent travail et celles obtenues en mode nul par Pezennec et al. (2000); par exemple, on observe des écarts d'environ 3 et 2°, respectivement, pour t = 40 et 90 min (Figure 4.4A). Cet écart pourrait être causé par un déplacement du plan d'incidence occasionné par la déviation des profilés verticaux et/ou par l'ajout de A_r sur le bras DEP; cela voudrait dire que le plan d'incidence n'est plus du tout unique et que les valeurs des angles azimutaux des COPs faites relativement à ce plan pourrait dès lors être faussées. Plus particulièrement, un mauvais alignement de l'axe Ot de A dans le plan d'incidence lors de la calibration; serait d'autant plus critique, d'une part, parce que la correction des coefficients de Fourier non corrigés se fait avec la valeur de $\delta\theta_{Ar}$, laquelle est calculée relativement au plan d'incidence c'est-à-dire à θ_A = 0°, et d'autre part, parce la valeur calculée de Δ dépend fortement de celles de ces derniers coefficients (voir éq. (3.34)). Une façon de vérifier la qualité de l'alignement de A serait de calculer, avant le réglage de R_2 et l'ajout de A_r, pour des valeurs données de θ_P, δ_R, θ_R et ρ

---

[125] En effet, à pH 6.0, l'ovalbumine ($pI_{OVA} \approx 4.75$) à une charge globale négative.

[126] Une valeur de Δ_0^- = 179 ± 1° a été préalablement mesurée, après stabilisation de l'interface, sur la solution de tampon phosphate-sodium.

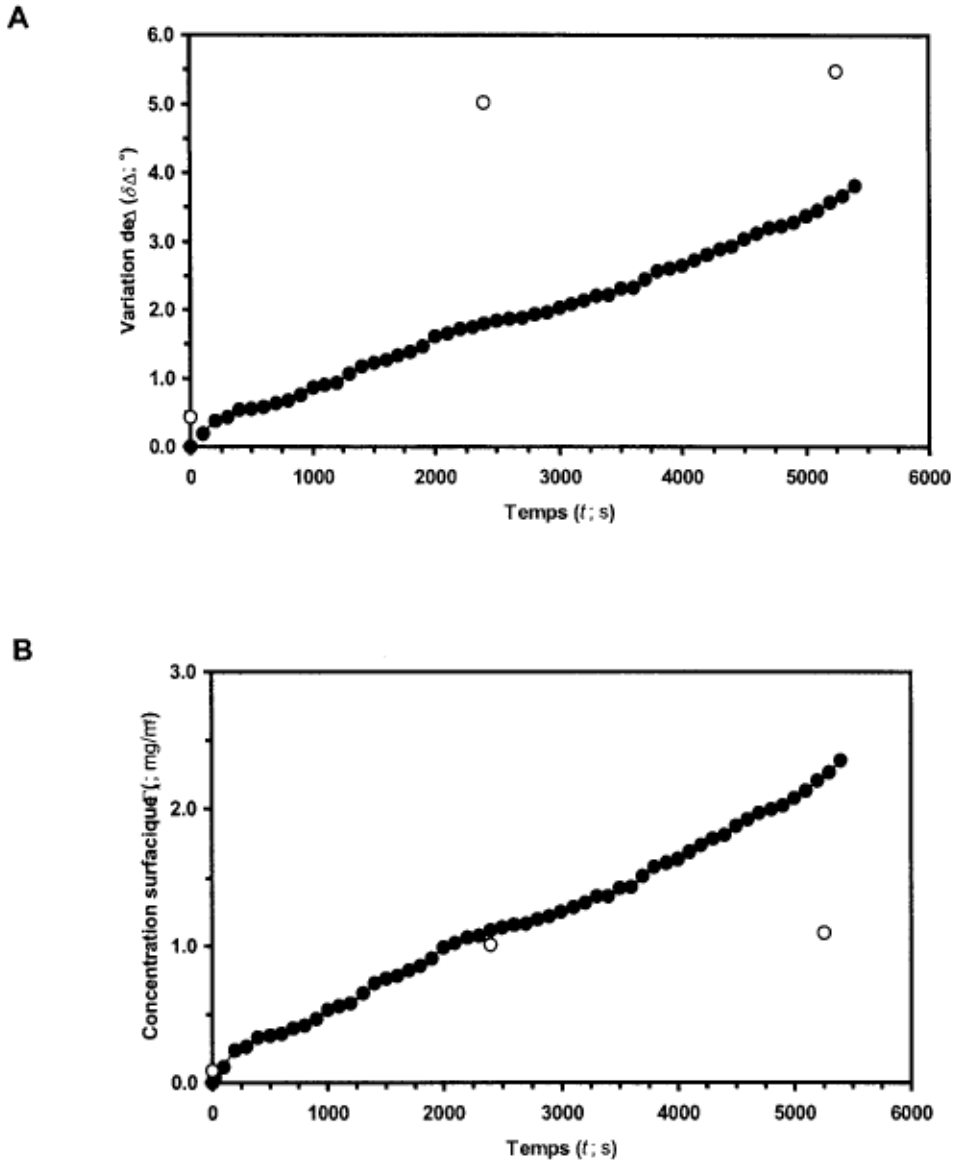


Figure 4.4: Évolution temporelle de la variation de Δ et de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution. (A) $\delta\Delta$ vs t; (B) Γ_p vs t. (○), données expérimentales obtenues par Pezennec et al. (2000); (●), données expérimentales obtenues dans le présent travail. Conditions expérimentales: $C_p \approx 0.01$ mg/mL, tampon phosphate-sodium (50 mM mélange 1:1 Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, 20 mM NaCl), $I \approx 60$ mM, pH 6.0, $T = 21°C$); $\Delta_0^- = 179 \pm 1°$.

(et donc θ_i), les valeurs de θ_A amenant à une condition où I est minimale. On écrit cette condition telle que

$$I \propto \left\langle \tilde{\boldsymbol{E}}_e^{\dagger} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_e \right\rangle \approx 0 \tag{4.01}$$

c'est-à-dire

$$\left|\tilde{\boldsymbol{E}}_{0x}\right| = \left|\tilde{\boldsymbol{E}}_{0y}\right| = 0 \tag{4.02}$$

Pour un ellipsomètre hybride en configuration *PREA*, on obtient, grâce au formalisme de Jones, que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_e = \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_r} \begin{bmatrix} \tilde{\boldsymbol{E}}_{0x} \\ \tilde{\boldsymbol{E}}_{0y} \end{bmatrix} \tag{4.03}$$

avec

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_{0x} = \cos\theta_A \left(r_{ik}^p \cos\theta_A \cos\theta_P + r_{ik}^s \sin\theta_A \sin\theta_P \right) \tag{4.04a}$$

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_{0y} = \sin\theta_A \left(r_{ik}^p \cos\theta_A \cos\theta_P + r_{ik}^s \sin\theta_A \sin\theta_P \right) \tag{4.04b}$$

Par l'application de la condition de l'éq. (4.02), par exemple, à l'éq. (4.04a), on obtient finalement que

$$\rho = \frac{r_{ik}^p}{r_{ik}^s} = -\tan\theta_A \tan\theta_P \tag{4.05}$$

ou

$$\theta_A = -\tan^{-1}\left(\frac{\rho}{\tan\theta_P} \right) \tag{4.06}$$ ◀

On a vérifié l'alignement de A à θ_i = 50.0° à l'interface air/eau ($\rho \approx$ -0.0883) pour θ_P = 10, 20 et 30° et on a obtenu des écarts entre les valeurs théoriques (9.184, 4.479 et 2.827°) et expérimentales de θ_A, respectivement, de 1.5, 0.9 et 0.7°. Cela

indiquerait possiblement une variation de la position du plan d'incidence et/ou de θ_i[127].

Évidemment, étant donné la relation directe entre Γ_p et $\delta\Delta$, on observe, là aussi à avoir un écart manifeste entre les données expérimentales obtenues dans le présent travail et celles obtenues en mode nul par Pezennec et al. (2000), particulièrement à partir de $t > 40$ min (Figure 4.4B). En fait, une extrapolation des données sur une plus longue période de temps suggère une valeur de $\Gamma_p^{éq} \approx 3.0$ comparativement à $\Gamma_p^{éq} = 1.2$ pour Pezennec et al. (2000) obtenue après 8 h d'adsorption. Cet écart pourrait s'expliquer par la valeur différente de la valeur de $f(n_p)$ (voir éq. (3.41)), c'est-à-dire $f(n_p) \approx 0.617 \approx 3/5$ en accord avec Gurkov et al. (2003) comparativement à $f(n_p) \approx 0.2 \approx 1/5$ pour Pezennec et al. (2000); dans les deux cas, par contre, on a choisi $n_p \approx 1.4$[128], soit pratiquement à mi-chemin entre les valeurs d'indice de réfraction de l'eau et d'un film lipidique.

Enfin, on a aussi observé une dispersion des valeurs de $\delta\Delta$ et Γ_p qui s'accentue au cours du temps, laquelle devient très évidente à la vitesse d'échantillonnage choisie (200 ms) (non montré). La cause la plus probable de cette dispersion au cours du temps des données ellipsométriques serait la lente évaporation de la surface liquide qui ferait en sorte de changer au cours du temps la position du faisceau lumineux sur le détecteur. Il peut aussi y avoir les contributions, quoique de manière moins importante, d'ondes capillaires générées dans le régime sub-hertzien et de certains chocs vibrationnels rapides non compensés par le système actif anti-vibration.

---

[127] Des mesures de vérification complémentaires utilisant l'éq. (A3.20) et faites à l'interface air/eau ($\Psi_0^{exp} \approx 5.4°$ et $\Delta_0^{exp} \approx 180°$) à $\theta_i^{th} = 50.0°$, ont aussi révélé, un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de θ_i d'environ 0.2°, ce qui veut dire que la trajectoire du faisceau lumineux n'est pas parfaitement alignée avec l'axe longitudinal du profilé du bras GEP.

[128] La différence entre les valeurs de $f(n_p)$ vient de l'utilisation de deux valeurs différentes de θ_i, à savoir, 50.0° dans le présent travail comparativement à 52.1° dans l'étude de Pezennec et al. (2000).

4.2.3 Évaluation du coefficient de diffusion apparent de l'ovalbumine

L'évolution temporelle de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution peut être évaluée par l'application du modèle diffusif de Tordai-Ward (voir éq. (1.45)) (Figure 4.5). On remarque que la courbe Γ_p – $t^{1/2}$ s'avère linéaire seulement au stade initial (t < 3-5 min) de l'adsorption. Or, selon le modèle de Tordai-Ward, on peut, à partir de la pente de cette région linéaire, calculer (ou du moins estimer) la valeur de D_{pa} de l'ovalbumine. Ainsi, pour t < 3 min, on trouve que $D_{pa} \sim 10^{-8}$ cm^2/s, ce qui est tout de même 28 fois inférieur à la valeur calculée par Sengupta et al. (1999) ($D_{pa} \approx 2.8 \times 10^{-7}$ cm^2/s à pH 7.0) et 100 fois inférieur à celle calculée par Pezennec et al. (2000) ($D_{pa} \approx 1.0 \times 10^{-6}$ cm^2/s à pH 6.0) pour l'ovalbumine. Encore ici, on peut penser que l'écart observé dans la valeur de Γ_p se répercute dans le calcul de D_{pa}. Néanmoins, comme il a été démontré dans l'étude de Pezennec et al. (2000) pour des concentrations protéiques $0.001 \leq C_p \leq 1$ mg/mL, l'équation de Tordai-Ward ne serait applicable qu'à $C_p \leq 0.001$ mg/mL, soit un ordre de grandeur inférieur à la concentration protéique utilisée dans le présent travail.

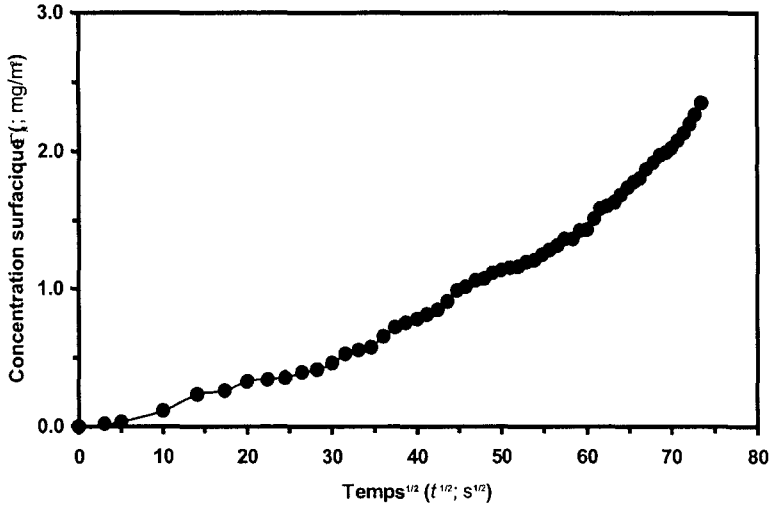


Figure 4.5: Évolution temporelle de la concentration surfacique d'un film d'ovalbumine adsorbé à l'interface air/solution selon le modèle diffusif de Tordai-Ward. (●), données expérimentales obtenues dans le présent travail. Conditions expérimentales: $C_p \approx 0.01$ mg/mL, tampon phosphate-sodium (50 mM mélange 1:1 Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, 20 mM NaCl), $I \approx 60$ mM, pH 6.0, $T = 21°C$).

CHAPITRE V CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail entrepris dans ce projet de recherche a permis de démontrer, dans un premier temps, la faisabilité d'élaborer un ellipsomètre hybride, à annulation et à modulation par analyseur rotatif, à partir d'un ellipsomètre à annulation conventionnel. De plus, en raison de son architecture simplifiée et modulaire, on a pu réaliser un montage combiné ellipsomètre hybride/tensiomètre, intégré à un système actif anti-vibration, lequel permet des mesures ellipsométriques et tensiométriques simultanées à l'interface gaz/liquide. Partant de ce montage aisé à automatiser, on a pu développer un logiciel de gestion relativement facile d'utilisation, lequel permet, d'une part, le contrôle de certains éléments motorisés du montage, mais d'autre part, l'acquisition, le conditionnement et le traitement des différents signaux mesurables. Dans un deuxième temps, ce travail a aussi permis de tirer profit de l'efficacité du formalisme matriciel de Jones et de l'analyse de Fourier dans les traitements mathématique et numérique du signal détecté par l'ellipsomètre hybride. De fait, à l'aide du traitement matriciel, on a pu donner une formulation simple de l'intensité du signal détecté et ce, pour n'importe laquelle configuration des COPs de l'ellipsomètre hybride. Dans un troisième temps, ce travail a permis d'entrevoir, bien que de manière très préliminaire, l'applicabilité du montage combiné à l'étude de la cinétique d'adsorption de protéines solubles comme l'ovalbumine à l'interface air/solution.

Évidemment, le peu de résultats obtenus jusqu'à présent illustre bien le fait que le montage combiné et son logiciel de gestion, tout en étant fonctionnels (du moins dans le mode rotatif), sont encore à un stade de développement. En ce sens, il existe encore certains aspects théoriques et pratiques qui peuvent être améliorés ou consolidés. Ainsi, d'un point de vue théorique, il faudrait, à court terme, développer une meilleure approximation (à l'ordre 2) de P, laquelle permettrait de suivre aussi l'évolution temporelle de $\delta\Psi$; à moyen terme, on pourrait aussi développer une analyse des erreurs systématiques dues aux défauts d'ajustement angulaire du système opto-mécanique (angles azimutaux des COPs et angle

d'incidence du bras DEP), ainsi qu'à la non-linéarité du système électronique de l'ellipsomètre hybride. Ce genre d'analyse a déjà été réalisé pour d'autres EMARs avec des configurations plus simples (de Nijs et al., 1988; Russev, 1988; Russev, 1989) mais, à la connaissance de l'auteur, cela n'a pas encore été fait pour la configuration *PREA,A*. D'un point de vue pratique, il faudrait pour la partie mécanique, à court terme, un meilleur système pour l'alignement et l'ajustement de précision de la trajectoire du faisceau lumineux. Par exemple, cela pourrait se faire par l'utilisation de petites ouvertures circulaires[129] et par l'inclusion de platines de translation linéaires sur les composantes optiques les plus critiques (comme le détecteur); à moyen terme, on pourrait penser ajouter une platine de rotation motorisée à R_2[130]; à long terme, on pourrait aménager un système d'injection[131] d'eau ou de solution aqueuse dans la cuve, lequel permettrait, lors des mesures sur de longues périodes, de compenser pour les pertes en solution dues à l'évaporation. Pour la partie électronique, on pourrait, à court terme, procéder à l'installation d'une télécommande permettant au manipulateur de contrôler à distance la position verticale des bras GEP et DEP, car la procédure d'alignement exige du manipulateur d'être plus près du montage, lequel est un peu en retrait de l'ordinateur; à long terme, il faudrait terminer l'automatisation de l'ellipsomètre hybride par un remplacement des platines de rotation manuelles des bras GEP et DEP par des versions motorisées plus robustes avec encodeur angulaire intégré. En outre, cela permettrait de bloquer et/ou de corriger plus efficacement la position

---

[129] Cette étape a été complétée pendant la correction du travail. Des positionneurs *x-y* en aluminium anodisé (modèle 07 HPH 001, Melles Griot Canada, Nepean [ON], Canada; 1.8 cm × 5.6 cm × 5.6 cm; distance de parcours selon les deux axes: 0.3 cm), au centre desquels sont insérées de minuscules ouvertures circulaires dans des montures en aluminium anodisé (modèles 04 PPM 017, 019 et 021, Melles Griot Canada; d_{int} = 0.4 cm, d_{itr} = 1.0 cm, d_{ext} = 1.6 cm, h = 0.2 cm; d = 200, 400 et 600 μm), sont fixés à des cavaliers (modèle M-CXL48-50; Newport Instruments Canada) par l'intermédiaire de petites pièces d'arrimage en aluminium (Atelier de Mécanique, Département de Chimie; 2.0-2.5 cm × 2.1 cm × 4.1 cm), ajustables latéralement (selon *y*) et longitudinalement (selon *x*).

[130] Cet ajout aurait l'avantage de permettre d'ajuster précisément et en temps réel (visuellement avec le logiciel LV) l'état de polarisation à la sortie du bras DEP.

[131] Dans l'essentiel, ce système est constitué d'une diode laser, d'une photodiode à deux quadrants et d'un pousse-seringue branchés en circuit fermé. Un faisceau lumineux émis par la diode laser et réfléchi à l'interface serait détecté par la photodiode et servirait d'indicateur du niveau de la solution. Lorsque celui-ci baisse, le pousse-seringue est mis en marche et un volume précis de solution tampon est injecté dans la cuve. Un tel système est utilisé par Pezennec et al. (2000) et il permet de compenser efficacement l'évaporation pour des périodes allant jusqu'à 12 h.

angulaire des bras. Pour la partie informatique, à court terme, il faudrait nécessairement optimiser le logiciel de gestion, c'est-à-dire améliorer sa capacité d'effectuer plusieurs tâches simultanément sans pour autant sacrifier l'acquisition des données par les différents modules[132]. Il faudrait aussi compléter la partie du module Ellipsométrie concernant le mode nul de manière à rendre celui-ci opérationnel.

D'un point de vue expérimental, suivant un meilleur alignement des composantes optiques et surtout de la trajectoire du faisceau lumineux, il faudra d'abord calibrer à nouveau chacune des COPS (A, P et R_2) et vérifier l'exactitude des angles azimutaux par des mesures ellipsométriques sur le substrat liquide seul. Cela permettrait de voir si l'effet de déplacement du plan d'incidence est encore important. Si cet effet s'avérait moins important[133], on pourrait alors penser reprendre les mesures de cinétique d'adsorption de l'ovalbumine (ou de d'autres protéines solubles connues) à l'interface air/solution avec l'ellipsomètre hybride en mode rotatif. Éventuellement, il faudrait comparer les valeurs des paramètres d'adsorption obtenues dans ce mode avec celles obtenues dans le mode nul (lorsque celui-ci sera opérationnel).

---

[132] Cette étape a été complétée pendant la correction du présent travail.
[133] Dans le cas contraire, il faudrait alors peut-être revoir en profondeur le système de support en porte-à-faux de l'ellipsomètre hybride.

BIBLIOGRAPHIE

Abelès, F. (1948) **Sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés**, *Annales de Physique* 3, 504-520.

Abramowitz, M., Stegun, I.A. (1965) **Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables**, Dover Publications, New York, 1046 p.

Aho, H.J., Saari, K.M., Kallajoki, M., Nevalainen, T.J. (1996) **Synthesis of group II phospholipase A2 and lysozyme in lacrimal glands**, *Investigative Ophthalmology and Visual Science* 37, 1826-1832.

Anand, K., Damodaran, S. (1995) **Kinetics of adsorption of lysozyme and bovine serum albumin at the air-water interface from a binary mixture**, *Journal of Colloid and Interface Science* 176, 63-73.

Anand, K., Damodaran, S. (1996) **Dynamics of exchange between α_{s1}-casein and β-casein during adsorption at air-water interface**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 1022-1028.

Anderson, E.H., Houghton, B. (2001) **ELITE-3 active vibration isolation workstation**, *SPIE Smart Structures and Materials 2001: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies* 4032-23, 1-15.

Andrade, J.D. (1985) **Principles of protein adsorption** *Dans*: **Surface and interfacial aspects of biomedical polymers** (Andrade, J.D., éd.), vol. 2, Plenum Press, New York, pp. 1-80.

Arai, T., Norde, W. (1990) **The behavior of some model proteins at solid-liquid interfaces. 1. Adsorption from single protein solutions**, *Colloids and Surfaces* 51, 1-15.

Archard, J.F., Clegg, P.L., Taylor, A.M. (1952) **Photoelectric analysis of elliptically polarized light**, *Proceedings of the Physical Society (London) B* 65, 758-768.

Arnebrant, T. (2003) **Protein adsorption in the oral environment** *Dans*: **Biopolymers at interfaces** (Malmsten, M., éd.), Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, pp. 811-855.

Aspnes, D.E. (1974) **Optimizing precision of rotating-analyzer ellipsometers**, *Journal of the Optical Society of America* 64, 639-646.

Aspnes, D.E. (1975) **Precision bounds to ellipsometer systems**, *Applied Optics* 14, 1131-1136.

Aspnes, D.E. (1976) **Spectroscopic ellipsometry of solids** *Dans*: **Optical properties of solids. New developments** (Seraphin, B.O., éd.), North-Holland, Amsterdam, pp. 800-846.

Aspnes, D.E. (1983) **The analysis of optical spectra by Fourier methods**, *Surface Science* 135, 284-306.

Azzam, R.M.A. (1979) **Direct relation between Fresnel's interface reflection coefficients for the parallel and perpendicular polarizations**, *Journal of the Optical Society of America* 69, 1007-1016.

Azzam, R.M.A., Bashara, N.M. (1987) **Ellipsometry and polarized light** (2ème éd.), Elsevier, New York, 539 p.

Bain, C.D. (1998) **Studies of adsorption at interfaces by optical techniques: ellipsometry, second harmonic generation and sum frequency generation**, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 3, 287-292.

Ball, V., Ramsden, J.J. (1998) **Buffer dependence of refractive index increments of protein solutions**, *Biopolymers* 46, 489-492.

Baret, J.F. (1969) **Theoretical model for an interface allowing a kinetic study of adsorption**, *Journal of Colloid and Interface Science* 30, 1-12.

Beckmann, P., Spizzichino, A. (1963) **The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces**, Pergamon Press, New York, 503 p.

Benjamins, J., de Feijter, J.A., Evans, M.T.A., Graham, D.E., Phillips, M.C. (1975) **Dynamic and static properties of proteins adsorbed at the air/water interface**, *Faraday Discussions of the Chemical Society* 59, 218-229.

Bennett, J.M. (1995) **Polarization** *Dans*: **Handbook of optics** (2ème éd.; Bass, M., Van Stryland, E.W., Williams, D.R., Wolfe, W.L., éds.), vol.1 (Fundamentals, Techniques, and Design), McGraw-Hill, New York, pp. 5.1-5.30.

Bertucci, S., Pawlowski, A., Nicolas, N., Johann, L., El Ghemmaz, A., Stein, N., Kleim, R. (1998) **Systematic errors in fixed polarizer, rotating polarizer, sample, fixed analyzer spectroscopic ellipsometry**, *Thin Solid Films* 313-314, 73-78.

Birdi, K.S. (1989) **Lipid and biopolymer monolayers at liquid interfaces**, Plenum Press, New York, 325 p.

Blum, L.J., Coulet, P.R. (éds.) (1991) **Biosensor principles and applications**, Marcel Dekker, New York, 376 p.

Blume, G., Cevc, G. (1990) **Liposomes for the sustained drug release in vivo**, *Biochimica et Biophysica Acta* 1029, 91-97.

Bootsma, G.A., Meyer, F. (1969) **Ellipsometry in the sub-monolayer region**, *Surface Science* 14, 52-76.

Born, M., Wolf, E. (1999) **Principles of optics** (7ème éd.), Cambridge University Press, New York, 952 p.

Branden, C., Tooze, J. (1999) **Introduction to protein structure**, Garland Publishing, New York, 410 p.

Brenner, H. (1961) **The slow motion of a sphere trough a viscous fluid towards a plane surface**, *Chemical Engineering Science* 16, 242-251.

Buckland, A.G., Wilton, D.C. (2000) **The antibacterial properties of secreted phospholipases A_2**, *Biochimica et Biophysica Acta* 1488, 71-82.

Burge, D.K., Bennett, H.E. (1964) **Effect of a thin surface film on the ellipsometric determination of optical constants**, *Journal of the Optical Society of America* 54, 1428-1433.

Cahan, B.D., Spanier, R.F. (1969) **A high speed precision automatic ellipsometer**, *Surface Science* 16, 166-176.

Cao, Y., Damodaran, S. (1995) **Coadsorption of β-casein and bovine serum albumin at the air-water interface from a binary mixture**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, 2567-2573.

Chattoraj, D.K., Birdi, K.S. (1984) **Adsorption and the Gibbs surface excess**, Plenum Press, New York, 471 p.

Cheesman, D.F., Davies, J.T. (1954) **Physicochemical and biological aspects of proteins at interfaces**, *Advances in Protein Chemistry* 9, 440-501.

Cho, D., Narsimhan, G., Franses, E.I. (1997) **Adsorption dynamics of native and pentylated bovine serum albumin at air-water interfaces: surface concentration/surface pressure measurements**, *Journal of Colloid and Interface Science* 191, 312-325.

Churchill, R.V. (1971) **Operational mathematics**, McGraw-Hill, New York, 484 p.

Clarke, D., Grainger, J.F. (1971) **Polarized light and optical measurement**, Pergamon Press, New York, 187 p.

Cohen Stuart, M.A., Fleer, G.J., Lyklema, J., Norde, W., Scheutjens, J.M.H.M. (1991) **Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins**, *Advances in Colloid and Interface Science* 34, 477-535.

Collett, E. (1992) **Polarized light: fundamentals and applications**, Marcel Dekker, New York, 581 p.

Collins, R.W. (1990) **Automatic rotating element ellipsometers: calibration, operation, and real-time applications**, *Review of Scientific Instruments* 61, 2029-2062.

Crank, J. (1956) **The mathematics of diffusion**, Clarendon Press, New York, 347 p.

Creighton, T.E. (1993) **Proteins: structures and molecular properties**, W.H. Freeman, New York, 512 p.

Crook, A.W. (1948) **Reflection and transmission of light by any system of parallel isotropic films**, *Journal of the Optical Society of America* 38, 954-964.

Damodaran, S., Song, K.B. (1991) **Kinetics of adsorption of proteins at interfaces: role of protein conformation in diffusional adsorption**, *Biochimica et Biophysica Acta* 954, 253-264.

Davis, J.J. (2003) **Molecular bioelectronics**, *Philosophical Transactions A* 361, 2807-2825.

Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, H., Everett, D.H. (1966) **Surface tension and adsorption**, John Wiley and Sons, New York, 432 p.

de Feijter, J.A., Benjamins, J., Veer, F.A. (1978) **Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface**, *Biopolymers* 17, 1759-1772.

de Feijter, J.A., Benjamins, J. (1987) **Adsorption kinetics of proteins at the air-water interface** *Dans*: **Food emulsions and foams** (Dickison, E., éd.), Royal Society of Chemistry, Londres, pp. 72-85.

de Jongh, H.H.J., Meinders, M.B.J. (2002) **Proteins at air-water interface studied using external reflection circular dichroism**, *Spectrochimica Acta A* 58, 3197-3204.

de Nijs, J.M.M., Holtslag, A.H.M., Hoeksta, A., van Silfhout, A. (1988) **Calibration method for rotating-analyzer ellipsometers**, *Journal of the Optical Society of America A* 5, 1466-1471.

den Engelsen, D. (1971) **Ellipsometry of anisotropic films**, *Journal of the Optical Society of America* 61, 1460-1466.

den Engelsen, D. (1973) **Ellipsometry of fluid interfaces and membrane-like systems**, *Chemie-Ingenieur-Technik* 45, 1107-1109.

den Engelsen, D., de Koning, B. (1974a) **Ellipsometric study of organic monolayers. Part 1. Condensed monolayers**, *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I* 70, 1603-1614.

den Engelsen, D., de Koning, B. (1974b) **Ellipsometry of spread monolayers. Part 2. Coloured systems: chlorophyll a, carotenoic acid, rhodamine 6G and a cyanine dye**, *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I* 70, 2100-2112.

Dickinson, E. (1992) **An introduction to food colloids**, Oxford University Press, Oxford, 207 p.

Douillard, R., Lefebvre, J. (1990) **Adsorption of proteins at the gas-liquid interface: models for concentration and pressure isotherms**, *Journal of Colloid and Interface Science* 139, 488-499.

Drude, P. (1889) **Ueber Oberflächenschichten. II. Theil [On monolayers. Part II]**, *Annalen der Physik und Chemie* 36, 865-897.

Drude, P. (1959) **The theory of optics**, Dover Publications, New York, 546 p.

Ducharme, D. (1986) **Construction, mise au point d'un ellipsomètre et études ellipsométriques de phospholipides à l'interface air-eau**, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 149 p.

Ducharme, D., Tessier, A., Leblanc, R.M. (1987) **Null ellipsometer for the studies of thin films at gas-water interface**, *Review of Scientific Instruments* 58, 571-578.

Ducharme, D., Tessier, A., Russev, S.C. (2001) **Simultaneous thickness and refractive index determination of monolayers deposited on an aqueous subphase by null ellipsometry**, *Langmuir* 17, 7529-7534.

Dukhin, S.S., Miller, R. (1991) **On the theory of adsorption kinetics of ionic surfactants at fluid interfaces. 3. Generalization of the model**, *Colloid and Polymer Science* 269, 923-928.

Dukhin, S.S., Kretzschmar, G., Miller, R. (1995) **Dynamics of adsorption at liquid interfaces: theory, experiment, application**, Studies in Interface Science Series, vol. 1, Elsevier Science, New York, 581 p.

Dwight, H.B. (1961) **Tables of integrals and other mathematical data**, MacMillan, New York, 336 p.

En Naciri, A., Broch, L., Johann, L., Kleim, R. (2002) **Fixed polarizer, rotating-polarizer and fixed analyzer spectroscopic ellipsometer: accurate calibration method, effect of errors and testing**, *Thin Solid Films* 406, 103-112.

Faber, T.E., Smith, N.V. (1968) **Optical measurements on liquid metals using a new ellipsometer**, *Journal of the Optical Society of America* 58, 102-108.

Fainerman, V.B., Miller, R. (1998) **Adsorption and interfacial tension isotherms for proteins** *Dans*: **Proteins at liquid interfaces** (Möbius, D., Miller, R., éds.), Studies in Interface Science Series, vol. 7, Elsevier Science, New York, pp. 51-102.

Fainerman, V.B., Miller, R., Wüstneck, R. (1996) **Adsorption of proteins at liquid/fluid interfaces**, *Journal of Colloid and Interface Science* 183, 26-34.

Fainerman, V.B., Lucassen-Reynders, E.H., Miller, R. (1998) **Adsorption of surfactants and proteins at fluid interfaces**, *Colloids and Surfaces A* 143, 141-165.

Fang, F., Szleifer, I. (2001) **Kinetics and thermodynamics of protein adsorption: a generalized molecular theoretical approach**, *Biophysical Journal* 80, 2568-2589.

Fasman, G.D. (1976) **Handbook of biochemistry and molecular biology**, vol. II (Proteins), CRC Press, Boca Raton, pp. 372-382.

Flemming, H.C. (2002) **Biofouling in water systems. Cases, causes and countermeasures**, *Applied Microbiology and Biotechnology* 59, 629-640.

Flint, S.H., Bremer, P.J., Brooks, J.D. (1997) **Biofilms in dairy manufacturing plant. Description, current concerns and methods of control**, *Biofouling* 11, 81-97.

Friberg, S.E., Larsson, K. (2003) **Food emulsions**, Marcel Dekker, New York, 900 p.

Frisch, H.L., Mysels, K.J. (1983) **Diffusion-controlled adsorption. Concentration kinetics, ideal isotherms, and some applications**, *Journal of Physical Chemistry* 87, 3988-3990.

Gargouri, Y., Moreau, H., Verger, R. (1989) **Gastric lipases: biochemical and physiological studies**, *Biochimica et Biophysica Acta* 1006, 255-271.

Gauthier, F., Bouhallab, S., Renault, A. (2001) **Modification of bovine β-lactoglobulin by glycation in a powdered state or in aqueous solution: adsorption at the air-water interface**, *Colloids and Surfaces B* 21, 37-45.

Gerrard, A., Burch, J.M. (1975) **Introduction to matrix methods in optics**, Dover Publications, New York, 355 p.

Goerke, J., Clements, J.A. (1986) **Alveolar surface tension and lung surfactants** *Dans*: **Handbook of physiology, Section 3: The respiratory system** (Fishman, A.P., éd.), vol. III (Part 1), American Physiological Society, Bethesda, pp. 247-261.

Gradshteyn, I.S., Ryzhik, I.M. (1994) **Table of integrals, series, and products** (5ème éd.), Academic Press, New York, 1204 p.

Graham, D.E., Phillips, M.C. (1979a) **Proteins at liquid interfaces. I. Kinetics of adsorption and surface denaturation**, *Journal of Colloid and Interface Science* 70, 403-414.

Graham, D.E., Phillips, M.C. (1979b) **Proteins at liquid interfaces. II. Adsorption isotherms**, *Journal of Colloid and Interface Science* 70, 415-426.

Greef, R. (1970) **An automatic ellipsometer for use in electrochemical investigations**, *Review of Scientific Instruments* 41, 532-538.

Grigoriadis, G. (1995) **Engineering liposomes for drug delivery: progress and problems**, *Trends in Biotechnology* 13, 527-537.

Grigoriev, D.O., Fainerman, V.B., Makievski, A.V., Krägel, J., Wüstneck, R., Miller, R. (2002) **β-casein bilayer adsorption at the solution/air interface:**

experimental evidences and theoretical description, *Journal of Colloid and Interface Science* 253, 257-264.

Gurkov, T.D., Russev, S.C., Danov, K.D., Ivanov, I.B., Campbell, B. (2003) **Monolayers of globular proteins on air/water interface: applicability of the Volmer equation of state**, *Langmuir* 19, 7362-7369.

Guzman, R.Z., Carbonell, R.G., Kilpatrick, P.K. (1986) **The adsorption of proteins to gas-liquid interfaces**, *Journal of Colloid and Interface Science* 114, 536-547.

Hamosh, M. (1990) **Lingual and gastric lipases: their role in fat digestion**, CRC Press, Boca Raton, 239 p.

Hansen, R.S. (1960) **The theory of diffusion controlled adsorption kinetics with accompanying evaporation**, *Journal of Physical Chemistry* 64, 637-641.

Hansen, R.S., Wallace, T.C. (1959) **The kinetics of adsorption of organic acids at the water-air interface**, *Journal of Physical Chemistry* 63, 1085-1092.

Harned, H.S., Owen, B.B. (1958) **The physical chemistry of electrolytic solutions**, Reinhold Publishing, New York, 803 p.

Hartel, R., Hasenhuette, G.R. (1997) **Food emulsifiers and their applications**, Kluwer Academic, New York, 302 p.

Harvey, A.H., Gallagher, J.S., Levelt Sengers, J.M.H. (1998) **Revised formulation for the refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature and density**, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 27, 761-774.

Hauge, P.S. (1980) **Recent developments in instrumentation in ellipsometry**, *Surface Science* 96, 108-140.

Hauge, P.S., Dill, F.H. (1973) **Design and operation of ETA, an automated ellipsometer**, *IBM Journal of Research and Development* 17, 472-489.

Haynes, C.A., Norde, W. (1994) **Globular proteins at solid/liquid interfaces**, *Colloids and Surfaces B* 2, 517-566.

Heavens, O.S. (1965) **Optical properties of thin films**, Dover Publications, New York, 261 p.

Hecht, E. (1975) **Theory and problems of optics**, Schaum's Outline Series, McGraw-Hill, New York, 242 p.

Herron, J.N., Wang, H.-K., Janatova, V., Durtschi, J.D., Christensen, D.A. (2003) **Orientation and activity of immobilized antibodies** *Dans*: **Biopolymers at interfaces** (Malmsten, M., éd.), Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, pp. 115-163.

Horanyi, G. (2004) **Radiotracer studies of interfaces**, Interface Science and Technology Series, vol. 3, Academic Press, New York, 450 p.

Horne, D.S., Rodriguez Patino, J.M. (2003) **Adsorbed biopolymers: behavior in food applications** *Dans*: **Biopolymers at interfaces** (Malmsten, M., éd.), Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, pp. 857-900.

Huard, S. (1993) **Polarisation de lumière**, Masson, Paris, 339 p.

Humlicek, J. (2005) **Polarized light and ellipsometry** *Dans*: **Handbook of ellipsometry** (Tompkins, H., Irene, E., éds.), Noyes Data Corporation/Noyes Publications, Park Ridge, pp. 1-35.

Hunter, W.R (1976) **Effects of detector nonlinearity on calibration and data reduction of rotating-analyzer ellipsometers**, *Journal of the Optical Society of America* 66, 94-97.

Hunter, J.R., Kilpatrick, P.K., Carbonell, R.G. (1990) **Lysozyme adsorption at the air/water interface**, *Journal of Colloid and Interface Science* 137, 462-482.

Hunter, J.R., Carbonell, R.G., Kilpatrick, P.K. (1991a) **β-casein adsorption at the air/water interface**, *Journal of Colloid and Interface Science* 142, 429-447.

Hunter, J.R., Carbonell, R.G., Kilpatrick, P.K. (1991b) **Coadsorption and exchange of lysozyme/β-casein mixtures at the air/water interface**, *Journal of Colloid and Interface Science* 143, 37-53.

Israelachvili, J. (1992) **Intermolecular and surface forces** (2ème éd.), Academic Press, New York, 450 p.

Israelachvili, J., Pashley, R. (1982) **The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance**, *Nature* 300, 341-342.

Israelachvili, J.N., McGuiggan, P.M. (1988) **Forces between surfaces in liquids**, *Science* 241, 795-800.

Jones, R.C. (1941) **New calculus for the treatment of optical systems. I. Description and discussion of the calculus**, *Journal of the Optical Society of America* 31, 488-493.

Jost, W. (1960) **Diffusion in solids, liquids, gases**, Academic Press, New York, 652 p.

Kent, C.V., Lawson, J. (1937) **A photoelectric method for the determination of the parameters of elliptically polarized light**, *Journal of the Optical Society of America* 22, 117-119.

Keough, K.M.W. (1992) **Physical chemistry of pulmonary surfactants in the terminal air spaces** *Dans*: **Pulmonary surfactant: from molecular biology to clinical practice** (Robertson, B., van Golde, L.M.G., Batenburg, J.J., éds.), Elsevier, New York, pp. 109-164.

Khaïat, A., Miller, I.R. (1969) **Adsorption of ribonuclease at the air-water interface and on phospholipid monolayers**, *Biochimica et Biophysica Acta* 183, 309-319.

Kinsella, J.E., Whitehead, D.M. (1987) **Film, foaming, and emulsifying properties of food proteins: effects of modifications** *Dans*: **Proteins at interfaces: physicochemical and biochemical studies** (Brash, J.L., Horbett, T.A., éds.), ACS Symposium Series, vol. 343, American Chemical Society, Washington, pp. 629-646.

Klebe, R.J., Bentley, K.L., Hanson, D.P. (1987) **Fibronectin-mediated attachment of mammalian cells to polymeric substrata** *Dans*: **Proteins at interfaces: physicochemical and biochemical studies** (Brash, J.L., Horbett, T.A., éds.), ACS Symposium Series, vol. 343, American Chemical Society, Washington, pp. 615-628.

Kliger, D.S., Lewis, J.W., Randall, C.E. (1997) **Polarized light in optics and spectroscopy**, Academic Press, New York, 320 p.

Knittl, Z. (1976) **Optics for thin films: an optical multilayer theory**, John Wiley and Sons, New York, 548 p.

Kriezis, E.E., Chrissoulidis, D.P., Papagiannakis, A.G. (1992) **Electromagnetics and optics**, World Scientific Publisher, Singapour, 568 p.

Lee, B., Richards, F.M. (1971) **The interpretation of protein structures: estimation of static accessibility**, *Journal of Molecular Biology* 55, 379-380.

Lewis, J.F., Jobe, A.H. (1993) **Surfactant and the adult respiratory distress syndrome**, *American Review of Respiratory Diseases* 147, 218-233.

Lowe, M.E. (1994) **Pancreatic triglyceride lipase and colipase: insights into dietary fat digestion**, *Gastroenterology* 107, 1524-1536.

Lowe, M.E. (2002) **The triglycerides lipases of the pancreas**, *Journal of Lipid Research* 43, 2007-2016.

Lyklema, J. (1991) **Fundamentals of colloid and interface science. Fundamentals**, vol.1, Academic Press, New York, 736 p.

MacRitchie, F. (1978) **Proteins at interfaces**, *Advances in Protein Chemistry* 32, 283-326.

MacRitchie, F. (1987) **Consequences of protein adsorption at fluid interfaces** *Dans*: **Proteins at interfaces: physicochemical and biochemical studies** (Brash, J.L., Horbett, T.A., éds.), ACS Symposium Series, vol. 343, American Chemical Society, Washington, pp. 165-179.

MacRitchie, F. (1990a) **Chemistry at interfaces**, Academic Press, New York, 283 p.

MacRitchie, F. (1990b) **Proteins at liquid interfaces** *Dans*: **Physical chemistry of biological interfaces** (Baszkin, A., Norde, W., éds.), Marcel Dekker, New York, pp. 137-153.

MacRitchie, F., Alexander, A.E. (1963a) **Kinetics of adsorption at interfaces. Part I. The role of bulk diffusion in adsorption**, *Journal of Colloid Science* 18, 453-457.

MacRitchie, F., Alexander, A.E. (1963b) **Kinetics of adsorption at interfaces. Part II. The role of pressure barriers in adsorption**, *Journal of Colloid Science* 18, 458-463.

MacRitchie, F., Alexander, A.E. (1963c) **Kinetics of adsorption at interfaces. Part III. The role of electrical barriers in adsorption**, *Journal of Colloid Science* 18, 464-469.

Magdassi, S. (1996) **Surface activity of proteins: chemical and physicochemical modifications**, Marcel Dekker, New York, 327 p.

Makievski, A.V., Loglio, G., Krägel, J., Miller, R., Fainerman, V.B., Neumann, A.W. (1999) **Adsorption of protein layers at the water/air interface as studied by axisymmetric drop and bubble shape analysis**, *Journal of Physical Chemistry B* 103, 9557-9561.

Malmsten, M. (éd.) (2003a) **Biopolymers at interfaces**, Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, 908 p.

Malmsten, M. (2003b) **Ellipsometry and reflectometry for studying protein adsorption** *Dans*: **Biopolymers at interfaces** (Malmsten, M., éd.), Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, pp. 539-582.

Malmsten, M. (2003c) **Protein adsorption in intravenous drug delivery** *Dans*: **Biopolymers at interfaces** (Malmsten, M., éd.), Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, pp. 711-739.

McClellan, S.J., Franses, E.I. (2003) **Effect of concentration and denaturation on adsorption and surface tension of bovine serum albumin**, *Colloids and Surfaces B* 28, 63-75.

Melzak, K.A., Brooks, D.E. (1995) **Modification of silica with a covalently attached antigen for use in immunosorbent assays** *Dans*: **Proteins at interfaces II: fundamentals and applications** (Horbett, T.A., Brash, J.L., éds.), ACS Symposium Series, vol. 602, American Chemical Society, Washington, pp. 420-433.

Miled, N., Canaan, S., Dupuis, L., Roussel, A., Rivière, M., Carrière, F., de Caro, A., Cambillau, C., Verger, R. (2000) **Digestive lipase: from three-dimensional structure to physiology**, *Biochimie* 82, 973-986.

Miller, I.R. (1971) **Interactions of adsorbed proteins and polypeptides at interfaces**, *Progress in Surface and Membrane Science* 4, 299-350.

Miller, R. (1981) **On the solution of diffusion controlled adsorption kinetics for any adsorption isotherms**, *Colloid and Polymer Science* 259, 375-381.

Miller, R. (2004) **Determination of protein adsorption by comparative drop and bubble profile analysis tensiometry**, *Colloids and Surfaces B* 36, 123-126.

Miller, R., Fainerman, V.B., Makievski, A.V., Krägel, J., Grigoriev, D.O., Kazakov, V.N., Sinyachenko, O.V. (2000) **Dynamics of protein and mixed**

protein/surfactant adsorption layers at the water/fluid interface, *Advances in Colloid and Interface Science* 86, 39-82.

Miller, R., Aksenenko, E.V., Fainerman, V.B., Pison, U. (2001) **Kinetics of adsorption of globular proteins at liquid/fluid interfaces**, *Colloids and Surfaces A* 183/185, 381-390.

Möbius, D., Miller, R. (éds.) (1998) **Proteins at liquid interfaces**, Studies in Interface Science, vol. 7, Elsevier Science, New York, 498 p.

Mueller, H. (1948) **The foundations of optics**, *Journal of the Optical Society of America* 38, 661.

Muller, R.H. (1969) **Definitions and conventions in ellipsometry**, *Surface Science* 16, 14-33.

Muller, R.H. (1976) **Present status of automatic ellipsometers**, *Surface Science* 56, 19-36.

Muramatsu, M. (1973) **Radioactive tracers in surface and colloid science** *Dans*: **Surface and colloid science** (Matijevic, E., éd.), vol. 6, John Wiley and Sons, New York, pp. 101-184.

Myers, D. (1999) **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**, John Wiley and Sons, New York, 501 p.

Mysels, K.J. (1982) **Diffusion-controlled adsorption kinetics. General solution and some applications**, *Journal of Physical Chemistry* 86, 4648-4651.

Mysels, K.J. (1985) **Diffusion-controlled adsorption on a plane: non-ideal isotherms**, *Colloids and Surfaces* 16, 21-29.

Narsimhan, G., Uraizee, F. (1992) **Kinetics of adsorption of globular proteins at an air-water interface**, *Biotechnology Progress* 8, 187-196.

Nevalainen, T.J., Aho, H.J., Peuravuori, H. (1994) **Secretion of type II phospholipase-A2 by lacrimal glands**, *Investigative Ophthalmology and Visual Science* 35, 417-421.

Norde, W. (1986) **Adsorption of proteins from solution at the solid-liquid interface**, *Advances in Colloid and Interface Science* 25, 267-340.

Norde, W. (2003) **Driving forces for protein adsorption at solid surfaces** *Dans*: **Biopolymers at interfaces** (Malmsten, M., éd.), Surfactant Science Series, vol. 110, Marcel Dekker, New York, pp. 21-43.

Norde, W., Lyklema, J. (1991) **Why proteins prefer interfaces**, *Journal of Biomaterials Sciences. Polymer Edition* 2, 183-202.

Nylander, T., Hamraoui, A., Paulsson, M. (1999) **Interfacial properties of whey proteins at air/water and oil/water interfaces studied by dynamic drop tensiometry, ellipsometry and spreading kinetics**, *International Journal of Food Science and Technology* 34, 573-585.

Oberhettinger, F., Badii, L. (1973) **Tables of Laplace transforms**, Springer-Verlag, New York, 428 p.

Peterson, I.R. (1997) **Design considerations for an electrobalance microforce sensor**, *Review of Scientific Instruments* 68, 1130-1136.

Petty, M.C. (1996) **Langmuir-Blodgett films: an introduction**, Cambridge University Press, New York, 252 p.

Pezennec, S., Gauthier, F., Alonso, C., Graner, F., Croguennec, T., Brulé, G., Renault, A. (2000) **The protein net electric charge determines the surface rheological properties of ovalbumin adsorbed at the air-water interface**, *Food Hydrocolloids* 14, 463-472.

Possmayer, F. (1997) **Physicochemical aspects of pulmonary surfactant** *Dans*: **Fetal and neonatal physiology** (Polin, R.A., Fox, W.W., éds.), vol. 2, W.B. Saunders, Philadelphie, pp. 1259-1275.

Probstein, R.F. (2003) **Physicochemical hydrodynamics: an introduction**, John Wiley and Sons, New York, 416 p.

Qu, X.-D., Lehrer, R.I. (1998) **Secretory phospholipase A_2 is the principal bactericide for Staphylococci and other Gram-positive bacteria in human tears**, *Infection and Immunity* 66, 2791-2797.

Razumovsky, L., Damodaran, S. (1999) **Surface activity-compressibility relationship of proteins at the air-water interface**, *Langmuir* 15, 1392-1399.

Renault, A., Pezennec, S., Gauthier, F., Vié, V., Desbat, B. (2002) **Surface rheological properties of native and S-ovalbumin are correlated with the development of an intermolecular β-sheet network at the air-water interface**, *Langmuir* 18, 6887-6895.

Roberts, G. (1990) **Langmuir-Blodgett films**, Plenum Press, New York, 425 p.

Rosan, B., Lamont, R.J. (2000) **Dental plaque formation**, *Microbes and Infection* 2, 1599-1607.

Rosen, M.J. (2004) **Surfactants and interfacial phenomena**, Wiley-Intersciences, New York, 464 p.

Ross, S. (1945) **The change of surface tension with time. I. Theories of diffusion to the surface**, *Journal of the American Chemical Society* 67, 990-994.

Rothen, A. (1945) **The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films**, *Review of Scientific Instruments* 16, 26-30.

Rusanov, A.I, Prokhorov, V.A. (1996) **Interfacial tensiometry**, Elsevier Science, New York, 420 p.

Russev, S.C. (1988) **Automated ellipsometric device**, *Bulgarian Journal of Physics* 5, 477-484.

Russev, S.C. (1995) **Rotating analyzer ellipsometer. Reference manual**, Document privé, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 54 p.

Russev, S.C., Petkov, B.N. (1990) **Fast algorithm for Fourier coefficient determination of the output signal of rotating element ellipsometers**, *Journal of Optics (Paris)* 21, 77-79.

Russev, S.C., Arguirov, T.V. (1999) **Rotating analyzer-fixed analyzer ellipsometer based on null type ellipsometer**, *Review of Scientific Instruments* 70, 3077-3082.

Russev, S.C., Arguirov, T.V., Gurkov, T.D. (2000) **β-casein adsorption kinetics on air-water and oil-water interfaces studied by ellipsometry**, *Colloids and Surfaces B* 19, 89-100.

Russev, S.H. (1989) **Correction for nonlinearity and polarization-dependent sensitivity in the detection system of rotating analyzer ellipsometers**, *Applied Optics* 28, 1504-1507.

Saxena, A.N. (1965) **Changes in the phase and amplitude of polarized-light reflected from a film-covered surface and their relations with the film thickness**, *Journal of the Optical Society of America* 55, 1061-1067.

Scholtens, D.J., Kleibeuker, J.F., Kommandeur, J. (1973) **Apparatus for the measurement of magneto-optical rotation and ellipticity**, *Review of Scientific Instruments* 44, 153-157.

Schopper, H. (1952) **Zur Optik dünner doppelbrechender und dichroitischer Schichten [On the optics of thin birefringent and dichroic layers]**, Zeitschrift für Physik 132, 146-170.

Schwenke, K. (1998) **Proteins: some principles of classification and structure** *Dans*: **Proteins at liquid interfaces** (Möbius, D., Miller, R., éds.), Studies in Interface Science, vol. 7, Elsevier Science, New York, pp. 1-50.

Sengupta, T., Damodaran, S. (1998) **Role of dispersion interactions in the adsorption of proteins at oil-water and air-water interfaces**, *Langmuir* 14, 6457-6469.

Sengupta, T., Razumovsky, L., Damodaran, S. (1999) **Energetics of protein-interface interactions and its effects on protein adsorption**, *Langmuir* 15, 6991-7001.

Smith, M.H. (1968) **Peptides and proteins. Molecular weights of proteins and some other materials including sedimentation, diffusion and frictional coefficients and partial specific volumes** *Dans*: **Handbook of biochemistry.**

Selected data for molecular biology (Sober, H.A., éd.), CRC Press, Boca Raton, pp. C1-C193.

Song, K.B., Damodaran, S. (1991) **Influence of electrostatic forces on the adsorption of succinylated β-lactoglobulin at the air-water interface**, *Langmuir* 7, 2737-2742.

Steele, J.G., Gengenbach, T.R., Johnson, G., McFarland, C., Dalton, B.A., Underwood, P.A., Chatelier, R.C., Griesser, H.J. (1995) **Mechanism of the initial attachment of human vein endothelial cells onto polystyrene-based culture surfaces and surfaces prepared by radiofrequency plasmas. Roles of serum fibronectin and vitronectin in cell attachment to surfaces containing amide groups** *Dans*: **Proteins at interfaces II: fundamentals and applications** (Horbett, T.A., Brash, J.L., éds.), ACS Symposium Series, vol. 602, American Chemical Society, Washington, pp. 436-449.

Straaijer, A., Hanekamp, L.J., Bootsma, G.A. (1980) **The influence of cell window imperfections on the calibration and measured data of the two types of rotating-analyzer ellipsometers**, *Surface Science* 96, 217-231.

Suits, J.C. (1971) **Magneto-optical rotation and ellipticity measurements with a spinning analyzer**, *Review of Scientific Instruments* 42, 19-22.

Ter-Minassian Saraga, L. (1981) **Protein denaturation on adsorption and water activity at interfaces: an analysis and suggestion**, *Journal of Colloid and Interface Science* 80, 393-401.

Thomas, R.K. (2002) **Adsorption at gas-liquid interfaces** *Dans*: **Encyclopedia of surface and colloid science** (Hubbard, D.E., éd.), Marcel Dekker, New York, pp. 181-190.

Tompkins, H., Irene, E. (éds.) (2005) **Handbook of ellipsometry**, Noyes Data Corporation/Noyes Publications, Park Ridge, 875 p.

Tripp, B.C., Magda, J.J., Andrade, J.D. (1995) **Adsorption of globular proteins at the air/water interface as measured via dynamic surface tension: concentration dependence, mass-transfer considerations, and adsorption kinetics**, *Journal of Colloid and Interface Science* 173, 16-27.

Ulman, A. (1991) **An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly**, Academic Press, New York, 442 p.

Uraizee, F., Narsimhan, G. (1991) **A surface equation of state for globular proteins at the air-water interface**, *Journal of Colloid and Interface Science* 146, 169-178.

van der Meulen, Y.J., Hien, N.C. (1974) **Design and operation of an automated, high-temperature ellipsometer**, *Journal of the Optical Society of America* 64, 804-811.

Van Regenmortel, M.H., Altschuh, D., Chattelier, J., Rauffer-Bruyere, N., Richalet-Secordel, P., Saunal, H. (1997) **Uses of biosensors in the study of viral antigens**, *Immunological Investigations* 26, 67-82.

Vargaftik, N.B., Volkov, B.N., Voljak, L.D. (1983) **International tables of the surface tension of water**, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 12, 817-820.

Vasicek, A. (1960) **Optics of thin films**, North-Holland, Amsterdam, 403 p.

Vié, V., Moreno, J., Beaufils, S., Lesniewska, E., Léonil, J., Renault, A. (2002) **Interfacial behavior of goat kappa casein: ellipsometry and atomic force microscopy study**, *Single Molecules* 3, 127-133.

Walker, J., Surman, S., Jass, J. (éds.) (2000) **Industrial biofouling: detection, prevention and control**, John Wiley and Sons, New York, 239 p.

Ward, A.F.H., Tordai, L. (1946) **Time-dependence of boundary tensions of solutions. I. The role of diffusion in time-effects**, *Journal of Chemical Physics* 14, 453-461.

Wüstneck, R., Krägel, J., Miller, R., Wilde, P.J., Sarker, D.K., Clark, D.C. (1996) **Dynamic surface tension and adsorption properties of β-casein and β-lactoglobulin**, *Food Hydrocolloids* 10, 395-405.

Xu, S., Damodaran, S. (1992) **The role of chemical potential in the adsorption of lysozyme at the air-water interface**, *Langmuir* 8, 2021-2027.

Xu, S., Damodaran, S. (1993a) **Calibration of radiotracer method to protein adsorption at interfaces**, *Journal of Colloid and Interface Science* 157, 485-490.

Xu, S., Damodaran, S. (1993b) **Comparative adsorption of native and denatured egg-white, human, and T4 phage lysozymes at the air-water interface**, *Journal of Colloid and Interface Science* 159, 124-133.

Ybert, C., di Meglio, J.-M. (1998) **Study of protein adsorption by dynamic surface tension measurements: diffusive regime**, *Langmuir* 14, 471-475.

Zasadzinski, J.A., Viswanathan, L., Madsen, J., Garnaes, J., Schwartz, D.K. (1994) **Langmuir-Blodgett films**, *Science* 263, 1726-1733.

Ziegler, C., Gopel, W. (1998) **Biosensor development**, *Current Opinion in Chemical Biology* 2, 585-591.

ANNEXES

A1.1 Obtention des éqs. (1.45), (1.49) et (1.51a,b)

À partir de l'éq. (1.42b), on réécrit la deuxième loi de diffusion de Fick telle que

$$\frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{D_p}\frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} = 0 \qquad \text{(A1.01)}$$

C'est une équation différentielle partielle linéaire du deuxième ordre à coefficients constants relativement à z et t, laquelle est assujettie à différentes conditions initiales et limites, dépendamment du modèle cinétique choisi. Parmi les méthodes de résolution existantes de ce type d'équations différentielles partielles, on peut mentionner, entre autres, la séparation de variables et les transformations de Laplace. Toutefois, dans le cas présent, on choisira la seconde méthode.

Ainsi, par la transformation de Laplace de l'éq. (A1.01) relativement à t, on obtient que

$$L\left\{\frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2}\right\} - \frac{1}{D_p} L\left\{\frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t}\right\} = 0 \qquad \text{(A1.02)}$$

avec l'opérateur de Laplace défini (pour une fonction $f(t)$ et sa transformée $f(s)$) tel que

$$L\{f(t)\} \equiv \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt = f(s) \qquad \text{(A1.03)}$$

Pour l'évaluation de l'éq. (A1.03), on a recours aux deux propriétés suivantes des transformations de Laplace (Abramowitz et Stegun, 1965; Oberhettinger et Badii, 1973):

$$L\left\{\frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t}\right\} = sC_p(z,s) - C_p(z,0) \tag{A1.04a}$$

$$L\left\{\frac{\partial^k C_p(z,t)}{\partial z^k}\right\} = \frac{d^k\left[L\{C_p(z,s)\}\right]}{dz^k} \quad (k \geq 1) \tag{A1.04b}$$

Par l'utilisation des éqs. (A1.04a,b), on réécrit l'éq. (A1.03) telle que

$$\frac{d^2 C_p(z,s)}{dz^2} - \frac{1}{D_p}\left(sC_p(z,s) - C_p(z,0)\right) = 0 \tag{A1.05}$$

C'est une équation différentielle (transformée) ordinaire linéaire du deuxième ordre à coefficients constants relativement à z.

A1.1.1 Modèle de Tordai-Ward

Dans le modèle de Tordai-Ward, les conditions initiales et limites sont définies telles que

$$\text{conditions initiales} \begin{cases} \Gamma_p(0) = 0 \\ C_p(z,0) = C_{p0} \end{cases} \tag{A1.06a}$$

$$\text{conditions limites} \begin{cases} \lim\limits_{z\to\infty} C_p(z,t) = C_{p0} \\ \dfrac{\partial \Gamma_p(t)}{\partial t} = J_p(t) = D_p \dfrac{\partial C_p(0,t)}{\partial z} \quad (t > 0) \end{cases} \tag{A1.06b}$$

Par l'application de la deuxième condition initiale (éq. (A1.06a)) à l'éq. (A1.05), on obtient que

$$\frac{d^2 C_p(z,s)}{dz^2} - c^2 C_p(z,s) + \frac{c^2 C_{p0}}{s} = 0 \tag{A1.07}$$

avec

$$c^2 = \frac{s}{D_p} \tag{A1.08}$$

Par la méthode de résolution conventionnelle de ce type d'équations différentielles ordinaires, on obtient une solution générale de l'éq. (A1.07) telle que

$$C_p(z,s) = c_1(s)e^{cz} + c_2(s)e^{-cz} + \frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.09}$$

Par l'application de la transformation de Laplace à la première condition limite (éq. (A1.06b)) et par l'utilisation de l'identité suivante (Abramowitz et Stegun, 1965; Oberhettinger et Badii, 1973)

$$L\{C_{p0}\} = \frac{C_{p0}}{s}, \tag{A1.10}$$

on obtient que

$$\lim_{z\to\infty} C_p(z,s) = \frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.11}$$

Afin que l'éq. (A1.09) demeure finie suivant l'application de l'éq. (A1.11), on pose que

$$c_1 = 0 \tag{A1.12a}$$

$$c_2 = -\frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.12b}$$

Par la substitution des éqs. (A1.12a,b) dans l'éq. (A1.09), on obtient que

$$C_p(z,s) = \frac{C_{p0}}{s}\left(1 - e^{-cz}\right) \tag{A1.13}$$

C'est la solution de l'équation différentielle ordinaire transformée.

Par la dérivation partielle relativement à z de l'éq. (A1.13), on obtient que

$$\frac{\partial(C_p(z,s))}{\partial z} = \frac{cC_{p0}}{s} e^{-cz} \tag{A1.14}$$

Par l'évaluation de l'éq. (A1.14) à $z = 0$, on obtient que

$$\frac{\partial(C_p(0,s))}{\partial z} = \frac{cC_{p0}}{s} \tag{A1.15}$$

Par l'application de la transformation de Laplace à la deuxième condition limite (éq. (A1.06b)) et par la substitution de l'éq. (A1.08), on obtient que

$$J_p(s) = D_p \frac{\partial(C_p(0,s))}{\partial z} = C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2} \tag{A1.16}$$

Par l'application de la transformation inverse de Laplace à l'éq. (A1.16) et par l'utilisation de l'identité suivante (Abramowitz et Stegun, 1965; Oberhettinger et Badii, 1973)

$$L^{-1}\left\{\frac{1}{s^{1/2}}\right\} = \frac{1}{(\pi t)^{1/2}}, \tag{A1.17}$$

on obtient que

$$J_p(t) = C_{p0}\left(\frac{D_p}{\pi t}\right)^{1/2} \tag{A1.18}$$

Puisque

$$J_p(t) = \frac{\partial(\Gamma_p(t))}{\partial t} \tag{A1.19}$$

alors

$$\Gamma_p(t) = \int_0^t J_p(t')dt' + c_{int} \tag{A1.20}$$

où c_{int} est une constante d'intégration à déterminer avec la première condition initiale (éq. (1.06a)).

Par la substitution de l'éq. (A1.18) dans l'éq. (A1.20), on obtient que

$$\Gamma_p(t) = C_{p0}\left(\frac{D_p}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^t t'^{-1/2}dt' + c_{int} \tag{A1.21}$$

puis

$$\begin{aligned}\Gamma_p(t) &= \left[2C_{p0}\left(\frac{D_p t'}{\pi}\right)^{1/2}\right]\Bigg|_{t'=0}^{t'=t} + c_{int} \\ &= 2C_{p0}\left(\frac{D_p t'}{\pi}\right)^{1/2} + c_{int}\end{aligned} \tag{A1.22}$$

Par l'application de la première condition initiale (éq. (1.06a)), on obtient que

$$\Gamma_p(0) = c_{int} = 0 \tag{A1.23}$$

Par la substitution de l'éq. (A1.23) dans l'éq. (A1.22), on obtient finalement que

$$\Gamma_p(t) = 2C_{p0}\left(\frac{D_p t'}{\pi}\right)^{1/2} \tag{A1.24}$$ ◀

C'est la solution recherchée de l'équation différentielle partielle. C'est l'équation d'adsorption de Tordai-Ward.

A1.1.2 Modèle de di Meglio-Ybert

Dans le modèle de di Meglio-Ybert, les conditions initiales et limites sont définies telles que

$$\text{conditions initiales} \begin{cases} \Gamma_p(0) = 0 \\ C_p(z,0) = C_{p0} \end{cases} \tag{A1.25a}$$

$$\text{conditions limites} \begin{cases} C_p(0,t) = 0 \\ C_p(\delta,t) = C_{p0} \\ \dfrac{\partial(\Gamma_p(t))}{\partial t} = J_p(t) = D_p \dfrac{\partial C_p(0,t)}{\partial z} \end{cases} \quad (t > 0) \tag{A1.25b}$$

Puisque la deuxième condition initiale est identique à celle retrouvée dans le modèle de Tordai-Ward, l'éq. (A1.07) est encore applicable. Par contre, pour faciliter les calculs subséquents, on utilisera une solution générale de l'éq. (A1.07) différente (mais équivalente) de l'éq. (A1.09) telle que

$$C_p(z,s) = c_1(s)\cosh cz + c_2(s)\sinh cz + \frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.26}$$

Par l'application de la transformation de Laplace aux deux premières conditions limites (éq. (A1.25b)) et par l'utilisation de l'éq. (A1.10), on obtient que

$$C_p(0,s) = 0 \tag{A1.27a}$$

$$C_p(\delta_d,s) = \frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.27b}$$

Par l'application de l'éq. (A1.27a) à l'éq. (A1.26), on obtient que

$$c_1 = -\frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.28}$$

Par l'application de l'éq. (A1.27b) à l'éq. (A1.26), on obtient que

$$c_1 \cosh c\delta_d + c_2 \sinh c\delta_d = 0 \tag{A1.29}$$

Par la substitution de l'éq. (A1.28) dans l'éq. (A1.29), on obtient que

$$-\frac{C_{p0}}{s} \cosh c\delta_d + c_2 \sinh c\delta_d = 0 \tag{A1.30}$$

puis

$$c_2 = \frac{C_{p0}}{s} \coth c\delta_d \tag{A1.31}$$

Par la substitution des éqs. (A1.28) et (A1.31) dans l'éq. (A1.26), on obtient que

$$C_p(z,s) = -\frac{C_{p0}}{s} \cosh cz + \frac{C_{p0}}{s} \coth c\delta_d \sinh cz + \frac{C_{p0}}{s} \tag{A1.32}$$

C'est la solution de l'équation différentielle ordinaire transformée.

Par la dérivation partielle relativement à z de l'éq. (A1.32), on obtient que

$$\frac{\partial(C_p(z,s))}{\partial z} = -\frac{cC_{p0}}{s} \sinh cz + \frac{cC_{p0}}{s} \coth c\delta_d \cosh cz \tag{A1.33}$$

Par l'évaluation de l'éq. (A1.33) à $z = 0$, on obtient que

$$\frac{\partial(C_p(0,s))}{\partial z} = \frac{cC_{p0}}{s} \coth c\delta_d \tag{A1.34}$$

Par l'application de la transformation de Laplace à la troisième condition limite (éq. (A1.25b)) et par la substitution de l'éq. (A1.08), on obtient que

$$J_p(s) = D_p \frac{\partial(C_p(0,s))}{\partial z} = C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2} \coth \delta_d \left(\frac{s}{D_p}\right)^{1/2} \tag{A1.35}$$

Puisque

$$\coth \delta_d \left(\frac{s}{D_p}\right)^{1/2} = \frac{e^{\delta_d (s/D_p)^{1/2}} + e^{-\delta_d (s/D_p)^{1/2}}}{e^{\delta_d (s/D_p)^{1/2}} - e^{-\delta_d (s/D_p)^{1/2}}}, \tag{A1.36}$$

alors par la substitution de l'éq. (A1.36) dans l'éq. (A1.37), on obtient que

$$J_p(s) = C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2}\left[\frac{e^{\delta_d (s/D_p)^{1/2}} + e^{-\delta_d (s/D_p)^{1/2}}}{e^{\delta_d (s/D_p)^{1/2}} - e^{-\delta_d (s/D_p)^{1/2}}}\right] = C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2}\left[\frac{1+e^{-2\delta_d (s/D_p)^{1/2}}}{1-e^{-2\delta_d (s/D_p)^{1/2}}}\right] \tag{A1.37}$$

Puisque

$$\left(1-e^{-2\delta_d (s/D_p)^{1/2}}\right)^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-2k\delta_d (s/D_p)^{1/2}}, \tag{A1.38}$$

alors par la substitution de l'éq. (A1.38) dans l'éq. (A1.37), on obtient que

$$\begin{aligned} J_p(s) &= C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2}\left(1+e^{-2\delta_d (s/D_p)^{1/2}}\right)\sum_{k=0}^{\infty} e^{-2k\delta_d (s/D_p)^{1/2}} \\ &= C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2}\left(\sum_{k=0}^{\infty} e^{-2k\delta_d (s/D_p)^{1/2}} + \sum_{k=0}^{\infty} e^{-2(k+1)\delta_d (s/D_p)^{1/2}}\right) \\ &= C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2}\left[1+\sum_{k=1}^{\infty} e^{-2k\delta_d (s/D_p)^{1/2}} + \sum_{k=0}^{\infty} e^{-2(k+1)\delta_d (s/D_p)^{1/2}}\right] \\ &= C_{p0}\left(\frac{D_p}{s}\right)^{1/2}\left[1+2\sum_{k=1}^{\infty} e^{-2k\delta_d (s/D_p)^{1/2}}\right] \end{aligned} \tag{A1.39}$$

Par la transformation inverse de Laplace de l'éq. (A1.39) et par l'utilisation des identités suivantes (Abramowitz et Stegun, 1965; Oberhettinger et Badii, 1973)

$$L^{-1}\left\{\frac{1}{s^{1/2}}\right\} = \frac{1}{(\pi t)^{1/2}} \tag{A1.40a}$$

$$L^{-1}\left\{\frac{e^{-cs^{1/2}}}{s^{1/2}}\right\} = \frac{1}{(\pi t)^{1/2}} e^{-c^2/4t} \quad (c \geq 0), \tag{A1.40b}$$

on obtient que

$$J_p(t) = C_{p0}\left(\frac{D_p}{\pi t}\right)^{1/2}\left(1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} e^{-k^2\delta_d^2/D_p t}\right) \tag{A1.41}$$

Puisque (Dwight, 1961)

$$\sum_{k=1}^{\infty} e^{-k^2\delta_d^2/D_p t} = -\frac{1}{2} + \frac{(\pi D_p t)^{1/2}}{\delta_d}\left(\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}\right) \tag{A1.42}$$

alors on réécrit l'éq. (A1.41) telle que

$$\begin{aligned} J_p(t) &= C_{p0}\left(\frac{D_p}{\pi t}\right)^{1/2}\left[1 + 2\left(-\frac{1}{2} + \frac{(\pi D_p t)^{1/2}}{\delta_d}\left(\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}\right)\right)\right] \\ &= \frac{2C_{p0}D_p}{\delta_d}\left(\frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}\right) = \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}\left(1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}\right) \end{aligned} \tag{A1.43}$$

Par la substitution de l'éq. (A1.43) dans l'éq. (A1.20), on obtient que

$$\Gamma_p(t) = \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}\int_0^t\left(1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}\right)dt' + c_{int} \tag{A1.44}$$

puis

$$\begin{aligned}
\Gamma_p(t) &= \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}\left(t' - 2\frac{\delta_d^2}{\pi^2 D_p}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{e^{-\pi^2 k^2 D_p t'/\delta_d^2}}{k^2}\right)\Bigg|_{t'=0}^{t'=t} + c_{int} \\
&= \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}\left[\left(t - 2\frac{\delta_d^2}{\pi^2 D_p}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}}{k^2}\right) - \left(0 - 2\frac{\delta_d^2}{\pi^2 D_p}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}\right)\right] + c_{int} \\
&= \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}\left(t + 2\frac{\delta_d^2}{\pi^2 D_p}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}}{k^2}\right) + c_{int} \\
&= \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}t + 2\frac{C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}}{k^2} + c_{int}
\end{aligned} \tag{A1.45}$$

Par l'application de la première condition initiale (éq. (1.25a)), on obtient que

$$\Gamma_p(0) = 2\frac{C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2} + c_{int} = 0 \tag{A1.46}$$

Puisque (Abramowitz et Stegun, 1965)

$$\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2} = \frac{\pi^2}{6}, \tag{A1.47}$$

alors par la substitution de l'éq. (A1.47) dans l'éq. (A1.46), on obtient que

$$c_{int} = -\frac{C_{p0}\delta_d}{3} \tag{A1.48}$$

Par la substitution de l'éq. (A1.48) dans l'éq. (A1.45), on obtient finalement que

$$\begin{aligned}
\Gamma_p(t) &= \frac{C_{p0}D_p}{\delta_d}t + 2\frac{C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}}{k^2} - \frac{C_{p0}\delta_d}{3} \\
&= \frac{C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2 D_p}{\delta_d^2}t + 2\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-\pi^2 k^2 D_p t/\delta_d^2}}{k^2} - \frac{\pi^2}{3}\right)
\end{aligned} \tag{A1.49}$$

Par l'utilisation du changement de variable suivant

$$u = \frac{\pi}{\delta_d}\left(D_p t\right)^{1/2} \tag{A1.50}$$

dans l'éq. (A1.49), on obtient que

$$\Gamma_p(u) = \frac{C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\left(u^2 + 2\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2} - \frac{\pi^2}{3}\right) \tag{A1.51}$$

C'est la solution recherchée de l'équation différentielle partielle. C'est l'équation d'adsorption de di Meglio-Ybert.

On voit que l'éq. (A1.51) comprend deux régimes cinétiques distincts, à savoir, diffusif au stade initial ($t \to 0$) et convectif au stade final ($t \to \infty$) de l'adsorption.

Au stade initial, on pose que

$$\lim_{u\to 0}\Gamma_p(u) \to \frac{2C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\lim_{u\to 0}\left(\frac{u^2}{2} + \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2} - \frac{\pi^2}{6}\right) = \frac{2C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\left[\lim_{u\to 0}\left(\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2}\right) - \frac{\pi^2}{6}\right] \tag{A1.52}$$

Par l'évaluation de la limite dans l'éq. (A1.52), on obtient que

$$\lim_{u\to 0}\left(\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2}\right) = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2} - \lim_{u\to 0}\left(\sum_{k=1}^{\infty}\frac{e^{-k^2u^2}}{k^2}\right) \tag{A1.53}$$

Par la substitution de l'éq. (A1.47) dans l'éq. (A1.53), on obtient que

$$\lim_{u\to 0}\left(\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2}\right) = \frac{\pi^2}{6} - \lim_{u\to 0}\left(\sum_{k=1}^{\infty}\frac{e^{-k^2u^2}}{k^2}\right) \tag{A1.54}$$

Puisque (Gradshteyn et Ryzhik, 1994)

$$\lim_{u\to 0}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{e^{-u^2k^2}}{k^2}\approx\int_0^{\infty}\frac{e^{-u^2k^2}}{k^2}dk=-\sqrt{\pi}u \tag{A1.55}$$

alors par la substitution de l'éq. (1.55) dans l'éq. (1.54), on obtient que

$$\lim_{u\to 0}\sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{1-e^{-u^2k^2}}{k^2}\right)\to\frac{\pi^2}{6}+\sqrt{\pi}u \tag{A1.56}$$

Par la substitution de l'éq. (A1.56) dans l'éq. (A1.52), on obtient finalement que

$$\lim_{u\to 0}\Gamma_p(u)\to\frac{2C_{p0}\delta_d}{\pi^{3/2}}u \tag{A1.57}$$

ou

$$\lim_{t\to 0}\Gamma_p(t)\to 2C_{p0}\left(\frac{D_p t}{\pi}\right)^{1/2}\quad\text{(éq. de Tordai - Ward)} \tag{A1.58}$$ ◀

À l'opposé, au stade final, on pose que

$$\lim_{u\to\infty}\Gamma_p(u)\to\frac{2C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\lim_{u\to\infty}\left(u^2+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2}-\frac{\pi^2}{6}\right)=\frac{2C_{p0}\delta_d}{\pi^2}\left[\lim_{u\to\infty}\left(u^2+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1-e^{-k^2u^2}}{k^2}\right)-\frac{\pi^2}{6}\right] \tag{A1.59}$$

Par l'évaluation de la limite dans l'éq. (A1.59), on obtient finalement que[134]

$$\lim_{u\to\infty}\Gamma_p(u)\to\frac{2C_{p0}\delta_d}{\pi^2}u^2 \tag{A1.60}$$

ou

$$\lim_{t\to\infty}\Gamma_p(t)\to\frac{C_{p0}D_p t}{\delta_d}\quad\text{(éq. de di Meglio - Ybert)} \tag{A1.61}$$ ◀

---

[134] Ce résultat s'obtient en considérant que le terme exponentiel relativement à u de l'éq. (A1.59) diverge plus rapidement vers l'infini que le terme quadratique relativement à u.

A2.1 Élaboration de la notation phaseur

Puisque l'information temporelle d'un champ arbitraire $\boldsymbol{V}$ associé à une OEM harmonique (c'est-à-dire variant de manière sinusoïdale[135]) se répète au cours du temps, alors seule l'information spatiale (direction, amplitude et phase) de ce champ s'avère pertinente. Or, on peut développer une notation simple permettant de regrouper l'information spatiale de la fonction trigonométrique réelle du champ arbitraire *instantané* (ou spatio-temporel) $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t)$ en une fonction exponentielle complexe du champ arbitraire *phaseur* (ou spatial) $\tilde{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{r})$. Formellement, on écrit cela tel que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t) &= \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} \\ &= \mathrm{Re}\left\{\boldsymbol{V}_0 e^{i(\omega t \mp \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)}\right\}\end{aligned} \tag{A2.01}$$

ou

$$\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{V}_0 \cos(\omega t \mp \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \delta) \tag{A2.02}$$

Géométriquement, on peut représenter l'éq. (A2.01) comme la projection sur l'axe réel du plan complexe du vecteur $\tilde{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{r})$ de longueur V_0 en rotation dans le sens anti-horaire autour de l'origine O à une fréquence angulaire ω à partir d'une position initiale et faisant un angle ($\delta \mp \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$) avec l'axe réel (Figure A2.1).

À titre d'exemple, on peut voir l'utilité de cette notation dans la simplification des équations de Maxwell et d'Helmholtz pour un milieu simple et non absorbant (Tableau A2.1).

---

[135] Par convention, la variation sinusoïdale du champ fera toujours référence à la forme cos ωt.

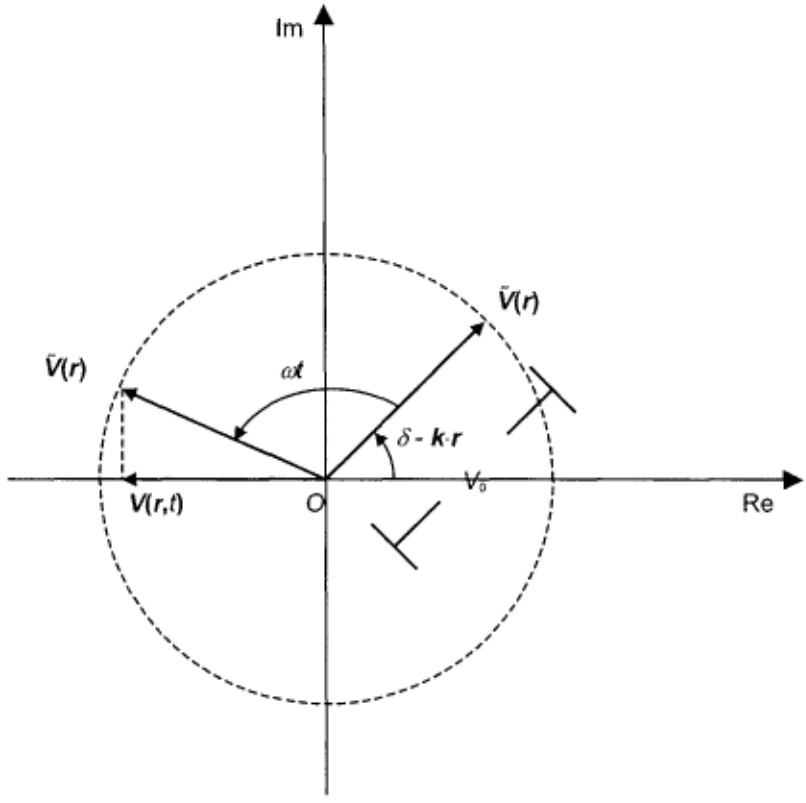


Figure A2.1: Représentation schématique dans le plan complexe de la rotation de $\tilde{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{r})$ et de sa projection en $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t)$.

Tableau A2.1: Équations de Maxwell et d'Helmholtz sous formes spatio-temporelle et spatiale pour un milieu simple et non absorbant.

Équation	Forme[a]	
	Spatio-temporelle	**Spatiale**
Maxwell	$\nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\mu\partial_t \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$ (A2.03a) $\nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) = \varepsilon\partial_t \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ (A2.03b) $\nabla \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = 0$ (A2.03c) $\nabla \cdot \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) = 0$ (A2.03d)	$\nabla \times \tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) = -i\omega\mu\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$ (A2.05a) $\nabla \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r}) = i\omega\varepsilon\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ (A2.05b) $\nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) = 0$ (A2.05c) $\nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r}) = 0$ (A2.05d)
Helmholtz	$\nabla^2 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) - u^{-2}\partial_t^2 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{0}$ (A2.04) $\left(u = (\mu\varepsilon)^{-1}\right)$	$\nabla^2 \tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) + k^2 \tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{0}$ (A2.06) $\left(k = \omega(\mu\varepsilon)^{1/2}\right)$

[a] Pour passer de la forme spatio-temporelle à la forme spatiale, on effectue la transformation $\partial_t \boldsymbol{V}(\boldsymbol{r},t) \leftrightarrow i\omega\tilde{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{r})$ où $\partial_t \equiv \partial/\partial t$.

A2.2 Obtention de l'éq. (2.01)

Par l'application de l'opérateur différentiel vectoriel $\nabla\times$ à l'éq. (A2.05a), on obtient que

$$\nabla\times\left(\nabla\times\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})\right)=-i\omega\mu\left(\nabla\times\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\right) \tag{A2.07}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.05b) et par l'utilisation de l'identité vectorielle suivante

$$\nabla\times\left(\nabla\times\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})\right)=\nabla\left(\nabla\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})\right)-\nabla^2\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}), \tag{A2.08}$$

dans l'éq. (A2.07), on obtient que

$$\nabla^2\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})-\nabla\left(\nabla\cdot\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})\right)+\omega^2\mu\varepsilon\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{0} \tag{A2.09}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.05c) dans l'éq. (A2.09), on obtient finalement que

$$\nabla^2\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})+k^2\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{0} \tag{A2.10}$$ ◀

avec

$$k=\omega(\mu\varepsilon)^{1/2} \tag{A2.11}$$

C'est *l'équation ondulatoire d'Helmholtz* de $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$.

A2.3 Obtention de l'éq. (2.06)

On définit le champ de densité de puissance surfacique instantané d'une OEM irradiant une surface arbitraire placée perpendiculairement à la direction de propagation tel que

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) \tag{A2.12}$$

À l'aide de la notation phaseur, on réécrit l'éq. (A2.12) telle que

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) = \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} \times \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} \tag{A2.13}$$

Par la substitution des identités vectorielles suivantes

$$\mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} = \frac{1}{2}\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} + \tilde{\boldsymbol{E}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right) \tag{A2.14a}$$

$$\mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} = \frac{1}{2}\left(\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} + \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right) \tag{A2.14b}$$

dans l'éq. (A2.13), on obtient que

$$\begin{aligned}
\mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} \times \mathrm{Re}\left\{\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right\} &= \frac{1}{4}\left[\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} + \tilde{\boldsymbol{E}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right) \times \left(\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} + \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right)\right] \\
&= \frac{1}{4}\left[\begin{array}{l}\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right) + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right) \\ + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right) + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right)\end{array}\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\right)e^{2i\omega t} + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r}) \times \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})\right)\right]
\end{aligned} \tag{A2.15}$$

car selon les éqs. (A2.14a) et (A2.14b), on peut poser que

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Re}\left\{\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right) + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right)\right\} \\
&= \frac{1}{2}\left[\begin{array}{l}\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right) + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right) \\ + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}\right) + \left(\tilde{\boldsymbol{E}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t} \times \tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\right)\end{array}\right]
\end{aligned} \tag{A2.16}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.15) dans l'éq. (A2.13), on obtient que

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{2}\left[\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})\times\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})\right)e^{2i\omega t}+\left(\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})\times\tilde{\boldsymbol{H}}^{*}(\boldsymbol{r})\right)\right] \tag{A2.17}$$

Pour une OEM de structure plane et uniforme en propagation dans une direction positive spécifiée par $\boldsymbol{k}$, on écrit $\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})$ tels que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{E}_0 e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)} \tag{A2.18}$$

$$\tilde{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{H}_0 e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)}=\frac{1}{\eta}(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}_0)e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)}, \tag{A2.19}$$

Par la substitution des éqs. (A2.18) et (A2.19) dans l'éq. (A2.17), on obtient que

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)&=\frac{1}{2\eta}\mathrm{Re}\left[(\boldsymbol{E}_0\times(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}_0))e^{2i(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)}+\left(\boldsymbol{E}_0\times(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}_0)^{*}\right)\right]\\&=\frac{1}{2\eta}\mathrm{Re}\left[|\boldsymbol{E}_0|^2\left(1+e^{2i(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)}\right)\right]\boldsymbol{k}\\&=\frac{|\boldsymbol{E}_0|^2}{2\eta}\left[1+\cos 2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)\right]\end{aligned} \tag{A2.20}$$

puisque

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_0\times(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}_0)=\boldsymbol{E}_0\times(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}_0)^{*}&=\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{E}_0\cdot\boldsymbol{E}_0)-\boldsymbol{E}_0\cdot(\boldsymbol{E}_0\cdot\boldsymbol{k})\\&=|\boldsymbol{E}_0|^2\boldsymbol{k}\end{aligned} \tag{A2.21}$$

et

$$\boldsymbol{E}_0\cdot\boldsymbol{k}=0 \tag{A2.22}$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante

$$\cos 2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)=2\cos^2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)-1, \tag{A2.23}$$

dans l'éq. (A2.20), on obtient que

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)=\frac{|\boldsymbol{E}_0|^2}{\eta}\cos^2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta). \tag{A2.24}$$

En pratique, toutefois, à des fréquences dites optiques ($\nu \sim 10^{14}$ Hz), $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ oscillent trop rapidement de sorte qu'il devient pratiquement impossible de mesurer directement $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ à partir de l'éq. (A2.24). On préfèrera déterminer I c'est-à-dire la valeur moyenne de $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ prise sur un intervalle de temps donné.

Par l'application d'une moyenne sur l'éq. (A2.24) sur un intervalle de temps Δt donné, on définit l'intensité d'une OEM en propagation selon une direction arbitraire dans un milieu simple et non absorbant telle que

$$\begin{aligned} I \equiv \langle \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)\rangle &= \frac{1}{\eta}\left\langle |\boldsymbol{E}_0|^2\cos^2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)\right\rangle \\ &= \frac{1}{\eta}\left\langle |\boldsymbol{E}_0|^2\right\rangle\left\langle\cos^2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)\right\rangle \end{aligned} \tag{A2.25}$$

Par l'évaluation de la moyenne du second terme de l'éq. (A2.25), on obtient que

$$\begin{aligned} \left\langle\cos^2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)\right\rangle &= \frac{1}{\Delta t}\int_t^{t+\Delta t}\cos^2(\omega t'-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)dt' \\ &= \frac{1}{2}\left[1-\frac{1}{2\omega\Delta t}\left(\sin 2(\omega(t+\Delta t)-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)-\sin 2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)\right)\right] \end{aligned} \tag{A2.26}$$

Dans la condition où $\omega\Delta t >> 1$, à partir de l'éq. (A2.26), on obtient que

$$\left\langle\cos^2(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta)\right\rangle=\frac{1}{2} \tag{A2.27}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.27) dans l'éq. (A2.25), on obtient finalement que

$$I \equiv \langle \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)\rangle = \frac{1}{2\eta}\left\langle |\mathrm{E}_0|^2\right\rangle \tag{A2.28}$$ ◀

A2.4 Obtention de l'éq. (2.18)

On rappelle d'abord que (voir éqs. (2.16a,b)

$$E_x = E_{0x}\cos(\tau + \delta_x) \quad (E_{0x} \geq 0) \tag{A2.29a}$$

$$E_y = E_{0y}\cos(\tau + \delta_y) \quad (E_{0y} \geq 0) \tag{A2.29b}$$

Par l'utilisation de l'identité trigonométrique suivante

$$\cos(\tau + \delta_u) = \cos\tau\cos\delta_u - \sin\tau\sin\delta_u \quad (u = x, y) \tag{A2.30}$$

et sa substitution dans les éqs. (A2.29a,b), on obtient que

$$E_x = E_{0x}(\cos\tau\cos\delta_x - \sin\tau\sin\delta_x) \tag{A2.31a}$$

$$E_y = E_{0y}(\cos\tau\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_y) \tag{A2.31b}$$

puis

$$\frac{E_x}{E_{0x}} = \cos\tau\cos\delta_x - \sin\tau\sin\delta_x \tag{A2.32a}$$

$$\frac{E_y}{E_{0y}} = \cos\tau\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_y \tag{A2.32b}$$

Par la multiplication des éqs. (A2.32a,b), respectivement, par des facteurs sin δ_y et –sin δ_x, on obtient que

$$\frac{E_x}{E_{0x}}\sin\delta_y = \cos\tau\cos\delta_x\sin\delta_y - \sin\tau\sin\delta_x\sin\delta_y \tag{A2.33a}$$

$$-\frac{E_y}{E_{0y}}\sin\delta_x = -\cos\tau\sin\delta_x\cos\delta_y + \sin\tau\sin\delta_x\sin\delta_y \tag{A2.33b}$$

Par l'addition des éqs. (A2.33a) et (A2.33b), on obtient que

$$\frac{E_x}{E_{0x}}\sin\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}}\sin\delta_x = \cos\tau\cos\delta_x\sin\delta_y - \cos\tau\sin\delta_x\cos\delta_y$$
$$= \cos\tau\left(\cos\delta_x\sin\delta_y - \sin\delta_x\cos\delta_y\right) \tag{A2.34}$$

Par l'utilisation de l'identité trigonométrique suivante

$$\sin\left(\delta_y - \delta_x\right) = \cos\delta_x\sin\delta_y - \sin\delta_x\cos\delta_y \tag{A2.35}$$

et sa substitution dans l'éq. (A2.34), on obtient que

$$\frac{E_x}{E_{0x}}\sin\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}}\sin\delta_x = \cos\tau\sin\left(\delta_y - \delta_x\right) \tag{A2.36}$$

Similairement, par la multiplication des éqs. (A2.32a,b), respectivement, par des facteurs cos δ_y et -cos δ_x, on obtient que

$$\frac{E_x}{E_{0x}}\cos\delta_y = \cos\tau\cos\delta_x\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_x\cos\delta_y \tag{A2.37a}$$

$$-\frac{E_y}{E_{0y}}\cos\delta_x = -\cos\tau\cos\delta_x\cos\delta_y + \sin\tau\cos\delta_x\sin\delta_y \tag{A2.37b}$$

Par l'addition des éqs. (A2.37a) et (A2.37b), on obtient que

$$\frac{E_x}{E_{0x}}\cos\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}}\cos\delta_x = -\sin\tau\sin\delta_x\cos\delta_y + \sin\tau\cos\delta_x\sin\delta_y$$
$$= \sin\tau\left(\cos\delta_x\sin\delta_y - \sin\delta_x\cos\delta_y\right) \tag{A2.38}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.35) dans l'éq. (A2.38), on obtient que

$$\frac{E_x}{E_{0x}}\cos\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}}\cos\delta_x = \sin\tau\sin\left(\delta_y - \delta_x\right) \tag{A2.39}$$

Par l'élévation au carré des éqs. (A2.36) et (A2.39), on obtient que

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 \sin^2\delta_y - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\sin\delta_x \sin\delta_y + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 \sin^2\delta_x = \cos^2\tau \sin^2(\delta_y - \delta_x) \quad \text{(A2.40a)}$$

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 \cos^2\delta_y - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\cos\delta_x \cos\delta_y + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 \cos^2\delta_x = \sin^2\tau \sin^2(\delta_y - \delta_x) \quad \text{(A2.40b)}$$

Par l'addition des éqs. (A2.40a) et (A2.40b), on obtient que

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}(\sin\delta_x \sin\delta_y + \cos\delta_x \cos\delta_y) + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = \sin^2(\delta_y - \delta_x) \quad \text{(A2.41)}$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante

$$\cos(\delta_y - \delta_x) = \cos\delta_x \cos\delta_y + \sin\delta_x \cos\delta_y \quad \text{(A2.42)}$$

dans l'éq. (A2.41), on obtient finalement que

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\cos(\delta_y - \delta_x) + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = \sin^2(\delta_y - \delta_x) \quad \text{(A2.43)}$$

ou

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\cos\delta + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = \sin^2\delta \quad \text{(A2.44)} \blacktriangleleft$$

avec

$$\delta = \delta_y - \delta_x \quad \text{(A2.45)}$$

A2.5 Obtention des éqs. (2.24) et (2.25)

On considère d'abord un nouveau système de coordonnées rectangulaires $S'(x',y',z')$ dont l'axe Oz' coïncide avec l'axe Oz de $S(x,y,z)$ mais dont les axes Ox' et Oy' sont tournés de ψ ($0 \leq \psi < \pi$) relativement aux axes Ox et Oy (voir Figure 2.3). De plus, les axes Ox' et Oy' coïncident avec les demi-axes de l'ellipse de polarisation. Ainsi, dans $S'(x',y',z')$, on réécrit les composantes rectangulaires de $\boldsymbol{E}(z,t)$ associé à une OEM en propagation selon la direction positive de l'axe Oz' telles que

$$E_{x'}(z,t) = E_x \cos\psi + E_y \sin\psi \tag{A2.46a}$$

$$E_{y'}(z,t) = -E_x \sin\psi + E_y \cos\psi \tag{A2.46b}$$

$$E_{z'}(z,t) = E_z = 0 \tag{A2.46c}$$

Puisque $E_{0x'}$ et $E_{0y'}$ représentent les longueurs des demi-axes de l'ellipse, alors l'équation paramétrique de celle-ci dans $S'(x',y',z')$ s'écrit telle que

$$E_{x'} = E_{0x'} \cos(\tau + \delta') \tag{A2.47a}$$

$$E_{y'} = \pm E_{0y'} \sin(\tau + \delta') \tag{A2.47b}$$

Ici, le double signe (±) indique les deux sens de rotation possibles (droit (+) ou gauche (-)) que peut prendre l'extrémité du vecteur $\boldsymbol{E}(z,t)$.

Par l'égalisation des éqs. (A2.46a,b), respectivement, avec les éqs. (A2.47a,b), on obtient que

$$E_{0x'} \cos(\tau + \delta') = E_x \cos\psi + E_y \sin\psi \tag{A2.48a}$$

$$\pm E_{0y'} \sin(\tau + \delta') = -E_x \sin\psi + E_y \cos\psi \tag{A2.48b}$$

Par la substitution des identités trigonométriques suivantes

$$\cos(\tau + \delta') = \cos\tau\cos\delta' - \sin\tau\sin\delta' \tag{A2.49a}$$

$$\sin(\tau + \delta') = \sin\tau\cos\delta' + \cos\tau\sin\delta' , \tag{A2.49b}$$

respectivement, dans les éqs. (A2.48a,b), on obtient que

$$E_{0x'}(\cos\tau\cos\delta' - \sin\tau\sin\delta') = E_x \cos\psi + E_y \sin\psi \tag{A2.50a}$$

$$\pm E_{0y'}(\sin\tau\cos\delta' + \cos\tau\sin\delta') = -E_x \sin\psi + E_y \cos\psi \tag{A2.50b}$$

On rappelle que (voir éqs. (A2.31a,b))

$$E_x = E_{0x}(\cos\tau\cos\delta_x - \sin\tau\sin\delta_x) \tag{A2.51a}$$

$$E_y = E_{0y}(\cos\tau\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_y) \tag{A2.51b}$$

Par la substitution de éqs. (A2.51a,b), respectivement, dans les éqs. (A2.49a,b), on obtient que

$$\begin{aligned} &E_{0x'}(\cos\tau\cos\delta' - \sin\tau\sin\delta') \\ &= E_{0x}(\cos\tau\cos\delta_x - \sin\tau\sin\delta_x)\cos\psi + E_{0y}(\cos\tau\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_y)\sin\psi \end{aligned} \tag{A2.52a}$$

$$\begin{aligned} &\pm E_{0y'}(\sin\tau\cos\delta' + \cos\tau\sin\delta') \\ &= -E_{0x}(\cos\tau\cos\delta_x - \sin\tau\sin\delta_x)\sin\psi + E_{0y}(\cos\tau\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_y)\cos\psi \end{aligned} \tag{A2.52b}$$

Par l'égalisation des coefficients de $\sin\tau$ et $\cos\tau$ dans les éqs. (A2.52a,b), on obtient que

$$E_{0x'} \sin\delta' = E_{0x} \sin\delta_x \cos\psi + E_{0y} \sin\delta_y \sin\psi \tag{A2.53a}$$

$$E_{0x'} \cos\delta' = E_{0x} \cos\delta_x \cos\psi + E_{0y} \cos\delta_y \sin\psi \tag{A2.53b}$$

et

$$\pm E_{0y'} \sin\delta' = -E_{0x} \cos\delta_x \sin\psi + E_{0y} \cos\delta_y \cos\psi \tag{A2.54a}$$

$$\pm E_{0y'} \cos\delta' = E_{0x} \sin\delta_x \sin\psi - E_{0y} \sin\delta_y \cos\psi \tag{A2.54b}$$

Par l'addition des éqs. (A2.53a) et (A2.53b) élevées au carré, on obtient que

$$E_{0x'}^2 = E_{0x}^2 \cos^2\psi + E_{0y}^2 \sin^2\psi + E_{0x}E_{0y} \sin\psi \cos\psi (\sin\delta_x \sin\delta_y + \cos\delta_x \cos\delta_y) \quad \text{(A2.55)}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.42) dans l'éq. (A2.55), on obtient que

$$E_{0x'}^2 = E_{0x}^2 \cos^2\psi + E_{0y}^2 \sin^2\psi + E_{0x}E_{0y} \sin\psi \cos\psi \cos(\delta_y - \delta_x) \quad \text{(A2.56)}$$

Similairement, par l'addition des éqs. (A2.54a) et (A2.54b) élevées au carré, on obtient que

$$E_{0y'}^2 = E_{0x}^2 \sin^2\psi + E_{0y}^2 \cos^2\psi - E_{0x}E_{0y} \sin\psi \cos\psi (\sin\delta_x \sin\delta_y + \cos\delta_x \cos\delta_y) \quad \text{(A2.57)}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.42) dans l'éq. (A2.57), on obtient que

$$E_{0y'}^2 = E_{0x}^2 \sin^2\psi + E_{0y}^2 \cos^2\psi - E_{0x}E_{0y} \sin\psi \cos\psi \cos(\delta_y - \delta_x) \quad \text{(A2.58)}$$

Par l'addition des éqs. (A2.56) et (A2.58), on obtient que

$$E_{0x'}^2 + E_{0y'}^2 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad \text{(A2.59)}$$

Géométriquement, cette équation signifie que les sommets des rectangles *R* et *R'* circonscrits à l'ellipse dans *S*(*x,y,z*) et *S'*(*x',y',z'*) sont inscrits dans un même cercle.

Par la multiplication des éqs. (A2.53a,b), respectivement, par les éqs. (A2.54a,b), on obtient que

$$\mp E_{0x'}E_{0y'}\sin^2\delta' = \left(E_{0x}^2\sin\delta_x\cos\delta_x - E_{0y}^2\sin\delta_y\cos\delta_y\right)\sin\psi\cos\psi + E_{0x}E_{0y}\left(\cos\delta_x\sin\delta_y\sin^2\psi - \sin\delta_x\cos\delta_y\cos^2\psi\right) \tag{A2.60a}$$

et

$$\pm E_{0x'}E_{0y'}\cos^2\delta = \left(E_{0x}^2\sin\delta_x\cos\delta_x - E_{0y}^2\sin\delta_y\cos\delta_y\right)\sin\psi\cos\psi + E_{0x}E_{0y}\left(\sin\delta_x\cos\delta_y\sin^2\psi - \cos\delta_x\sin\delta_y\cos^2\psi\right) \tag{A2.60b}$$

Par l'addition des éqs. (A2.60a) et (A2.60b), on obtient que

$$\mp E_{0x'}E_{0y'} = E_{0x}E_{0y}\left(\cos\delta_x\sin\delta_y - \sin\delta_x\cos\delta_y\right) \tag{A2.61}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.35) dans l'éq. (A2.61), on obtient que

$$\mp E_{0x'}E_{0y'} = E_{0x}E_{0y}\sin\left(\delta_y - \delta_x\right) \tag{A2.62}$$

Par la division des éqs. (A2.54a,b), respectivement, par les éqs. (A2.53a,b), on obtient que

$$\pm\frac{E_{0y'}}{E_{0x'}} = \frac{-E_{0x}\cos\delta_x\sin\psi + E_{0y}\cos\delta_y\cos\psi}{E_{0x}\sin\delta_x\cos\psi + E_{0y}\sin\delta_y\sin\psi} = \frac{E_{0x}\sin\delta_x\sin\psi - E_{0y}\sin\delta_y\cos\psi}{E_{0x}\cos\delta_x\cos\psi + E_{0y}\cos\delta_y\sin\psi} \tag{A2.63}$$

puis

$$\left(E_{0x}^2\sin^2\delta_x - E_{0y}^2\sin^2\delta_y\right)\sin\psi\cos\psi - \left(\cos^2\psi - \sin^2\psi\right)E_{0x}E_{0y}\sin\delta_x\sin\delta_y = \left(-E_{0x}^2\cos^2\delta_x + E_{0y}^2\cos^2\delta_y\right)\sin\psi\cos\psi + \left(\cos^2\psi - \sin^2\psi\right)E_{0x}E_{0y}\cos\delta_x\cos\delta_y \tag{A2.64}$$

puis

$$\left(E_{0x}^2 - E_{0y}^2\right)\sin\psi\cos\psi = E_{0x}E_{0y}\cos 2\psi\left(\sin\delta_x\sin\delta_y + \cos\delta_x\cos\delta_y\right) \tag{A2.65}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.42) dans l'éq. (A2.65), on obtient que

$$\left(E_{0x}^2 - E_{0y}^2\right)\sin 2\psi = 2E_{0x}E_{0y}\cos 2\psi\cos\left(\delta_y - \delta_x\right) \tag{A2.66}$$

puis

$$\tan 2\psi = \frac{2(E_{0y}/E_{0x})}{1-(E_{0y}/E_{0x})^2}\cos(\delta_y - \delta_x) \tag{A2.67}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.45) et du changement de variables suivant

$$\varepsilon = \tan\upsilon = \frac{E_{0y}}{E_{0x}} \tag{A2.68}$$

dans l'éq. (A2.68), on obtient que

$$\tan 2\psi = \frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon^2}\cos\delta \tag{A2.69}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.68) et de l'identité trigonométrique suivante

$$\tan 2\nu = \frac{2\tan\nu}{1-\tan^2\nu} \tag{A2.70}$$

dans l'éq. (A2.69), on obtient finalement que

$$\tan 2\psi = \tan 2\nu\cos\delta \tag{A2.71}$$ ◀

Par la division de l'éq. (A2.62) par l'éq. (A2.59) (et la multiplication des deux membres par un facteur 2), on obtient que

$$\pm\frac{2E_{0x'}E_{0y'}}{(E_{0x'}^2 + E_{0y'}^2)} = \frac{2E_{0x}E_{0y}}{(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)}\sin(\delta_y - \delta_x) \tag{A2.72}$$

puis

$$\pm\frac{2(E_{0y'}/E_{0x'})}{1+(E_{0y'}/E_{0x'})^2} = \frac{2(E_{0y}/E_{0x})}{1+(E_{0y}/E_{0x})^2}\sin(\delta_y - \delta_x) \tag{A2.73}$$

Par la substitution des éqs. (A2.45) et (A2.68) dans l'éq. (A2.73), on obtient que

$$\pm\frac{2\left(E_{0y'}/E_{0x'}\right)}{1+\left(E_{0y'}/E_{0x'}\right)^2}=\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon^2}\sin\delta \qquad \text{(A2.74)}$$

À partir de *R'*, on pose que

$$\tan\chi=\pm\frac{E_{0y'}}{E_{0x'}} \qquad \text{(A2.75)}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.75) et par l'utilisation de l'identité trigonométrique suivante

$$\sin 2\chi=\frac{2\tan\chi}{1+\tan^2\chi} \qquad \text{(A2.76)}$$

dans l'éq. (A2.74), on obtient que

$$\sin 2\chi=\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon^2}\sin\delta \qquad \text{(A2.75)}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.68) et de l'identité trigonométrique suivante

$$\sin 2\nu=\frac{2\tan\nu}{1+\tan^2\nu} \qquad \text{(A2.76)}$$

dans l'éq. (A2.75), on obtient finalement que

$$\sin 2\psi=\sin 2\nu\sin\delta \qquad \text{(A2.77)}$$ ◀

A2.6 Obtention de l'éq. (2.57)

On rappelle d'abord que (voir éqs. (2.48) avec θ_{RP}, (2.52) appliquée à *RP*, (2.55) et (2.58))

$$J_{RP}(\theta_{RP}) = R(-\theta_{RP}) \cdot J_{RP}(0) \cdot R(\theta_{RP}) \tag{A2.78}$$

avec

$$R(\theta_{RP}) = \begin{bmatrix} \cos\theta_{RP} & \sin\theta_{RP} \\ -\sin\theta_{RP} & \cos\theta_{RP} \end{bmatrix} \tag{A2.79}$$

et

$$J_{RP}(0) = \tilde{C}_{RP} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \tilde{\rho}_{RP} \end{bmatrix} \tag{A2.80}$$

avec

$$\tilde{\rho}_{RP} = \tau_{RP} e^{-i\delta_{RP}} \tag{A2.81}$$

Par la substitution des éqs. (A2.79) et (A2.80) dans l'éq. (A2.78), on obtient que

$$\begin{aligned} J_{RP}(\theta_{RP}) &= \tilde{C}_{RP} \begin{bmatrix} \cos\theta_{RP} & -\sin\theta \\ \sin\theta_{RP} & \cos\theta_{RP} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \tilde{\rho}_{RP} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta_{RP} & \sin\theta_{RP} \\ -\sin\theta_{RP} & \cos\theta_{RP} \end{bmatrix} \\ &= \tilde{C}_{RP} \begin{bmatrix} \cos\theta_{RP} & -\sin\theta \\ \sin\theta_{RP} & \cos\theta_{RP} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta_{RP} & \sin\theta_{RP} \\ -\tilde{\rho}_{RP}\sin\theta_{RP} & \tilde{\rho}_{RP}\cos\theta_{RP} \end{bmatrix} \\ &= \tilde{C}_{RP} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_{RP} + \tilde{\rho}_{RP}\sin^2\theta_{RP} & \sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} - \tilde{\rho}_{RP}\sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} \\ \sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} - \tilde{\rho}_{RP}\sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} & \sin^2\theta_{RP} + \tilde{\rho}_{RP}\cos^2\theta_{RP} \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{A2.82}$$

de sorte que

$$J_{RP}(\theta_{RP}) = \tilde{C}_{RP} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_{RP} + \tilde{\rho}_{RP}\sin^2\theta_{RP} & (1-\tilde{\rho}_{RP})\sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} \\ (1-\tilde{\rho}_{RP})\sin\theta_{RP}\cos\theta_{RP} & \sin^2\theta_{RP} + \tilde{\rho}_{RP}\cos^2\theta_{RP} \end{bmatrix} \tag{A2.83}$$ ◀

A2.7 Obtention des éqs. (2.65) et (2.66)

Afin de déduire les lois de Snell, on peut élaborer un modèle généralisé incluant les deux modèles développés aux Sections 2.3.1 et 2.3.2 en considérant un milieu stratifié constitué d'un milieu intermédiaire à n couches (M_ν avec $j \leq \nu < j + (n-1)$, $n = 1, 2, \ldots$) d'épaisseurs finies, coincé entre deux milieux semi-infinis, l'un ambiant (M_i), l'autre substrat (M_k); tous ces milieux sont simples et non absorbants, et séparés par des interfaces parfaitement parallèles et planes (Abelès, 1948; Heavens, 1965). De façon générale, on considère plusieurs OEMs primaires polarisées elliptiques issues de M_ν et incidentes obliquement sous θ_ν^+ sur $I_{\nu(\nu+1)}$ entre M_ν et $M_{(\nu+1)}$. Au point de contact sur $I_{\nu(\nu+1)}$, l'une de ces OEMs primaires incidentes se divise en deux OEMs secondaires, l'une réfléchie vers M_ν sous θ_ν^-, l'autre transmise vers $M_{(\nu+1)}$ sous $\theta_{(\nu+1)}^+$. L'OEM transmise deviendra à son tour incidente sous $\theta_{(\nu+1)}^+$ sur $I_{(\nu+1)(\nu+2)}$ entre $M_{(\nu+1)}$ et $M_{(\nu+2)}$. De nouveau, au point de contact, l'OEM secondaire incidente se divise en deux OEMs tertiaires, l'une réfléchie vers $M_{(\nu+1)}$ sous $\theta_{(\nu+1)}^-$, l'autre transmise vers $M_{(\nu+2)}$ sous $\theta_{(\nu+2)}^+$. L'OEM tertiaire réfléchie subira à son tour un processus quasi infini de réflexions et de transmissions multiples entre M_ν et $M_{(\nu+2)}$ (Figure A2.2). Partant de cela, on écrit les champs électriques et magnétiques phaseurs dans M_ν comme les résultantes des champs électriques et magnétiques phaseurs des OEMs partielles incidentes et réfléchies telles que[136]

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z) = \tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^+(x,z) + \tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^-(x,z) \tag{A2.84}$$

$$\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z) = \tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^+(x,z) + \tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^-(x,z) \tag{A2.85}$$

[136] Toutefois, à cause de l'absence de réflexions dans M_k, on aura que $\tilde{\boldsymbol{E}}_k^-(x,z) = \tilde{\boldsymbol{H}}_k^-(x,z) = 0$.

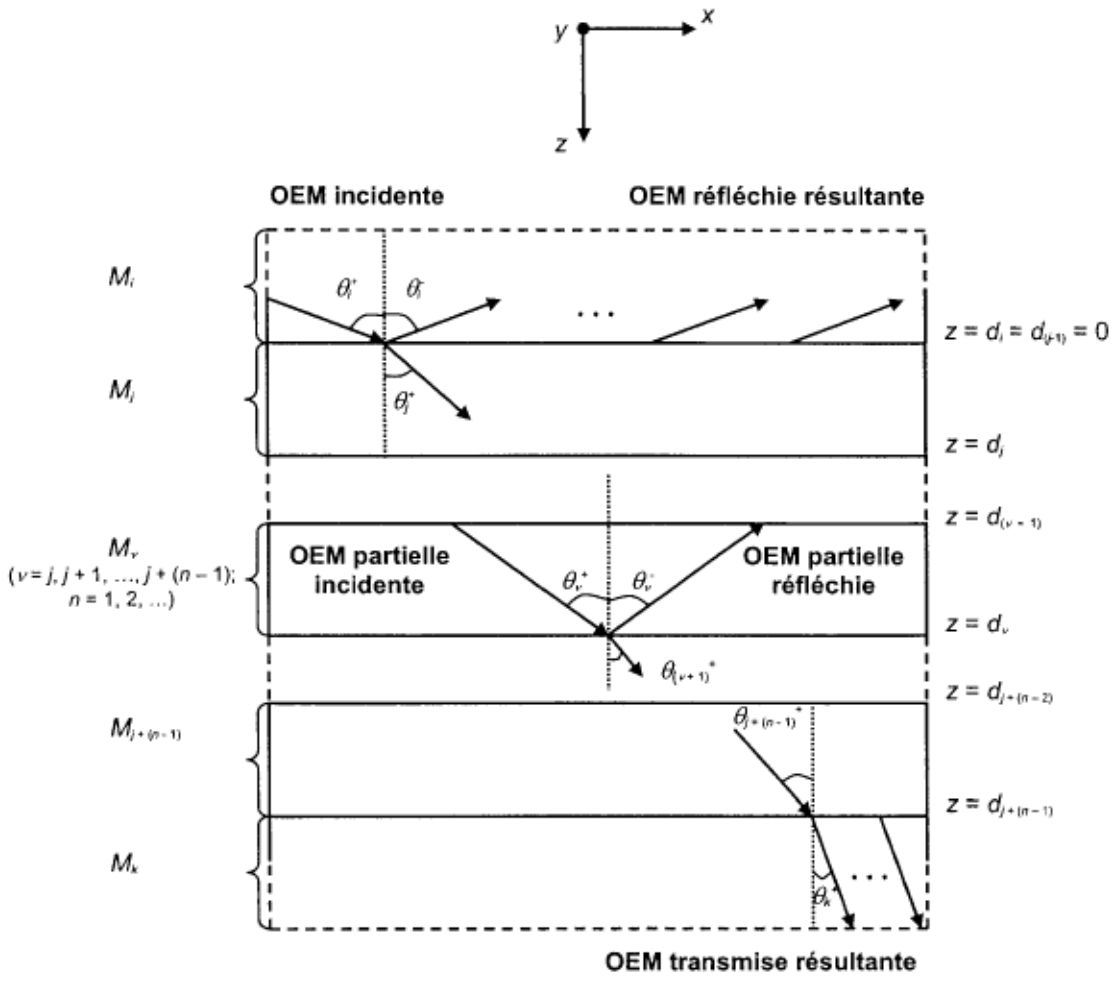


Figure A2.2: Représentation schématique d'une OEM incidente obliquement en propagation aux interfaces d'un milieu stratifié constitué de plusieurs milieux simples et non absorbants.

De plus, puisque $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ sont associés à des OEMs partielles polarisées elliptiques, alors ceux-ci possèdent des directions d'oscillation arbitraires. Partant du principe de superposition linéaire, on peut alors séparer ceux-ci en deux composantes mutuellement orthogonales, projetées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence (Figure A2.3).

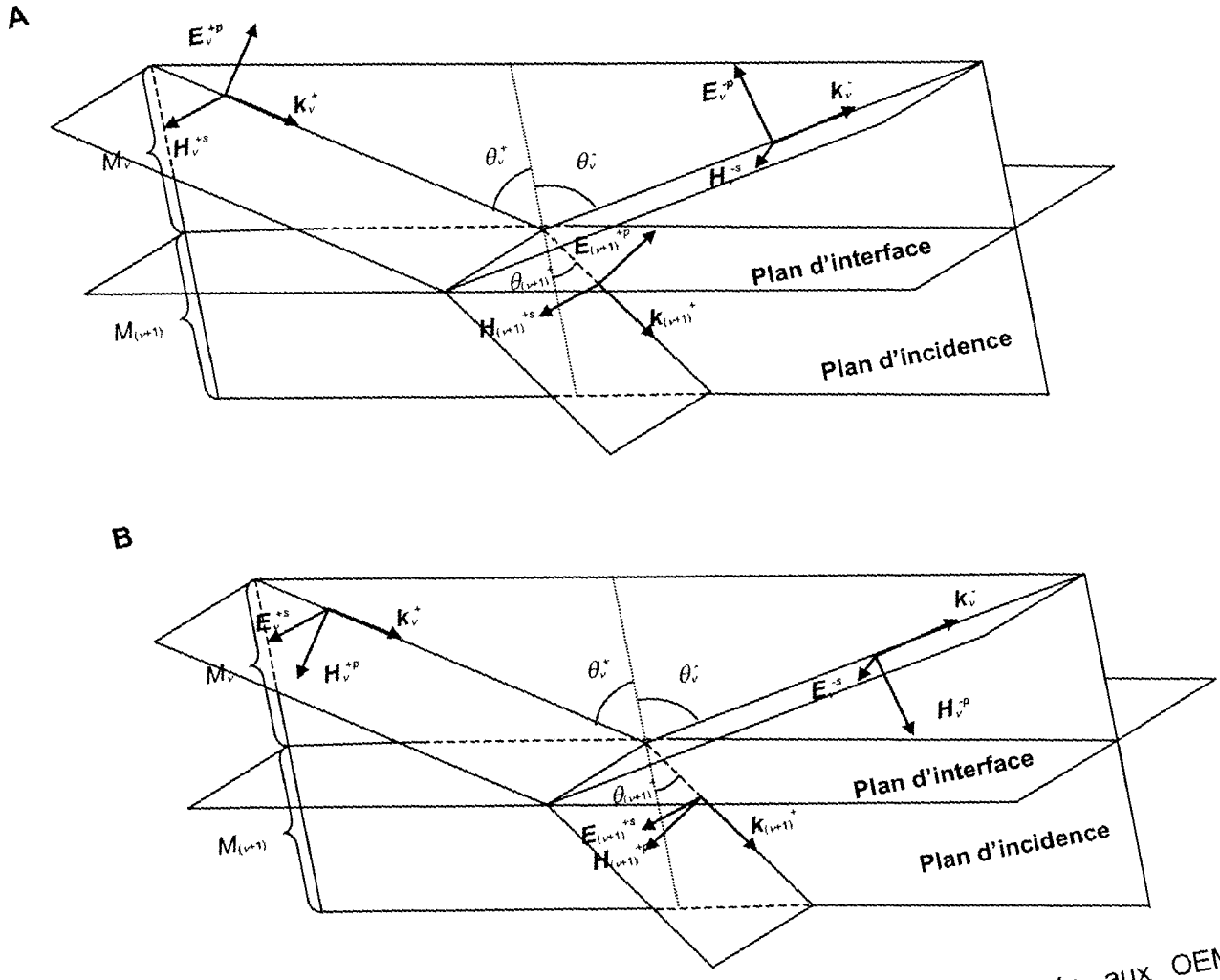


Figure A2.3: Représentation schématique des champs associés aux OEMs incidente, réfléchie et transmise à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants. (A) Polarisation parallèle au plan d'incidence; (B) Polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (adaptée de Hecht (1975)).

Formellement, on écrit, à partir des éqs. (A2.84) et (A2.85), que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z) &= \left[\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{+p}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{+s}(x,z)\right]+\left[\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{-p}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{-s}(x,z)\right] \\ &= \left[\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{+p}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{-p}(x,z)\right]+\left[\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{+s}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{-s}(x,z)\right]\end{aligned} \tag{A2.86}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z) &= \left[\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{+p}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{+s}(x,z)\right]+\left[\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{-p}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{-s}(x,z)\right] \\ &= \left[\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{+p}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{-p}(x,z)\right]+\left[\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{+s}(x,z)+\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{-s}(x,z)\right]\end{aligned} \tag{A2.87}$$

Pour obtenir les expressions des composantes des champs des OEMs partielles incidentes et réfléchies, projetées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence (Figures A2.4 et A2.5), on pose que

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{\pm x}(x,z) = \boldsymbol{E}_{0\nu}^{\pm x} e^{-i\boldsymbol{k}_\nu^{\pm}\cdot\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{E}_{0\nu}^{\pm x} e^{-ik_\nu \hat{\boldsymbol{e}}_{\boldsymbol{k}_\nu^{\pm}}\cdot\boldsymbol{r}} \quad (x = p,s) \tag{A2.88}$$

$$\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{\pm x}(x,z) = \frac{1}{\eta_\nu}\left[\hat{\boldsymbol{e}}_{\boldsymbol{k}_\nu^{\pm}} \times \tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{\pm x}(x,z)\right] \quad (x = p,s) \tag{A2.89}$$

avec

$$\hat{\boldsymbol{e}}_{\boldsymbol{k}_\nu^{\pm}} = \sin\theta_\nu^{\pm}\hat{\boldsymbol{e}}_x \pm \cos\theta_\nu^{\pm}\hat{\boldsymbol{e}}_z \tag{A2.90a,b}$$

et

$$\boldsymbol{r} = x\hat{\boldsymbol{e}}_x + y\hat{\boldsymbol{e}}_y + z\hat{\boldsymbol{e}}_z \tag{A2.91}$$

où $\theta_\nu^{\pm}$ et $\hat{\boldsymbol{e}}_{\boldsymbol{k}_\nu^{\pm}}$ représentent, respectivement, les angles d'incidence et de réflexion relativement à la direction normale à $I_{\nu(\nu+1)}$, et les vecteurs unitaires de propagation des OEMs partielles incidentes et réfléchies dans M_ν.

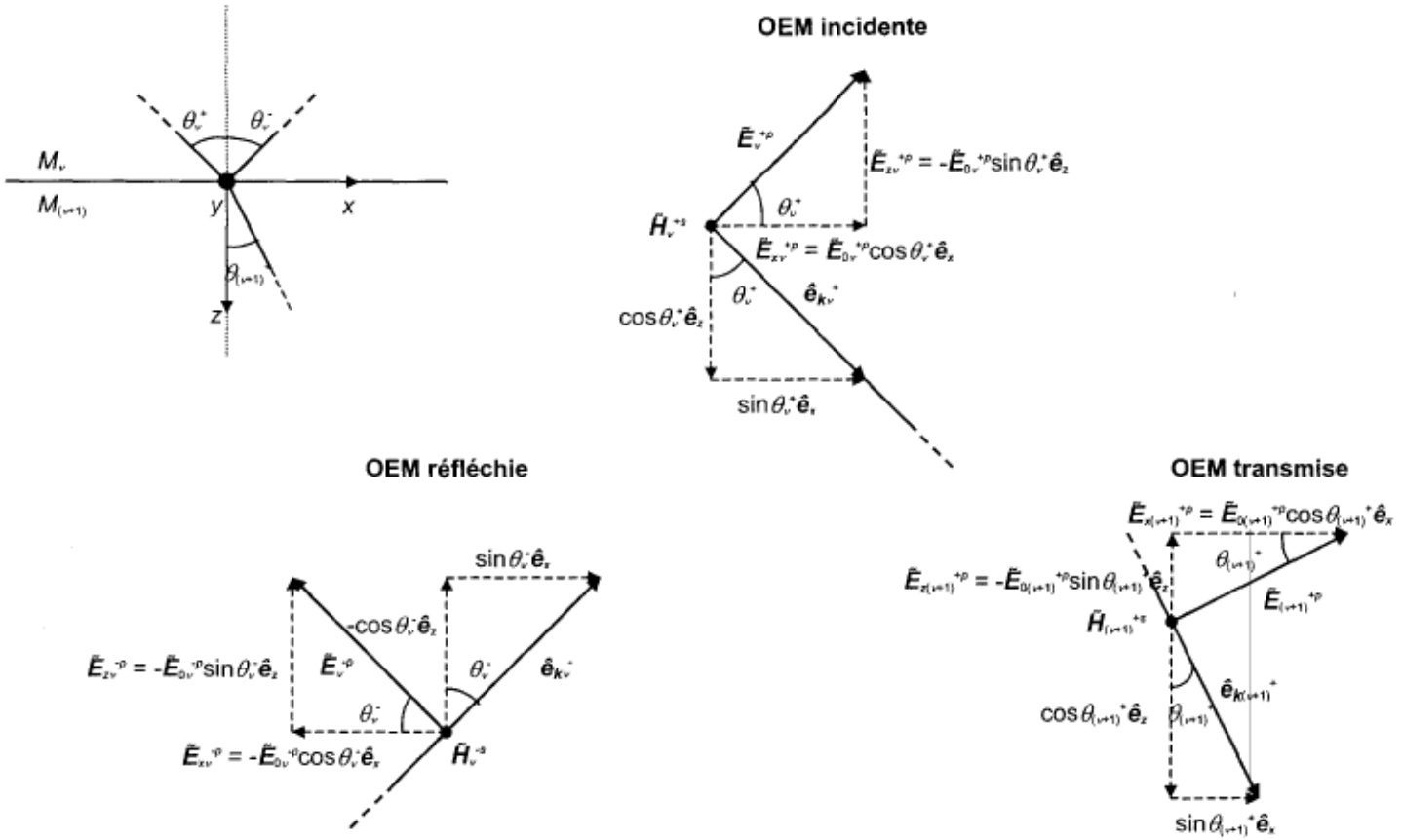


Figure A2.4: Représentation schématique de la projection de $\tilde{E}_v^+$, $\tilde{E}_v^-$ et $\tilde{E}_{(v+1)}^+$ polarisés linéaires parallèlement au plan d'incidence à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants.

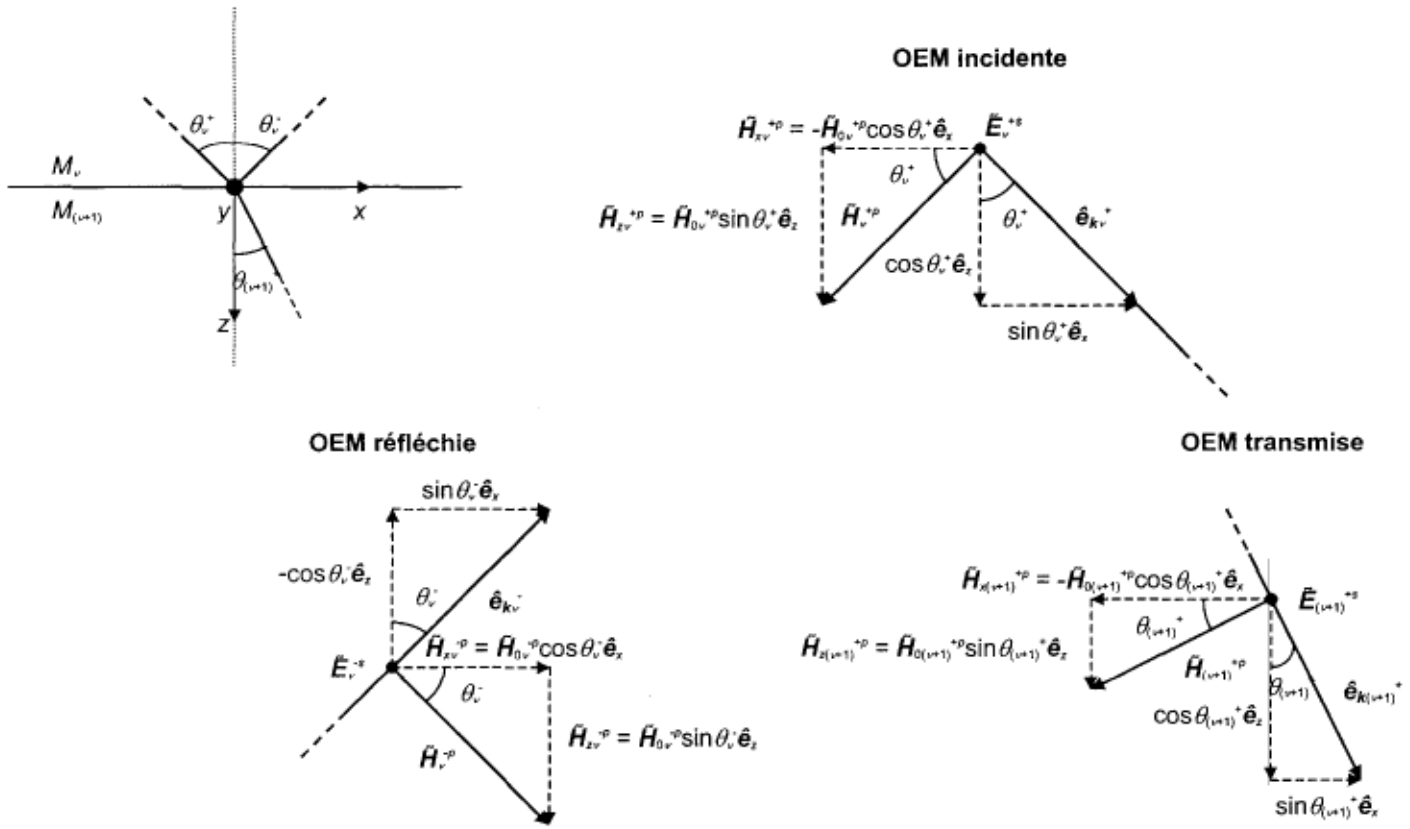


Figure A2.5: Représentation schématique de la projection de $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{+}$, $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{-}$ et $\tilde{\boldsymbol{E}}_{(\nu+1)}^{+}$ polarisés linéaires perpendiculairement au plan d'incidence à l'interface d'un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants.

A2.7.1 Polarisation parallèle au plan d'incidence

Pour les composantes p de $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ des OEMs partielles incidentes et réfléchies, on obtient, respectivement, par la substitution des éqs. (A2.90a) ($x = +p$), (A2.91) et (A2.90b) ($x = -p$), (A2.91) dans l'éq. (A2.88) (et avec l'aide de la Figure A2.4), que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{+p}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{E}}_{x\nu}^{+p}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{E}}_{z\nu}^{+p}(x,z) \\ &= \boldsymbol{E}_{0x\nu}^{+p} e^{-i\boldsymbol{k}_\nu\left[\left(\sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x + \cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\left(x\hat{\boldsymbol{e}}_x + y\hat{\boldsymbol{e}}_y + z\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\right]} + \boldsymbol{E}_{0z\nu}^{+p} e^{-i\boldsymbol{k}_\nu\left[\left(\sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x + \cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\left(x\hat{\boldsymbol{e}}_x + y\hat{\boldsymbol{e}}_y + z\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\right]} \\ &= E_{0\nu}^{+p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^+ + z\cos\theta_\nu^+\right)}\cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x - E_{0\nu}^{+p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^+ + z\cos\theta_\nu^+\right)}\sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z \\ &= E_{0\nu}^{+p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^+ + z\cos\theta_\nu^+\right)}\left(\cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x - \sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\end{aligned} \tag{A2.92}$$

et

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{-p}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{E}}_{x\nu}^{-p}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{E}}_{z\nu}^{-p}(x,z) \\ &= \boldsymbol{E}_{0x\nu}^{-p} e^{-i\boldsymbol{k}_\nu\left[\left(\sin\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_x - \cos\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\left(x\hat{\boldsymbol{e}}_x + y\hat{\boldsymbol{e}}_y + z\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\right]} + \boldsymbol{E}_{0z\nu}^{-p} e^{-i\boldsymbol{k}_\nu\left[\left(\sin\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_x - \cos\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\left(x\hat{\boldsymbol{e}}_x + y\hat{\boldsymbol{e}}_y + z\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\right]} \\ &= -E_{0\nu}^{-p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^- - z\cos\theta_\nu^-\right)}\cos\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_x - E_{0\nu}^{-p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^- - z\cos\theta_\nu^-\right)}\sin\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_z \\ &= -E_{0\nu}^{-p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^- - z\cos\theta_\nu^-\right)}\left(\cos\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_x + \sin\theta_\nu^-\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\end{aligned} \tag{A2.93}$$

Similairement, pour les composantes p de $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ des OEMs partielles incidentes et réfléchies, on obtient, par la substitution des éqs. (A2.90a) ($x = +p$), (A2.91) et (A2.92), et (A2.90b) ($x = -p$), (A2.91) et (A2.93) dans l'éq. (A2.89) (et avec l'aide de la Figure A2.4), que

$$\begin{aligned}\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu^{+p}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{H}}_{x\nu}^{+p}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{H}}_{z\nu}^{+p}(x,z) \\ &= \frac{1}{\eta_\nu}\left[\hat{\boldsymbol{e}}_{\boldsymbol{k}_\nu^+} \times \tilde{\boldsymbol{E}}_\nu^{+s}(x,z)\right] \\ &= \frac{1}{\eta_\nu}\left[\left(\sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x + \cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\times\left(E_{0\nu}^{+s} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^+ + z\cos\theta_\nu^+\right)}\hat{\boldsymbol{e}}_y\right)\right] \\ &= -\frac{E_{0\nu}^{+s}}{\eta_\nu} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^+ + z\cos\theta_\nu^+\right)}\left(\cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x - \sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z\right) \\ &= H_{0\nu}^{+p} e^{-ik_\nu\left(x\sin\theta_\nu^+ + z\cos\theta_\nu^+\right)}\left(\cos\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_x - \sin\theta_\nu^+\hat{\boldsymbol{e}}_z\right)\end{aligned} \tag{A2.94}$$

et

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{H}}_{\nu}^{-p}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{H}}_{x\nu}^{-p}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{H}}_{z\nu}^{-p}(x,z) \\
&= \frac{1}{\eta_{\nu}}\left[\hat{\boldsymbol{e}}_{\boldsymbol{k}_{\nu}^{-}} \times \tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{-s}(x,z)\right] \\
&= \frac{1}{\eta_{\nu}}\left[\left(\sin\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{x} - \cos\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right) \times \left(E_{0\nu}^{-s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\hat{\boldsymbol{e}}_{y}\right)\right] \\
&= \frac{E_{0\nu}^{-s}}{\eta_{\nu}} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\left(\cos\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{x} + \sin\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right) \\
&= H_{0\nu}^{-p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\left(\cos\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{x} + \sin\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right)
\end{aligned}
\tag{A2.95}
$$

A2.7.2 Polarisation perpendiculaire au plan d'incidence

Pour les composantes s de $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}(x,z)$ des OEMs partielles incidentes et réfléchies, on obtient, respectivement, par la substitution des éqs. (A2.90a) ($x = +s$), (A2.91) et (A2.90b) ($x = -s$), (A2.91) dans l'éq. (A2.88) (et avec l'aide de la Figure A2.5), que

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{+s}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{E}}_{y\nu}^{+s}(x,z) \\
&= \boldsymbol{E}_{0y\nu}^{+s} e^{-ik_{\nu}\left[\left(\sin\theta_{\nu}^{+}\hat{\boldsymbol{e}}_{x} + \cos\theta_{\nu}^{+}\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right)\left(x\hat{\boldsymbol{e}}_{x} + y\hat{\boldsymbol{e}}_{y} + z\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right)\right]} \\
&= E_{0\nu}^{+s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\hat{\boldsymbol{e}}_{y}
\end{aligned}
\tag{A2.96}
$$

et

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{-s}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{E}}_{y\nu}^{-s}(x,z) \\
&= \boldsymbol{E}_{0y\nu}^{-s} e^{-ik_{\nu}\left[\left(\sin\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{x} - \cos\theta_{\nu}^{-}\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right)\left(x\hat{\boldsymbol{e}}_{x} + y\hat{\boldsymbol{e}}_{y} + z\hat{\boldsymbol{e}}_{z}\right)\right]} \\
&= E_{0\nu}^{-s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\hat{\boldsymbol{e}}_{y}
\end{aligned}
\tag{A2.97}
$$

Similairement, pour les composantes p de $\tilde{\boldsymbol{H}}_{\nu}(x,z)$ des OEMs partielles incidentes et réfléchies, on obtient, par la substitution des éqs. (A2.90a) ($x = +s$), (A2.91) et (A2.92), et (A2.90b) ($x = -s$), (A2.91) et (A2.93) dans l'éq. (A2.89) (et avec l'aide de la Figure A2.5), que

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{H}}_{\nu}^{+s}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{H}}_{y\nu}^{+s}(x,z) \\
&= \frac{1}{\eta_{\nu}}\left[\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_{\nu}^{+}} \times \tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{+p}(x,z)\right] \\
&= \frac{1}{\eta_{\nu}}\left[\left(\sin\theta_{\nu}^{+}\hat{\mathbf{e}}_{x} + \cos\theta_{\nu}^{+}\hat{\mathbf{e}}_{z}\right) \times E_{0\nu}^{+p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\left(\cos\theta_{\nu}^{+}\hat{\mathbf{e}}_{x} - \sin\theta_{\nu}^{+}\hat{\mathbf{e}}_{z}\right)\right] \\
&= \frac{E_{0\nu}^{+p}}{\eta_{\nu}} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\hat{\mathbf{e}}_{y} = H_{0\nu}^{+s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\hat{\mathbf{e}}_{y}
\end{aligned}
\tag{A2.98}
$$

et

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{H}}_{\nu}^{-s}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{H}}_{y\nu}^{-s}(x,z) \\
&= \frac{1}{\eta_{\nu}}\left[\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}_{\nu}^{-}} \times \tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}^{-p}(x,z)\right] \\
&= \frac{1}{\eta_{\nu}}\left[\left(\sin\theta_{\nu}^{-}\hat{\mathbf{e}}_{x} - \cos\theta_{\nu}^{-}\hat{\mathbf{e}}_{z}\right) \times -E_{0\nu}^{-p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\left(\cos\theta_{\nu}^{-}\hat{\mathbf{e}}_{x} + \sin\theta_{\nu}^{-}\hat{\mathbf{e}}_{z}\right)\right] \\
&= \frac{E_{0\nu}^{-p}}{\eta_{\nu}} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\hat{\mathbf{e}}_{y} = H_{0\nu}^{-s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\hat{\mathbf{e}}_{y}
\end{aligned}
\tag{A2.99}
$$

A2.7.3 Lois de Snell

On peut maintenant déterminer $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_{\nu}(x,z)$. Ainsi, par la substitution des éqs. (A2.92)-(A2.95) et (A2.96)-(A2.99), respectivement, dans les éqs. (A2.86) et (A2.87), on obtient que

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{E}}_{\nu}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{E}}_{x\nu}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{E}}_{y\nu}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{E}}_{z\nu}(x,z) \\
&= \tilde{E}_{0x\nu}(x,z)\hat{\mathbf{e}}_{x} + \tilde{E}_{0y\nu}(x,z)\hat{\mathbf{e}}_{y} + \tilde{E}_{0z\nu}(x,z)\hat{\mathbf{e}}_{z} \\
&= \left(E_{0\nu}^{+p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\cos\theta_{\nu}^{+} - E_{0\nu}^{-p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\cos\theta_{\nu}^{-}\right)\hat{\mathbf{e}}_{x} \\
&\quad + \left(E_{0\nu}^{+s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)} + E_{0\nu}^{-s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\right)\hat{\mathbf{e}}_{y} \\
&\quad - \left(E_{0\nu}^{+p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\sin\theta_{\nu}^{+} + E_{0\nu}^{-p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\sin\theta_{\nu}^{-}\right)\hat{\mathbf{e}}_{z}
\end{aligned}
\tag{A2.100}
$$

et

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{H}}_{\nu}(x,z) &= \tilde{\boldsymbol{H}}_{x\nu}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{H}}_{y\nu}(x,z) + \tilde{\boldsymbol{H}}_{z\nu}(x,z) \\
&= \tilde{H}_{0x\nu}(x,z)\hat{\mathbf{e}}_{x} + \tilde{H}_{0y\nu}(x,z)\hat{\mathbf{e}}_{y} + \tilde{H}_{0z\nu}(x,z)\hat{\mathbf{e}}_{z} \\
&= \left(H_{0\nu}^{+p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\cos\theta_{\nu}^{+} + H_{0\nu}^{-p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\cos\theta_{\nu}^{-}\right)\hat{\mathbf{e}}_{x} \\
&\quad + \left(H_{0\nu}^{+s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)} + H_{0\nu}^{-s} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\right)\hat{\mathbf{e}}_{y} \\
&\quad - \left(H_{0\nu}^{+p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{+} + z\cos\theta_{\nu}^{+}\right)}\sin\theta_{\nu}^{+} - H_{0\nu}^{-p} e^{-ik_{\nu}\left(x\sin\theta_{\nu}^{-} - z\cos\theta_{\nu}^{-}\right)}\sin\theta_{\nu}^{-}\right)\hat{\mathbf{e}}_{z}
\end{aligned}
\tag{A2.101}
$$

Or, on sait que $\tilde{\boldsymbol{E}}_\nu(x,z)$ et $\tilde{\boldsymbol{H}}_\nu(x,z)$ dans chacun des milieux, en tant que solutions des équations de Maxwell, obéissent tant au niveau de l'amplitude que de la phase à certaines conditions limites interfaciales imposées par la continuité de leurs composantes tangentielles (situées dans le plan xOy) de part et d'autre de $I_{(\nu-1)\nu}$ situées, respectivement, à $z = z_{(\nu-1)} = \Sigma_\mu\, d_{(\mu-1)}$ ($j \leq \mu = \leq \nu$, $\nu = j, j+1, \ldots, j+n$; $n = 1, 2, \ldots$)[137]. Formellement, à partir des éqs. (2.100) et (2.101), on écrit cela tel que

$$p \quad \begin{cases} \tilde{E}_{0x(\nu-1)}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) = \tilde{E}_{0x\nu}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) \\ \tilde{H}_{0y(\nu-1)}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) = \tilde{H}_{0y\nu}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) \end{cases} \tag{A2.102}$$

$$s \quad \begin{cases} \tilde{E}_{0y(\nu-1)}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) = \tilde{E}_{0y\nu}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) \\ \tilde{H}_{0x(\nu-1)}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) = \tilde{H}_{0x\nu}\left(x, z_{(\nu-1)}\right) \end{cases} \tag{A2.103}$$

ou, plus explicitement, tel que

$$p \quad \begin{cases} E^{+p}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^+_{(\nu-1)} + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_{(\nu-1)}\right)} \cos\theta^+_{(\nu-1)} - E^{-p}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^-_{(\nu-1)} - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_{(\nu-1)}\right)} \cos\theta^-_{(\nu-1)} \\ = E^{+p}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^+_\nu + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_\nu\right)} \cos\theta^+_\nu - E^{-p}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^-_\nu - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_\nu\right)} \cos\theta^-_\nu \\ H^{+s}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^+_{(\nu-1)} + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_{(\nu-1)}\right)} + H^{-s}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^-_{(\nu-1)} - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_{(\nu-1)}\right)} \\ = H^{+s}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^+_\nu + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_\nu\right)} + H^{-s}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^-_\nu - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_\nu\right)} \end{cases} \tag{A2.104}$$

$$s \quad \begin{cases} E^{+s}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^+_{(\nu-1)} + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_{(\nu-1)}\right)} + E^{-s}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^-_{(\nu-1)} - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_{(\nu-1)}\right)} \\ = E^{+s}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^+_\nu + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_\nu\right)} + E^{-s}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^-_\nu - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_\nu\right)} \\ H^{+p}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^+_{(\nu-1)} + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_{(\nu-1)}\right)} \cos\theta^+_{(\nu-1)} + H^{-p}_{0(\nu-1)} e^{-ik_{(\nu-1)}\left(x \sin\theta^-_{(\nu-1)} - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_{(\nu-1)}\right)} \cos\theta^-_{(\nu-1)} \\ = H^{+p}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^+_\nu + z_{(\nu-1)} \cos\theta^+_\nu\right)} \cos\theta^+_\nu + H^{-p}_{0\nu} e^{-ik_\nu\left(x \sin\theta^-_\nu - z_{(\nu-1)} \cos\theta^-_\nu\right)} \cos\theta^-_\nu \end{cases} \tag{A2.105}$$

Afin de valider les éqs. (A2.104) et (A2.105) pour toute valeur de x, il faut satisfaire deux conditions spécifiques, l'une sur les amplitudes, l'autre sur les phases. La première de ces conditions relie les amplitudes des différents champs associés aux OEMs incidente, réfléchie et transmise. On utilisera plus loin (voir Annexe 2.8) cette condition lors de l'obtention des coefficients de réflexion de Fresnel. La seconde condition, quant à elle, relie les facteurs de phase des différents champs

---

[137] Par convention, on situera I_{ij} sur le plan $z = z_{(j-1)} = z_i = 0$.

associés aux OEMs incidente, réfléchie et transmise. Formellement, on écrit cette condition de phase telle que

$$k_{(\nu-1)} \sin\theta^{+}_{(\nu-1)} = k_{(\nu-1)} \sin\theta^{-}_{(\nu-1)} = k_{\nu} \sin\theta^{+}_{\nu} \qquad \text{(A2.106)}$$

Pour vérifier la première égalité de l'éq. (A2.106), il faut que[138]

$$\theta^{+}_{(\nu-1)} = \theta^{-}_{(\nu-1)} \quad (\nu = j, j+1, \ldots, j+n; n = 1, 2, \ldots) \qquad \text{(A2.107)} \blacktriangleleft$$

C'est la première loi ou loi de réflexion de Snell généralisée à un milieu stratifié constitué de plusieurs milieux simples et non absorbants.

Pour vérifier la deuxième égalité de l'éq. (A2.106), il faut que

$$k_{(\nu-1)} \sin\theta^{+}_{(\nu-1)} = k_{\nu} \sin\theta^{+}_{\nu} \qquad \text{(A2.108)}$$

Pour des milieux non magnétiques ($\mu_{(\nu-1)} = \mu_{\nu} = \mu_0$), on pose que

$$k_x = n_x = (\varepsilon_x)^{1/2} \quad (x = \nu-1, \nu), \qquad \text{(A2.109)}$$

et on réécrit l'éq. (A2.108) telle que[139]

$$n_{(\nu-1)} \sin\theta^{+}_{(\nu-1)} = n_{\nu} \sin\theta^{+}_{\nu} \quad (\nu = j, j+1, \ldots, j+n; n = 1, 2, \ldots) \qquad \text{(A2.110)} \blacktriangleleft$$

C'est la seconde loi ou loi de réfraction de Snell généralisée à un milieu stratifié constitué de plusieurs milieux simples et non absorbants.

---

[138] D'après la Figure A2.3, on notera dans l'éq. (A2.107) que $\theta_j^{\pm} = \theta_{(j-1)}^{\pm}$.
[139] D'après la Figure A2.3, on notera dans l'éq. (A2.110) que $\theta_k^{+} = \theta_{(j+n)}^{+}$.

Dans le cas d'un milieu stratifié constitué de deux milieux (M_i et M_k) simples, non absorbants et non magnétiques, à l'aide des lois de Snell, on a que

$$\theta_i^+ = \theta_i^- \qquad \text{(A2.111)}$$

et

$$n_i \sin\theta_i^+ = n_k \sin\theta_k^+ , \qquad \text{(A2.112)}$$

tandis que pour un milieu stratifié constitué de trois milieux (M_i, M_j et M_k) simples, non absorbants et non magnétiques, on a que

$$\theta_i^+ = \theta_i^- \qquad \text{(A2.113)}$$

$$\theta_j^+ = \theta_j^- \qquad \text{(A2.114)}$$

et

$$n_i \sin\theta_i^+ = n_j \sin\theta_j^+ = n_k \sin\theta_k^+ , \qquad \text{(A2.115)}$$

A2.8 Obtention des éqs. (2.67a,b), (2.68a,b), (2.70), (2.75) et (2.76)

Par l'application des deux lois de Snell (voir éqs. (A2.107) et (A2.110)) aux conditions limites interfaciales (voir éqs. (A2.104) et (A2.105)), on écrit la condition d'amplitude telle que[140]

$$p \quad \begin{cases} \left(E^{+p}_{0(\nu-1)}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} - E^{-p}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_{(\nu-1)} = \left(E^{+p}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} - E^{-p}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_\nu \\ \dfrac{1}{\eta_{(\nu-1)}}\left(E^{+p}_{0(\nu-1)}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} + E^{-p}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}\right) = \dfrac{1}{\eta_\nu}\left(E^{+p}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} + E^{-p}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right) \end{cases} \tag{A2.116}$$

$$s \quad \begin{cases} E^{+s}_{0(\nu-1)}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} + E^{-s}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} = E^{+s}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} + E^{-s}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} \\ \dfrac{1}{\eta_{(\nu-1)}}\left(E^{+s}_{0(\nu-1)}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} - E^{-s}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_{(\nu-1)} = \dfrac{1}{\eta_\nu}\left(E^{+s}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} - E^{-s}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_\nu \end{cases} \tag{A2.117}$$

avec

$$\chi_x = k_x\cos\theta_x \qquad (x = \nu-1, \nu) \tag{A2.118}$$

À partir des deuxièmes expressions des éqs. (A2.116) et (A2.117), on pose que

$$E^{-p}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} = \frac{\eta_{(\nu-1)}}{\eta_\nu}\left(E^{+p}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} + E^{-p}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right) - E^{+p}_{0(\nu-1)}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} \tag{A2.119}$$

et

$$E^{-s}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} = E^{+s}_{0(\nu-1)}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} - \frac{\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu}{\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\left(E^{+s}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} - E^{-s}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right) \tag{A2.120}$$

Afin d'obtenir les expressions de $E_{0(\nu-1)}{}^{+x}$ ($x = p, s$), on fait les substitution des éqs. (A2.119) et (A2.120), respectivement, dans les premières expressions des éqs. (A2.116) et (A2.117), telles que

---

[140] Dans la suite de cette annexe, et par souci d'allègement de l'écriture, on omettra les indices (+/-) indiquant la direction de propagation des OEMs, devenus superflus par l'application de la première loi de Snell.

$$\left[E_{0(\nu-1)}^{+p}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}-\left(\frac{\eta_{(\nu-1)}}{\eta_\nu}\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)-E_{0(\nu-1)}^{+p}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}\right)\right]\cos\theta_{(\nu-1)}=$$
$$\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_\nu$$

(A2.121)

et

$$E_{0(\nu-1)}^{+s}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}+\left(E_{0(\nu-1)}^{+s}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}-\frac{\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu}{\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\right)=E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}$$

(A2.122)

puis

$$2E_{0(\nu-1)}^{+p}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}\cos\theta_{(\nu-1)}=\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_\nu+\frac{\eta_{(\nu-1)}}{\eta_\nu}\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\cos\theta_{(\nu-1)}$$

(A2.123)

et

$$2E_{0(\nu-1)}^{+s}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}=\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)+\frac{\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu}{\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)$$

(A2.124)

puis

$$\begin{aligned}E_{0(\nu-1)}^{+p}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}&=\frac{\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\eta_\nu\cos\theta_\nu+\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}}{2\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\\&=\frac{E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}+\eta_\nu\cos\theta_\nu\right)+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}-\eta_\nu\cos\theta_\nu\right)}{2\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\\&=\frac{E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(\dfrac{\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}-\eta_\nu\cos\theta_\nu}{\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}+\eta_\nu\cos\theta_\nu}\right)}{\left(\dfrac{2\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}{\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}+\eta_\nu\cos\theta_\nu}\right)}\end{aligned}$$

(A2.125)

et

$$\begin{aligned}E_{0(\nu-1)}^{+s}e^{-i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}&=\frac{\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}+\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu}{2\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\\&=\frac{E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu+\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}\right)+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}-\eta_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu\right)}{2\eta_\nu\cos\theta_{(\nu-1)}}\end{aligned}$$

$$= \frac{E_{0\nu}^{+s} e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} + E_{0\nu}^{-s} e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} \left(\dfrac{\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} - \eta_{(\nu-1)} \cos\theta_\nu}{\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} + \eta_{(\nu-1)} \cos\theta_\nu} \right)}{\left(\dfrac{2\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)}}{\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} + \eta_{(\nu-1)} \cos\theta_\nu} \right)}$$

(A2.126)

de sorte que

$$E_{0(\nu-1)}^{+x} e^{-i\chi_{(\nu-1)} z_{(\nu-1)}} = \frac{E_{0\nu}^{+x} e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} + E_{0\nu}^{-x} e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} r_{(\nu-1)\nu}^{x}}{t_{(\nu-1)\nu}^{x}} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.127a,b)}$$

avec

$$r_{(\nu-1)\nu}^{p} = \frac{\eta_{(\nu-1)} \cos\theta_{(\nu-1)} - \eta_\nu \cos\theta_\nu}{\eta_{(\nu-1)} \cos\theta_{(\nu-1)} + \eta_\nu \cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.128a)} \blacktriangleleft$$

$$t_{(\nu-1)\nu}^{p} = \frac{2\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)}}{\eta_{(\nu-1)} \cos\theta_{(\nu-1)} + \eta_\nu \cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.128b)} \blacktriangleleft$$

et

$$r_{(\nu-1)\nu}^{s} = \frac{\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} - \eta_{(\nu-1)} \cos\theta_\nu}{\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} + \eta_{(\nu-1)} \cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.129a)} \blacktriangleleft$$

$$t_{(\nu-1)\nu}^{s} = \frac{2\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)}}{\eta_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} + \eta_{(\nu-1)} \cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.129b)} \blacktriangleleft$$

où $\nu = j, j+1, \ldots, j+n$; $n = 1, 2, \ldots$. Les éqs. (A2.128a,b) et (A2.129a,b) constituent les coefficients locaux de réflexion et de transmission Fresnel p et s généralisé pour un milieu stratifié constitué de plusieurs milieux simples et non absorbants. On reviendra un peu plus loin sur les coefficients locaux de réflexion de Fresnel.

Afin d'obtenir les expressions de $E_{0(\nu-1)}^{-x}$ ($x = p, s$), on fait les substitutions des éq. (A2.127a,b), respectivement, dans les premières expressions des éq. (A2.116) et (A2.117) telles que

$$\left(\left(\frac{E_{0\nu}^{+p} e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} + E_{0\nu}^{-p} e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} r_{(\nu-1)\nu}^{p}}{t_{(\nu-1)\nu}^{p}} \right) - E_{0(\nu-1)}^{-p} e^{i\chi_{(\nu-1)} z_{(\nu-1)}} \right) \cos\theta_{(\nu-1)} = \left(E_{0\nu}^{+p} e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} - E_{0\nu}^{-p} e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} \right) \cos\theta_\nu$$

(A2.130)

et

$$\left(\frac{E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}r_{(\nu-1)\nu}^{p}}{t_{(\nu-1)\nu}^{p}}\right)+E_{0(\nu-1)}^{-s}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}=E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}} \quad \text{(A2.131)}$$

puis

$$E_{0(\nu-1)}^{-p}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}=\left(\frac{E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}r_{(\nu-1)\nu}^{p}}{t_{(\nu-1)\nu}^{p}}\right)-\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)\frac{\cos\theta_\nu}{\cos\theta_{(\nu-1)}} \quad \text{(A2.132)}$$

et

$$E_{0(\nu-1)}^{-s}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}=-\left(\frac{E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}r_{(\nu-1)\nu}^{s}}{t_{(\nu-1)\nu}^{s}}\right)+\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right) \quad \text{(A2.133)}$$

de sorte que

$$\begin{aligned}E_{0(\nu-1)}^{-p}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}&=\frac{\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}r_{(\nu-1)\nu}^{p}\right)-\left(E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}-E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)t_{(\nu-1)\nu}^{p}\cos\theta_\nu/\cos\theta_{(\nu-1)}}{t_{(\nu-1)\nu}^{p}}\\&=\frac{E_{0\nu}^{+p}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(1-t_{(\nu-1)\nu}^{p}\cos\theta_\nu/\cos\theta_{(\nu-1)}\right)+E_{0\nu}^{-p}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(r_{(\nu-1)\nu}^{p}+t_{(\nu-1)\nu}^{p}\cos\theta_\nu/\cos\theta_{(\nu-1)}\right)}{t_{(\nu-1)\nu}^{p}}\end{aligned}$$

(A2.134)

et

$$\begin{aligned}E_{0(\nu-1)}^{-s}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}}&=\frac{\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\right)t_{(\nu-1)\nu}^{s}-\left(E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}r_{(\nu-1)\nu}^{s}\right)}{t_{(\nu-1)\nu}^{s}}\\&=\frac{E_{0\nu}^{+s}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(t_{(\nu-1)\nu}^{s}-1\right)+E_{0\nu}^{-s}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}\left(t_{(\nu-1)\nu}^{s}-r_{(\nu-1)\nu}^{s}\right)}{t_{(\nu-1)\nu}^{s}}\end{aligned} \quad \text{(A2.135)}$$

À partir des éqs. (A2.127a,b) et (A2.128a,b), on remarque que

$$r_{(\nu-1)\nu}^{p}=1-t_{(\nu-1)\nu}^{p}\cos\theta_\nu/\cos\theta_{(\nu-1)} \quad \text{(A2.136)}$$

et

$$r_{(\nu-1)\nu}^{s}=t_{(\nu-1)\nu}^{s}-1 \quad \text{(A2.137)}$$

Par la substitution des éqs. (A2.136) et (A2.137), respectivement, dans les éqs. (A2.134) et (A2.135), on obtient que

$$E^{-x}_{0(\nu-1)}e^{i\chi_{(\nu-1)}z_{(\nu-1)}} = \frac{E^{+x}_{0\nu}e^{-i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}r^x_{(\nu-1)\nu} + E^{-x}_{0\nu}e^{i\chi_\nu z_{(\nu-1)}}}{t^x_{(\nu-1)\nu}} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.138a,b)}$$

avec les différents coefficients de Fresnel définis par les éqs. (A2.128a,b) et (A2.129a,b).

Pour des milieux simples, non absorbants mais aussi non magnétiques ($\mu_{(\nu-1)} = \mu_\nu = \mu_0$), on pose que

$$\frac{\eta_\nu}{\eta_{(\nu-1)}} = \frac{n_{(\nu-1)}}{n_\nu} = \left(\frac{\varepsilon_{(\nu-1)}}{\varepsilon_\nu}\right)^{1/2} \qquad \text{(A2.139)}$$

et

$$k_x = kn_x \quad (x = \nu-1, \nu) \qquad \text{(A2.140)}$$

Par la substitution des éqs. (A2.139) et (A2.140) dans les éqs. (A2.127a,b), (A2.128a,b), (A2.129a,b) et (A2.138a,b), on obtient que

$$E^{+x}_{0(\nu-1)} = \frac{E^{+x}_{0\nu}e^{i\delta_{(\nu-1)}} + E^{-x}_{0\nu}e^{i\delta_{(\nu-1)}}r^x_{(\nu-1)\nu}}{t^x_{(\nu-1)\nu}} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.141)}$$

$$E^{-x}_{0(\nu-1)} = \frac{E^{+x}_{0\nu}e^{-i\delta_{(\nu-1)}}r^x_{(\nu-1)\nu} + E^{-x}_{0\nu}e^{-i\delta_{(\nu-1)}}}{t^x_{(\nu-1)\nu}} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.142)}$$

avec

$$r^p_{(\nu-1)\nu} = \frac{n_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} - n_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu}{n_\nu \cos\theta_{(\nu-1)} + n_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.143a)}$$

$$t^p_{(\nu-1)\nu} = \frac{2n_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}}{n_{(\nu-1)}\cos\theta_\nu + n_\nu \cos\theta_{(\nu-1)}} \qquad \text{(A2.143b)}$$

$$r^s_{(\nu-1)\nu} = \frac{n_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)} - n_\nu \cos\theta_\nu}{n_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)} + n_\nu \cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.144a)}$$

$$t^s_{(\nu-1)\nu} = \frac{2n_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)}}{n_{(\nu-1)}\cos\theta_{(\nu-1)} + n_\nu \cos\theta_\nu} \qquad \text{(A2.144b)}$$

et

$$\delta_{(\nu-1)} = \chi_{(\nu-1)} z_{(\nu-1)} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{(\nu-1)} z_{(\nu-1)} \cos\theta_{(\nu-1)} \qquad \text{(A2.145)}$$

où $\nu = j, j+1, \ldots, j+n$; $n = 1, 2, \ldots$.

On peut réécrire succinctement les éqs. (A2.141) et (A2.142) sous forme matricielle telle que

$$E^{\pm x}_{0(\nu-1)} = \frac{1}{t^x_{(\nu-1)\nu}} D^x_\nu \cdot E^{\pm x}_{0\nu} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.146)}$$

avec

$$\begin{aligned} D^x_\nu &= \begin{bmatrix} e^{i\delta_{(\nu-1)}} & r^x_{(\nu-1)\nu} e^{i\delta_{(\nu-1)}} \\ r^x_{(\nu-1)\nu} e^{-i\delta_{(\nu-1)}} & e^{-i\delta_{(\nu-1)}} \end{bmatrix} \\ &= e^{i\delta_{(\nu-1)}} \begin{bmatrix} 1 & r^x_{(\nu-1)\nu} \\ r^x_{(\nu-1)\nu} e^{-2i\delta_{(\nu-1)}} & e^{-2i\delta_{(\nu-1)}} \end{bmatrix} \quad (x = p, s) \end{aligned} \qquad \text{(A2.147)}$$

où $E_{0(\nu-1)}^{\pm x}$, $E_{0\nu}^{\pm x}$ et D_ν^x ($\nu = j, j+1, \ldots, j+n$; $n = 1, 2, \ldots$; $x = p, s$) représentent, respectivement, les matrices des amplitudes des champs électriques (p et s) dans $M_{\nu-1}$ et M_ν et la matrice de diffusion de M_ν (ainsi que de $I_{(\nu-1)\nu}$ et $I_{\nu(\nu+1)}$ situées de part et d'autre).

À l'aide de l'éq. (A2.146), on peut maintenant déterminer la relation entre $E_{0j}^{\pm x}$ et $E_{0k}^{\pm x}$ dans un milieu stratifié constitué d'un milieu ambiant ($M_j \equiv M_{(j-1)}$) semi-infini, d'un milieu intermédiaire (M_ν avec $j \leq \nu < j + (n-1)$, $n = 1, 2, \ldots$) à n couches d'épaisseurs finies et d'un milieu substrat ($M_k \equiv M_{(j+n)}$) semi-infini; tous ces milieux sont simples, non absorbants et non magnétiques, et séparés par des interfaces parfaitement parallèles et planes. Ainsi, par l'application répétée de l'éq. (A2.146) à toutes les interfaces et à tous les milieux, on obtient que[141]

[141] Toutefois, à cause de l'absence de réflexions dans M_k, on aura que $E_{0k}^{-x} = 0$ ($x = p, s$).

$$E_{0i}^{\pm x} = \left(\prod_{\nu=j}^{j+n} \frac{D_\nu^x}{t_{(\nu-1)\nu}^x} \right) \cdot E_{0k}^{+x} = D^x \cdot E_{0k}^{+x} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.148)}$$

avec

$$D^x = \prod_{\nu=j}^{j+n} D_\nu^x = \begin{bmatrix} d_{11}^x & d_{12}^x \\ d_{21}^x & d_{22}^x \end{bmatrix} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.149)}$$

$$T = \prod_{\nu=j}^{j+n} t_{(\nu-1)\nu}^x \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.150)}$$

où D^x ($x = p$, s) représente la matrice de diffusion globale du milieu stratifié pour les composantes p et s.

À partir de cette matrice de diffusion, on peut définir les coefficients (locaux et globaux) de réflexion et de transmission de Fresnel tels que[142]

$$R^x \equiv \left(\frac{E_{0i}^-}{E_{0i}^+} \right)_x = \frac{d_{21}^x}{d_{11}^x} \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.151)}$$

et

$$T^x \equiv \left(\frac{E_{0k}^+}{E_{0i}^+} \right)_x = \frac{1}{d_{11}^x} \prod_{\nu=j}^{j+n} t_{(\nu-1)\nu}^x \quad (x = p, s) \qquad \text{(A2.152)}$$

Dans le présent travail, on n'utilisera cependant que les expressions des coefficients de réflexion de Fresnel.

A2.8.1 Coefficients locaux de réflexion de Fresnel

Dans le cas d'un milieu stratifié constitué seulement de deux milieux (M_i et M_k) semi-infinis, simples, non absorbants et non magnétiques ($\mu_i = \mu_k = \mu_0$), séparés par I_{ik}, on écrit à partir des éqs. (A2.147) et (A2.149) la matrice de diffusion globale de ce milieu telle que

---

[142] On notera que R^x ($x = p$, s) = r_{ik}^x (coefficients locaux) ou R_{ik}^x (coefficients globaux), respectivement, pour un milieu stratifié constitué de deux ou trois milieux simples, non absorbants et non magnétiques.

$$
\begin{aligned}
D^x &= \prod_{\nu=j}^{j} D_\nu^x = D_j^x \\
&= e^{i\delta_{(j-1)}} \begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)k}^x \\ r_{(j-1)k}^x e^{-2i\delta_{(j-1)}} & e^{-2i\delta_{(j-1)}} \end{bmatrix} = e^{i\delta_j} \begin{bmatrix} 1 & r_{ik}^x \\ r_{ik}^x & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_{ik}^x \\ r_{ik}^x & 1 \end{bmatrix} \quad (x = p, s)
\end{aligned}
\tag{A2.153}
$$

Par la substitution des éléments de la première colonne de l'éq. (A2.153) dans l'éq. (A2.151), on obtient que

$$
r_{ik}^x = \left(\frac{E_{0i}^-}{E_{0i}^+} \right)_x \quad (x = p, s) \tag{A2.154}
$$

Par la substitution des éqs. (A2.143a) et (A2.144a) (avec $\nu = j$) dans l'éq. (A2.154), on obtient finalement que

$$
r_{ik}^p = \left(\frac{E_{0i}^-}{E_{0i}^+} \right)_p = \frac{n_k \cos\theta_i - n_i \cos\theta_k}{n_i \cos\theta_k + n_k \cos\theta_i} \tag{A2.155} ◀
$$

$$
r_{ik}^s = \left(\frac{E_{0i}^-}{E_{0i}^+} \right)_s = \frac{n_i \cos\theta_i - n_k \cos\theta_k}{n_i \cos\theta_i + n_k \cos\theta_k} \tag{A2.156} ◀
$$

Ce sont les équations des coefficients locaux de réflexion de Fresnel p et s pour un milieu stratifié constitué de M_i et M_k.

Avec l'aide de l'éq. (A2.112), on peut réécrire l'éq. (A2.155) sous une forme équivalente telle que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{p} &= \frac{(n_i \sin\theta_i/\sin\theta_k)\cos\theta_i - n_i\cos\theta_k}{(n_i \sin\theta_i/\sin\theta_k)\cos\theta_i + n_i\cos\theta_k} \\
&= \frac{\sin\theta_i\cos\theta_i - \sin\theta_k\cos\theta_k}{\sin\theta_i\cos\theta_i + \sin\theta_k\cos\theta_k} \\
&= \frac{\sin\theta_i\cos\theta_i\left(\sin^2\theta_k + \cos^2\theta_k\right) - \sin\theta_k\cos\theta_k\left(\sin^2\theta_k + \cos^2\theta_k\right)}{\sin\theta_i\cos\theta_i\left(\sin^2\theta_k + \cos^2\theta_k\right) + \sin\theta_k\cos\theta_k\left(\sin^2\theta_k + \cos^2\theta_k\right)} \\
&= \frac{(\sin\theta_i\cos\theta_k - \cos\theta_i\sin\theta_k)(\cos\theta_i\cos\theta_k - \sin\theta_i\sin\theta_k)}{(\sin\theta_i\cos\theta_k + \cos\theta_i\sin\theta_k)(\cos\theta_i\cos\theta_k + \sin\theta_i\sin\theta_k)} \\
&= \frac{\sin(\theta_i - \theta_k)\cos(\theta_i + \theta_k)}{\sin(\theta_i + \theta_k)\cos(\theta_i - \theta_k)}
\end{aligned}
\tag{A2.157}
$$

de sorte que

$$
r_{ik}^{p} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_k)}{\tan(\theta_i + \theta_k)} \tag{A2.158}
$$

Similairement, avec l'aide de l'éq. (A2.112), on peut réécrire l'éq. (A2.156) sous une forme équivalente telle que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{s} &= \frac{n_i\cos\theta_i - (n_i \sin\theta_i/\sin\theta_k)\cos\theta_k}{n_i\cos\theta_i + (n_i \sin\theta_i/\sin\theta_k)\cos\theta_k} \\
&= -\left(\frac{\sin\theta_i\cos\theta_k - \cos\theta_i\sin\theta_k}{\sin\theta_i\cos\theta_k + \cos\theta_i\sin\theta_k}\right)
\end{aligned}
\tag{A2.159}
$$

de sorte que

$$
r_{ik}^{s} = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_k)}{\sin(\theta_i + \theta_k)} \tag{A2.160}
$$

A2.8.2 Relation d'interdépendance des coefficients locaux de réflexion de Fresnel

À partir de l'éq. (A2.155), on écrit que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{p} &= \frac{n_k \cos\theta_i - n_i \cos\theta_k}{n_i \cos\theta_k + n_k \cos\theta_i} \\
&= \frac{(n_k/n_i)\cos\theta_i - \cos\theta_k}{(n_k/n_i)\cos\theta_i + \cos\theta_k} \\
&= \frac{(n_k/n_i)\cos\theta_i - \left(1-\sin^2\theta_k\right)^{1/2}}{(n_k/n_i)\cos\theta_i + \left(1-\sin^2\theta_k\right)^{1/2}}
\end{aligned}
\tag{A2.161}
$$

À partir de l'éq. (A2.112), on pose que

$$
n_i^2 \sin^2\theta_i = n_k^2 \sin^2\theta_k \tag{A2.162}
$$

puis

$$
\sin^2\theta_k = \left(\frac{n_i}{n_k}\right)^2 \sin^2\theta_i \tag{A2.163}
$$

Par la substitution de l'éq. (A2.163) dans l'éq. (A2.161), on obtient que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{p} &= \frac{(n_k/n_i)\cos\theta_i - \left(1-(n_i/n_k)^2\sin^2\theta_i\right)^{1/2}}{(n_k/n_i)\cos\theta_i + \left(1-(n_i/n_k)^2\sin^2\theta_i\right)^{1/2}} \\
&= \frac{(n_k/n_i)^2\cos\theta_i - \left((n_k/n_i)^2 - \sin^2\theta_i\right)^{1/2}}{(n_k/n_i)^2\cos\theta_i + \left((n_k/n_i)^2 - \sin^2\theta_i\right)^{1/2}}
\end{aligned}
\tag{A2.164}
$$

Par l'utilisation du changement de variables suivant

$$
u = \left((n_k/n_i)^2 - \sin^2\theta_i\right)^{1/2} \tag{A2.165}
$$

et sa substitution dans l'éq. (A2.164), on obtient que

$$
r_{ik}^{p} = \frac{\left(u^2 + \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_i - u}{\left(u^2 + \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_i + u} \tag{A2.166}
$$

Similairement, à partir de l'éq. (A2.156), on écrit que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{s} &= \frac{n_i \cos\theta_i - n_k \cos\theta_k}{n_i \cos\theta_i + n_k \cos\theta_k} \\
&= \frac{\cos\theta_i - (n_k/n_i)\cos\theta_k}{\cos\theta_i + (n_k/n_i)\cos\theta_k} \\
&= \frac{\cos\theta_i - (n_k/n_i)(1-\sin^2\theta_k)^{1/2}}{\cos\theta_i + (n_k/n_i)(1-\sin^2\theta_k)^{1/2}}
\end{aligned}
\tag{A2.167}
$$

Par la substitution de l'éq. (A2.163) dans l'éq. (A2.167), on obtient que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{s} &= \frac{\cos\theta_i - (n_k/n_i)(1-(n_i/n_k)^2\sin^2\theta_i)^{1/2}}{\cos\theta_i + (n_k/n_i)(1-(n_i/n_k)^2\sin^2\theta_i)^{1/2}} \\
&= \frac{\cos\theta_i - ((n_k/n_i)^2 - \sin^2\theta_i)^{1/2}}{\cos\theta_i + ((n_k/n_i)^2 - \sin^2\theta_i)^{1/2}}
\end{aligned}
\tag{A2.168}
$$

Par la substitution de l'éq. (A2.165) dans l'éq. (A2.168), on obtient que

$$
r_{ik}^{s} = \frac{\cos\theta_i - u}{\cos\theta_i + u}
\tag{A2.169}
$$

Par l'isolement de u dans l'éq. (A2.169), on obtient que

$$
u = \left(\frac{1-r_{ik}^{s}}{1+r_{ik}^{s}}\right)\cos\theta_i
\tag{A2.170}
$$

Maintenant, on élimine u de l'éq. (A2.166) par la substitution de l'éq. (A2.170) de sorte que

$$
\begin{aligned}
r_{ik}^{p} &= \frac{\left(\left(\frac{1-r_{ik}^{s}}{1+r_{ik}^{s}}\right)^2 \cos^2\theta_i + \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_i - \left(\frac{1-r_{ik}^{s}}{1+r_{ik}^{s}}\right)\cos\theta_i}{\left(\left(\frac{1-r_{ik}^{s}}{1+r_{ik}^{s}}\right)^2 \cos^2\theta_i + \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_i + \left(\frac{1-r_{ik}^{s}}{1+r_{ik}^{s}}\right)\cos\theta_i} \\
&= \frac{(1-r_{ik}^{s})^2\cos^2\theta_i + (1+r_{ik}^{s})^2\sin^2\theta_i - (1-r_{ik}^{s})(1+r_{ik}^{s})}{(1-r_{ik}^{s})^2\cos^2\theta_i + (1+r_{ik}^{s})^2\sin^2\theta_i + (1-r_{ik}^{s})(1+r_{ik}^{s})}
\end{aligned}
\tag{A2.171}
$$

Par l'utilisation des identités trigonométriques suivantes

$$\cos^2\theta_i = \frac{(1+\cos 2\theta_i)}{2} \tag{A2.172a}$$

$$\sin^2\theta_i = \frac{(1-\cos 2\theta_i)}{2} \tag{A2.172b}$$

et leur substitution dans l'éq. (A2.171), on obtient que

$$\begin{aligned} r_{ik}^p &= \frac{(1-r_{ik}^s)^2(1+\cos 2\theta_i)+(1+r_{ik}^s)^2(1-\cos 2\theta_i)-2(1-r_{ik}^s)(1+r_{ik}^s)}{(1-r_{ik}^s)^2(1+\cos 2\theta_i)+(1+r_{ik}^s)^2(1-\cos 2\theta_i)+2(1-r_{ik}^s)(1+r_{ik}^s)} \\ &= \frac{\left((1-r_{ik}^s)^2-(1+r_{ik}^s)^2\right)\cos 2\theta_i+\left((1-r_{ik}^s)^2+(1+r_{ik}^s)^2-2(1-r_{ik}^s)(1+r_{ik}^s)\right)}{\left((1-r_{ik}^s)^2-(1+r_{ik}^s)^2\right)\cos 2\theta_i+\left((1-r_{ik}^s)^2+(1+r_{ik}^s)^2+2(1-r_{ik}^s)(1+r_{ik}^s)\right)} \\ &= \frac{\left((1-r_{ik}^s)-(1+r_{ik}^s)\right)^2+\left(\left(1-2r_{ik}^s+(r_{ik}^s)^2\right)-\left(1+2r_{ik}^s+(r_{ik}^s)^2\right)\right)\cos 2\theta_i}{\left((1-r_{ik}^s)+(1+r_{ik}^s)\right)^2+\left(\left(1-2r_{ik}^s+(r_{ik}^s)^2\right)-\left(1+2r_{ik}^s+(r_{ik}^s)^2\right)\right)\cos 2\theta_i} \\ &= \frac{4(r_{ik}^s)^2-4r_{ik}^s\cos 2\theta_i}{4-4r_{ik}^s\cos 2\theta_i} = \frac{(r_{ik}^s)^2-r_{ik}^s\cos 2\theta_i}{1-r_{ik}^s\cos 2\theta_i} \end{aligned} \tag{A2.173}$$

de sorte que

$$r_{ik}^p = \frac{r_{ik}^s(r_{ik}^s-\cos 2\theta_i)}{1-r_{ik}^s\cos 2\theta_i} \tag{A2.174}$$ ◀

A2.8.3 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de deux milieux simples et non absorbants

On rappelle d'abord que (voir éq. (2.74))

$$\rho = \frac{r_{ik}^p}{r_{ik}^s} \tag{A2.175}$$

Par la substitution des éqs. (A2.155) et (A2.156) dans l'éq. (A2.175), on obtient que

$$\rho = \frac{(n_k \cos\theta_i - n_i \cos\theta_k)(n_i \cos\theta_i + n_k \cos\theta_k)}{(n_i \cos\theta_i - n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_i + n_i \cos\theta_k)} \tag{A2.176}$$

puis

$$\begin{aligned}
\rho &= \frac{n_i n_k \cos^2\theta_i - n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_k + n_k^2 \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i n_k \cos^2\theta_k}{n_i n_k \cos^2\theta_i + n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_k - n_k^2 \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i n_k \cos^2\theta_k} \\
&= \frac{n_i n_k (\cos^2\theta_i - \cos^2\theta_k) - (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i n_k (\cos^2\theta_i - \cos^2\theta_k) + (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k} \\
&= \frac{n_i n_k ((1-\sin^2\theta_i) - \cos^2\theta_k) - (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i n_k ((1-\sin^2\theta_i) - \cos^2\theta_k) + (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k} \\
&= \frac{n_i n_k ((1-\cos^2\theta_k) - \sin^2\theta_i) - (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i n_k ((1-\cos^2\theta_k) - \sin^2\theta_i) + (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k} \\
&= \frac{n_i n_k (\sin^2\theta_k - \sin^2\theta_i) - (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i n_k (\sin^2\theta_k - \sin^2\theta_i) + (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}
\end{aligned} \tag{A2.177}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.163) dans l'éq. (A2.177), on obtient que

$$\begin{aligned}
\rho &= \frac{n_i n_k \left(\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_k^2} \right) - \sin^2\theta_i \right) - (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i n_k \left(\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_k^2} \right) - \sin^2\theta_i \right) + (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k} \\
&= \frac{\frac{n_i}{n_k}(n_i^2 - n_k^2)\sin^2\theta_i - (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}{\frac{n_i}{n_k}(n_i^2 - n_k^2)\sin^2\theta_i + (n_i^2 - n_k^2)\cos\theta_i \cos\theta_k}
\end{aligned} \tag{A2.178}$$

de sorte que

$$\rho = \frac{n_i \sin^2\theta_i - n_k \cos\theta_i \cos\theta_k}{n_i \sin^2\theta_i + n_k \cos\theta_i \cos\theta_k} \tag{A2.179}$$ ◀

De manière équivalente, par la substitution des éqs. (A2.158) et (A2.160) dans l'éq. (A2.175), on obtient que

$$\rho = -\frac{\tan(\theta_i - \theta_k)\sin(\theta_i + \theta_k)}{\sin(\theta_i - \theta_k)\tan(\theta_i + \theta_k)} \tag{A2.180}$$

de sorte que

$$\rho = -\frac{\cos(\theta_i + \theta_k)}{\cos(\theta_i - \theta_k)} \qquad \text{(A2.181)} \blacktriangleleft$$

A2.9 Obtention des éqs. (2.80a,b), (2.81a-d), (2.86), (2.91)-(2.94)

A2.9.1 Coefficients globaux de réflexion de Fresnel

Dans le cas d'un milieu stratifié constitué uniquement de trois milieux (M_i, M_j et M_k) semi-infinis, simples, non absorbants et non magnétiques ($\mu_i = \mu_j = \mu_k = \mu_0$), séparés par l_{ij} et l_{jk}, on écrit à partir des éqs. (A2.147) et (A2.149) la matrice de diffusion globale de ce milieu telle que

$$\begin{aligned} D^x &= \prod_{\nu=j}^{j+1} D_\nu^x = D_j^x D_{j+1}^x \\ &= e^{i\delta_{(j-1)}} e^{i\delta_j} \begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)j}^x \\ r_{(j-1)j}^x e^{-2i\delta_{(j-1)}} & e^{-2i\delta_{(j-1)}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\delta_j} & r_{jk} e^{i\delta_j} \\ r_{jk} e^{-i\delta_j} & e^{-i\delta_j} \end{bmatrix} = e^{i\delta_i} e^{i\delta_j} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij}^x \\ r_{ij}^x & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk}^x \\ r_{jk}^x e^{-2i\delta_j} & e^{-2i\delta_j} \end{bmatrix} \\ &= e^{i\delta_j} \begin{bmatrix} 1 + r_{ij}^x r_{jk}^x e^{-2i\delta_j} & r_{jk}^x + r_{ij}^x e^{-2i\delta_j} \\ r_{ij}^x + r_{jk}^x e^{-2i\delta_j} & r_{ij}^x r_{jk}^x + e^{-2i\delta_j} \end{bmatrix} \quad (x = p, s) \end{aligned} \tag{A2.182}$$

Par la substitution des éléments de la première colonne de l'éq. (A2.182) dans l'éq. (A2.151), on obtient que

$$R_{ijk}^x = \left(\frac{E_{0i}^-}{E_{0i}^+} \right)_x = \frac{r_{ij}^x + r_{jk}^x e^{-2i\delta_j}}{1 + r_{ij}^x r_{jk}^x e^{-2i\delta_j}} \quad (x = p, s) \tag{A2.183}$$

ou

$$R_{ijk}^{x} = \left(\frac{E_{0i}^{-}}{E_{0i}^{+}}\right)_{x} = \frac{r_{ij}^{x} + r_{jk}^{x} e^{-i\gamma}}{1 + r_{ij}^{x} r_{jk}^{x} e^{-i\gamma}} \quad (x = p, s) \tag{A2.184}$$

avec

$$\gamma = 2\delta_j = 4\pi\left(\frac{d_j}{\lambda}\right) n_j \cos\theta_j \tag{A2.185}$$

Par la substitution des éqs. (A2.143a) et (A2.144a) (avec $\nu = j, j + 1$) dans l'éq. (A2.184), on obtient finalement que

$$R_{ijk}^{x} = \left(\frac{E_{0i}^{-}}{E_{0i}^{+}}\right)_{x} = \frac{r_{ij}^{x} + r_{jk}^{x} e^{-i\gamma}}{1 + r_{ij}^{x} r_{jk}^{x} e^{-i\gamma}} \quad (x = p, s) \tag{A2.186a,b}$$

avec

$$r_{ij}^{p} = \left(\frac{E_{0i}^{-}}{E_{0i}^{+}}\right)_{p} = \frac{n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j}{n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j} \tag{A2.187a}$$

$$r_{jk}^{p} = \left(\frac{E_{0j}^{-}}{E_{0j}^{+}}\right)_{p} = \frac{n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k}{n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k} \tag{A2.187b}$$

$$r_{ij}^{s} = \left(\frac{E_{0i}^{-}}{E_{0i}^{+}}\right)_{s} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j}{n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j} \tag{A2.188a}$$

$$r_{jk}^{s} = \left(\frac{E_{0j}^{-}}{E_{0j}^{+}}\right)_{s} = \frac{n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k}{n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k} \tag{A2.188b}$$

Ce sont les équations des coefficients globaux de réflexion de Fresnel p et s pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k.

A2.9.2 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants: développement exact

On rappelle d'abord que (voir éq. (2.84))

$$\mathrm{P} = \frac{R^{p}_{ijk}}{R^{s}_{ijk}} \tag{A2.189}$$

Par la substitution des éqs. (A2.186a,b) dans l'éq. (A2.189), on obtient que[143]

[143] Malgré l'expression de la dépendance de N et D seulement sur γ (et, en conséquence, sur d_i, n_i et θ_i), laquelle sera utilisée lors des développements ultérieurs de l'éq. (A2.190), on comprendra que N, D dépendent aussi des autres paramètres optiques du milieu stratifié (θ_i, θ_k, n_i, n_k) à travers les termes N_x, D_x (x = 1, 2, 3).

$$
\begin{aligned}
\mathrm{P} &= \left(\frac{r_{ij}^{p} + r_{jk}^{p} e^{-i\gamma}}{r_{ij}^{p} + r_{jk}^{p} e^{-i\gamma}}\right)\left(\frac{1 + r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-i\gamma}}{1 + r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-i\gamma}}\right) \\
&= \frac{r_{ij}^{p} + r_{jk}^{p} e^{-i\gamma} + r_{ij}^{p} r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-i\gamma} + r_{jk}^{p} r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-2i\gamma}}{r_{ij}^{s} + r_{jk}^{s} e^{-i\gamma} + r_{ij}^{p} r_{jk}^{p} r_{ij}^{s} e^{-i\gamma} + r_{ij}^{p} r_{jk}^{p} r_{jk}^{s} e^{-2i\gamma}} \\
&= \frac{r_{ij}^{p} + \left(r_{jk}^{p} + r_{ij}^{p} r_{ij}^{s} r_{jk}^{s}\right) e^{-i\gamma} + r_{jk}^{p} r_{ij}^{s} r_{jk}^{s} e^{-2i\gamma}}{r_{ij}^{s} + \left(r_{jk}^{s} + r_{ij}^{p} r_{jk}^{p} r_{ij}^{s}\right) e^{-i\gamma} + r_{ij}^{p} r_{jk}^{p} r_{jk}^{s} e^{-2i\gamma}} \\
&= \frac{N_1 + N_2 e^{-i\gamma} + N_3 e^{-2i\gamma}}{D_1 + D_2 e^{-i\gamma} + D_3 e^{-2i\gamma}} = \frac{N(\gamma)}{D(\gamma)}
\end{aligned}
\tag{A2.190}
$$

où $N(\gamma)$ et $D(\gamma)$ représentent, respectivement, le numérateur et le dénominateur en fonction de γ. Les différents coefficients locaux de réflexion de Fresnel p et s sont donnés par les éqs. (A2.187a,b) et (A2.188a,b).

C'est l'équation du développement exact de P pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k. Toutefois, on verra dans les prochaines sections que, contrairement à l'éq. (A2.179), il s'avère plus laborieux d'expliciter l'éq. (A2.190) en fonction des différents paramètres optiques du milieu stratifié.

A2.9.2.1 Développement du numérateur $N(\gamma)$

Par la substitution des éqs. (A2.187a,b) et (A2.188a,b) dans le numérateur de l'éq. (A2.190), on obtient que

$$
\begin{aligned}
N(\gamma) &= \left[\begin{array}{l}
\left(\dfrac{n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j}{n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j}\right) \\
+\left(\left(\dfrac{n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k}{n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k}\right) + \left(\dfrac{n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j}{n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j}\right)\left(\dfrac{n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j}{n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j}\right)\left(\dfrac{n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k}{n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k}\right)\right)e^{-i\gamma} \\
+\left(\dfrac{n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k}{n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k}\right)\left(\dfrac{n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j}{n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j}\right)\left(\dfrac{n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k}{n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k}\right)e^{-2i\gamma}
\end{array}\right] \\
&= \left[\begin{array}{l}
\dfrac{(n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k)}{(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k)} \\
+\dfrac{\left(\begin{array}{l}(n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k)(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k) \\ +(n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j)(n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)\end{array}\right)}{(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k)}e^{-i\gamma} \\
+\dfrac{(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)(n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k)(n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k)}{(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k)}e^{-2i\gamma}
\end{array}\right]
\end{aligned}
\tag{A2.191}
$$

ou, plus succinctement,

$$
N(\gamma) = N_1 + N_2 e^{-i\gamma} + N_3 e^{-2i\gamma} \tag{A2.192}
$$

avec

$$
N_1 = \frac{(n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j)(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)}{(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k)(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k)} \tag{A2.193a}
$$

$$N_2 = \frac{\left[\begin{array}{l}(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k) \\ +(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)\end{array}\right]}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} \tag{A2.193b}$$

$$N_3 = \frac{(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k)}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} \tag{A2.193c}$$

A2.9.2.1.1 Développement du numérateur du terme N_1

À partir de l'éq. (A2.193a), on pose que

$$N_1 = N_{1a} N_{1b} = \left[(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)\right]\left[(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)\right] \tag{A2.194}$$

puis

$$
\begin{aligned}
N_{1a}N_{1b} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i + n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j + n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i - \cos^2\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j + \cos^2\theta_k\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) - \cos^2\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) + \cos^2\theta_k\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) - \left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) + \left(1 - \frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(2n_j n_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[2n_j n_k - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right] \\
&= 2n_j n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right) \\
&= 2n_i n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l} \dfrac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \dfrac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ -\dfrac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k \end{array}\right)
\end{aligned}
$$

$$= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k \sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1 - \sin^2\theta_j\right)\cos\theta_k\right)\right]$$

$$= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k \sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_j}{n_j^2}\right)\cos\theta_k\right)\right]$$

(A2.195)

de sorte que

$$N_{1a}N_{1b} = -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ + \left(2n_j n_k \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right] \quad \text{(A2.196)}$$

A2.9.2.1.2 Développement du numérateur du terme N_2

À partir du premier terme de l'éq. (A2.193b), on pose que

$$N_{2(1)} = N_{2a}N_{2b} = \left[\left(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j\right)\left(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k\right)\left(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k\right)\right] \quad \text{(A2.197)}$$

puis

$$
\begin{aligned}
N_{2a}N_{2b} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i + n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j + n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i + \cos^2\theta_j\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j - \cos^2\theta_k\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1-\sin^2\theta_j\right)\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1-\sin^2\theta_k\right)\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1-\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1-\frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(2 - \left(1+\frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(-1+\frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(2n_i n_j - \frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 + n_j^2\right)\sin^2\theta_i\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\frac{n_j}{n_k}\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[2n_i n_j - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right] \\
&= 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right) \\
&= \frac{2n_i^3}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i - 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ -\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\end{array}\right) \\
&= -\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i + 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\right)\right)
\end{aligned}
$$

$$= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i + 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1 - \sin\theta_j^2\right)\cos\theta_k \right)\right)\right]$$

$$= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i + 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2 \sin\theta_i^2}{n_j^2}\right)\cos\theta_k \right)\right)\right] \tag{A2.198}$$

de sorte que

$$N_{2a}N_{2b} = \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l} \left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k \right)\right)\sin^2\theta_i \\ + \left(2n_i n_j \cos\theta_j + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\right)\cos\theta_k \end{array} \right)\right] \tag{A2.199}$$

À partir du deuxième terme de l'éq. (A2.193b), on pose que

$$N_{2(2)} = N_{2c}N_{2d} = \left[\left(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j\right)\left(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k\right)\left(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k\right)\right] \tag{A2.200}$$

puis

$$
\begin{aligned}
N_{2c}N_{2d} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i - n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j - n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i + \cos^2\theta_j\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j - \cos^2\theta_k\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1-\sin^2\theta_j\right)\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1-\sin^2\theta_k\right)\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1 - \frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(2 - \left(1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(-1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(2n_i n_j - \frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 + n_j^2\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\frac{n_j}{n_k}\left(\frac{n_j^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[2n_i n_j - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right] \\
&= 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right) \\
&= \frac{2n_i^3}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i + 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\end{array}\right) \\
&= -\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i - 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\right)\right)
\end{aligned}
$$

$$= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i - 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1 - \sin\theta_j^2\right)\cos\theta_k \right)\right)\right]$$

$$= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i - 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2 \sin\theta_i^2}{n_j^2}\right)\cos\theta_k \right)\right)\right] \tag{A2.201}$$

de sorte que

$$N_{2c}N_{2d} = \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l} \left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k \right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_i n_j \cos\theta_j - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\right)\cos\theta_k \end{array} \right)\right] \tag{A2.202}$$

Par l'addition des éqs. (A2.199) et (A2.202), on obtient que

$$N_2 = N_{2(1)} + N_{2(2)} = -2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k \right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_k \right) \tag{A2.203}$$

A2.9.2.1.3 Développement du numérateur du terme N_3

À partir de (A2.193c), on pose que

$$N_3 = N_{3a}N_{3b} = \left[(n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j)(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j)\right]\left[(n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k)(n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k)\right] \tag{A2.204}$$

puis

$$\begin{aligned}
N_{3a}N_{3b} &= \left(n_in_j\cos^2\theta_i - n_j^2\cos\theta_i\cos\theta_j + n_i^2\cos\theta_i\cos\theta_j - n_in_j\cos^2\theta_j\right)\left(n_jn_k\cos^2\theta_j - n_j^2\cos\theta_j\cos\theta_k - n_k^2\cos\theta_j\cos\theta_k + n_jn_k\cos^2\theta_k\right)\\
&= \left[n_in_j\left(\cos^2\theta_i - \cos^2\theta_j\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j\right]\left[n_jn_k\left(\cos^2\theta_j + \cos^2\theta_k\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k\right]\\
&= \left[n_in_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) - \cos^2\theta_j\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j\right]\left[n_jn_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) + \cos^2\theta_k\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k\right]\\
&= \left[n_in_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) - \left(1 - \frac{n_i^2\sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j\right]\left[n_jn_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) + \left(1 - \frac{n_j^2\sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k\right]\\
&= \left[n_in_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j\right]\left[n_jn_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k\right]\\
&= \left[n_in_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j\right]\left[n_jn_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\left(\frac{n_i^2\sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k\right]\\
&= \left[\frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j\right]\left[\left(2n_jn_k - \frac{n_i^2}{n_jn_k}\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k\right]\\
&= \left[\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i\cos\theta_j\right)\right]\left[2n_jn_k - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_jn_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j\cos\theta_k\right)\right]\\
&= 2n_jn_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i\cos\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i\cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_jn_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j\cos\theta_k\right)\\
&= 2n_in_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i + 2n_jn_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\dfrac{n_i^3}{n_j^2n_k}\sin^4\theta_i + \dfrac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k\\ + \dfrac{n_i^2}{n_jn_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j + \cos\theta_i\cos\theta_j^2\cos\theta_k\end{array}\right)
\end{aligned}$$

$$= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k \sin^2\theta_i - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1-\sin^2\theta_j\right)\cos\theta_k\right)\right]$$

$$= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k \sin^2\theta_i - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j + \cos\theta_i\left(1-\frac{n_j^2\sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\cos\theta_k\right)\right] \tag{A2.205}$$

de sorte que

$$N_{3a}N_{3b} = -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k \cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right] \tag{A2.206}$$

A2.9.2.1.4 Développement des termes N_1, N_2 et N_3

Par la substitution des éqs. (A2.197), (A2.203) et (A2.206), respectivement, dans les éqs. (A2.193a-c), on obtient que

$$N_1 = \frac{-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ +\left(2n_j n_k \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]}{\left(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j\right)\left(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j\right)\left(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k\right)\left(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k\right)} \tag{A2.207a}$$

$$N_2 = \frac{-2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right)}{\left(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k\right)\left(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k\right)} \tag{A2.207b}$$

$$N_3 = \frac{-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]}{\left(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k\right)\left(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k\right)} \tag{A2.207c}$$

A2.9.2.2 Développement du dénominateur $D(\gamma)$

Similairement, par la substitution des éqs. (A2.187a,b) et (A2.188a,b) dans le dénominateur de l'éq. (A2.190), on obtient que

$$D(\gamma) = \left[\begin{array}{l}\left(\frac{n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j}{n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j}\right) \\ +\left(\left(\frac{n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k}{n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k}\right) + \left(\frac{n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j}{n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j}\right)\left(\frac{n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k}{n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k}\right)\left(\frac{n_i\cos\theta_i - n_j\cos\theta_j}{n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j}\right)\right)e^{-i\gamma} \\ +\left(\frac{n_j\cos\theta_i - n_i\cos\theta_j}{n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j}\right)\left(\frac{n_k\cos\theta_j - n_j\cos\theta_k}{n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k}\right)\left(\frac{n_j\cos\theta_j - n_k\cos\theta_k}{n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k}\right)e^{-2i\gamma}\end{array}\right]$$

$$
= \left[\begin{array}{l}
\dfrac{(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} \\
+ \dfrac{\left(\begin{array}{l} (n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k) \\ + (n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k) \end{array} \right)}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} e^{-i\gamma} \\
+ \dfrac{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k)}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} e^{-2i\gamma}
\end{array} \right] \tag{A2.208}
$$

ou, plus succinctement,

$$
D(\gamma) = D_1 + D_2 e^{-i\gamma} + D_3 e^{-2i\gamma} \tag{A2.209}
$$

avec

$$
D_1 = \frac{(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} \tag{A2.210a}
$$

$$
D_2 = \frac{\left[\begin{array}{l} (n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k) \\ + (n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k) \end{array} \right]}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} \tag{A2.210b}
$$

$$
D_3 = \frac{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k)}{(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k)} \tag{A2.210c}
$$

A2.9.2.2.1 Développement du dénominateur du terme D_1

À partir de l'éq. (A2.210a), on pose que

$$D_1 = D_{1a}D_{1b} = \left[\left(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j\right)\left(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k\right)\left(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k\right)\right] \tag{A2.211}$$

puis

$$\begin{aligned}
D_{1a}D_{1b} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i - n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j + n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i - \cos^2\theta_j\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j + \cos^2\theta_k\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1 - \sin^2\theta_i\right) - \cos^2\theta_j\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1 - \sin^2\theta_j\right) + \cos^2\theta_k\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1 - \sin^2\theta_i\right) - \left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1 - \sin^2\theta_j\right) + \left(1 - \frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(2n_j n_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i\right) + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[2n_j n_k - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= 2n_j n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i\cos\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i\cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j\cos\theta_k\right) \\
&= 2n_i n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_j - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\cos\theta_j^2\cos\theta_k\end{array}\right) \\
&= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \sin^2\theta_j\right)\cos\theta_k\end{array}\right)\right] \\
&= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2\sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\cos\theta_k\end{array}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{A2.212}
$$

de sorte que

$$
D_{1a}D_{1b} = -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]
\tag{A2.213}
$$

A2.9.2.2.2 Développement du dénominateur du terme D_2

À partir du premier terme de l'éq. (A2.210b), on pose que

$$D_{2(1)} = D_{2a}D_{2b} = \left[\left(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j\right)\left(n_j \cos\theta_i + n_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k\right)\left(n_k \cos\theta_j + n_j \cos\theta_k\right)\right] \tag{A2.214}$$

puis

$$\begin{aligned}
D_{2a}D_{2b} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i + n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j + n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i + \cos^2\theta_j\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j - \cos^2\theta_k\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1-\sin^2\theta_j\right)\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1-\sin^2\theta_k\right)\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1 - \frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(2 - \left(1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(-1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(2n_i n_j - \frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 + n_j^2\right)\sin^2\theta_i\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\frac{n_j}{n_k}\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right) + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[2n_i n_j - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right] \\
&= 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{2n_i^3}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i + 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j\cos\theta_k - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l} \frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ -\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\cos\theta_j^2\cos\theta_k \end{array}\right) \\
&= -\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i - 2n_i n_j\cos\theta_j\cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\begin{array}{l} \frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ -\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\cos\theta_j^2\cos\theta_k \end{array}\right)\right) \\
&= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i - 2n_i n_j\cos\theta_j\cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\begin{array}{l} \frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ -\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \sin\theta_j^2\right)\cos\theta_k \end{array}\right)\right)\right] \\
&= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i - 2n_i n_j\cos\theta_j\cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\begin{array}{l} \frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k \\ -\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2\sin\theta_i^2}{n_j^2}\right)\cos\theta_k \end{array}\right)\right)\right]
\end{aligned}
\tag{A2.215}
$$

de sorte que

$$
D_{2a}D_{2b} = \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l} \left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_i n_j\cos\theta_j + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\right)\cos\theta_k \end{array}\right)\right]
\tag{A2.216}
$$

À partir du deuxième terme de l'éq. (A2.2010b), on pose que

$$D_{2(2)} = D_{2c}D_{2d} = \left[(n_i \cos\theta_i - n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)\right]\left[(n_j \cos\theta_j + n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k)\right] \tag{A2.217}$$

puis

$$\begin{aligned}
D_{2c}D_{2d} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i - n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j + n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j - n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i + \cos^2\theta_j\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j - \cos^2\theta_k\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1-\sin^2\theta_j\right)\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1-\sin^2\theta_k\right)\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1-\sin^2\theta_i\right) + \left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1-\sin^2\theta_j\right) - \left(1 - \frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(2 - \left(1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(-1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(2n_i n_j - \frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 + n_j^2\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\frac{n_j}{n_k}\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right) - \left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[2n_i n_j - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right] \\
&= 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right) - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i + \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i - \cos\theta_j \cos\theta_k\right) \\
&= \frac{2n_i^3}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i - 2n_i n_j\left(n_j^2 - n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\end{array}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i + 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\begin{array}{l} \dfrac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \dfrac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ + \dfrac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \sin\theta_j^2\right)\cos\theta_k \end{array} \right)\right)\right] \\
&= \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i + 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\begin{array}{l} \dfrac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \dfrac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ + \dfrac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \dfrac{n_i^2 \sin\theta_i^2}{n_j^2}\right)\cos\theta_k \end{array} \right)\right)\right]
\end{aligned}
\tag{A2.218}
$$

de sorte que

$$
D_{2c}D_{2d} = \left[-\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\begin{array}{l} \left(-\dfrac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\dfrac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \dfrac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \dfrac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j + \dfrac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k \right)\right)\sin^2\theta_i \\ + \left(2n_i n_j \cos\theta_j - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\right)\cos\theta_k \end{array} \right)\right]
\tag{A2.219}
$$

Par l'addition des éqs. (A2.216) et (A2.219), on obtient que

$$
D_2 = D_{2(1)} + D_{2(2)} = -2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k \right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_k \right)
\tag{A2.220}
$$

A2.9.2.2.3 Développement du dénominateur du terme D_3

À partir de l'éq. (A2.210c), on pose que

$$D_3 = D_{3a}D_{3b} = \left[(n_i \cos\theta_i + n_j \cos\theta_j)(n_j \cos\theta_i - n_i \cos\theta_j)\right]\left[(n_j \cos\theta_j - n_k \cos\theta_k)(n_k \cos\theta_j - n_j \cos\theta_k)\right] \tag{A2.221}$$

puis

$$\begin{aligned}
D_{3a}D_{3b} &= \left(n_i n_j \cos^2\theta_i + n_j^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_i^2 \cos\theta_i \cos\theta_j - n_i n_j \cos^2\theta_j\right)\left(n_j n_k \cos^2\theta_j - n_j^2 \cos\theta_j \cos\theta_k - n_k^2 \cos\theta_j \cos\theta_k + n_j n_k \cos^2\theta_k\right) \\
&= \left[n_i n_j\left(\cos^2\theta_i - \cos^2\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\cos^2\theta_j + \cos^2\theta_k\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1 - \sin^2\theta_i\right) - \cos^2\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1 - \sin^2\theta_j\right) + \cos^2\theta_k\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(\left(1 - \sin^2\theta_i\right) - \left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(\left(1 - \sin^2\theta_j\right) + \left(1 - \frac{n_j^2 \sin^2\theta_j}{n_k^2}\right)\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\sin^2\theta_j\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[n_i n_j\left(-1 + \frac{n_i^2}{n_j^2}\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[n_j n_k\left(2 - \left(1 + \frac{n_j^2}{n_k^2}\right)\left(\frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\frac{n_i}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right]\left[\left(2n_j n_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k\right] \\
&= \left[\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\right]\left[2n_j n_k - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right)\right] \\
&= 2n_j n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right) - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i - \cos\theta_i \cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i + \cos\theta_j \cos\theta_k\right)
\end{aligned}$$

$$= -\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(-\frac{2n_i^3}{n_k}\sin^2\theta_i + 2n_i n_j \cos\theta_j \cos\theta_k + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ + \frac{n_j^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\end{array}\right)\right)$$

$$= 2n_i n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j - \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ - \frac{n_j^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i \cos\theta_j^2 \cos\theta_k\end{array}\right)$$

$$= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k \sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \sin^2\theta_j\right)\cos\theta_k\end{array}\right)\right]$$

$$= -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[-2n_i n_k \sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^4\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k \\ - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - \cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2 \sin^2\theta_i}{n_j^2}\right)\cos\theta_k\end{array}\right)\right] \qquad \text{(A2.222)}$$

de sorte que

$$D_{3a}D_{3b} = -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j + \frac{n_j^2}{n_j^2}\cos\theta_i \cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ + \left(2n_j n_k \cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right] \qquad \text{(A2.223)}$$

A2.9.2.2.4 Développement des termes D_1, D_2 et D_3

Par la substitution des éqs. (A2.213), (A2.220) et (A2.223), respectivement, dans les éqs. (A2.210a-c), on obtient que

$$D_1 = \frac{-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]}{\left(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k\right)\left(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k\right)} \quad \text{(A2.224a)}$$

$$D_2 = \frac{-2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right)}{\left(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k\right)\left(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k\right)} \quad \text{(A2.224b)}$$

$$D_3 = \frac{-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ +\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]}{\left(n_i\cos\theta_i + n_j\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_i + n_i\cos\theta_j\right)\left(n_j\cos\theta_j + n_k\cos\theta_k\right)\left(n_k\cos\theta_j + n_j\cos\theta_k\right)} \quad \text{(A2.224c)}$$

A2.9.3 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants: développement approximatif d'ordre 0

Puisque

$$e^{-x} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^k}{k!} \quad (x = i\gamma, 2i\gamma), \tag{A2.225}$$

alors pour $\gamma << 1$, on obtient un développement approximatif d'ordre 0 des termes exponentiels de l'éq. (A2.225) tel que

$$e^{-i\gamma} = e^{-2i\gamma} \approx 1 \tag{A2.226}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.226) dans l'éq. (A2.190), on obtient que

$$\mathrm{P}^{(0)} = \frac{N^{(0)}(\gamma)}{D^{(0)}(\gamma)} = \frac{N_1 + N_2 + N_3}{D_1 + D_2 + D_3} \tag{A2.227}$$

Par la substitution des éqs. (A2.207a-c) et (A2.224a-c) dans l'éq. (A2.227), on obtient que

$$
\mathrm{P}^{(0)} = \frac{\begin{bmatrix}
-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \right. \\
\left. + \left(2n_j n_k\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i \right) \\
-2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\
-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \right. \\
\left. - \left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i \right)
\end{bmatrix}}{\begin{bmatrix}
-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \right. \\
\left. - \left(2n_j n_k\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i \right) \\
-2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\
-\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \right. \\
\left. + \left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i \right]
\end{bmatrix}} \qquad \text{(A2.228)}
$$

puis

$$
\mathrm{P}^{(0)} = \frac{\begin{bmatrix} \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k \\ + \left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \end{bmatrix}}
$$

$$
= \frac{\begin{bmatrix} \frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^4\theta_i - 2n_i\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)n_k + \frac{n_i^2}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i \\ - \frac{n_i^2}{n_j^2}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + \left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\cos\theta_i\cos\theta_k \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^4\theta_i - 2n_i\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)n_k + \frac{n_i^2}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i \\ + \frac{n_i^2}{n_j^2}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - \left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\cos\theta_i\cos\theta_k \end{bmatrix}} \quad \text{(A2.229)}
$$

puis

$$
\begin{aligned}
\mathrm{P}^{(0)} &= \frac{\frac{n_i^3}{n_k}\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\left(\frac{n_i^2}{n_k}-n_k\right)\sin^2\theta_i - n_i^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k}{\frac{n_i^3}{n_k}\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\left(\frac{n_i^2}{n_k}-n_k\right)\sin^2\theta_i + n_i^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k} \\
&= \frac{\frac{\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i - n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right)}{\frac{\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i + n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right)} \\
&= \frac{\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i - n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right)}{\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i + n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right)} \\
&= \frac{n_j^2\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right) - n_i^2\sin^2\theta_i\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right)}{-n_j^2\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right) + n_i^2\sin^2\theta_i\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right)} \\
&= -\frac{\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right)}{\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right)}
\end{aligned}
\tag{A2.230}
$$

de sorte que

$$
\mathrm{P}^{(0)} = \frac{n_i\sin^2\theta_i - n_k\cos\theta_i\cos\theta_k}{n_i\sin^2\theta_i + n_k\cos\theta_i\cos\theta_k} \tag{A2.231}
$$

C'est l'équation du développement approximatif d'ordre 0 de P pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k.

A2.9.4 Rapport ellipsométrique pour un milieu stratifié constitué de trois milieux simples et non absorbants: développement approximatif d'ordre 1

Pour $\gamma << 1$, on obtient un développement approximatif d'ordre 1 des termes exponentiels de l'éq. (A2.225) tel que

$$e^{-i\gamma} \approx 1 - i\gamma \tag{A2.232a}$$

$$e^{-2i\gamma} \approx 1 - 2i\gamma \tag{A2.232b}$$

Par la substitution des éqs. (A2.231a,b) dans l'éq. (A2.190), on obtient que

$$\begin{aligned} \mathrm{P}^{(1)} &= \frac{N^{(1)}(\gamma)}{D^{(1)}(\gamma)} = \frac{N_1 + N_2(1 - i\gamma) + N_3(1 - 2i\gamma)}{D_1 + D_2(1 - i\gamma) + D_3(1 - 2i\gamma)} \\ &= \frac{(N_1 + N_2 + N_3) - i\gamma(N_2 + 2N_3)}{(D_1 + D_2 + D_3) - i\gamma(D_2 + 2D_3)} \end{aligned} \tag{A2.233}$$

Par la multiplication de l'éq. (A2.233) par le complexe conjugué du dénominateur, on obtient que

$$\begin{aligned} \mathrm{P}^{(1)} &= \frac{(N_1 + N_2 + N_3) - i\gamma(N_2 + 2N_3)}{(D_1 + D_2 + D_3) - i\gamma(D_2 + 2D_3)} \times \frac{(D_1 + D_2 + D_3) + i\gamma(D_2 + 2D_3)}{(D_1 + D_2 + D_3) + i\gamma(D_2 + 2D_3)} \\ &= \frac{\left[(N_1 + N_2 + N_3)(D_1 + D_2 + D_3) + \gamma^2(N_2 + 2N_3)(D_2 + 2D_3)\right] - i\gamma\left[(N_2 + 2N_3)(D_1 + D_2 + D_3) - (N_1 + N_2 + N_3)(D_2 + 2D_3)\right]}{(D_1 + D_2 + D_3)^2 + \gamma^2(D_2 + 2D_3)^2} \end{aligned} \tag{A2.234}$$

Par l'omission des termes d'ordre $n > 1$ ($n \in N$) en γ dans l'éq. (A2.234), on obtient que

$$
\begin{aligned}
\mathrm{P}^{(1)} &= \frac{(N_1+N_2+N_3)(D_1+D_2+D_3) - i\gamma\left[(N_2+2N_3)(D_1+D_2+D_3) - (N_1+N_2+N_3)(D_2+2D_3)\right]}{(D_1+D_2+D_3)^2} \\
&= \frac{(N_1+N_2+N_3)}{(D_1+D_2+D_3)} - i\gamma\frac{\left[(N_2+2N_3)(D_1+D_2+D_3) - (N_1+N_2+N_3)(D_2+2D_3)\right]}{(D_1+D_2+D_3)^2} \\
&= \frac{(N_1+N_2+N_3)}{(D_1+D_2+D_3)} - i\gamma\left[\frac{(N_2+2N_3)}{(D_1+D_2+D_3)} - \frac{(N_1+N_2+N_3)(D_2+2D_3)}{(D_1+D_2+D_3)^2}\right] \\
&= \frac{(N_1+N_2+N_3)}{(D_1+D_2+D_3)} - i\gamma\left[\frac{(N_1+N_2+N_3)(N_2+2N_3)}{(N_1+N_2+N_3)(D_1+D_2+D_3)} - \frac{(N_1+N_2+N_3)(D_2+2D_3)}{(D_1+D_2+D_3)^2}\right] \\
&= \frac{(N_1+N_2+N_3)}{(D_1+D_2+D_3)} - i\gamma\frac{(N_1+N_2+N_3)}{(D_1+D_2+D_3)}\left[\frac{(N_2+2N_3)}{(N_1+N_2+N_3)} - \frac{(D_2+2D_3)}{(D_1+D_2+D_3)}\right] \\
&= \frac{(N_1+N_2+N_3)}{(D_1+D_2+D_3)}\left[1 - i\gamma\left(\frac{(N_2+2N_3)}{(N_1+N_2+N_3)} - \frac{(D_2+2D_3)}{(D_1+D_2+D_3)}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{A2.235}
$$

Par la substitution de l'éq. (A2.227) dans l'éq. (A2.235), on obtient que

$$
\mathrm{P}^{(1)} = \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\gamma\left(\frac{(N_2+2N_3)}{(N_1+N_2+N_3)} - \frac{(D_2+2D_3)}{(D_1+D_2+D_3)}\right)\right] \tag{A2.236}
$$

ou

$$
\mathrm{P}^{(1)} = \mathrm{P}^{(0)}\left(1 - i\gamma(F_N - F_D)\right) \tag{A2.237}
$$

avec

$$F_N = \frac{N_2 + 2N_3}{N_1 + N_2 + N_3} \tag{A2.238}$$

$$F_D = \frac{(D_2 + 2D_3)}{(D_1 + D_2 + D_3)} \tag{A2.239}$$

A2.9.4.1 Développement du facteur F_N

Par la substitution des éqs. (A2.207a-c) dans l'éq. (A2.238), on obtient que

$$F_N = \frac{\left[\begin{array}{l} -2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ -2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]\end{array}\right]}{\left[\begin{array}{l} -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ +\left(2n_j n_k\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right) \\ -2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right)\end{array}\right]} \tag{A2.240}$$

puis

$$F_N = \frac{\left[\begin{array}{l}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]\end{array}\right]}{\left[\begin{array}{l}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ + \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\end{array}\right]}$$

$$= \frac{\left[\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\left(\left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\right)\sin^4\theta_i - 2n_i\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)n_k + \frac{n_i^2}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\frac{n_i^2}{n_j^2}\left(\left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k + \left(\left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\right)\cos\theta_i\cos\theta_k \\ + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\end{array}\right]}{\left[\begin{array}{l}\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^4\theta_i - 2n_i\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)n_k + \frac{n_i^2}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\frac{n_i^2}{n_j^2}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k + \left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\end{array}\right]} \qquad \text{(A2.241)}$$

puis

$$
\begin{aligned}
F_N &= \frac{\left[\begin{array}{l} 2\left(\frac{n_i^3}{n_k}\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\left(\frac{n_i^2}{n_k}-n_k\right)\sin^2\theta_i - n_i^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\end{array}\right]}{2\left[\frac{n_i^3}{n_k}\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\left(\frac{n_i^2}{n_k}-n_k\right)\sin^2\theta_i - n_i^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right]} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} \frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i - n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\end{array}\right]}{\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i - n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k + n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right)} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} \frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_j^2\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right) - n_i^2\sin^2\theta_i\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right)\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\end{array}\right]}{\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left[n_j^2\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right) - n_i^2\sin^2\theta_i\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right)\right]} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} \frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_j^2-n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\end{array}\right]}{\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_j^2-n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k - n_i\sin^2\theta_i\right)}
\end{aligned}
\tag{A2.242}
$$

de sorte que

$$F_N = \frac{\left[\begin{array}{l} 2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) \\ + n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j\right) \end{array}\right]}{2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right)} \tag{A2.243}$$

A2.9.4.2 Développement du facteur F_D

Par la substitution des éqs. (A2.224a-c) dans l'éq. (A2.239), on obtient que

$$F_D = \frac{\begin{bmatrix} -2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ -2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ +\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right] \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i - \frac{n_j}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ -\left(2n_j n_k\cos\theta_j + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right] \\ -2\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ -\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ +\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right] \end{bmatrix}} \qquad \text{(A2.244)}$$

puis

$$
F_D = \frac{\left[\begin{array}{l}
\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\
+\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left[\begin{array}{l}\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i \\ +\left(2n_j n_k\cos\theta_j - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_k\right)\cos\theta_i\end{array}\right]
\end{array}\right]}{\left[\begin{array}{l}
\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(-2n_i n_k + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i\right) - \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k \\
+\left(n_j^2 - n_k^2\right)\left(\left(-\frac{2n_i^3}{n_k} + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\sin^2\theta_i + \frac{n_i^2}{n_j^2}\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right)\sin^2\theta_i - \left(n_i^2 + n_j^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right)
\end{array}\right]}
$$

$$
= \frac{\left[\begin{array}{l}
\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\left(\left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\right)\sin^4\theta_i - 2n_i\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)n_k + \frac{n_i^2}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i \\
+\frac{n_i^2}{n_j^2}\left(\left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - \left(\left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right) + \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\right)\cos\theta_i\cos\theta_k \\
+\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right)
\end{array}\right]}{\left[\begin{array}{l}
\frac{n_i^3}{n_j^2 n_k}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^4\theta_i - 2n_i\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)n_k + \frac{n_i^2}{n_k}\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i \\
+\frac{n_i^2}{n_j^2}\left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - \left(\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right) + \left(n_i^2 + n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\right)\cos\theta_i\cos\theta_k
\end{array}\right]} \qquad \text{(A2.245)}
$$

puis

$$
\begin{aligned}
F_D &= \frac{\left[\begin{array}{l} 2\left(\frac{n_i^3}{n_k}\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\left(\frac{n_i^2}{n_k}-n_k\right)\sin^2\theta_i + n_i^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right) \end{array}\right]}{2\left[\frac{n_i^3}{n_k}\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\left(\frac{n_i^2}{n_k}-n_k\right)\sin^2\theta_i + n_i^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2\left(n_i^2-n_k^2\right)\cos\theta_i\cos\theta_k\right]} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} \frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i + n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right) \end{array}\right]}{\left[\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_i^3\sin^4\theta_i - n_i n_j^2\sin^2\theta_i + n_i^2 n_k\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_k - n_j^2 n_k\cos\theta_i\cos\theta_k\right)\right]} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} \frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(-n_j^2\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right) + n_i^2\sin^2\theta_i\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right)\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right) \end{array}\right]}{\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left[-n_j^2\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right) + n_i^2\sin^2\theta_i\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right)\right]} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} -\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right) \\ +\left(n_i^2-n_j^2\right)\left(\left(n_j^2+n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j\cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i\cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k\cos\theta_i\cos\theta_j\right) \end{array}\right]}{-\frac{2\left(n_i^2-n_k^2\right)}{n_k}\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_k\cos\theta_i\cos\theta_k + n_i\sin^2\theta_i\right)}
\end{aligned}
\qquad \text{(A2.246)}
$$

de sorte que

$$F_D = \frac{\left[\begin{array}{l} 2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right) \\ - n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j\right) \end{array}\right]}{2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right)} \qquad \text{(A2.247)}$$

A2.9.4.3 Développement du facteur ($F_N - F_D$)

Par la soustraction de l'éq. (A2.243) par l'éq. (A2.247), on obtient que

$$F_N - F_D$$

$$= \left[\frac{\left[2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) + n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j \right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j \right) \right]}{2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right)} - \frac{\left[2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right) - n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j \right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j \right) \right]}{2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right)} \right]$$

$$= \frac{\left[\begin{array}{l} 2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right) \left(\begin{array}{l} 2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) \\ + n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j \right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j \right) \end{array} \right) \\ - 2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) \left(\begin{array}{l} 2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right) \\ - n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j \right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j \right) \end{array} \right) \end{array} \right]}{4\left(n_i^2 - n_k^2\right)^2\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)^2\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right)}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\left[\begin{array}{l}
\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right)\left(\begin{array}{l}
2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) \\
+ n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j\right)
\end{array}\right) \\
-\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right)\left(\begin{array}{l}
2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right) \\
- n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(\frac{n_i}{n_j}\cos\theta_j \cos\theta_k - \frac{n_i^2}{n_j n_k}\cos\theta_i \cos\theta_j\right)\sin^2\theta_i + 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j\right)
\end{array}\right)
\end{array}\right]}{2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i \cos^2\theta_k - n_i^2 \sin^4\theta_i\right)} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l}
n_i \sin^2\theta_i\left(\begin{array}{l}
2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) + \left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right)\right) \\
+ 2n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_i^2}{n_j n_k}\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - 2n_j n_k \cos\theta_i \cos\theta_j\right)
\end{array}\right) \\
+ n_k \cos\theta_i \cos\theta_k\left(\begin{array}{l}
2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(\left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k - n_i \sin^2\theta_i\right) - \left(n_k \cos\theta_i \cos\theta_k + n_i \sin^2\theta_i\right)\right) \\
+ 2\frac{n_i n_k}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k
\end{array}\right)
\end{array}\right]}{2\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i\left(1 - \sin^2\theta_k\right) - n_i^2 \sin^4\theta_i\right)} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l}
n_i \sin^2\theta_i\left(2n_k\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_i \cos\theta_k + \frac{n_i^2}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - 2n_j n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right) \\
+ n_k \cos\theta_i \cos\theta_k\left(-2n_i\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\sin^2\theta_i + \frac{n_i n_k}{n_j}\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k\right)
\end{array}\right]}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i\left(1 - \sin^2\theta_k\right) - n_i^2 \sin^4\theta_i\right)}
\end{aligned}
\tag{A2.248}
$$

puis

$$
\begin{aligned}
&F_N - F_D \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} n_i \sin^2\theta_i \left(2n_j n_k \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_i \cos\theta_k + n_i^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j - 2n_j^2 n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_i \cos\theta_j\right) \\ - n_k \cos\theta_i \cos\theta_k \left(2n_i n_j \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\sin^2\theta_i - n_i n_k \left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k\right) \end{array}\right]}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i - n_k^2 \cos^2\theta_i \sin^2\theta_k - n_i^2 \sin^4\theta_i\right)} \\
&= \frac{\left[\begin{array}{l} n_i \left(\begin{array}{l} 2n_j n_k \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_k \\ + n_i^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_j - 2n_j^2 n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_j \end{array}\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \\ - n_i n_k \left(\begin{array}{l} 2n_j \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right) \\ - n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k \end{array}\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_k \end{array}\right]}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i - n_i^2 \cos^2\theta_i \sin^2\theta_i - n_i^2 \sin^4\theta_i\right)} \\
&= \frac{\left[\left(\begin{array}{l} 2n_j n_k \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_k \\ + n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_k \cos\theta_j - 2n_j^2 n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_j \end{array}\right) - n_k\left(\begin{array}{l} 2n_j \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right) \\ - n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k \end{array}\right)\cos\theta_k\right]}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i - n_i^2 \sin^2\theta_i\left(\sin^2\theta_i + \cos^2\theta_i\right)\right)} n_i \sin^2\theta_i \cos\theta_i \\
&= \frac{\left[\left(\begin{array}{l} 2n_j \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\cos\theta_k \\ + n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_k \cos\theta_j - 2n_j^2 n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\cos\theta_j \end{array}\right) - \left(\begin{array}{l} 2n_j \left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right) \\ - n_k\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos\theta_j \cos\theta_k \end{array}\right)\cos\theta_k\right]}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_k^2 \cos^2\theta_i - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)} n_i n_k \sin^2\theta_i \cos\theta_i \\
&= -\frac{n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\sin^2\theta_k - 2n_j^2 + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos^2\theta_k\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2 \sin^2\theta_i - n_k^2 \cos^2\theta_i\right)} \\
&= -\frac{n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(\left(n_j^2 + n_k^2\right)\left(1 - \cos^2\theta_k\right) - 2n_j^2 + \left(n_j^2 + n_k^2\right)\cos^2\theta_k\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2 \sin^2\theta_i - n_k^2 \cos^2\theta_i\right)}
\end{aligned}
\tag{A2.249}
$$

de sorte que

$$
F_N - F_D = \frac{n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i \cos\theta_i \cos\theta_j}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2 \sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2 \sin^2\theta_i - n_k^2 \cos^2\theta_i\right)} \tag{A2.250}
$$

Par la substitution de (A2.185) et (A2.250) dans l'éq. (A2.237), on obtient que

$$
\begin{aligned}
\mathrm{P}^{(1)} &= \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\left(4\pi\left(\frac{d_j}{\lambda}\right)n_j\cos\theta_j\right)\left(\frac{n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos\theta_j}{n_j\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2\sin^2\theta_i - n_k^2\cos^2\theta_i\right)}\right)\right] \\
&= \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\left(\frac{4\pi n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\cos^2\theta_j}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2\sin^2\theta_i - n_k^2\cos^2\theta_i\right)}\right)\left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\right] \\
&= \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\left(\frac{4\pi n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\left(1 - \sin^2\theta_j\right)}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2\sin^2\theta_i - n_k^2\cos^2\theta_i\right)}\right)\left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\right] \\
&= \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\left(\frac{4\pi n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i\left(1 - \frac{n_i^2}{n_j^2}\sin^2\theta_i\right)}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_j^2 - n_i^2\sin^2\theta_i\right)\left(n_i^2\sin^2\theta_i - n_k^2\cos^2\theta_i\right)}\right)\left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{A2.251}
$$

de sorte que

$$
\begin{aligned}
\mathrm{P}^{(1)} &= \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\left(\frac{4\pi n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin^2\theta_i\cos\theta_i}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_i^2\sin^2\theta_i - n_k^2\cos^2\theta_i\right)}\right)\left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\right] \\
&= \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - i\left(\frac{4\pi n_i n_k^2\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)\sin\theta_i\tan\theta_i}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_i^2\tan^2\theta_i - n_k^2\right)}\right)\left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{A2.252}
$$

ou, plus succinctement,

$$\mathrm{P}^{(1)} = \tan\Psi^{(1)} e^{i\delta^{(1)}} = \mathrm{P}^{(0)}\left[1 - iCf\left(d_j, n_j\right)\right] \tag{A2.253}$$

avec

$$C = \frac{4\pi n_i n_k^2 \sin\theta_i \tan\theta_i}{\left(n_i^2 - n_k^2\right)\left(n_i^2 \tan^2\theta_i - n_k^2\right)} \tag{A2.254}$$

$$f\left(d_j, n_j\right) = \left(\frac{d_j}{\lambda}\right)\frac{\left(n_i^2 - n_j^2\right)\left(n_j^2 - n_k^2\right)}{n_j^2} \tag{A2.255}$$

C'est l'équation du développement approximatif d'ordre 1 de P pour un milieu stratifié constitué de M_i, M_j et M_k.

A2.10 Obtention des éqs. (2.98) et (2.99)

On rappelle d'abord que (voir éq. (2.97))

$$\frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0}e^{i(\Delta-\Delta_0)} = \frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0}e^{i\delta\Delta} \approx 1 - iCf(d_j, n_j) \tag{A2.255}$$

Par l'utilisation de l'approximation suivante

$$e^{i\delta\Delta} \approx 1 + i\delta\Delta \quad (\delta\Delta << 1) \tag{A2.256}$$

et sa substitution dans l'éq. (A2.255), on obtient que

$$\frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0}(1 + i\delta\Delta) \approx 1 - iCf(d_j, n_j) \tag{A2.257}$$

puis

$$\left(\frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0} - 1\right) + i\left(\frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0}\right)\delta\Delta \approx -iCf(d_j, n_j) \tag{A2.258}$$

Par l'utilisation de l'approximation suivante (Drude, 1889)[144]

$$\frac{\tan\Psi}{\tan\Psi_0} - 1 \approx \frac{2\delta\Psi}{\sin 2\Psi_0} \quad (\delta\Psi << 1) \tag{A2.259}$$

et sa substitution dans l'éq. (A2.258), on obtient que

$$\left(\frac{2\delta\Psi}{\sin 2\Psi_0}\right) + i\left(1 + \frac{2\delta\Psi}{\sin 2\Psi_0}\right)\delta\Delta \approx -iCf(d_j, n_j) \tag{A2.260}$$

---

[144] L'origine de cette approximation due à Drude est quelque peu nébuleuse. Malheureusement, ni Drude, ni les auteurs qui se sont basés sur ses travaux et qui ont utilisés cette approximation dans le développement des équations variationnelles de Ψ et Δ, n'ont crû bon de mentionner la manière dont celle-ci a été obtenue.

Par la séparation des parties réelle et imaginaire de l'éq. (A2.260), on obtient que

$$\frac{2\delta\Psi}{\sin 2\Psi_0} \approx 0 \tag{A2.261}$$

$$\left(1+\frac{2\delta\Psi}{\sin 2\Psi_0}\right)\delta\Delta \approx -Cf(d_j, n_j) \tag{A2.262}$$

Par le réarrangement de l'éq. (A2.261) et sa substitution dans l'éq. (A2.262), on obtient finalement que

$$\delta\Psi = \Psi - \Psi_0 \approx 0 \tag{A2.263}$$

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta_0 \approx -Cf(d_j, n_j)^{145} \tag{A2.264}$$

Ce sont les équations variationnelles de Drude de Ψ et Δ pour un milieu stratifié avec M_j (isotrope et non absorbant) mince.

---

[145] On obtiendra cependant une expression exacte de $\delta\Delta$ en suivant une procédure élaborée par Saxena (1965): (i) utilisation dans l'éq. (A2.255) de l'identité trigonométrique complexe $e^{i\delta\Delta} = \cos\delta\Delta + i\sin\delta\Delta$, (ii) séparation des parties réelle et imaginaire et (iii) division de la partie imaginaire par la partie réelle. On obtient alors que

$$\tan\delta\Delta = -Cf(d_j, n_j) \text{ ou } \delta\Delta = \Delta - \Delta_0 = -\tan^{-1}(Cf(d_j, n_j)).$$

A3.1 Équation de θ_i^{exp}

On rappelle d'abord que (éq. (A2.78) avec $\rho = \rho^{exp}$ et $\theta_x = \theta_x^{exp}$, $x = i, k$)

$$\rho^{exp} = \frac{n_i \sin^2 \theta_i^{exp} - n_k \cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp}}{n_i \sin^2 \theta_i^{exp} + n_k \cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp}} \tag{A3.01}$$

Par le réarrangement de l'éq. (A3.01), on obtient que

$$\rho^{exp} = \frac{\sin^2 \theta_i^{exp} - (n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp}}{\sin^2 \theta_i^{exp} + (n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp}} \tag{A3.02}$$

puis

$$\rho^{exp}\left(\sin^2 \theta_i^{exp} + (n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp}\right) = \sin^2 \theta_i^{exp} - (n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp} \tag{A3.03}$$

Par l'isolement du facteur (n_k/n_i) dans l'éq. (A3.03), on obtient que

$$\rho^{exp}(n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp} + (n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp} = \sin^2 \theta_i^{exp} - \rho^{exp} \sin^2 \theta_i^{exp} \tag{A3.04}$$

puis

$$\left(1 + \rho^{exp}\right)(n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp} = \left(1 - \rho^{exp}\right)\sin^2 \theta_i^{exp} \tag{A3.05}$$

de sorte que

$$(n_k/n_i)\cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp} = \left(\frac{1 - \rho^{exp}}{1 + \rho^{exp}}\right)\sin^2 \theta_i^{exp} \tag{A3.06}$$

Par l'élévation au carré de l'éq. (A3.06), on obtient que

$$\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2 \cos\theta_i^{exp} \cos\theta_k^{exp} = \left(\frac{1 - \rho^{exp}}{1 + \rho^{exp}}\right)^2 \sin^4 \theta_i^{exp} \tag{A3.07}$$

puis

$$\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2 \cos^2 \theta_i^{exp}\left(1 - \sin^2 \theta_k^{exp}\right) = \left(\frac{1 - \rho^{exp}}{1 + \rho^{exp}}\right)^2 \sin^4 \theta_i^{exp} \tag{A3.08}$$

Par la substitution de l'éq. (A2.111) élevée au carré dans l'éq. (A3.08), on obtient que

$$\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2 \cos^2\theta_i^{exp}\left(1-\left(\frac{n_i}{n_k}\right)^2 \sin^2\theta_i^{exp}\right)=\left(\frac{1-\rho^{exp}}{1+\rho^{exp}}\right)^2 \sin^4\theta_i^{exp} \qquad \text{(A3.09)}$$

puis

$$\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2 \cos^2\theta_i^{exp}-\sin^2\theta_i^{exp}\cos^2\theta_i^{exp}=\left(\frac{1-\rho^{exp}}{1+\rho^{exp}}\right)^2 \sin^4\theta_i^{exp} \qquad \text{(A3.10)}$$

puis

$$\left(\frac{1-\rho^{exp}}{1+\rho^{exp}}\right)^2 \sin^4\theta_i^{exp}+\sin^2\theta_i^{exp}\cos^2\theta_i^{exp}-\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2 \cos^2\theta_i^{exp}=0 \qquad \text{(A3.11)}$$

Par la substitution de la constante suivante

$$C_\rho=\frac{1-\rho^{exp}}{1+\rho^{exp}} \qquad \text{(A3.12)}$$

dans l'éq. (A3.11), on obtient que

$$C_\rho^2 \sin^4\theta_i^{exp}+\sin^2\theta_i^{exp}\left(1-\sin^2\theta_i^{exp}\right)-\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2\left(1-\sin^2\theta_i^{exp}\right)=0 \qquad \text{(A3.13)}$$

puis

$$C_\rho^2 \sin^4\theta_i^{exp}-\sin^4\theta_i^{exp}+\sin^2\theta_i^{exp}+\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2 \sin^2\theta_i^{exp}-\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2=0 \qquad \text{(A3.14)}$$

de sorte que

$$\left(C_\rho^2-1\right)\sin^4\theta_i^{exp}+\left(1+\left(n_k/n_i\right)^2\right)\sin^2\theta_i^{exp}-\left(\frac{n_k}{n_i}\right)^2=0 \qquad \text{(A3.15)}$$

Par le changement de variable suivant

$$x = \sin^2 \theta_i^{\exp} \tag{A3.16}$$

dans l'éq. (A3.15), on obtient que

$$a_2 x^2 + a_1 x + a_0 = 0 \tag{A3.17}$$

avec

$$a_0 = -(n_k / n_i)^2 \tag{A3.18a}$$

$$a_1 = 1 + (n_k / n_i)^2 \tag{A3.18b}$$

$$a_2 = C_\rho^2 - 1 \tag{A3.18c}$$

Par la méthode de résolution conventionnelle de cette équation quadratique, on obtient deux solutions telles que

$$x_\pm = \frac{-a_1 \pm \left(a_1^2 - 4a_0 a_2\right)^{1/2}}{2a_2} \tag{A3.19}$$

La seule solution valable de l'éq. (A3.19) sera celle se retrouvant dans l'intervalle $x \in [0, 1]$. Avec cette solution, on obtient pour une valeur donné de ρ^{exp} (et, en conséquence, de $\Psi_0^{exp} = \psi^{exp}$ et $\Delta_0^{exp} = \delta^{exp}$) que

$$\theta_i^{exp} = \sin^{-1}\left[(x)^{1/2}\right] \tag{A3.20}$$ ◀

A3.2 Obtention des éqs. (3.09) et (3.10a,b)

On rappelle d'abord que (voir éqs. (3.06), (3.07) et (3.08a-e))

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_e = \left(J_A \cdot J_{A_r} \cdot J_E^{iso} \cdot J_R^{\delta_R} \cdot J_P\right)\tilde{\boldsymbol{E}}_i \tag{A3.21}$$

avec

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_i = \frac{1}{(2)^{1/2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix} \tag{A3.22}$$

et[146]

$$J_P(\theta_P) = \tilde{C}_P\begin{bmatrix} \cos^2\theta_P & \sin\theta_P\cos\theta_P \\ \sin\theta_P\cos\theta_P & \sin^2\theta_P \end{bmatrix} \tag{A3.23a}$$

$$J_R^{\delta_R}(\theta_R) = \tilde{C}_R\begin{bmatrix} \cos^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\sin^2\theta_R & \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R \end{bmatrix} \tag{A3.23b}$$

$$J_E^{iso} = \begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \tag{A3.23c}$$

$$J_{A_r}\left(\theta_{A_r}(t)\right) = \tilde{C}_{A_r}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix} \quad \left(\theta_{A_r}(t) = \omega t\right) \tag{A3.23d}$$

$$J_A(\theta_A) = \tilde{C}_A\begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix} \tag{A3.23e}$$

---

[146] On notera pour l'éq. (A3.23c) que $R^x = r_{ik}^x$ ou R_{ik}^x ($x = p, s$) pour un milieu stratifié constitué de deux ou trois milieux simples et non absorbants.

Par la substitution des éqs. (A3.22) et (A3.23a-e) dans l'éq. (A3.21), on obtient que

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{E}}_e &= \tilde{C}_{comb}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\sin^2\theta_R & \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R \end{bmatrix} \\
&\times\begin{bmatrix} \cos^2\theta_P & \sin\theta_P\cos\theta_P \\ \sin\theta_P\cos\theta_P & \sin^2\theta_P \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb}e^{\pm i\theta_P}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \\
&\times\begin{bmatrix} \cos^2\theta_R + \tilde{\rho}_R\sin^2\theta_R & \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R & \sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos\theta_P \\ \sin\theta_P \end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb}e^{\pm i\theta_P}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \\
&\times\begin{bmatrix} \cos\theta_P\left(\cos^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\sin^2\theta_R\right) + \sin\theta_P\left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R \\ \cos\theta_P\left(\left(1-e^{-i\delta_R}\right)\sin\theta_R\cos\theta_R\right) + \sin\theta_P\left(\sin^2\theta_R + e^{-i\delta_R}\cos^2\theta_R\right) \end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb}e^{\pm i\theta_P}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \\
&\times\begin{bmatrix} \cos\theta_R\left(\cos\theta_R\cos\theta_P + \sin\theta_R\sin\theta_P\right) + e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\left(\sin\theta_R\cos\theta_P - \cos\theta_R\sin\theta_P\right) \\ \sin\theta_R\left(\cos\theta_R\cos\theta_P + \sin\theta_R\sin\theta_P\right) - e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\left(\sin\theta_R\cos\theta_P - \cos\theta_R\sin\theta_P\right) \end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{A3.24}
$$

avec

$$\tilde{C}_{comb} = \tilde{C}_A\tilde{C}_{A_r}\tilde{C}_R\tilde{C}_P \tag{A3.25}$$

Par la substitution des identités trigonométriques suivantes

$$\cos(\theta_R - \theta_P) = \cos\theta_R \cos\theta_P + \sin\theta_R \sin\theta_P \tag{A3.26a}$$

$$\sin(\theta_R - \theta_P) = \sin\theta_R \cos\theta_P - \cos\theta_R \sin\theta_P \tag{A3.26b}$$

dans l'éq. (A3.25), on obtient que

$$\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{E}}_e &= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^p & 0 \\ 0 & R^s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) + e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P) \\ \sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) - e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P) \end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_{A_r}(t) & \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) & \sin^2\theta_{A_r}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^p\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) + e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \\ R^s\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) - e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \begin{bmatrix} \cos^2\theta_A & \sin\theta_A\cos\theta_A \\ \sin\theta_A\cos\theta_A & \sin^2\theta_A \end{bmatrix} \\
&\times \begin{bmatrix} R^p\cos^2\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) + e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) + R^s\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) - e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \\ R^p\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) + e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) + R^s\sin^2\theta_{A_r}(t)\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P) - e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{A3.27}$$

Par le réarrangement des termes de l'éq. (A3.27), on obtient que

$$
\begin{aligned}
\tilde{\boldsymbol{E}}_e &= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \begin{bmatrix}
\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} R^p \cos^2\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \\ +R^s\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\end{pmatrix} \\
+\sin\theta_A\cos\theta_A \begin{pmatrix} R^p \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \\ +R^s\sin^2\theta_{A_r}(t)\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\end{pmatrix} \\
\sin\theta_A\cos\theta_A \begin{pmatrix} R^p \cos^2\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \\ +R^s\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\end{pmatrix} \\
+\sin^2\theta_A \begin{pmatrix} R^p \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right) \\ +R^s\sin^2\theta_{A_r}(t)\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\end{pmatrix}
\end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \begin{bmatrix}
R^p\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\cos^2\theta_A\cos^2\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\cos\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\right) \\
+R^s\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\cos^2\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\cos\theta_A\sin^2\theta_{A_r}(t)\right) \\
R^p\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\sin\theta_A\cos\theta_A\cos^2\theta_{A_r}(t)+\sin^2\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\right) \\
+R^s\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\sin\theta_A\cos\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)+\sin^2\theta_A\sin^2\theta_{A_r}(t)\right)
\end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{A3.28}
$$

puis

$$
\tilde{\boldsymbol{E}}_e = \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \begin{bmatrix}
R^p\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\cos\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\right) \\
+R^s\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\cos\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\right) \\
R^p\left(\cos\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)+e^{-i\delta_R}\sin\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\sin\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\right) \\
+R^s\left(\sin\theta_R\cos(\theta_R-\theta_P)-e^{-i\delta_R}\cos\theta_R\sin(\theta_R-\theta_P)\right)\sin\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\left(\cos\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)\right)
\end{bmatrix}
\tag{A3.29}
$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante

$$
\cos\left(\theta_A-\theta_{A_r}(t)\right)=\cos\theta_A\cos\theta_{A_r}(t)+\sin\theta_A\sin\theta_{A_r}(t)
\tag{A3.30}
$$

dans l'éq. (A3.29), on obtient que

$$
\begin{aligned}
&= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \cos\left(\theta_A - \theta_{A_r}(t)\right) \begin{bmatrix} \cos\theta_A \begin{pmatrix} R^p\left(\cos\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P) + e^{-i\delta_R} \sin\theta_R \sin(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) \\ + R^s\left(\sin\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P) - e^{-i\delta_R} \cos\theta_R \sin(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix} \\ \sin\theta_A \begin{pmatrix} R^p\left(\cos\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P) + e^{-i\delta_R} \sin\theta_R \sin(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) \\ + R^s\left(\sin\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P) - e^{-i\delta_R} \cos\theta_R \sin(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix} \end{bmatrix} \\
&= \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \cos\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P) \cos\left(\theta_A - \theta_{A_r}(t)\right) \begin{bmatrix} \cos\theta_A \left(R^p\left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^s\left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \\ \sin\theta_A \left(R^p\left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^s\left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{A3.31}
$$

de sorte que

$$
\tilde{\boldsymbol{E}}_o = \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} \cos\theta_R \cos(\theta_R - \theta_P) \cos\left(\theta_A - \theta_{A_r}(t)\right) \begin{bmatrix} \tilde{\boldsymbol{E}}_{0x} \\ \tilde{\boldsymbol{E}}_{0y} \end{bmatrix} \tag{A3.32}
$$

avec

$$
\tilde{\boldsymbol{E}}_{0x} = \cos\theta_A \left(R^p\left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^s\left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.33a}
$$

$$
\tilde{\boldsymbol{E}}_{0y} = \sin\theta_A \left(R^p\left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^s\left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.33b}
$$

A3.3 Obtention des éqs. (3.12)-(3.16a-d)

On rappelle d'abord que (voir éq. (3.11))

$$
\begin{aligned}
I(t) &\propto \left\langle \tilde{\boldsymbol{E}}_e^{\dagger} \cdot \tilde{\boldsymbol{E}}_e \right\rangle \\
&= \tilde{C}_{comb}^{*} \tilde{C}_{comb} e^{\pm i\theta_P} e^{\mp i\theta_P} \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P) \cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \left\langle \tilde{\boldsymbol{E}}_{0x}^{*} \tilde{\boldsymbol{E}}_{0x} + \tilde{\boldsymbol{E}}_{0y}^{*} \tilde{\boldsymbol{E}}_{0y} \right\rangle \\
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P) \cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \left\langle \left|\tilde{\boldsymbol{E}}_{0x}\right|^2 + \left|\tilde{\boldsymbol{E}}_{0y}\right|^2 \right\rangle
\end{aligned}
\tag{A3.34}
$$

Par la substitution des éqs. (A3.33a,b) dans l'éq. (A3.34), on obtient que

$$
I(t) = \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P) \cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \left[\begin{array}{l} \begin{pmatrix} \cos\theta_A \left(R^{p*}\left(1 + e^{i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^{s*}\left(\tan\theta_R - e^{i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \\ \times \cos\theta_A \left(R^{p}\left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^{s}\left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \end{pmatrix} \\ + \begin{pmatrix} \sin\theta_A \left(R^{p*}\left(1 + e^{i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^{s*}\left(\tan\theta_R - e^{i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \\ \times \sin\theta_A \left(R^{p}\left(1 + e^{-i\delta_R} \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\cos\theta_{A_r}(t) + R^{s}\left(\tan\theta_R - e^{-i\delta_R} \tan(\theta_R - \theta_P)\right)\sin\theta_{A_r}(t)\right) \end{pmatrix} \end{array} \right]
$$

$$
\begin{aligned}
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2(\theta_A-\theta_{A_r}(t)) \left[\begin{array}{l}
\cos^2\theta_A \left(\begin{array}{l}
\left|R^p\right|^2\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left|R^s\right|^2\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\begin{array}{l}
R^{p*}R^s\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right) \\
+R^pR^{s*}\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right) \\
+\sin^2\theta_A \left(\begin{array}{l}
\left|R^p\right|^2\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left|R^s\right|^2\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\begin{array}{l}
R^{p*}R^s\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right) \\
+R^pR^{s*}\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right)
\end{array}\right] \\
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2(\theta_A-\theta_{A_r}(t)) \left(\begin{array}{l}
\left|R^p\right|^2\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left|R^s\right|^2\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\begin{array}{l}
R^{p*}R^s\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right) \\
+R^pR^{s*}\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right)
\end{aligned}
\tag{A3.35}
$$

puis

$$I(t)=\left|\tilde{C}_{comb}\right|^2\left|R^s\right|^2\cos^2\theta_R\cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2(\theta_A-\theta_{A_r}(t))\left[\begin{array}{l}\left(\frac{|R^p|}{|R^s|}\right)^2\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t)\\+\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t)\\+\left(\begin{array}{l}\frac{R^{p*}R^s}{|R^s|^2}\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\\+\frac{R^pR^{s*}}{|R^s|^2}\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\end{array}\right] \tag{A3.36}$$

Par la substitution des identités suivantes[147]

$$\tan^2\Psi=\left(\frac{|R^p|}{|R^s|}\right)^2 \tag{A3.37a}$$

$$\frac{R^{p*}R^s}{|R^s|^2}=\tan\Psi e^{-i\Delta} \tag{A3.37b}$$

$$\frac{R^pR^{s*}}{|R^s|^2}=\tan\Psi e^{i\Delta} \tag{A3.37c}$$

[147] On notera pour les éqs. (A3.37a-c) que $\Psi = \psi$ ou Ψ et $\Delta = \delta$ ou Δ pour un milieu stratifié constitué de deux ou trois milieux simples et non absorbants.

dans l'éq. (A3.36), on obtient que

$$
\begin{aligned}
I(t) &= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2(\theta_A-\theta_{A_r}(t)) \\
&\quad \times \left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\tan\Psi\left(\begin{array}{l} e^{-i\Delta}\left(1+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right) \\ +e^{i\Delta}\left(1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\left(\tan\theta_R-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)\right)\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right] \\
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2(\theta_A-\theta_{A_r}(t)) \\
&\quad \times \left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(\begin{array}{l}1+e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)+e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P) \\ +e^{-i\delta_R}e^{i\delta_R}\tan^2\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{array}\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\begin{array}{l}\tan^2\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)-e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P) \\ +e^{-i\delta_R}e^{i\delta_R}\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{array}\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\tan\Psi\left(\begin{array}{l} e^{-i\Delta}\left(\begin{array}{l}\tan\theta_R-e^{-i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P)+e^{i\delta_R}\tan^2\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P) \\ -e^{-i\delta_R}e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{array}\right) \\ +e^{i\Delta}\left(\begin{array}{l}\tan\theta_R+e^{-i\delta_R}\tan^2\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)-e^{i\delta_R}\tan(\theta_R-\theta_P) \\ -e^{-i\delta_R}e^{i\delta_R}\tan\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{array}\right)\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right]
\end{aligned}
$$

$$
= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t))\left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(1 + \left(e^{-i\delta_R} + e^{i\delta_R}\right)\tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+ \left(\tan^2\theta_R - \left(e^{-i\delta_R} + e^{i\delta_R}\right)\tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+ \tan\Psi\left(\begin{array}{l} e^{-i\Delta}\left(\begin{array}{l}\tan\theta_R - \left(e^{-i\delta_R} - e^{i\delta_R}\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R - \theta_P) \\ -\tan\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\end{array}\right) \\ + e^{i\Delta}\left(\begin{array}{l}\tan\theta_R + \left(e^{-i\delta_R}\tan^2\theta_R - e^{i\delta_R}\right)\tan(\theta_R - \theta_P) \\ -\tan\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\end{array}\right)\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right] \tag{A3.38}
$$

Par la substitution des identités suivantes

$$
e^{\pm i\Delta} = \cos\Delta \pm i\sin\Delta \tag{A3.39a,b}
$$

dans l'éq. (A3.38), on obtient que

$$
\begin{aligned}
I(t) &= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2\left(\theta_A-\theta_{A_r}(t)\right) \\
&\left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(1+\left(e^{-i\delta_R}+e^{i\delta_R}\right)\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)+\tan^2\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\tan^2\theta_R-\left(e^{-i\delta_R}+e^{i\delta_R}\right)\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)+\tan^2(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\tan\Psi\left(\begin{array}{l}
(\cos\Delta-i\sin\Delta)\begin{pmatrix}\tan\theta_R-\left(e^{-i\delta_R}-e^{i\delta_R}\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R-\theta_P) \\ -\tan\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{pmatrix} \\
+(\cos\Delta+i\sin\Delta)\begin{pmatrix}\tan\theta_R+\left(e^{-i\delta_R}\tan^2\theta_R-e^{i\delta_R}\right)\tan(\theta_R-\theta_P) \\ -\tan\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{pmatrix}
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right] \\
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2\left(\theta_A-\theta_{A_r}(t)\right) \\
&\left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(1+\left(e^{-i\delta_R}+e^{i\delta_R}\right)\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)+\tan^2\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+\left(\tan^2\theta_R-\left(e^{-i\delta_R}+e^{i\delta_R}\right)\tan\theta_R\tan(\theta_R-\theta_P)+\tan^2(\theta_R-\theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+\tan\Psi\left(\begin{array}{l}
\cos\Delta\begin{pmatrix}2\tan\theta_R-\left(e^{-i\delta_R}+e^{i\delta_R}\right)\left(1-\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R-\theta_P) \\ -2\tan\theta_R\tan^2(\theta_R-\theta_P)\end{pmatrix} \\
+i\sin\Delta\left(e^{-i\delta_R}-e^{i\delta_R}\right)\left(1+\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R-\theta_P)
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right]
\end{aligned}
\tag{A3.40}
$$

Par la substitution des identités trigonométriques suivantes

$$
e^{i\delta_R} \pm e^{-i\delta_R} = \begin{cases} 2\cos\delta_R \\ 2i\sin\delta_R \end{cases} \tag{A3.41a,b}
$$

dans l'éq. (A3.40), on obtient que

$$
\begin{aligned}
I(t) &= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \\
&\quad \times \left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(1 + 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+ \left(\tan^2\theta_R - 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+ \tan\Psi\left(\begin{array}{l}
\cos\Delta\left(\begin{array}{l}
2\tan\theta_R - 2\cos\delta_R\left(1 - \tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R - \theta_P) \\
- 2\tan\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)
\end{array}\right) \\
+ 2\sin\Delta \sin\delta_R\left(1 + \tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R - \theta_P)
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \\
&\quad \times \left[\begin{array}{l}
\tan^2\Psi\left(1 + 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\
+ \left(\tan^2\theta_R - 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\
+ 2\tan\Psi\left(\begin{array}{l}
\cos\Delta\tan\theta_R\left(1 - \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right) \\
- \left(\begin{array}{l}
\cos\Delta\cos\delta_R\left(1 - \tan^2\theta_R\right) \\
- \sin\Delta\sin\delta_R\left(1 + \tan^2\theta_R\right)
\end{array}\right)\tan(\theta_R - \theta_P)
\end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)
\end{array}\right]
\end{aligned}
$$

$$= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \left[\begin{array}{l} \tan^2\Psi\left(1 + 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + \left(\tan^2\theta_R - 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2\tan\Psi\left(\begin{array}{l} \cos\Delta \tan\theta_R\left(1 - \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right) \\ -\left(\begin{array}{l} (\cos\Delta\cos\delta_R - \sin\Delta\sin\delta_R) \\ -(\cos\Delta\cos\delta_R + \sin\Delta\sin\delta_R)\tan^2\theta_R \end{array}\right)\tan(\theta_R - \theta_P) \end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \end{array}\right] \quad \text{(A3.42)}$$

Par la substitution des identités trigonométriques suivantes

$$\cos(\Delta \pm \delta_R) = \cos\Delta\cos\delta_R \mp \sin\Delta\sin\delta_R \quad \text{(A3.43a,b)}$$

dans l'éq. (A3.42), on obtient que

$$I(t) = \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2(\theta_A - \theta_{A_r}(t)) \left[\begin{array}{l} \tan^2\Psi\left(1 + 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + \left(\tan^2\theta_R - 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right)\sin^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2\tan\Psi\left(\begin{array}{l} \cos\Delta \tan\theta_R\left(1 - \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right) \\ -\left(\cos(\Delta + \delta_R) - \cos(\Delta - \delta_R)\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R - \theta_P) \end{array}\right)\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \end{array}\right] \quad \text{(A3.44)}$$

Par la substitution des constantes suivantes

$$a_1(\delta_R,\theta_R,\theta_P) = 1 + 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2\theta_R \tan^2(\theta_R - \theta_P) \tag{A3.45a}$$

$$a_2(\delta_R,\theta_R,\theta_P) = \tan^2\theta_R - 2\cos\delta_R \tan\theta_R \tan(\theta_R - \theta_P) + \tan^2(\theta_R - \theta_P) \tag{A3.45b}$$

$$a_3(\delta_R,\theta_R,\theta_P,\Delta) = \cos\Delta \tan\theta_R\left(1 - \tan^2(\theta_R - \theta_P)\right) - \left(\cos(\Delta + \delta_R) - \cos(\Delta - \delta_R)\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R - \theta_P) \tag{A3.45c}$$

dans l'éq. (A3.44), on obtient que

$$I(t) = \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2\left(\theta_A - \theta_{A_r}(t)\right)\left(a_1 \tan^2\Psi \cos^2\theta_{A_r}(t) + a_2 \sin^2\theta_{A_r}(t) + 2a_3 \tan\Psi \sin\theta_{A_r} \cos\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.46}$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante élevée au carré

$$\begin{aligned}\cos^2\left(\theta_A - \theta_{A_r}(t)\right) &= \left(\cos\theta_A \cos\theta_{A_r}(t) + \sin\theta_A \sin\theta_{A_r}(t)\right)^2 \\ &= \cos^2\theta_A \cos^2\theta_{A_r}(t) + 2\sin\theta_A \cos\theta_A \sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) + \sin^2\theta_A \sin^2\theta_{A_r}(t)\end{aligned} \tag{A3.47}$$

dans l'éq. (A3.46), on obtient que

$$
\begin{aligned}
I(t) &= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P) \begin{pmatrix} a_1 \tan^2\Psi \cos^2\theta_A \cos^4\theta_{A_r}(t) + 2a_1 \tan^2\Psi \sin\theta_A \cos\theta_A \sin\theta_{A_r}(t)\cos^3\theta_{A_r}(t) \\ + a_1 \tan^2\Psi \sin^2\theta_A \sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) + a_2 \cos^2\theta_A \sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2a_2 \sin\theta_A \cos\theta_A \sin^3\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) + a_2 \sin^2\theta_A \sin^4\theta_{A_r}(t) \\ + 2a_3 \tan\Psi \cos^2\theta_A \sin\theta_{A_r}(t)\cos^3\theta_{A_r}(t) + 4a_3 \tan\Psi \sin\theta_A \cos\theta_A \sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2a_3 \tan\Psi \sin^2\theta_A \sin^3\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix} \\
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} a_1 \tan^2\Psi \cos^4\theta_{A_r}(t) + 2a_1 \tan^2\Psi \tan\theta_A \sin\theta_{A_r}(t)\cos^3\theta_{A_r}(t) \\ + a_1 \tan^2\Psi \tan^2\theta_A \sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) + a_2 \sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2a_2 \tan\theta_A \sin^3\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) + a_2 \tan^2\theta_A \sin^4\theta_{A_r}(t) \\ + 2a_3 \tan\Psi \sin\theta_{A_r}(t)\cos^3\theta_{A_r}(t) + 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2a_3 \tan\Psi \tan^2\theta_A \sin^3\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix} \\
&= \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} (a_1 \tan^2\Psi \tan^2\theta_A + a_2 + 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A)\sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) \\ + 2(a_1 \tan^2\Psi \tan\theta_A + a_3 \tan\Psi)\sin\theta_{A_r}(t)\cos^3\theta_{A_r}(t) \\ + 2(a_2 \tan\theta_A + a_3 \tan\Psi \tan^2\theta_A)\sin^3\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \\ + a_2 \tan^2\theta_A \sin^4\theta_{A_r}(t) + a_1 \tan^2\Psi \cos^4\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{A3.48}
$$

Par la substitution des identités trigonométriques de puissances suivantes

$$\sin^2\theta_{A_r}(t) = \frac{1}{2}\left(1 - \cos 2\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.49a}$$

$$\sin^4\theta_{A_r}(t) = \frac{1}{8}\left(3 - 4\cos 2\theta_{A_r}(t) + \cos 4\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.49b}$$

$$\cos^2\theta_{A_r}(t) = \frac{1}{2}\left(1 + \cos 2\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.49c}$$

$$\cos^4\theta_{A_r}(t) = \frac{1}{8}\left(3 + 4\cos 2\theta_{A_r}(t) + \cos 4\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.49d}$$

et des identités trigonométriques d'angles multiples suivantes

$$\sin 2\theta_{A_r}(t) = 2\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t) \tag{A3.50a}$$

$$\sin 4\theta_{A_r}(t) = -4\sin\theta_{A_r}(t)\cos\theta_{A_r}(t)\left(2\sin^2\theta_{A_r}(t) - 1\right) = 2\sin 2\theta_{A_r}(t)\cos 2\theta_{A_r}(t) \tag{A3.50b}$$

$$\cos 4\theta_{A_r}(t) = 8\cos^2\theta_{A_r}(t)\left(\cos^2\theta_{A_r}(t) - 1\right) + 1 = -8\sin^2\theta_{A_r}(t)\cos^2\theta_{A_r}(t) + 1 \tag{A3.50c}$$

dans l'éq. (A3.48), on obtient que

$$I(t) = \left|\tilde{C}_{comb}\right|^2 \left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R - \theta_P)\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} \frac{1}{8}\left(a_1\tan^2\Psi\tan^2\theta_A + a_2 + 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\left(1 - \cos 4\theta_{A_r}(t)\right) \\ + \frac{1}{2}\tan\Psi\left(a_1\tan\Psi\tan\theta_A + a_3\right)\sin 2\theta_{A_r}\left(1 + \cos 2\theta_{A_r}(t)\right) \\ + \frac{1}{2}\left(a_2 + a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\tan\theta_A\sin 2\theta_{A_r}\left(1 - \cos 2\theta_{A_r}(t)\right) \\ + \frac{a_2}{8}\tan^2\theta_A\left(3 - 4\cos 2\theta_{A_r}(t) + \cos 4\theta_{A_r}(t)\right) + \frac{a_1}{8}\tan^2\Psi\left(3 + 4\cos 2\theta_{A_r}(t) + \cos 4\theta_{A_r}(t)\right) \end{pmatrix}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\left|\tilde{C}_{comb}\right|^2}{8}\left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} \left(a_1\tan^2\Psi\tan^2\theta_A + a_2 + 3\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\tan^2\theta_A\right) + 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right) \\ +4\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\tan^2\theta_A\right)\cos 2\theta_{A_r}(t) \\ +4\left(\tan\Psi\left(a_1\tan\Psi\tan\theta_A + a_3\right) + \left(a_2 + a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\tan\theta_A\right)\sin 2\theta_{A_r}(t) \\ -\left(a_1\tan^2\Psi\tan^2\theta_A + a_2 - \left(a_1\tan^2\Psi + a_2\tan^2\theta_A\right) + 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\cos 4\theta_{A_r}(t) \\ +2\left(\tan\Psi\left(a_1\tan\Psi\tan\theta_A + a_3\right) - \left(a_2 + a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\tan\theta_A\right)\sin 4\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix} \\
&= \frac{\left|\tilde{C}_{comb}\right|^2}{8}\left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} \left(a_1\tan^2\Psi\left(3+\tan^2\theta_A\right) + a_2\left(1+3\tan^2\theta_A\right) + 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right) \\ +4\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\tan^2\theta_A\right)\cos 2\theta_{A_r}(t) \\ +4\left(\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right)\tan\theta_A + a_3\tan\Psi\left(1+\tan^2\theta_A\right)\right)\sin 2\theta_{A_r}(t) \\ +\left(a_1\tan^2\Psi\left(1-\tan^2\theta_A\right) - a_2\left(1-\tan^2\theta_A\right) - 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\cos 4\theta_{A_r}(t) \\ +2\left(\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\right)\tan\theta_A + a_3\tan\Psi\left(1-\tan^2\theta_A\right)\right)\sin 4\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix} \\
&= \frac{\left|\tilde{C}_{comb}\right|^2}{8}\left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2\theta_A \begin{pmatrix} \left(a_1\tan^2\Psi\left(3+\tan^2\theta_A\right) + a_2\left(1+3\tan^2\theta_A\right) + 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right) \\ +4\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\tan^2\theta_A\right)\cos 2\theta_{A_r}(t) \\ +4\left(\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right)\tan\theta_A + a_3\tan\Psi\left(1+\tan^2\theta_A\right)\right)\sin 2\theta_{A_r}(t) \\ +\left(\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\right)\left(1-\tan^2\theta_A\right) - 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A\right)\cos 4\theta_{A_r}(t) \\ +2\left(\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\right)\tan\theta_A + a_3\tan\Psi\left(1-\tan^2\theta_A\right)\right)\sin 4\theta_{A_r}(t) \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{A3.51}
$$

puis

$$
I(t) = \frac{\left|\tilde{C}_{comb}\right|^2}{8}\left|R^s\right|^2 \cos^2\theta_R \cos^2(\theta_R-\theta_P)\cos^2\theta_A\left(b_0 + b_{2c}\cos 2\theta_{A_r}(t) + b_{2s}\sin 2\theta_{A_r}(t) + b_{4c}\cos 4\theta_{A_r}(t) + b_{4s}\sin 4\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.52}
$$

avec

$$
b_0 = a_1\tan^2\Psi\left(3+\tan^2\theta_A\right) + a_2\left(1+3\tan^2\theta_A\right) + 4a_3\tan\Psi\tan\theta_A \tag{A3.53a}
$$

$$
b_{2c} = 4\left(a_1\tan^2\Psi - a_2\tan^2\theta_A\right) \tag{A3.53b}
$$

$$
b_{2s} = 4\left(\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right)\tan\theta_A + a_3\tan\Psi\left(1+\tan^2\theta_A\right)\right) \tag{A3.53c}
$$

$$b_{4c} = \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\left(1 - \tan^2 \theta_A\right) - 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \tag{A3.53d}$$

$$b_{4s} = 2\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\tan\theta_A + a_3 \tan\Psi\left(1 - \tan^2 \theta_A\right)\right) \tag{A3.53e}$$

On simplifie davantage l'éq. (A3.52) par le réarrangement des coefficients b_k (k = 0, 2c, 2s, 4c, 4s).

Ainsi, pour le coefficient b_0, on écrit que

$$\begin{aligned} b_0 &= a_1 \tan^2 \Psi\left(3 + \tan^2 \theta_A\right) + a_2\left(1 + 3\tan^2 \theta_A\right) + 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \\ &= a_1 \tan^2 \Psi\left(1 + \tan^2 \theta_A\right) + a_2\left(1 + \tan^2 \theta_A\right) + 2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2 \tan^2 \theta_A\right) + 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \\ &= \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\left(1 + \tan^2 \theta_A\right) + 2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2 \tan^2 \theta_A\right) + 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \end{aligned} \tag{A3.54}$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante

$$\sec^2 \theta_A = 1 + \tan^2 \theta_A \tag{A3.55}$$

dans l'éq. (A3.54), on obtient que

$$\begin{aligned} b_0 &= \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\sec^2 \theta_A + 2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2 \tan^2 \theta_A\right) + 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \\ &= \sec^2 \theta_A\left[\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + 2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2 \tan^2 \theta_A\right)\cos^2 \theta_A + 4a_3 \tan\Psi \sin\theta_A \cos\theta_A\right] \\ &= \sec^2 \theta_A\left[\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + 2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2 \tan^2 \theta_A\right)\cos^2 \theta_A + 2a_3 \tan\Psi \sin 2\theta_A\right] \end{aligned} \tag{A3.56}$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante

$$\tan^2\theta_A = 1 - \sec^2\theta_A \cos 2\theta_A \tag{A3.57}$$

dans l'éq. (A3.56), on obtient que

$$\begin{aligned} b_0 &= \sec^2\theta_A\left[\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right) + 2\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\left(1-\sec^2\theta_A\cos 2\theta_A\right)\right)\cos^2\theta_A + 2a_3\tan\Psi\sin 2\theta_A\right] \\ &= \sec^2\theta_A\left[\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right) + 2\left(a_1\tan^2\Psi\cos^2\theta_A + a_2\left(\cos^2\theta_A - \cos 2\theta_A\right)\right) + 2a_3\tan\Psi\sin 2\theta_A\right] \\ &= \sec^2\theta_A\left[\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right) + 2\left(\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right)\cos^2\theta_A - a_2\cos 2\theta_A\right) + 2a_3\tan\Psi\sin 2\theta_A\right] \\ &= \sec^2\theta_A\left[\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right)\left(1 + 2\cos^2\theta_A\right) - 2a_2\cos 2\theta_A + 2a_3\tan\Psi\sin 2\theta_A\right] \end{aligned} \tag{A3.58}$$

Par la substitution de l'identité trigonométrique suivante

$$\cos 2\theta_A = 2\cos^2\theta_A - 1 \tag{A3.59}$$

dans l'éq. (A3.58), on obtient que

$$\begin{aligned} b_0 &= \sec^2\theta_A\left[\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right)\left(2 + \cos\theta_A\right) - 2a_2\cos 2\theta_A + 2a_3\tan\Psi\sin 2\theta_A\right] \\ &= \sec^2\theta_A\left(2\left(a_1\tan^2\Psi + a_2\right) + \left(a_1\tan^2\Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3\tan\Psi\sin 2\theta_A\right) \end{aligned} \tag{A3.60}$$

Pour le coefficient b_{2c}, on écrit que

$$b_{2c} = 4\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2 \tan^2 \theta_A\right) \tag{A3.61}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.57) dans l'éq. (A3.61), on obtient que

$$\begin{aligned} b_{2c} &= 4\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\left(1 - \sec^2 \theta_A \cos 2\theta_A\right)\right) \\ &= 4\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right) + a_2 \sec^2 \theta_A \cos 2\theta_A\right) \\ &= 4 \sec^2 \theta_A \left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos^2 \theta_A + a_2 \cos 2\theta_A\right) \end{aligned} \tag{A3.62}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.49c) dans l'éq. (A3.62), on obtient que

$$\begin{aligned} b_{2c} &= 2 \sec^2 \theta_A \left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\left(1 + \cos 2\theta_A\right) + 2a_2 \cos 2\theta_A\right) \\ &= 2 \sec^2 \theta_A \left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\cos 2\theta_A\right) \end{aligned} \tag{A3.63}$$

Pour le coefficient b_{2s}, on écrit que

$$b_{2s} = 4\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\tan \theta_A + a_3 \tan \Psi\left(1 + \tan^2 \theta_A\right)\right) \tag{A3.64}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.55) dans l'éq. (A3.64), on obtient que

$$\begin{aligned} b_{2s} &= 4\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\tan\theta_A + a_3 \tan\Psi \sec^2 \theta_A\right) \\ &= 4\sec^2 \theta_A \left(\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\sin\theta_A \cos\theta_A + a_3 \tan\Psi\right) \end{aligned} \tag{A3.65}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.50a) dans l'éq. (A3.65), on obtient que

$$b_{2s} = 2\sec^2 \theta_A \left(2a_3 \tan\Psi + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\sin 2\theta_A\right) \tag{A3.66}$$

Pour le coefficient b_{4c}, on écrit que

$$b_{4c} = \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\left(1 - \tan^2 \theta_A\right) - 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \tag{A3.67}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.57) dans l'éq. (A3.67), on obtient que

$$\begin{aligned} b_{4c} &= \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\sec^2 \theta_A \cos 2\theta_A - 4a_3 \tan\Psi \tan\theta_A \\ &= \sec^2 \theta_A \left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A - 4a_3 \tan\Psi \sin\theta_A \cos\theta_A\right) \end{aligned} \tag{A3.68}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.50a) dans l'éq. (A3.68), on obtient que

$$b_{4c} = \sec^2 \theta_A \left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A - 2a_3 \tan\Psi \sin 2\theta_A\right) \tag{A3.69}$$

Pour le coefficient b_{4s}, on écrit que

$$b_{4s} = 2\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\tan\theta_A + a_3 \tan\Psi\left(1 - \tan^2 \theta_A\right)\right) \tag{A3.70}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.57) dans l'éq. (A3.70), on obtient que

$$\begin{aligned} b_{4s} &= 2\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\tan\theta_A + a_3 \tan\Psi \sec^2 \theta_A \cos 2\theta_A\right) \\ &= 2\sec^2 \theta_A\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\sin\theta_A \cos\theta_A + a_3 \tan\Psi \cos 2\theta_A\right) \end{aligned} \tag{A3.71}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.50a) dans l'éq. (A3.71), on obtient que

$$b_{4s} = \sec^2 \theta_A\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\sin 2\theta_A + 2a_3 \tan\Psi \cos 2\theta_A\right) \tag{A3.72}$$

Maintenant par la substitution des éqs. (A3.60), (A3.63), (A3.66), (A3.69) et (A3.72) dans l'éq. (A3.52), on obtient finalement que[148]

$$I(t) = I_0\left(c_0 + c_{2c} \cos 2\theta_{A_r}(t) + c_{2s} \sin 2\theta_{A_r}(t) + c_{4c} \cos 4\theta_{A_r}(t) + c_{4s} \sin 4\theta_{A_r}(t)\right) \tag{A3.73}$$ ◀

avec

$$c_0 = 2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3 \tan\Psi \sin 2\theta_A \tag{A3.74a}$$ ◀

---

[148] On vérifiera la validité des éqs. (A3.74a-e) en considérant une configuration sans R. En effet, avec $\tilde{\rho}_R = 1$ ($\tau_R = 1$ et $\delta_R = 0$) et $\theta_R = 0°$, puis $a_1 = 1$, $a_2 = \tan^2\theta_P$ et $a_3 = \cos\Delta\tan\theta_P$, on réobtient les coefficients de Fourier de la configuration PEA_rA (voir les éqs. (3)-(6) de Bertucci et al. (1998) adaptées pour un ellipsomètre à modulation par analyseur rotatif (EMAR)).

$$c_{2c} = 2\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\cos 2\theta_A\right) \quad \text{(A3.74b)}$$

$$c_{2s} = 2\left(2a_3 \tan \Psi + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\sin 2\theta_A\right) \quad \text{(A3.74c)}$$

$$c_{4c} = \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A - 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A \quad \text{(A3.74d)}$$

$$c_{4s} = \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\sin 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \cos 2\theta_A \quad \text{(A3.74e)}$$

et

$$I_0 = \frac{\left|C_{comb}\right|^2}{8}\cos^2 \Psi \cos^2\left(\theta_R - \theta_P\right)\cos^2 \theta_R \quad \text{(A3.75)}$$

ou, sous forme normalisée,

$$I(t) = \langle I \rangle \left(1 + \hat{c}_{2c} \cos 2\theta_{A_r}(t) + \hat{c}_{2s} \sin 2\theta_{A_r}(t) + \hat{c}_{4c} \cos 4\theta_{A_r}(t) + \hat{c}_{4s} \sin 4\theta_{A_r}(t)\right) \quad \text{(A3.76)}$$

avec

$$\hat{c}_{2c} = \frac{2\left(\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\cos 2\theta_A\right)}{2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A} \quad \text{(A3.77a)}$$

$$\hat{c}_{2s} = \frac{2\left(2a_3 \tan \Psi + \left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right)\sin 2\theta_A\right)}{2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A} \quad \text{(A3.77b)}$$

$$\hat{c}_{4c} = \frac{\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A - 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A}{2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A} \quad \text{(A3.77c)}$$

$$\hat{c}_{4s} = \frac{\left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\sin 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \cos 2\theta}{2\left(a_1 \tan^2 \Psi + a_2\right) + \left(a_1 \tan^2 \Psi - a_2\right)\cos 2\theta_A + 2a_3 \tan \Psi \sin 2\theta_A} \quad \text{(A3.77d)}$$

et

$$\langle I \rangle = I_0 c_0 \tag{A3.78}$$

On simplifie davantage l'éq. (A3.76) par le réarrangement des coefficients $\hat{c}_k$ (k = 0, 2c, 2s, 4c, 4s).

Ainsi, à partir des éqs. (A3.77a-d), on pose que

$$\hat{c}_{2c} = \frac{2\left[\left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right) + \cos 2\theta_A\right]}{\left[2 + \left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\cos 2\theta_A + \left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\sin 2\theta_A\right]} \tag{A3.79a}$$

$$\hat{c}_{2s} = \frac{2\left[\left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right) + \sin 2\theta_A\right]}{\left[2 + \left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\cos 2\theta_A + \left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\sin 2\theta_A\right]} \tag{A3.79b}$$

$$\hat{c}_{4c} = \frac{\left[\left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\cos 2\theta_A - \left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\sin 2\theta_A\right]}{\left[2 + \left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\cos 2\theta_A + \left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\sin 2\theta_A\right]} \tag{A3.79c}$$

$$\hat{c}_{4s} = \frac{\left[\left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\sin 2\theta_A + \left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\cos 2\theta_A\right]}{\left[2 + \left(\frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\cos 2\theta_A + \left(\frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2}\right)\sin 2\theta_A\right]} \tag{A3.79d}$$

Par la substitution des constantes suivantes

$$r(a_k, \Psi) = \frac{a_1 \tan^2 \Psi - a_2}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2} \quad (k = 1, 2) \tag{A3.80a}$$

$$s(a_k, \Psi, \Delta) = \frac{2a_3 \tan \Psi}{a_1 \tan^2 \Psi + a_2} \quad (k = 1, 2, 3) \tag{A3.80b}$$

dans les éqs. (A3.79a-d), on obtient finalement que

$$\hat{c}_{2c} = \frac{2(r + \cos 2\theta_A)}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \tag{A3.81a}$$

$$\hat{c}_{2s} = \frac{2(s + \sin 2\theta_A)}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \tag{A3.81b}$$

$$\hat{c}_{4c} = \frac{r\cos 2\theta_A - s\sin 2\theta_A}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \tag{A3.81c}$$

$$\hat{c}_{4s} = \frac{r\sin 2\theta_A + s\cos 2\theta_A}{2 + r\cos 2\theta_A + s\sin 2\theta_A} \tag{A3.81d}$$

A3.4 Obtention des éqs. (3.26a-d)

On rappelle d'abord que (voir éqs. (3.17) et (3.18))

$$I_{opt}(t) = c'_0 + c'_{2c}\cos 2\theta_{A_r}(t) + c'_{2s}\sin 2\theta_{A_r}(t) + c'_{4c}\cos 4\theta_{A_r}(t) + c'_{4s}\sin 4\theta_{A_r}(t) \tag{A3.82}$$

et

$$I_{opt}(t') = c''_0 + c''_{2c}\cos 2\theta'_{A_r}(t') + c''_{2s}\sin 2\theta'_{A_r}(t') + c''_{4c}\cos 4\theta'_{A_r}(t') + c''_{4s}\sin 4\theta'_{A_r}(t') \tag{A3.83}$$

avec

$$\theta'_{A_r}(t') = -\omega t' \tag{A3.84}$$

On rappelle aussi que

$$\delta\theta_{A_r} = -\theta_{A_r}(t) + \theta'_{A_r}(t') \tag{A3.85}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.85) dans l'éq. (A3.83), on obtient que

$$I_{opt}(t) = c''_0 + c''_{2c}\cos 2\left(\theta_{A_r}(t) + \delta\theta_{A_r}\right) + c''_{2s}\sin 2\left(\theta_{A_r}(t) + \delta\theta_{A_r}\right) + c''_{4c}\cos 4\left(\theta_{A_r}(t) + \delta\theta_{A_r}\right) + c''_{4s}\sin 4\left(\theta_{A_r}(t) + \delta\theta_{A_r}\right) \tag{A3.86}$$

Par la substitution des identités trigonométriques suivantes

$$\left.\begin{aligned}\cos 2m\left(\theta_{A_r}+\delta\theta_{A_r}\right)&=\cos 2m\theta_{A_r}\cos 2m\delta\theta_{A_r}-\sin 2m\theta_{A_r}\sin 2m\delta\theta_{A_r}\\ \sin 2m\left(\theta_{A_r}+\delta\theta_{A_r}\right)&=\sin 2m\theta_{A_r}\cos 2m\delta\theta_{A_r}+\cos 2m\theta_{A_r}\sin 2m\delta\theta_{A_r}\end{aligned}\right\}\quad (m=1,2) \tag{A3.87a,b}$$

dans l'éq. (A3.86), on obtient que

$$\begin{aligned}I_{opt}(t)&=\begin{bmatrix}c_0''+c_{2c}''\left(\cos 2\theta_{A_r}(t)\cos 2\delta\theta_{A_r}-\sin 2\theta_{A_r}(t)\sin 2\delta\theta_{A_r}\right)+c_{2s}''\left(\sin 2\theta_{A_r}(t)\cos 2\delta\theta_{A_r}+\cos 2\theta_{A_r}(t)\sin 2\delta\theta_{A_r}\right)\\ +c_{4c}''\left(\cos 4\theta_{A_r}(t)\cos 4\delta\theta_{A_r}-\sin 4\theta_{A_r}(t)\sin 4\delta\theta_{A_r}\right)+c_{4s}''\left(\sin 4\theta_{A_r}(t)\cos 4\delta\theta_{A_r}+\cos 4\theta_{A_r}(t)\sin 4\delta\theta_{A_r}\right)\end{bmatrix}\\ &=\begin{bmatrix}c_0''+\left(c_{2c}''\cos 2\delta\theta_{A_r}+c_{2s}''\sin 2\delta\theta_{A_r}\right)\cos 2\theta_{A_r}(t)+\left(-c_{2c}''\sin 2\delta\theta_{A_r}+c_{2s}''\cos 2\delta\theta_{A_r}\right)\sin 2\theta_{A_r}(t)\\ +\left(c_{4c}''\cos 4\delta\theta_{A_r}+c_{4s}''\sin 4\delta\theta_{A_r}\right)\cos 4\theta_{A_r}(t)+\left(-c_{4c}''\sin 4\delta\theta_{A_r}+c_{4s}''\cos 4\delta\theta_{A_r}\right)\sin 4\theta_{A_r}(t)\end{bmatrix}\end{aligned} \tag{A3.88}$$

Par la comparaison entre les éqs. (A3.82) et (A3.88), on obtient finalement que

$$c_0'=c_0'' \tag{A3.89a}$$

$$c_{2c}'=c_{2c}''\cos 2\delta\theta_{A_r}+c_{2s}''\sin 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.89b}$$

$$c_{2s}'=-c_{2c}''\sin 2\delta\theta_{A_r}+c_{2s}''\cos 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.89c}$$

$$c_{4c}'=c_{4c}''\cos 4\delta\theta_{A_r}+c_{4s}''\sin 4\delta\theta_{A_r} \tag{A3.89d}$$

$$c_{4s}'=-c_{4c}''\sin 4\delta\theta_{A_r}+c_{4s}''\cos 4\delta\theta_{A_r} \tag{A3.89e}$$

A3.5 Obtention des éqs. (3.29) et (3.30a-e)

On rappelle d'abord que

$$\left.\frac{dI_{opt}(t')}{d\theta'_{A_r}}\right|_{\theta'_{A_r}=\theta'^{min}_{A_r}} = 0 \tag{A3.90}$$

et

$$\left(\theta'^{min}_{A_r} + \delta\theta_{A_r}\right) - \theta_A = \pm\pi/2 \tag{A3.91}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.83) dans l'éq. (A3.90), on obtient que

$$-2c^*_{2c}\sin 2\theta'^{min}_{A_r} + 2c^*_{2s}\cos 2\theta'^{min}_{A_r} - 4c^*_{4c}\sin 4\theta'^{min}_{A_r} + 4c^*_{4s}\cos 4\theta'^{min}_{A_r} = 0 \tag{A3.92}$$

puis

$$c^*_{2c}\sin 2\theta'^{min}_{A_r} - c^*_{2s}\cos 2\theta'^{min}_{A_r} + 2c^*_{4c}\sin 4\theta'^{min}_{A_r} - 2c^*_{4s}\cos 4\theta'^{min}_{A_r} = 0 \tag{A3.93}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.91) dans l'éq. (A3.93), on obtient que

$$c^*_{2c}\sin 2\left(\theta_A - \delta\theta_{A_r} \pm \pi/2\right) - c^*_{2s}\cos 2\left(\theta_A - \delta\theta_{A_r} \pm \pi/2\right) + 2c^*_{4c}\sin 4\left(\theta_A - \delta\theta_{A_r} \pm \pi/2\right) - 2c^*_{4s}\cos 4\left(\theta_A - \delta\theta_{A_r} \pm \pi/2\right) = 0 \tag{A3.94}$$

En se plaçant à la position du plan d'incidence, c'est-à-dire à celle de A ($\theta_A = 0°$), l'éq. (A3.94) devient telle que

$$c''_{2c}\sin 2\left(-\delta\theta_{A_r}\pm\pi/2\right)-c''_{2s}\cos 2\left(-\delta\theta_{A_r}\pm\pi/2\right)+2c''_{4c}\sin 4\left(-\delta\theta_{A_r}\pm\pi/2\right)-2c''_{4s}\cos 4\left(-\delta\theta_{A_r}\pm\pi/2\right)=0 \tag{A3.95}$$

puis

$$c''_{2c}\sin\left(\pm\pi-2\delta\theta_{A_r}\right)-c''_{2s}\cos\left(\pm\pi-2\delta\theta_{A_r}\right)+2c''_{4c}\sin\left(\pm 2\pi-4\delta\theta_{A_r}\right)-2c''_{4s}\cos\left(\pm 2\pi-4\delta\theta_{A_r}\right)=0 \tag{A3.96}$$

puis

$$\pm c''_{2c}\sin\left(\pi\pm 2\left(-\delta\theta_{A_r}\right)\right)-c''_{2s}\cos\left(\pi\pm 2\left(-\delta\theta_{A_r}\right)\right)\pm 2c''_{4c}\sin\left(2\pi\pm 4\left(-\delta\theta_{A_r}\right)\right)-2c''_{4s}\cos\left(2\pi\pm 4\left(-\delta\theta_{A_r}\right)\right)=0 \tag{A3.97}$$

puis

$$-c''_{2c}\sin 2\left(-\delta\theta_{A_r}\right)+c''_{2s}\cos 2\left(-\delta\theta_{A_r}\right)+2c''_{4c}\sin 4\left(-\delta\theta_{A_r}\right)-2c''_{4s}\cos 4\left(-\delta\theta_{A_r}\right)=0 \tag{A3.98}$$

de sorte que

$$c''_{2c}\sin 2\delta\theta_{A_r}+c''_{2s}\cos 2\delta\theta_{A_r}-2c''_{4c}\sin 4\delta\theta_{A_r}-2c''_{4s}\cos 4\delta\theta_{A_r}=0 \tag{A3.99}$$

Par la substitution des identités trigonométriques suivantes

$$\cos^2 2\delta\theta_{A_r}=1-\sin^2 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.100a}$$

$$\sin 4\delta\theta_{A_r}=2\sin 2\delta\theta_{A_r}\cos 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.100b}$$

$$\cos 4\delta\theta_{A_r}=1-2\sin^2 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.100c}$$

dans l'éq. (A3.99), on obtient que

$$c''_{2c}\sin 2\delta\theta_{A_r} + c''_{2s}\cos 2\delta\theta_{A_r} - 2c''_{4c}\left(2\sin 2\delta\theta_{A_r}\cos 2\delta\theta_{A_r}\right) - 2c''_{4s}\left(1 - 2\sin^2 2\delta\theta_{A_r}\right) = 0 \tag{A3.101}$$

Par l'utilisation et la substitution du changement de variables suivant

$$x = \sin 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.102a}$$

$$y = \cos 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.102b}$$

dans l'éq. (A3.101), on obtient que

$$c''_{2c}x + c''_{2s}y - 4c''_{4c}xy - 2c''_{4s}\left(1 - 2x^2\right) = 0 \tag{A3.103}$$

puis

$$\left(c''_{2s} - 4c''_{4c}x\right)y = 2c''_{4s}\left(1 - 2x^2\right) - c''_{2c}x \tag{A3.104}$$

Par l'élévation de l'éq. (A3.104) au carré, on obtient que

$$\left(c''_{2s} - 4c''_{4c}x\right)^2 y^2 = \left(2c''_{4s}\left(1 - 2x^2\right) - c''_{2c}x\right)^2 \tag{A3.105}$$

puis

$$\left(c''_{2s} - 4c''_{4c}x\right)^2 y^2 = \left(2c''_{4s}\left(1 - 2x^2\right) - c''_{2c}x\right)^2 \tag{A3.106}$$

puis

$$\left(c''^2_{2s} - 8c''_{2s}c''_{4c}x + 16c''^2_{4c}x^2\right)y^2 = 4c''^2_{4s}\left(1 - 2x^2\right)^2 - 4c''_{2c}c''_{4s}x\left(1 - 2x^2\right) + c''^2_{2c}x^2 \tag{A3.107}$$

Par l'addition des éqs. (A3.102a,b) élevées au carré, on obtient que

$$x^2 + y^2 = \sin^2 2\delta\theta_{A_r} + \cos^2 2\delta\theta_{A_r} = 1 \tag{A3.108}$$

ou

$$y^2 = 1 - x^2 \tag{A3.109}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.109) dans l'éq. (A3.107), on obtient que

$$\left(c_{2s}''^2 - 8c_{2s}''c_{4c}''x + 16c_{4c}''^2x^2\right)\left(1 - x^2\right) = 4c_{4s}''^2\left(1 - 4x^2 + 4x^4\right) - 4c_{2c}''c_{4s}''x\left(1 - 2x^2\right) + c_{2c}''^2x^2 \tag{A3.110}$$

puis

$$c_{2s}''^2 - c_{2s}''^2x^2 - 8c_{2s}''c_{4c}''x + 8c_{2s}''c_{4c}''x^3 + 16c_{4c}''^2x^2 - 16c_{4c}''^2x^4 = 4c_{4s}''^2 - 16c_{4s}''^2x^2 + 16c_{4s}''^2x^4 - 4c_{2c}''c_{4s}''x + 8c_{2c}''c_{4s}''x^3 + c_{2c}''^2x^2 \tag{A3.111}$$

Par le regroupement dans l'éq. (A3.111) des termes de même puissance en x, on obtient finalement que

$$16\left(c_{4c}''^2 + c_{4s}''^2\right)x^4 + 8\left(c_{2c}''c_{4s}'' - c_{2s}''c_{4c}''\right)x^3 + \left(\left(c_{2c}''^2 + c_{2s}''^2\right)x^2 - 16\left(c_{4c}''^2 + c_{4s}''^2\right)\right)x^2 + 4\left(2c_{2s}''c_{4c}'' - c_{2c}''c_{4s}''\right)x + \left(-c_{2s}''^2 + 4c_{4s}''^2\right) = 0 \tag{A3.112}$$

C'est une équation polynomiale du quatrième degré (ou *quartique*) en x de la forme

$$P_4(x) = a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 \tag{A3.113}$$

avec

$$a_0 = -c_{2s}^{*2} + 4c_{4s}^{*2} \tag{A3.114a}$$

$$a_1 = 4\left(2c_{2s}^{*}c_{4c}^{*} - c_{2c}^{*}c_{4s}^{*}\right) \tag{A3.114b}$$

$$a_2 = \left(c_{2c}^{*2} + c_{2s}^{*2}\right) - 16\left(c_{4c}^{*2} + c_{4s}^{*2}\right) \tag{A3.114c}$$

$$a_3 = 8\left(c_{2c}^{*}c_{4s}^{*} - c_{2s}^{*}c_{4c}^{*}\right) \tag{A3.114d}$$

$$a_4 = 16\left(c_{4c}^{*2} + c_{4s}^{*2}\right) \tag{A3.114e}$$

et

$$x = \sin 2\delta\theta_{A_r} \tag{A3.115}$$

A3.6 Obtention des éqs. (3.33) et (3.34)

Par la division des éqs (A3.81a) et (A3.81c), respectivement, par les éqs. (A3.81b) et (A3.81d), on obtient que

$$\frac{\hat{c}_{2c}}{\hat{c}_{2s}} = \left(\frac{r + \cos 2\theta_A}{s + \sin 2\theta_A} \right) \tag{A3.116a}$$

$$\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}} = \left(\frac{r \cos 2\theta_A - s \sin 2\theta_A}{r \sin 2\theta_A + s \cos 2\theta_A} \right) \tag{A3.116b}$$

À partir de l'éq. (A3.114a), on isole s et on obtient que

$$s = \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}} \left(r + \cos 2\theta_A \right) - \sin 2\theta_A \tag{A3.117}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.117) dans l'éq. (A3.116b), on obtient que

$$\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}} = \left[\frac{r\cos 2\theta_A - \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}(r+\cos 2\theta_A) - \sin 2\theta_A\right)\sin 2\theta_A}{r\sin 2\theta_A + \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}(r+\cos 2\theta_A) - \sin 2\theta_A\right)\cos 2\theta_A}\right]$$

$$= \left[\frac{r\left(\cos 2\theta_A - \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\sin 2\theta_A\right) - \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\sin 2\theta_A}{r\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A + \sin 2\theta_A\right) + \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\cos 2\theta_A}\right] \tag{A3.118}$$

puis

$$\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\left[r\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A + \sin 2\theta_A\right) + \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\cos 2\theta_A\right] = \left[r\left(\cos 2\theta_A - \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\sin 2\theta_A\right) - \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\sin 2\theta_A\right]$$

$$r\left[\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A + \sin 2\theta_A\right) - \left(\cos 2\theta_A - \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\sin 2\theta_A\right)\right] = -\left[\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\cos 2\theta_A + \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\sin 2\theta_A\right] \tag{A3.119}$$

puis

$$r = \frac{\left[\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\cos 2\theta_A + \left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\sin 2\theta_A\right]}{\left[\left(\cos 2\theta_A - \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\sin 2\theta_A\right) - \frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A + \sin 2\theta_A\right)\right]}$$

$$= \frac{\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A - \sin 2\theta_A\right)\left(\frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\cos 2\theta_A + \sin 2\theta_A\right)}{\left[\left(\cos 2\theta_A - \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\sin 2\theta_A\right) - \frac{\hat{c}_{4c}}{\hat{c}_{4s}}\left(\frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\cos 2\theta_A + \sin 2\theta_A\right)\right]} \tag{A3.120}$$

$$= \frac{\left(\hat{c}_{2s}\cos 2\theta_A - \hat{c}_{2c}\sin 2\theta_A\right)\left(\hat{c}_{4c}\cos 2\theta_A + \hat{c}_{4s}\sin 2\theta_A\right)}{\hat{c}_{4s}\left(\hat{c}_{2c}\cos 2\theta_A - \hat{c}_{2s}\sin 2\theta_A\right) - \hat{c}_{4c}\left(\hat{c}_{2s}\cos 2\theta_A + \hat{c}_{2c}\sin 2\theta_A\right)}$$

de sorte que

$$r = \frac{\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\cos^2 2\theta_A - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\sin^2 2\theta_A + \left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 2\theta_A \cos 2\theta_A}{\left(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A - \left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 2\theta_A} \tag{A3.121}$$

Par la substitution des identités trigonométriques de puissance suivantes

$$\sin^2 2\theta_A = \frac{\left(1 - \cos 4\theta_A\right)}{2} \tag{A3.122a}$$

$$\cos^2 2\theta_A = \frac{\left(1 + \cos 4\theta_A\right)}{2} \tag{A3.122b}$$

et de l'identité trigonométrique d'angles multiples suivante

$$\sin 4\theta_A = 2\sin 2\theta_A \cos 2\theta_A \tag{A3.123}$$

dans l'éq. (A3.121), on obtient que

$$\begin{aligned} r &= \frac{\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}(1+\cos 4\theta_A) - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}(1-\cos 4\theta_A) + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \\ &= \frac{(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}) + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s})\cos 4\theta_A + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \end{aligned} \tag{A3.124}$$

Maintenant, à partir de l'éq. (A3.123), on pose que

$$\begin{aligned} 1+r &= 1 + \left(\frac{(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}) + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s})\cos 4\theta_A + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \right) \\ &= \frac{(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}) + 2(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - 2(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s})\cos 4\theta_A + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \\ &= \frac{(\hat{c}_{2s}\cos 2\theta_A - \hat{c}_{2c}\sin 2\theta_A)((\hat{c}_{2c} + 2\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A + (\hat{c}_{2s} + 2\hat{c}_{4s})\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A)}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s} - \hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s} + \hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \end{aligned} \tag{A3.125a}$$

$$
\begin{aligned}
1-r &= 1-\left(\frac{\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\right)+\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\right)\cos 4\theta_A+\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 4\theta_A}{2\left(\left(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A-\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 2\theta_A\right)}\right) \\
&= \frac{-\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\right)+2\left(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A-2\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 2\theta_A-\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\right)\cos 4\theta_A-\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 4\theta_A}{2\left(\left(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A-\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 2\theta_A\right)} \\
&= \frac{\left(\hat{c}_{2s}\cos 2\theta_A-\hat{c}_{2c}\sin 2\theta_A\right)\left(\left(\hat{c}_{2c}-2\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A+\left(\hat{c}_{2s}-2\hat{c}_{4s}\right)\sin 2\theta_A-2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A-2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A\right)}{2\left(\left(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A-\left(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\right)\sin 2\theta_A\right)}
\end{aligned}
\tag{A3.125b}
$$

Par ailleurs, à partir de l'éq. (A3.80a), on pose aussi que

$$
1+r = 1+\left(\frac{a_1\tan^2\Psi-a_2}{a_1\tan^2\Psi+a_2}\right) = \frac{\left(a_1\tan^2\Psi+a_2\right)+\left(a_1\tan^2\Psi-a_2\right)}{a_1\tan^2\Psi+a_2} = \frac{2a_1\tan^2\Psi}{a_1\tan^2\Psi+a_2} \tag{A3.126a}
$$

$$
1-r = 1-\left(\frac{a_1\tan^2\Psi-a_2}{a_1\tan^2\Psi+a_2}\right) = \frac{\left(a_1\tan^2\Psi+a_2\right)-\left(a_1\tan^2\Psi-a_2\right)}{a_1\tan^2\Psi+a_2} = \frac{2a_2}{a_1\tan^2\Psi+a_2} \tag{A3.126b}
$$

Par la division de l'éq. (A3.126a) par l'éq. (A3.126b), on obtient que

$$
\frac{1+r}{1-r} = \frac{a_1\tan^2\Psi}{a_2} \tag{A3.127}
$$

puis

$$
\tan\Psi = \pm\left(\frac{a_2}{a_1}\left(\frac{1+r}{1-r}\right)\right)^{1/2} \tag{A3.128}
$$

ou

$$|\tan\Psi| = \left(\frac{a_2}{a_1}\left(\frac{1+r}{1-r}\right)\right)^{1/2} \tag{A3.129}$$

Par la substitution des éqs. (A3.124a,b) dans l'éq. (A3.129), on obtient finalement que

$$|\tan\Psi| = \left[\left(\frac{a_2}{a_1}\right)\left(\frac{(\hat{c}_{2c}+2\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A + (\hat{c}_{2s}+2\hat{c}_{4s})\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A}{(\hat{c}_{2c}-2\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A + (\hat{c}_{2s}-2\hat{c}_{4s})\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A}\right)\right]^{1/2} \tag{A3.130}$$

ou, sous forme non normalisée, que

$$|\tan\Psi| = \left[\left(\frac{a_2}{a_1}\right)\left(\frac{(c_{2c}+2c_{4c})\cos 2\theta_A + (c_{2s}+2c_{4s})\sin 2\theta_A - 2c_{4c}\cos 4\theta_A - 2c_{4s}\sin 4\theta_A}{(c_{2c}-2c_{4c})\cos 2\theta_A + (c_{2s}-2c_{4s})\sin 2\theta_A - 2c_{4c}\cos 4\theta_A - 2c_{4s}\sin 4\theta_A}\right)\right]^{1/2} \tag{A3.131}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.123) dans l'éq. (A3.117), on obtient que

$$\begin{aligned} s &= \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\left[\frac{(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}) + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s})\cos 4\theta_A + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} + \cos 2\theta_A\right] - \sin 2\theta_A \\ &= \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\left[\frac{\begin{array}{l}(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}) + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s})\cos 4\theta_A + (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A \\ +2(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos^2 2\theta_A - 2(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A\cos 2\theta_A\end{array}}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A - (\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)}\right] - \sin 2\theta_A \end{aligned} \tag{A3.132}$$

Par la substitution des éqs. (A3.122b) et (A3.123) dans l'éq. (A3.132), on obtient que

$$
\begin{aligned}
s &= \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\left[\frac{(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s})\cos 4\theta_A+(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 4\theta_A+(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)}\right]-\sin 2\theta_A \\
&= \frac{\hat{c}_{2s}}{\hat{c}_{2c}}\left[\frac{2\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\cos 4\theta_A-2\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c}\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)}\right]-\sin 2\theta_A \\
&= \frac{2\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}\cos 4\theta_A-2\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\sin 4\theta_A-2(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A\cos 2\theta_A+2(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin^2 2\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)}
\end{aligned}
\tag{A3.133}
$$

Par la substitution des éqs. (A3.122a) et (A3.123) dans l'éq. (A3.133), on obtient que

$$
\begin{aligned}
s &= \frac{2\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}\cos 4\theta_A-2\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c}\sin 4\theta_A-(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A+(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})(1-\cos 4\theta_A)}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \\
&= \frac{(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})+(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\cos 4\theta_A-(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\sin 4\theta_A}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \\
&= \frac{2(\hat{c}_{2s}\cos 2\theta_A-\hat{c}_{2c}\sin 2\theta_A)(\hat{c}_{4s}\cos 2\theta_A-\hat{c}_{4c}\sin 2\theta_A)}{2((\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A)} \\
&= \frac{(\hat{c}_{2s}\cos 2\theta_A-\hat{c}_{2c}\sin 2\theta_A)(\hat{c}_{4s}\cos 2\theta_A-\hat{c}_{4c}\sin 2\theta_A)}{(\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4s}-\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4c})\cos 2\theta_A-(\hat{c}_{2s}\hat{c}_{4s}+\hat{c}_{2c}\hat{c}_{4c})\sin 2\theta_A}
\end{aligned}
\tag{A3.134}
$$

Par la multiplication de l'éq. (A3.126a) par l'éq. (A3.126b), on obtient que

$$1-r^2=(1-r)(1+r)=\frac{4a_1a_2\tan^2\Psi}{\left(a_1\tan^2\psi+a_2\right)^2} \tag{A3.135}$$

Par l'élévation de l'éq. (A3.80b) au carré, on obtient que

$$s^2=\left(\frac{a_3\tan\Psi}{a_1\tan^2\psi+a_2}\right)^2=\left(\frac{a_4\cos\Delta\tan\Psi}{a_1\tan^2\psi+a_2}\right)^2 \tag{A3.136}$$

avec

$$a_4(\delta_R,\theta_R,\theta_P,\Delta)=\tan\theta_R\left(1-\tan^2(\theta_R-\theta_P)\right)-\sec\Delta\left(\cos(\Delta+\delta_R)-\cos(\Delta-\delta_R)\tan^2\theta_R\right)\tan(\theta_R-\theta_P) \tag{A3.137}$$

Par la substitution de l'éq. (A3.135) dans l'éq. (A3.136), on obtient que

$$s^2=\frac{a_4^2\cos^2\Delta\left(1-r^2\right)}{4a_1a_2}= \tag{A3.138}$$

puis

$$\cos^2\Delta=\frac{4a_1a_2s^2}{a_4^2\left(1-r^2\right)} \tag{A3.139}$$

de sorte que

$$\cos\Delta=\pm\frac{2s}{a_4}\left(\frac{a_1a_2}{1-r^2}\right)^{1/2} \tag{A3.140}$$

Par la substitution des éqs. (A3.126a,b) et (A3.134) dans l'éq. (A3.140), on obtient finalement que[149]

$$\cos\Delta = \pm\left(\frac{2\left(\hat{c}_{4s}\cos 2\theta_A - \hat{c}_{4c}\sin 2\theta_A\right)}{a_4}\right)\left[\frac{a_1 a_2}{\begin{array}{l}\left(\left(\hat{c}_{2c} - 2\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A + \left(\hat{c}_{2s} - 2\hat{c}_{4s}\right)\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A\right)\\ \times\left(\left(\hat{c}_{2c} + 2\hat{c}_{4c}\right)\cos 2\theta_A + \left(\hat{c}_{2s} + 2\hat{c}_{4s}\right)\sin 2\theta_A - 2\hat{c}_{4c}\cos 4\theta_A - 2\hat{c}_{4s}\sin 4\theta_A\right)\end{array}}\right]^{1/2} \quad \text{(A3.141)}$$

ou, sous forme non normalisée, que

$$\cos\Delta = \pm\left(\frac{2\left(c_{4s}\cos 2\theta_A - c_{4c}\sin 2\theta_A\right)}{a_4}\right)\left[\frac{a_1 a_2}{\begin{array}{l}\left(\left(c_{2c} - 2c_{4c}\right)\cos 2\theta_A + \left(c_{2s} - 2c_{4s}\right)\sin 2\theta_A - 2c_{4c}\cos 4\theta_A - 2c_{4s}\sin 4\theta_A\right)\\ \times\left(\left(c_{2c} + 2c_{4c}\right)\cos 2\theta_A + \left(c_{2s} + 2c_{4s}\right)\sin 2\theta_A - 2c_{4c}\cos 4\theta_A - 2c_{4s}\sin 4\theta_A\right)\end{array}}\right]^{1/2} \quad \text{(A3.142)} \blacktriangleleft$$

---

[149] On vérifiera la validité des éqs. (A3.131) et (A3.142) en considérant une configuration sans *R*. En effet, avec $\rho_R = 1$ ($\tau_R = 1$ et $\delta_R = 0$) et $\theta_R = 0°$, puis $a_1 = 1$, $a_2 = \tan^2\theta_P$ et $a_4 = \tan\theta_P$, on réobtient les angles ellipsométriques de la configuration *PEA,A* (voir les éqs. (10) et (11) de Bertucci et al. (1998) adaptées pour un EMAR). À noter que pour $\delta_R \neq 2k\pi$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$), l'éq. (A3.140) devient transcendante et, par conséquent, non résoluble algébriquement pour Δ.

A3.7 Obtention des éqs. (3.40) et (3.41)

On rappelle d'abord que (voir éqs. (3.36) et (3.38))

$$\delta\Delta \approx -C\left(\frac{d_p}{\lambda}\right)\frac{\left(n_a^2 - n_p^2\right)\left(n_p^2 - n_s^2\right)}{n_p^2} \tag{A3.143}$$

et

$$\Gamma_p = C_p d_p \tag{A3.144}$$

avec

$$C_p \approx \left(\frac{n_p - n_s}{dn_p/dC_p}\right) \tag{A3.145}$$

Par l'isolement de d_p dans l'éq. (A3.143), on obtient que

$$d_p \approx -\frac{\lambda n_p^2}{C\left(n_a^2 - n_p^2\right)\left(n_p^2 - n_s^2\right)}\delta\Delta \tag{A3.146}$$

Par la substitution des éqs. (A3.145) et (A3.146) dans l'éq. (A3.144), on obtient que

$$\begin{aligned}\Gamma_p &\approx -\frac{\lambda n_p^2\left(n_p - n_s\right)}{C\left(dn_p/dC_p\right)\left(n_a^2 - n_p^2\right)\left(n_p^2 - n_s^2\right)}\delta\Delta \\ &\approx -\frac{\lambda n_p^2\left(n_p - n_s\right)}{C\left(dn_p/dC_p\right)\left(n_a^2 - n_p^2\right)\left(n_p - n_s\right)\left(n_p + n_s\right)}\delta\Delta\end{aligned} \tag{A3.147}$$

de sorte que

$$\Gamma_p \approx f\left(n_p\right)\delta\Delta \tag{A3.148}$$ ◀

avec

$$f\left(n_p\right) = -\frac{\lambda n_p^2}{C\left(dn_p/dC_p\right)\left(n_a^2 - n_p^2\right)\left(n_p + n_s\right)} \tag{A3.149}$$ ◀