Modélisation des propriétés radiatives au sein de nanostructures complexes par la technique dite de l'Approximation Dipolaire Discrète

Précédemment, nous avons tenté de modéliser les propriétés radiatives de nos matériaux à l'aide de la théorie de Mie. Ainsi, nous avons observé que pour obtenir une corrélation satisfaisante sur un large domaine de la plage de longueurs d'onde étudié nous devions considéré des diffuseurs dont le diamètre vaut environ cinq fois le diamètre des nanoparticules. Nous en avons conclu chapitre précédent en émettant l'hypothèse que les diffuseurs représentatifs n'étaient pas les nanoparticules, mais des agrégats constitués de ces nanoparticules. Néanmoins, même l'utilisation de ces diamètres effectifs ne nous permettait pas d'obtenir un bon accord dans la zone des basses longueurs d'onde. L'explication nous semblant la plus probable était que la longueur d'onde devenant du même ordre de grandeur que la taille des agrégats, la longueur d'onde devenait sensible à la structuration matérielle de celui-ci, chose que la théorie de Mie ne nous permettait pas de reproduire.

Dans cette partie, nous allons donc chercher à mettre en place une méthode nous permettant de pallier à ces lacunes de la théorie de Mie. Après un premier paragraphe dans lequel nous faisons un panel des méthodes existantes dans la littérature, tout en précisant succinctement quels sont les avantages et les inconvénients de chacune. Nous présenterons ensuite de manière détaillée l'approximation dipolaire discrète qui est la méthode que nous avons choisie et les raisons qui nous ont poussé à développer notre propre code plutôt que d'utiliser ceux qui sont disponibles. La méthode choisie se base sur une description détaillée de la structure sur laquelle le calcul est fait et on a pu voir dans le paragraphe 1.3.3 que les structures auxquelles nous sommes confrontées sont des structures fractales. Nous explicitons les algorithmes qui nous permettront de générer ces structures dont les dimensions fractales sont voisines des valeurs généralement observées sur les silices nanométriques. Enfin, avant de conclure, nous appliquerons l'approximation dipolaire

discrète sur des structures représentatives de chaque type de poudre de silice utilisé pour fabriquer nos échantillons.

4.1 Survol des différentes méthodes existantes

Dans la littérature, plusieurs techniques de modélisation permettent de calculer l'interaction entre un rayonnement et un diffuseur de forme plus ou moins quelconque. Pour la majorité des méthodes présentées, les seules limites actuelles en terme de paramètre de taille du diffuseur sont les ressources informatiques disponibles. Nous allons ici brièvement passer quelques unes de ces méthodes en revue, avant d'expliquer les raisons qui nous ont conduit à choisir l'approximation dipolaire discrète.

4.1.1 Méthodes perturbatives

L'idée de ces méthodes [Yeh64, Erm68a, Erm68b, Erm69] est de déterminer la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule de forme quelconque (mais pas trop éloignée de la forme sphérique) à partir d'une particule sphérique dont on connaît analytiquement les propriétés de diffusion (la théorie de Mie). La surface du diffuseur est exprimée en coordonnées sphériques par :

$$r(\theta, \phi) = r_0 \left[1 + \vartheta f(\theta, \phi) \right] \tag{4.1}$$

où r_0 est le rayon de la sphère non perturbée, ϑ est un paramètre et $f(\theta, \phi)$ est une fonction arbitraire, avec pour seule contrainte :

$$|\vartheta f(\theta, \phi)| < 1$$
 $0 \le \theta < \pi; \ 0 \le \phi < 2\pi$ (4.2)

Les champs à l'intérieur et à l'extérieur du diffuseur sont développés en séries infinies d'harmoniques sphériques vectorielles. Les coefficients d'expansion sont exprimés en séries de puissances de ϑ .

Ces méthodes souffrent de problèmes de convergence, qui est très lente ; on peut donc être amené à calculer un très grand nombre de termes avant que la troncature des séries infinies puisse être faite sans provoquer une erreur importante. La méthode, bien que précise lorsqu'elle fonctionne [KKMC80, Sch90], doit être limitée aux particules dont la forme est relativement proche de celle d'une sphère (i.e. pour $|\vartheta f(\theta, \phi)| \ll 1$).

4.1.2 Méthode aux éléments finis

Dans cette méthode qui est assez peu utilisée, l'équation de Helmholtz est résolue dans un espace discrétisé en éléments pyramidaux. Pour plus d'informations sur ces méthodes, on pourra par exemple se reporter à [VCK94]. La quantité de mémoire nécessaire à ces calculs et la complexité de mise en œuvre font qu'on ne s'étendra pas plus sur cette méthode. On précise néanmoins qu'il

existe des librairies dans le domaine public [Web] permettant d'implémenter facilement cette méthode.

4.1.3 Méthode FDTD

La technique FDTD (pour Finite Difference Time Domain method) consiste à résoudre les équations de Maxwell sous leur forme différentielle (équations (4.3) et (4.4)) dans l'espace temporel [Yee66].

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \tag{4.3}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \tag{4.4}$$

Les dérivées spatiales et temporelles des champs électrique et magnétique sont approchées par des schémas de type différences finies. Cette approche est utilisée pour résoudre l'interaction entre un diffuseur de forme quelconque et une onde électromagnétique. Le diffuseur ainsi que le milieu dans lequel il est plongé (domaine de calcul) sont discrétisés par un ensemble de sous-volumes parallélépipédiques (en utilisant un système de coordonnées cartésien), bien que d'autres systèmes de coordonnées puissent être utilisés. Chaque sous-volume se voit attribuer les propriétés optiques du milieu auquel il fait référence (milieu hôte ou diffuseur). Les grandeurs calculées sont les valeurs des champs \mathbf{E} et \mathbf{H} aux noeuds du maillage. Concernant la variation temporelle des champs, les valeurs des champs au pas de temps t sont utilisées pour déterminer les valeurs des champs au pas de temps t sont utilisées pour déterminer les valeurs des champs au pas de temps t tout le calcul, il faut compter de l'ordre de 30 mailles par longueur d'onde pour obtenir une précision acceptable aux abords des discontinuités (interfaces par exemple).

Un des avantages de cette méthode est la possibilité de considérer n'importe quel milieu (diélectrique, métal,...) linéaire ou non et des diffuseurs de forme quelconque. En contrepartie, le volume des mailles va dépendre de la finesse des aspérités du diffuseur à prendre en compte afin de respecter sa géométrie. De plus, la méthode se basant sur le maillage de tout le volume de calcul, le nombre de mailles (et donc les ressources mémoire nécessaires et le temps de calcul) peut croître très rapidement, même si le schéma proposé par [KL93] permet de faire évoluer la quantité de mémoire nécessaire en (nombre de mailles)^{4/3}, ce qui est un grand avantage par rapport aux méthodes intégrales qui nécessitent une quantité de mémoire variant en (nombre de mailles)³. Néanmoins, l'obtention des champs lointains, nécessaires à la détermination des sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion, nécessite des calculs complémentaires. Enfin, le fait de limiter le domaine de calcul impose l'utilisation de conditions aux limites non triviales [Bér94, Bér96].

4.1.4 Matrice T

L'approche dite "matrice T" a été introduite par Waterman [Wat71] pour un diffuseur métallique homogène. Comme la théorie de Mie, cette approche repose sur la décomposition en harmoniques sphériques vectorielles des champs incidents et diffusés. Elle a ensuite été étendue aux diélectriques de forme quelconque : on citera par exemple les cylindres [BY75], les ellipses [BY75, WM80, WB79], les agrégats de sphères diélectriques [PS73, Mac94, Xu95, MM96] et les matériaux multi-couches [PS74].

L'approche matrice T a quatre avantages principaux qui sont (i) le fait de pouvoir prendre en compte des géométries de diffuseurs quelconques, (ii) le fait que cette méthode puisse être utilisée jusqu'à des paramètres de taille de l'ordre de 100, (iii) la précision de la méthode qui en fait une méthode de référence et enfin (iv) le fait qu'une fois le calcul des sections efficaces fait pour une seule orientation du diffuseur, il est très simple et rapide d'obtenir les valeurs des sections efficaces des diffuseurs moyennées sur toutes les orientations possibles du diffuseur. Néanmoins, cette méthode a comme inconvénient majeur la difficulté de mise en œuvre, que ce soit au niveau théorique ou de la programmation de cette méthode (Mishenko met un code à disposition sur son site internet [MD]). De plus, les champs étant décomposés en séries infinies d'harmoniques sphériques vectorielles, la troncature de ces séries peut détériorer rapidement les résultats, la convergence de la méthode pouvant être assez lente. A cause de difficultés d'ordre numérique, cette méthode se limite à des agrégats de l'ordre de la centaine de particules.

4.1.5 Méthodes intégrales (ou méthodes des moments)

Ces techniques regroupent toutes les méthodes basées sur la résolution des équations de Maxwell sous leurs formes intégrales. Les premiers auteurs à avoir utilisé cette méthode et à avoir montré que la diffusion d'une onde plane électromagnétique par un diffuseur de volume V est décrite par l'équation (4.5) sont Shifrin [Shi51], Van Bladel [Bla61] et Harrington [Har93].

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) + K^2 \int_{V} d^3 \mathbf{r}' \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{1}{K^2} \nabla \nabla \right] \frac{exp(iK|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[m^2 (\mathbf{r}') - 1 \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}')$$
(4.5)

Cette expression exprime le champ électrique en \mathbf{r} comme le champ extérieur incident en \mathbf{r} auquel s'ajoutent les contributions de tous les éléments de volume d^3r' centrés en \mathbf{r}' . Cette intégrale est calculée en maillant l'intérieur du diffuseur en N sous-volumes cubiques (environ une vingtaine de mailles par longueur d'onde), chaque sous-volume étant assez petit pour que l'on puisse supposer que le champ électrique est constant à l'intérieur de chaque sous-volume. Une fois le champ électrique déterminé en tout point du diffuseur, le champ diffusé est calculé en se plaçant en champ lointain. L'équation en elle-même ne contient aucune approximation, c'est en discrétisant le diffuseur que l'approximation intervient. Plus il est discrétisé finement, meilleurs seront les résultats. Néanmoins, il faut noter que la quantité de mémoire nécessaire évolue comme N^3 et que le temps de calcul évolue en N^2 .

Ces techniques sont bien adaptées aux matériaux conducteurs ou aux diélectriques. Elles ont

de plus l'avantage d'être assez facilement programmables. Néanmoins, l'implémentation devient plus complexe lorsque le matériau constitutif du diffuseur n'est pas homogène, ou que le paramètre de taille devient important. Enfin, comme on le verra plus loin, bien que cette méthode nécessite au départ le maillage de tout l'espace de calcul, on peut dans le cas d'agrégats de particules sphériques se permettre de ne pas mailler le domaine de calcul, ce qui implique une réduction importante de la quantité de mémoire habituellement nécessaire à cette méthode.

L'approximation dipolaire discrète, méthode que nous avons retenu pour nos études et dont il sera beaucoup question par la suite, fait partie de ces méthodes intégrales.

4.1.6 Bilan de cette étude bibliographique

Les calculs que nous allons mener seront basés sur des structures pouvant avoir des formes très complexes (agrégats générés informatiquement) et des paramètres de taille relativement faibles $(x \le 1)$. Au vu du problème que nous voulons résoudre, seules les méthodes perturbatives ne sont pas adaptées, les autres méthodes présentées n'étant pas à priori limitées par les géométries des diffuseurs. Les méthodes de type éléments finis sont aussi à oublier à cause de la complexité de leur mise en œuvre. Nous rejetons aussi la technique de la matrice T à cause de sa complexité, bien qu'elle soit très performante. Il reste donc deux grands types de techniques : la méthode FDTD et les méthodes intégrales. Une étude comparative systématique a été menée par Yurkin et al. [YHBL06] entre la méthode FDTD et l'approximation dipolaire discrète, qui fait partie des méthodes intégrales ; ces auteurs ont ainsi montré que ces deux techniques de modélisation sont quasiment équivalentes, que ce soit en terme de consommation mémoire ou de temps de calcul. Entre ces deux méthodes, notre préférence est allée à l'approximation dipolaire discrète pour les trois raisons suivantes :

- Sa simplicité de mise en œuvre ;
- Le fait que plusieurs codes basés sur l'approximation dipolaire discrète sont déjà disponibles dans le domaine public et peuvent nous servir de référence pour valider nos développements;
- Enfin, le nombre important de publications qui traitent de la diffusion du rayonnement électromagnétique par des agrégats à l'aide de cette méthode.

Ci-dessous, nous présentons plus précisément le principe de l'approximation dipolaire discrète.

4.2 L'approximation dipolaire discrète

4.2.1 Introduction et historique

L'approximation dipolaire discrète (Discrete Dipole Approximation, ou DDA, en anglais), ou méthode des dipôles couplés, consiste en l'approximation d'un objet diffusant par un ensemble de *N* dipôles électriques rayonnants excités par l'onde électromagnétique incidente d'une part et

par la présence des (N-1) dipôles voisins d'autre part. Elle permet de traiter des particules dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement incident.

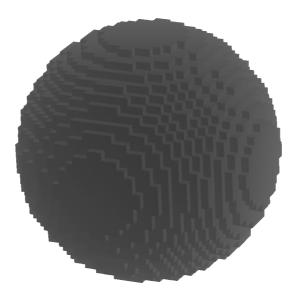


FIG. 4.1 – Exemple de discrétisation d'une particule sphérique en un ensemble de 18656 dipôles placés aux sommets d'un réseau cubique.

Cette méthode a été originellement développée par de Voe [dV64, dV65] en 1964 et appliquée à la diffusion par des agrégats moléculaires de taille très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette configuration particulière lui permet de négliger les effets de retard, *i.e.* il suppose que le champ électrique incident est uniforme à chaque instant en tout point de l'agrégat. En 1973, Purcell et Pennypacker [PP73] généralisent la méthode à des particules de paramètre de taille quelconque et introduisent les effets de retard. Ils valident la méthode en la comparant aux résultats obtenus avec la théorie de Mie pour des particules sphériques transparentes (d'indices optiques m = 1.33) et absorbantes (d'indices optiques m = 1.7 + 0.1 i). Les résultats sont jugés satisfaisants jusqu'à des particules dont le rayon vaut deux fois la longueur d'onde du rayonnement incident, les ressources informatiques de l'époque étant le facteur limitant. Ils sont les premiers à utiliser l'approximation dipolaire discrète pour calculer les propriétés radiatives des poussières interstellaires.

Par la suite la méthode connaîtra nombre de développements théoriques, notamment la prise en compte de la réaction radiative (action du champ électromagnétique rayonné par le dipôle *i* sur lui-même) introduite par Draine [Dra88], l'application des techniques de transformation de Fourier rapide [GDF91] ou encore le développement de polarisabilités basées sur la relation de dispersion de réseau [DG93].

Les améliorations apportées ainsi que la disponibilité de codes informatiques de DDA tels que DDSCAT [DF04] et Amsterdam DDA [YMH07] mis à disposition gratuitement ont provoqué un véritable engouement pour l'approximation dipolaire discrète dans une large gamme de problèmes. Bien que cette méthode soit principalement utilisée en astrophysique pour la détermination

des propriétés radiatives des poussières interstellaires [Dra88, ASPN02, OX98, KM04, KKM06], elle est aussi utilisée pour l'étude des suies dans les flammes [IM96, IMK97] ou encore des globules rouges du sang humain [HGS98].

L'avantage de l'approximation dipolaire discrète réside dans son applicabilité à des particules de formes quelconques, sans aucune restriction de sphéricité. De plus, la polarisabilité est dans le cas général une grandeur tensorielle, et la méthode des dipôles couplés peut prendre en compte cette spécificité et ainsi permettre de calculer les propriétés radiatives de matériaux anisotropes. Enfin, il est important de noter que la précision de la méthode n'est en principe limitée que par la densité volumique des dipôles (ou finesse de la discrétisation spatiale), ou, en d'autres termes, par les ressources informatiques disponibles.

4.2.2 Principe et équations de l'approximation dipolaire discrète

L'approximation dipolaire discrète consiste en l'approximation d'un objet diffusant par un ensemble de N dipôles électriques oscillants, chaque dipôle étant soumis à un champ électromagnétique qui est la somme du champ incident et des contributions des N-1 autres dipôles.

Chaque dipôle j se voit attribuer une polarisabilité α_j qui est dans le cas général (matériau anisotrope) un tenseur symétrique. Cette polarisabilité est directement liée au tenseur diélectrique ε . Dans le cas où le matériau est isotrope, la polarisabilité est un tenseur diagonal de composantes égales $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$. On peut donc dans ce cas traiter la polarisabilité comme une grandeur scalaire.

Dans la suite de nos développements, on supposera le matériau comme homogène; son tenseur diélectrique pourra donc être diagonalisé¹, de même que son tenseur de polarisabilité : on notera $\alpha_{i,ll}$ les éléments diagonaux de ce tenseur exprimé dans sa base principale.

Le moment dipolaire du dipôle j, \mathbf{P}_j , s'exprime comme étant le produit de la polarisabilité et du champ électrique extérieur à la position j, dû au champ incident et aux contributions des N-1 autres dipôles :

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j \, \mathbf{E}_{\mathbf{ext},j} \tag{4.6}$$

Le champ électrique extérieur $\mathbf{E}_{ext,j}$ se décompose comme suit :

$$\mathbf{E}_{\mathbf{ext},j} = \mathbf{E}_{\mathbf{inc},j} + \sum_{k \neq j} \mathbf{E}_{k,j}$$
 (4.7)

où $\mathbf{E}_{\mathbf{inc},j}$ est le champ électrique à la position \mathbf{r}_j du dipôle j dû à l'onde plane incidente de direction de propagation \mathbf{u} (vecteur unitaire), de vecteur d'onde $K = \frac{2\pi}{\lambda}$, de pulsation $\mathbf{\omega}$ et d'amplitude \mathbf{E}_0 :

$$\mathbf{E}_{\mathbf{inc},j} = \mathbf{E_0} \, \exp \left(i K \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j - i \, \omega t \right) \tag{4.8}$$

¹Le développement présenté reste valable dans le cas d'un matériau hétérogène tant que son tenseur diélectrique effectif est diagonalisable.

et $\mathbf{E}_{k,j}$ la contribution du dipôle k en \mathbf{r}_j :

$$\mathbf{E}_{k,j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\exp\left(iKr_{jk}\right)}{r_{jk}} \left\{ K^2\left(\mathbf{n} \times \mathbf{P}_k\right) \times \mathbf{n} + \left[3\,\mathbf{n}\left(\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_k\right) - \mathbf{P}_k\right] \left(\frac{1}{r_{jk}^2} - \frac{iK}{r_{jk}}\right) \right\} \tag{4.9}$$

où $r_{jk} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ et $\mathbf{n} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)/r_{jk}$. L'expression (4.9) de la contribution du dipôle k en \mathbf{r}_j peut se réécrire sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{E}_{k,j} = -\mathbf{A}_{jk} \mathbf{P}_{k} = \frac{\exp(iKr_{jk})}{4\pi\epsilon_{0} r_{jk}^{3}} \left[\left(K^{2} r_{jk}^{2} + iKr_{jk} - 1 \right) \begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix} + \left(3 - 3iKr_{jk} - K^{2} r_{jk}^{2} \right) \begin{pmatrix} n_{x}^{2} & n_{x}n_{y} & n_{x}n_{z} \\ n_{x}n_{y} & n_{y}^{2} & n_{y}n_{z} \\ n_{x}n_{z} & n_{y}n_{z} & n_{z}^{2} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} P_{kx} \\ P_{ky} \\ P_{kz} \end{pmatrix}$$

$$(4.10)$$

Cette équation (4.10) permet de définir la matrice 3×3 \mathbf{A}_{jk} pour $j \neq k$. On constate que cette matrice \mathbf{A}_{jk} est symétrique, mais aussi que $\mathbf{A}_{jk} = \mathbf{A}_{kj}$. Par souci de simplicité d'écriture, on définit aussi la matrice diagonale $\mathbf{A}_{jj} = \alpha^{-1}$. De cette manière, on peut réécrire le problème sous la forme de N équations vectorielles :

$$\sum_{k=1}^{N} \mathbf{A}_{jk} \mathbf{P}_{k} = \mathbf{E}_{inc,j} \qquad (j = 1, ..., N)$$
(4.11)

Afin de simplifier encore l'écriture, on est tout naturellement amené à définir deux vecteurs complexes de dimension 3N, $\widetilde{\mathbf{P}}$ et $\widetilde{\mathbf{E}}$, et une matrice complexe $\widetilde{\mathbf{A}}$ de dimension $3N \times 3N$, ce qui permet de réduire le problème à une seule équation matricielle :

$$\widetilde{\mathbf{A}}\widetilde{\mathbf{P}} = \widetilde{\mathbf{E}}_{inc} \tag{4.12}$$

Cette matrice $\widetilde{\mathbf{A}}$ est une matrice *symétrique*. Pour le choix de la méthode numérique à utiliser pour résoudre ce système linéaire complexe, d'après les travaux de Flatau [Fla97], les méthodes de type gradient conjugué sont les plus performantes et les plus robustes. Notre choix s'est porté sur l'algorithme de type gradient conjugué de Fletcher-Reeves [FR64].

L'examen des équations (4.10) et (4.11) montre que les N moments dipolaires à résoudre \mathbf{P}_j dépendent :

- des caractéristiques du champ électrique incident : amplitude $\mathbf{E_0}$ et direction de propagation \mathbf{u} ;
- des positions \mathbf{r}_i des N dipôles;
- des polarisabilités α_i associées à chaque dipôle j.

4.2.3 Calcul des sections efficaces et de la fonction de phase

Si on se place dans une configuration donnée, à savoir un positionnement de tous les dipôles et l'attribution d'une polarisabilité à chacun de ces dipôles, alors, la direction de propagation

et la polarisation du champ électrique incident étant elles aussi fixées, on est capable de déterminer les moments dipolaires normalisés $\mathbf{P}_j/\|\mathbf{E_0}\|$ de tous les dipôles. Une fois ces quantités connues, on peut accéder aux diverses sections efficaces de notre diffuseur [Dra88, DF94]. Pour plus d'informations concernant ces formules, on pourra se reporter à [EL07, Eng08] où elles sont redémontrées.

La **section efficace d'extinction** se calcule à l'aide du théorème optique, qui relie cette section efficace à la partie réelle du champ électromagnétique diffusé vers l'avant en champ lointain. Après calcul, on aboutit à l'expression suivante :

$$C_{ext} = \frac{K}{\varepsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^{N} \Im m \left(\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \mathbf{P}_j \right)$$
 (4.13)

La **section efficace d'absorption** est la somme des sections efficaces d'absorption associées à chaque dipôle :

$$C_{abs} = \frac{K}{\varepsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^{N} \left\{ \Im m \left[\mathbf{P}_j \cdot \left(\alpha^{-1} \right)^* \mathbf{P}_j^* \right] - \frac{K^3}{6\pi \varepsilon_0} \mathbf{P}_j \cdot \mathbf{P}_j^* \right\}$$
(4.14)

Enfin, la **section efficace de diffusion** se calcule à partir du champ électrique diffusé en champ lointain comme suit :

$$C_{sca} = \frac{K^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 E_0^2} \int_{4\pi} \left\| \sum_{j=1}^{N} \mathbf{n} \times \mathbf{P}_j \exp\left(-iK\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right\|^2 d\Omega$$
 (4.15)

Au passage, on vérifie lors de nos calculs que l'on retrouve bien $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$.

Pour une direction de propagation **u** et une polarisation données du champ électrique incident, à partir de l'expression (4.15) déterminée sous ces conditions d'éclairement, on peut déterminer l'expression de la fonction de phase :

$$\mathcal{P}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{\left\| \sum_{j=1}^{N} \mathbf{n} \times \mathbf{P}_{j} \exp\left(-iK \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{j}\right) \right\|^{2}}{\frac{4\pi \varepsilon_{0}^{2} E_{0}^{2} C_{sca}}{\kappa^{4}}}$$
(4.16)

L'expression du facteur d'asymétrie est conformément à l'expression (2.30) que nous en avons donné au paragraphe 2.2.5 :

$$g = \int_{4\pi} \mathcal{P}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) \cos(\mathbf{u}, \mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}$$
 (4.17)

On note que les relations (4.13), (4.14) et (4.15) permettent d'accéder aux sections efficaces pour *une* polarisation donnée. De même l'expression (4.16) de la fonction de phase est donnée pour une polarisation donnée. Lorsque l'on a affaire à un éclairement non polarisé, ce qui est le cas avec le rayonnement thermique, les sections efficaces valent les moyennes arithmétiques des sections efficaces calculées pour deux polarisations orthogonales e_1 et e_2 . Quant à l'expression de

la fonction de phase, elle se déduit de l'expression de la section efficace de diffusion en lumière non polarisée et devient :

$$\mathcal{P}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{\left\| \sum_{j=1}^{N} \mathbf{n} \times \mathbf{P}_{j}^{\mathbf{e}_{1}} \exp\left(-iK\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{j}\right) \right\|^{2} + \left\| \sum_{j=1}^{N} \mathbf{n} \times \mathbf{P}_{j}^{\mathbf{e}_{2}} \exp\left(-iK\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{j}\right) \right\|^{2}}{\frac{4\pi \varepsilon_{0}^{2} E_{0}^{2} \left(C_{sca}^{\mathbf{e}_{1}} + C_{sca}^{\mathbf{e}_{2}}\right)}{K^{4}}} \tag{4.18}$$

où e_1 et e_2 sont deux polarisations orthogonales. Les grandeurs dont les exposants valent e_1 (respectivement e_2) sont les grandeurs déterminées pour la polarisation e_1 (respectivement e_2).

4.2.4 Choix de la polarisabilité

Comme on va le voir dans ce paragraphe, le choix du tenseur de polarisabilité à attribuer à chaque dipôle n'est pas unique. Nous présentons ici les modèles disponibles dans la littérature.

4.2.4.1 Relation de Clausius-Mossotti

Purcell et Pennypacker [PP73] ont utilisé la relation de Clausius-Mossotti pour obtenir une estimation de ce tenseur de polarisabilité :

$$\alpha_j^{CM} = 3\,\epsilon_0 \,\nu_j \,\frac{\epsilon_j - 1}{\epsilon_j + 2} \tag{4.19}$$

où v_j est le volume de matière associé au dipôle j et ε_j la permittivité diélectrique relative du diôle j. Cette formulation de la polarisabilité est exacte en régime statique, c'est-à-dire K=0, et peut être étendue au régime dynamique pourvu que le produit $K \cdot d$ (avec d la taille caractéristique du dipôle j) reste petit devant 1.

4.2.4.2 La formulation DGF/VIEF

Parallèlement à Draine [Dra88], Goedecke et O'Brien [GO88] et Hage et Greenberg [HG90] ont développé une méthode équivalente à l'approximation dipolaire discrète sur la base de la formulation intégrale des équations de Maxwell. Les auteurs utilisent un modèle de polarisabilité qui est basé sur le modèle de Clausius-Mossotti et qui est le suivant :

$$\alpha_j^{DGF} = \frac{\alpha_j^{CM}}{1 - \left(\frac{1}{12\pi}\right)^{1/2} \frac{\alpha_j^{CM}}{\varepsilon_0 d^3} (Kd)^2}$$
(4.20)

Cette formulation sera notée dans la suite de ce manuscrit DGF/VIEF pour Digitized Green's Function/Volume Integral Formulation en anglais.

4.2.4.3 La relation de dispersion de réseau

Comme les résultats de l'approximation dipolaire discrète dépendent en partie du choix du modèle de polarisabilité utilisé, Draine et Goodman [DG93] cherchent à étendre le cas de la relation de Clausius-Mossotti au cas où Kd ne tend pas vers 0. Pour ce faire, ils déterminent la polarisabilité qui, associée à une infinité de dipôles localisés aux noeuds d'un réseau, permet une dispersion de l'onde électromagnétique identique à celle produite par un milieu continu de fonction diélectrique ε . L'expression de cette polarisabilité, appelée par la suite relation de dispersion de réseau ou LDR (pour Lattice Dispersion Relation), est :

$$\alpha_j^{LDR} = \frac{\alpha_j^{CM}}{1 + \frac{\alpha_j^{CM}}{4\pi\varepsilon_0 d^3} [b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S] (Kd)^2}$$
(4.21)

où $b_1 = -1.8915316$, $b_2 = 0.1648469$, $b_3 = -1.7700004$, m est l'indice optique complexe et S une quantité qui dépend de la direction de propagation et de la polarisation de l'onde électromagnétique.

4.2.4.4 Prise en compte du phénomène de réaction radiative

Lorsque Kd ne peut plus être considéré comme très petit devant 1, le modèle de Clausius-Mossotti tombe en défaut. Draine [Dra88] propose une reformulation de la polarisabilité en prenant en compte une réaction radiative. Cette réaction radiative correspond à un champ électrique généré par un dipôle et s'appliquant sur lui-même. Cette formulation de la polarisabilité s'exprime en fonction de la polarisabilité de Clausius-Mossotti α_j^{CM} comme suit :

$$\alpha_{j} = \frac{\alpha_{j}^{CM}}{1 - \frac{i K^{3} \alpha_{j}^{CM}}{6 \pi \varepsilon_{i}}}$$

$$(4.22)$$

Pour les deux autres formulations précédemment explicitées, que sont les formulations DGF/VIEF et LDR, comme la formulation de Clausius-Mossotti, elles ne prennent pas en compte cette correction radiative intrinsèquement, il est nécessaire de leur appliquer la relation (4.22); on remplace donc dans la formule (4.22) α_j^{CM} par α_j^{DGF} ou α_j^{LDR} suivant le modèle de polarisabilité que l'on souhaite utiliser.

4.2.4.5 Expression de la polarisabilité issue du coefficient a_1 de la série de Mie

Parallèlement aux travaux présentés jusque là dont le but est le calcul des propriétés radiatives de diffuseurs de formes complexes discrétisés en éléments de volume cubiques, se sont développés des travaux visant à calculer les propriétés radiatives d'agrégats de particules sphériques.

Avec les formulations précitées pour la polarisabilité, l'approximation dipolaire discrète fonctionne relativement bien jusqu'à des paramètres de taille des diffuseurs, définit comme étant

le paramètre de taille d'un diffuseur sphérique de même volume matériel, de l'ordre de 10. Lorsqu'on est confronté à des agrégats de particules dont le paramètre de taille de l'agrégat est supérieur à 100, les approches par lancé de rayons sont couramment utilisées [Mac93]. Le problème se pose quand on travaille sur des agrégats dont le paramètre de taille est compris en 10 et 100. Afin d'étendre l'applicabilité de l'approximation dipolaire discrète à cette plage de paramètres de taille, Okamoto [Oka95, OX98] utilise la polarisabilité proposée par Doyle [Doy89] issue du premier terme de la série de Mie, à savoir :

$$\alpha_j = i \, \frac{6i\pi\varepsilon_0 a_1}{K^3} \tag{4.23}$$

où a_1 est le premier terme de la série de Mie, ce terme dépendant de la nature chimique de la particule, de sa taille et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette expression est la polarisabilité exacte d'une sphère isolée, et ce quels que soient sa taille et son matériau constitutif. Il faut signaler que le domaine d'applicabilité des polarisabilités précédentes (éq. (4.19), (4.20), (4.21), (4.22)) est différent de celui de la polarisabilité issue du premier terme de la série de Mie. Dans le premier cas, on cherche les propriétés d'un diffuseur de forme quelconque, discrétisé par un nombre important d'éléments de volume cubiques assimilés à des dipôles. Dans le second cas, on s'intéresse à un agrégat de sphères, où chaque particule est discrétisée par un unique dipôle. Si le problème que l'on veut traiter s'y prête (agrégats constitués de particules sphériques, ces particules ayant un paramètre de taille « 1), l'utilisation du premier terme de la série de Mie est très avantageux en termes de place mémoire nécessaire (discrétisation moins fine) et de temps de calcul. Pour donner un ordre d'idée, Okamoto [Oka95] a traité le cas de deux sphères en contact. D'un côté, il utilise la relation de dispersion de réseau (éq. 4.21) et (4.22)) en discrétisant chaque particule par 8448 dipôles; de l'autre, il utilise la polarisabilité obtenue par le premier terme de la série de Mie. La deuxième méthode nécessite seulement 6% de la mémoire utilisée par la première et 0.008% du temps de calcul.

4.2.4.6 Domaine de validité de l'approximation dipolaire discrète

L'approximation dipolaire discrète repose sur la discrétisation d'un diffuseur en éléments de volume suffisamment petits pour qu'ils puissent être assimilés à des dipôles. Ceci est vrai si et seulement si tous les points de l'élément de volume sont excités avec la même amplitude et la même phase par le rayonnement incident. En plus de ces deux conditions, Draine [Dra88] recommande l'utilisation d'une taille caractéristique des éléments de volume d qui soit suffisamment petite pour que la géométrie du diffuseur soit correctement décrite.

Afin de vérifier toutes ces conditions, Draine [DF94] propose le critère suivant :

$$|m|Kd < 1 \tag{4.24}$$

lorsque seules les sections efficaces sont calculées, et ce critère est durci lorsque la fonction de phase est exigée avec une erreur inférieure à 5%:

$$|m|Kd \le 0.5 \tag{4.25}$$

L'utilisation de la polarisabilité développée par Doyle [Doy89], dérivée du premier terme de la série de Mie, est recommandée [OX98] pour la détermination des propriétés radiatives d'agrégats de particules sphériques. Okamoto et Xu [OX98] préconisent un paramètre de taille maximum de l'agrégat, défini comme le paramètre de taille du diffuseur sphérique de volume matériel égal à celui de l'agrégat, de l'ordre de 100, et un paramètre de taille des particules constituantes inférieur à 1.

Le cas qui nous intéresse est l'interaction entre un rayonnement incident et un agrégat, dont le paramètre de taille est inférieur à 1 sur toute la gamme de longueurs d'onde considérée, composé de nanoparticules dont le paramètre de taille reste strictement inférieur à 0.2 sur la plage de longueurs d'onde d'intérêt. Au vue de la faible valeur des paramètres de taille des nanoparticules, on peut donc assimiler chaque nanoparticule à un unique dipôle. Le modèle de polarisabilité basé sur le premier terme de la série de Mie semble donc particulièrement adapté.

4.2.4.7 Précision de l'approximation dipolaire discrète

Durant les 20 dernières années, beaucoup de résultats concernant la précision de la méthode ont été publiés. Pour ce faire, les auteurs comparent les résultats obtenus pour une sphère avec différents paramètres (paramètre de taille, indice optique complexe, finesse de discrétisation ...) à la solution analytique de Mie. Dans le tableau 4.1 est reportée une liste non exhaustive d'études dans lesquelles la précision de la méthode a été estimée. Pour chaque référence sont fournis :

- la (les) grandeur(s) observée(s);
- le modèle de polarisabilité utilisé;
- le paramètre de taille de la particule sphérique considérée ;
- le rapport a/d (rapport entre le rayon de la particule et l'arrête d'une maille, chaque maille étant un élément de volume auquel est associé un dipôle);
- le paramètre |m|Kd;
- l'indice de optique complexe;
- l'erreur *maximum* observée par rapport à la théorie de Mie.

On peut traiter distinctement ces références suivant que les auteurs traitent des sections efficaces ou bien du terme S_{11} de la matrice de Mueller. Ce terme S_{11} spécifie la distribution angulaire de la lumière diffusée par le diffuseur considéré [BH83]; ce terme est donc directement relié à la fonction de phase.

En ce qui concerne les sections efficaces, on constate que quel que soit le paramètre de taille de la particule considéré (les valeurs présentées dans le tableau 4.1 vont jusqu'à 160), dès lors que le critère proposé par Draine [DG93, DF94] ($|m|Kd \le 1$) est satisfait, les erreurs relatives faites sur le calcul des sections efficaces sont inférieures à 6%. En revanche, la précision des résultats se gâte un peu lorsque l'on s'intéresse au premier terme de la matrice de Mueller. En premier lieu, on constate que très peu d'auteurs se sont intéressés à ce terme qui contient pourtant les informations de la fonction de phase; ensuite, on constate que les deux études qui quantifient les erreurs faites lors du calcul de ce terme concluent à des résultats assez différents. Dans les travaux de Hækstra

Grandeur examinée	Modèle de polarisabilit	x é	a/d	m Kd	m	Erreur, %	Réf.
C _{ext}	terme a ₁	1-2	2-4	0.65	1.33 + 0.05i	3	[DB91]
				0.85	1.7 - 0.1i	6	[/-]
$C_{sca,abs,ext}$	VIEF	9	21	0.44	1.05	0.05	[HRS98]
	, 121	9	29	0.42	1.33 + 0.01i	0.5	[111.570]
		5	28	0.51	2.5 + 1.4i	4	
S ₁₁	VIEF	9	21	0.44	1.05	37	[HRS98]
	, 121	9	29	0.42	1.33 + 0.01i	35	[111.570]
		5	28	0.51	2.5 + 1.4i	15	
$C_{sca}, C_{abs} \\$	DGF	≤ 14.5	16	≤ 1	1.1 + 0.001i	1, 2	[DG93]
	201	≤ 12	10	<u>-</u> -	1.33 + 0.01i	7, 5	[2005]
		≤ 9.5			1.7 + 0.1i	7, 2	
		≤ 7.3≤ 7			2+i	1.5, 4.5	
		≤ 7 ≤ 3.2			3+4i	5, 35	
C_{sca}, C_{abs}	LDR	≤ 3.2 ≤ 14.5	16	≤ 1	1.1 + 0.001i	0.2, 0.5	[DG93]
C _{sca} , C _{abs}	LDK	≤ 14.3 ≤ 12	10		1.33 + 0.001i	2, 2.6	[DO)3]
		≤ 12 ≤ 9.5			1.7 + 0.1i	2, 2.0	
		≤ 7.5 ≤ 7			2+i	1.5, 4	
		≤ 7 ≤ 3.2			3+4i	1.5, 4	
C . a	LDR	≤ 3.2 ≤ 13	5-25	≤ 1	3+4i 1.6+0.004i	13, 00	[XG99]
$C_{sca,abs,ext}^{a}$	LDK	≤ 13 ≤ 10	3-23	≥ 1	1.0 + 0.004i 2.5 + 0.02i	20	[AU99]
C	LDR	≥ 10		≤ 1	2.3 + 0.02i 1.33 + 0.01i	4	[DF94]
$C_{sca,abs,ext}$	LDK			<u>></u> 1	1.33 + 0.01i 2 + i	6	[DF94]
S_{11}					2+i 1.33+0.01i	6	[DE04]
						11	[DF94]
C	CMDD	< 1.6	0.6 ^b	< 1.6	2+i		[0105]
C_{sca}, C_{ext}	CMRR	≤ 1.6	0.0	≤ 4.6	1.33 + 0.01i	$\leq 45, \leq 34$	[Oka95]
	LDR					> 100, > 100	
	DGF					> 100, > 100	
C	terme a ₁	< 10	1.6	< 0.62	0.601	$\leq 20, \leq 25$	II 0.61
C _{sca}	LDR	≤ 10	16	≤ 0.63	0.691	0.3	[Lac96]
					0.412	1	
C	CCL DD	< 7.0	10	< 0.0	0.285	5	[CD04]
$C_{sca,abs,ext}$	SCLDR	≤ 7.2	12	≤ 0.8	1.33 + 0.01i	2	[CD04]
	SCLDR	≤ 1.5			5+4i	5	
	RCB	≤ 1.5	22.25	0.61.0.65	5+4i	7	EX.73. #XXC=
C _{sca,abs,ext}	LDR	20-160	32-256	0.61-0.65	1.05	0.04	[YMH07
		20-130	40-256	0.56-0.64	1.2	0.4	
		20-60	48-128	0.58-0.65	1.4	1	
		20-30	56-80	0.57-0.60	1.6	4.4	
		20-30	64-88	0.56-0.62	1.8	5.7	
		20	64	0.62	2	2.0	

 $[^]a\mathbf{R}$ ésultats obtenus pour 2 sphères en contact

TAB. 4.1 – Erreurs relatives, par rapport à des calculs de Mie effectués sur des sphères, obtenues par différents auteurs lors de calculs d'add pour différents paramètres et différentes formulations de la polarisabilité.

 $[^]b$ a/d=0.6 correspond à une sphère remplacée par un unique dipôle et ce quelle que soit la polarisabilité utilisée

et al. [HRS98], l'erreur faite sur le calcul de ce terme est supérieure à 15%, tandis que dans le cas des travaux de Draine et Flatau [DF94], l'erreur reste inférieure à 11% et peut même diminuer jusqu'à 1.4% suivant la discrétisation associée au diffuseur. Cela étant, les auteurs traitent de sphères discrétisées pour lesquelles les paramètres |m|Kd et les indices optiques complexes sont semblables mais utilisent des modèles de polarisabilité différents. De plus, les erreurs obtenues en termes de sections efficaces sont du même ordre de grandeur dans les deux études. Il semblerait donc que le modèle LDR de polarisabilité développé par Draine et Goodman [DG93] permette un calcul plus précis de la fonction de phase que le modèle de polarisabilité utilisé dans [HRS98]. Les travaux de Draine et Flatau [DF94] montrent de plus que le critère $|m|Kd \le 1$ n'est pas assez sévère en ce qui concerne le calcul du premier terme de la matrice de Mueller, et que pour obtenir une erreur sur le terme S_{11} inférieure à 5%, il faut passer au critère $|m|Kd \le 0.5$.

On constate que l'approximation dipolaire discrète est particulièrement précise, que ce soit pour les calculs des sections efficaces ou de la fonction de phase, tant que les critères de validité énoncés par Draine et al. [DG93, DF94] sont respectés. D'autres études non reportées dans le tableau 4.1 se sont intéressées à deux sphères en contact [FFM93, XG99]. Flatau et al. [FFM93] scrutent la validité de l'approximation dipolaire discrète pour une configuration de deux sphères en contact en comparant les résultats obtenus avec la méthode exacte développée dans [Ful91]. Les calculs d'approximation dipolaire discrète sont menés en utilisant différents modèles de polarisabilité; leurs résultats montrent la supériorité du modèle de polarisabilité développé par Draine et Goodman [DG93] par rapport aux modèles de Clausius-Mossotti avec réaction radiative et DGF/VIEF. Ils montrent que l'approximation dipolaire discrète est apte à calculer l'interaction entre un rayonnement et deux particules sphériques en contact dans les cas qu'ils étudient (paramètre de taille < 10, indice optique complexe m = 1.33 + 0.01i). Six ans plus tard, Xu et Gustafson [XG99] comparent les résultats obtenus avec l'approximation dipolaire discrète à ceux issus de la résolution exacte des équations de Maxwell selon une technique proposée par Xu [Xu95, Xu97, Xu98]. Les paramètres de taille $x = \frac{\pi d_{eff}}{\lambda}$, où d_{eff} est le diamètre de la sphère ayant le même volume matériel que le diffuseur, auxquels ils s'intéressent sont supérieurs à l'unité et les indices optiques complexes utilisés pour leurs calculs sont m = 1.615 + 0.008iet m = 2.5155 + 0.0213i. Ils terminent leur étude en concluant que l'approximation dipolaire discrète reste bien adaptée tant que $|m| \le 2$ et $|m| x \le 10$.

D'autres travaux se sont intéressés à des agrégats constitués de plus de deux particules. On citera notamment les travaux d'Okamoto et Xu [OX98] qui ont comparé les résultats de l'approximation dipolaire discrète en utilisant la polarisabilité issue du premier terme de Mie avec la méthode de résolution exacte des équations de Maxwell précédemment évoquée [Xu95, Xu97, Xu98]. Ils concluent que dès lors que les paramètres de taille des particules constituant les agrégats sont inférieurs à 0.2, les erreurs en termes des sections efficaces sont en deçà de 2%. Kimura [Kim01] et Kimura et Mann [KM04] se sont aussi intéressés à des agrégats de sphères en utilisant les modèles de polarisabilité a_1 et LDR. Dans [Kim01], Kimura montre notamment que l'approximation dipolaire discrète donne des résultats qui se superposent parfaitement à ceux issus de la technique de la matrice T pour un paramètre de taille des particules valant 0.105 et des agré-

gats contenant jusqu'à 512 particules sphériques. Le paramètre de taille des particules considéré est ensuite x = 0.705; dans ce cas, des différences apparaissent entre les deux méthodes de calcul. Kimura et Mann [KM04] traitent également des agrégats contenant de l'ordre du millier de particules dont le paramètre de taille vaut 1.

A travers les différents résultats présentés dans ce paragraphe, on constate que l'approximation dipolaire discrète est une méthode performante en terme de précision des résultats tant que les dipôles sont associés à des éléments de volume suffisamment petits. En effet, si on discrétise un diffuseur de forme quelconque en éléments de volume de taille caractéristique d telle que les critères (4.24) et (4.25)) émis par Draine et Flatau [DF94] sont respectés, alors les erreurs obtenues en termes de sections efficaces ou de fonction de phase sont inférieures à 5%. Par ailleurs lorsque l'on a affaire à un agrégat de particules sphériques, dont les paramètres de taille sont de l'ordre de 0.1, les erreurs commises lors du calcul des sections efficaces ou de la fonction de phase sont de l'ordre de quelques pourcents. Ces résultats sont de bonne augure puisque dans la suite, nous traiterons de agrégats de nanoparticules dont le paramètre de taille des nanoparticules n'éxèdera pas 0.2.

4.2.5 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons montré une partie de l'étendue des cas de calcul pouvant être traités en utilisant l'approximation dipolaire discrète. Notamment, on trouve dans la littérature des auteurs qui ont traité des cas se rapprochant de ceux auxquels nous avons affaire dans nos études en termes d'organisation matérielle (calculs sur des agrégats de sphères). Si on se concentre sur les auteurs qui ont appliqué l'approximation dipolaire discrète à des agrégats de particules sphériques, il ressort que plus les particules qui constituent ces agrégats sont petites, meilleurs sont les résultats, et ce quel que soit le modèle polarisabilité utilisé. Pour la suite de nos travaux, les calculs faits avec l'approximation dipolaire discrète reposeront sur le modèle de polarisabilité dérivé du premier terme de la série de Mie; ce modèle offre la meilleure précision dans le cas des calculs des propriétés de diffusion des agrégats de sphères [Oka95, OX98, Kim01, KM04]. A travers les références dont il est fait mention ci-dessus, nous avons montré que ce modèle de polarisabilité donne de très bons résultats dès lors que les particules ont des paramètres de taille relativement petits. Dans les calculs que nous traiterons dans la suite, nous rappelons que les paramètres de taille des nanoparticules resteront strictement inférieurs à 0.2 sur la plage de longueurs d'onde d'intérêt et que nous nous trouverons donc dans le domaine de paramètres de taille pour lequel ce modèle de polarisabilité est particulièrement performant.

4.3 De la nécessité de développer notre propre code de calcul et validation de celui-ci

4.3.1 Etat des lieux des codes existants

L'engouement pour l'approximation dipolaire discrète est en partie dû à la présence de codes de calcul disponibles sur internet. Il existe trois codes qui sont libres d'accès et deux autres dont on ne fera pas mention ici du fait de leur accès non libres sans qu'ils soient pour autant supérieurs aux codes libres d'apès l'étude menée par [PZL⁺07]. Les trois codes libres sont : DDSCAT [DF04], Amsterdam DDA [YMH07] et MarCoDES (Markel's Coupled Dipole Equation Solvers).

Les deux premiers codes cités sont particulièrement développés pour fonctionner dans des environnements multi-processeurs (parallélisation MPI préimplantée). Ils permettent donc de traiter un nombre important de dipôles, ce qui est crucial dans le cas de diffuseurs de formes très complexes (le respect de la géométrie nécessitant une discrétisation fine) ou dans le cas de calculs avec des paramètres de taille supérieurs à 100. Yurkin *et al.* [YMH07] présentent notamment les résultats obtenus sur une sphère de paramètre de taille 160. Pour une comparaison plus précise entre ces deux codes, on pourra se reporter à [PZL+07].

Quant à MarCoDES [Mar98], il est plutôt optimisé pour des calculs sur agrégats dont la porosité est très élevée.

L'inconvénient majeur de ces trois codes vis à vis de nos applications est le fait qu'ils utilisent tous des maillages sous-jacents : les dipôles sont obligatoirement situés aux noeuds de ces maillages. Notre volonté étant d'être le plus représentatif possible de notre matériau réel, cette contrainte ne nous paraissait pas acceptable. En effet, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les agrégats virtuels sur lesquels nous allons effectuer nos calculs d'interaction rayonnementmatière seront générés selon des processus algorithmiques aléatoires, sans réseau sous-jacent. L'utilisation des codes accessibles sur internet nous aurait alors obligés à discrétiser chaque particule constituant l'agrégat, ce qui se serait révélé très gourmand en mémoire et consommateur en temps de calcul. C'est pour cette raison que nous avons développé notre propre code de calcul basé sur l'approximation dipolaire discrète. Ce code nous évite d'avoir à mailler l'ensemble du domaine de calcul, ce qui nous dispense de stocker inutilement des grandeurs relatives à des mailles vides, c'est-à-dire des zéros; pour des agrégats dont la porosité est de l'ordre de 85 - 90%, cela constitue un énorme avantage. Le code que nous avons développé est donc particulièrement adapté à notre utilisation. En revanche, il n'est en aucun cas plus performant que les codes disponibles dans la littérature lorsque l'on s'attaque à des calculs d'interaction rayonnement-matière sur des diffuseurs discrétisés en un nombre important de dipôles. Bien que notre code soit tout à fait apte à mener au bout de tels cas de calcul, DDSCAT et Amsterdam DDA sont beaucoup plus performants : moins gourmands en mémoire et beaucoup plus rapides grâce à de nombreux artifices de calcul que nous n'avons pas implantés, une partie importante de ces artifices n'étant possible qu'avec l'utilisation d'un maillage du domaine de calcul.

Le code que nous avons généré va être validé dans les deux paragraphes suivants, d'abord par

comparaison à des calculs de Mie, ensuite par comparaison à des résultats issus du code DDSCAT.

4.3.2 Comparaison à des calculs de Mie

Pour valider notre code, la première étape consiste à traiter le cas d'une sphère discrétisée en un nombre donné de dipôles et à comparer les résultats obtenus avec notre code d'une part et avec la théorie de Mie d'autre part.

1er cas test

Nous avons choisi la première configuration suivante :

- diamètre de la particule : $d_p = 5 \mu m$;
- paramètre de taille x de la particule compris entre 10^{-2} et 10^2 ;
- indice optique complexe : $m = 1.33 + 10^{-4}i$.

Le calcul de référence est le calcul de Mie, et on s'intéresse aux erreurs relatives sur les sections efficaces d'extinction et de diffusion calculées comme suit :

$$\frac{|C_{ext}^{DDA} - C_{ext}^{Mie}|}{C_{ext}^{Mie}} \quad \text{et} \quad \frac{|C_{sca}^{DDA} - C_{sca}^{Mie}|}{C_{sca}^{Mie}}$$
(4.26)

Pour les calculs utilisant l'approximation dipolaire discrète, nous avons examiné plusieurs discrétisations spatiales :

- un seul dipôle en utilisant le modèle de polarisabilité issue du premier terme de Mie (a_1) ;
- un seul dipôle en utilisant le modèle de polarisabilité de Clausius-Mossotti (CM);
- un seul dipôle en utilisant le modèle de polarisabilité de Clausius-Mossotti et en prenant en compte le terme de correction radiative (CM-RR);
- un seul dipôle en utilisant le modèle de polarisabilité DGF/VIEF [GO88, HG90] ;
- enfin 1, 360 et 1736 dipôles (voir figure 4.2) en utilisant le modèle de polarisabilité LDR et en prenant en compte le terme de correction radiative.

Sur les figures 4.3 et 4.4 sont reportées, en fonction du paramètre de taille de la sphère, les erreurs relatives en termes de sections efficaces d'extinction et de diffusion pour tous les cas où la particule est assimilée à un dipôle unique. La droite noire pointillée délimite la zone dans laquelle l'erreur relative est inférieure à 5%. On constate que lorsque le paramètre de taille de la sphère est inférieur à 0.1, c'est-à-dire lorsque l'on se trouve à proximité du régime de Rayleigh, tous les modèles de polarisabilité examinés sauf celui de Clausius-Mossotti conduisent à des erreurs inférieures à 5%, et ce quelle que soit la section efficace considérée. Conformément aux indications trouvées dans la littérature, le modèle de polarisabilité basé sur le premier terme de la série de Mie est celui qui fournit la meilleure précision, que ce soit en terme de section efficace d'extinction ou de diffusion sur la plus grande plage de paramètres de taille. Jusqu'à des paramètres de taille de l'ordre de l'unité, l'utilisation de cette polarisabilité fournit des erreurs relatives sur le calcul des sections efficaces inférieures à 5%.

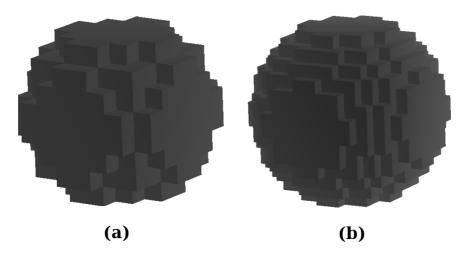


FIG. 4.2 – Discrétisations utilisées pour comparer notre code à la théorie de Mie. (a) 360 dipôles. (b) 1736 dipôles.

Les figures 4.5 et 4.6 concernent les erreurs relatives en termes de sections efficaces d'extinction et de diffusion pour deux cas où la particule sphérique a été discrétisée en respectivement 360 et 1736 éléments de volume. On y reporte aussi le cas où la sphère est assimilée à un dipôle unique, et pour les trois cas de calcul le modèle LDR de polarisabilité est utilisé. On constate bien que l'augmentation du nombre de dipôles et donc de la finesse de la discrétisation permet d'étendre le domaine de paramètres de taille dans lequel les erreurs relatives par rapport aux résultats de Mie en termes de sections efficaces d'extinction et de diffusion sont inférieures à 5%. La figure 4.7 montre l'erreur relative par rapport aux résultats de Mie en terme de section efficace d'extinction en fonction du paramètre |m|Kd. Lorsque la sphère est discrétisée par un ensemble de dipôles (360 ou 1736), comme annoncé par Draine et Flatau [DF94], on constate que tant que le paramètre |m|Kd est inférieur à 1, l'erreur sur la section efficace d'extinction est inférieure à 5%. Par contre, on remarque aussi que dès lors que |m|Kd devient supérieur à l'unité, l'erreur relative sur la section efficace augmente très rapidement. Dans le cas où la sphère est assimilée à un dipôle unique, le modèle de polarisabilité utilisé étant la LDR, la déviation des résultats par rapport à ceux de Mie avant une valeur du paramètre |m|Kd=1, car ce n'est pas la vocation de ce modèle de polarisabilité de traiter un diffuseur par un dipôle unique.

2^{ème} cas test

La deuxième configuration de test choisie est la suivante :

- diamètre de la particule : $d_p = 5 \mu m$;
- paramètre de taille x de la particule compris entre 10^{-2} et 10^2 ;
- indice optique complexe : $m = 1.7 + 10^{-1}i$. Cette valeur de l'indice optique complexe a été choisie car c'est une valeur couramment utilisée par différents auteurs [PP73, Dra88,

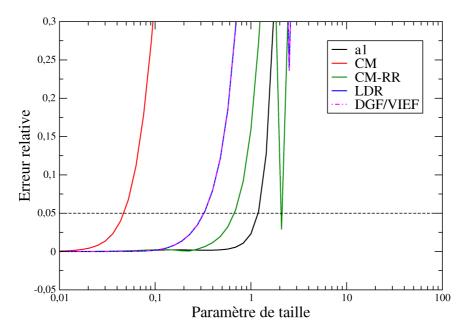


FIG. 4.3 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d'extinction à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) en un dipôle unique et en testant différents modèles de polarisabilité.

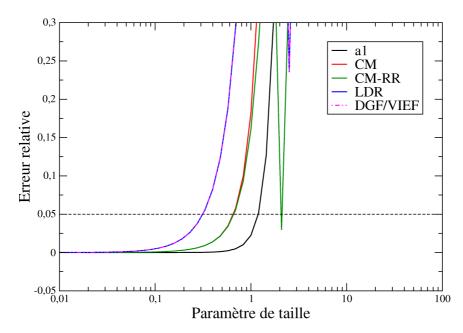


FIG. 4.4 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) en un dipôle unique et en testant différents modèles de polarisabilité.

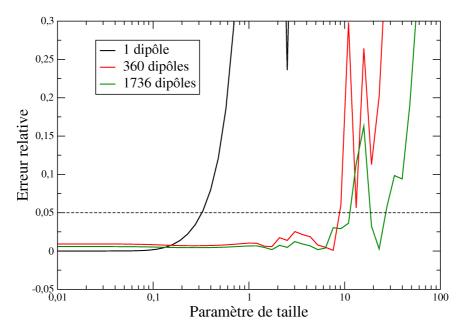


FIG. 4.5 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d'extinction à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité LDR.

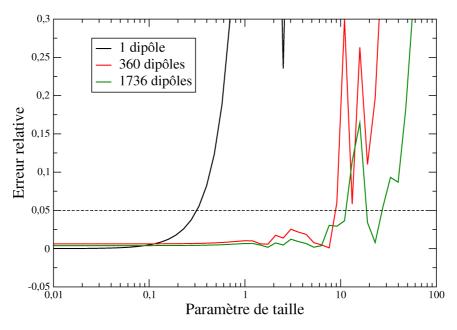


FIG. 4.6 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité LDR.

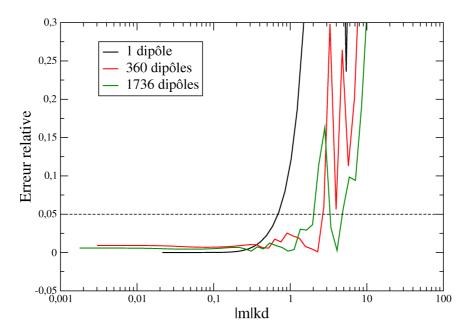


FIG. 4.7 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité LDR.

DG93] pour valider leurs codes de calcul.

Les discrétisations utilisées sont les mêmes que précédemment ; enfin on teste les mêmes modèles de polarisabilité que précédemment.

Les erreurs relatives sur les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont reportées sur les figures 4.8 et 4.9. On constate tout d'abord que lorsque les paramètres de taille sont suffisamment faibles, quel que soit le modèle de polarisabilité utilisé, on retrouve parfaitement les résultats de Mie. En outre, on remarque que, alors que dans le cas où l'indice optique complexe de la particule valait $m = 1.33 + 10^{-4}i$, la polarisabilté du premier terme de la série de Mie était très supérieure aux autres modèles de polarisabilté (voir figures 4.3 et 4.4), ce n'est plus le cas lorsque $m = 1.7 + 10^{-1}i$. L'utilisation de l'indice optique $m = 1.7 + 10^{-1}i$ diminue les différences de comportement mises en évidence précédemment entre les différents modèles de polarisabilté. Cette fois-ci, la polarisabilité a_1 reste la plus performante dans le calcul des sections efficaces de diffusion mais se situe légèrement en deçà des modèles LDR et DGF/VIEF en terme de section efficace d'extinction.

Les figures 4.10 et 4.11 représentent les erreurs relatives par rapport à un calcul de Mie en termes des sections efficaces d'extinction et de diffusion pour les trois discrétisations examinées : 1 dipôle, 360 dipôles et 1736 dipôles ; les calculs étant effectués avec le modèle de polarisabilité LDR. Comme dans le cas où l'indice optique complexe de la particule sphérique valait $m = 1.33 + 10^{-4}i$, on constate que l'augmentation du nombre de dipôles et donc de la finesse de la

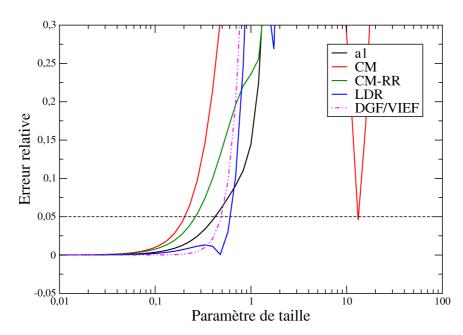


FIG. 4.8 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d'extinction à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1} i$) en un dipôle unique et en testant différents modèles de polarisabilité.

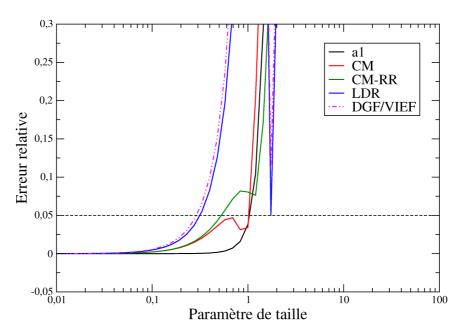


FIG. 4.9 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1}i$) en un dipôle unique en testant différents modèles de polarisabilité.

Longueur d'onde	Erreurs relatives				
μ m	C _{ext}	C_{sca}	g		
1.0	0.0016 %	0.0087%	0.0002%		
2.5	0.0015 %	0.0001%	0.040%		
5.0	0.0012 %	0.0022%	0.057%		
10.0	0.0007 %	0.0005%	0.10%		
50.0	0.0025 %	0.0002%	0.79%		

TAB. 4.2 – Erreurs relatives entre les résultats obtenus à l'aide du code DDSCAT d'une part et de notre code d'autre part lors des calculs des sections efficaces d'extinction et d'absorption et sur le facteur d'asymétrie lorsque la direction d'éclairement est parallèle à l'axe formé par les centres des deux sphères en contact.

discrétisation permet d'étendre le domaine de paramètre de taille dans lequel les erreurs relatives par rapport aux résultats de Mie en termes de sections efficaces d'extinction et de diffusion sont inférieures à 5%.

Au vu des différents résultats présentés ci-dessus, il s'avère que le code de calcul basé sur l'approximation dipolaire discrète que nous avons écrit est donc parfaitement apte à résoudre le problème de Mie, dans les limites couramment admises dans la littérature.

4.3.3 Comparaison avec le code DDSCAT

Pour comparer notre code à DDSCAT, nous avons choisi comme configuration géométrique deux sphères en contact représentées sur la figure 4.12. Chaque sphère est discrétisée en 1736 éléments de volume. L'indice optique du matériau constituant la sphère est $m=1.33+10^{-4}i$ et nous utilisons le modèle de polarisabilité LDR. Le diamètre effectif du diffuseur composé par les deux sphères, définit comme le diamètre du diffuseur sphérique de volume matériel équivalent, est de 5 μ m. Nous avons choisi des longueurs d'onde comprises entre 1 μ m et 50 μ m. Les calculs ont été faits pour deux orientations différentes du rayonnement incident : dans le premier cas, le vecteur de propagation de l'onde incidente est parallèle à l'axe formé par les centres des deux sphères en contact, et dans le second cas, le vecteur de propagation de l'onde incidente est perpendiculaire à l'axe formé par les centres des sphères. Nous présentons dans le tableau 4.2 les erreurs relatives obtenues sur les sections efficaces d'extinction, d'absorption et sur le facteur d'asymétrie lorsque le vecteur de propagation de l'onde incidente est parallèle à l'axe formé par les centres des deux sphères. Le tableau 4.3 centralise quant à lui les erreurs relatives obtenues sur ces grandeurs lorsque le vecteur de propagation de l'onde incidente est orthogonale à l'axe formé par les centres des deux sphères.

On constate que quel que soit le cas traité, les résultats que nous obtenons avec notre code

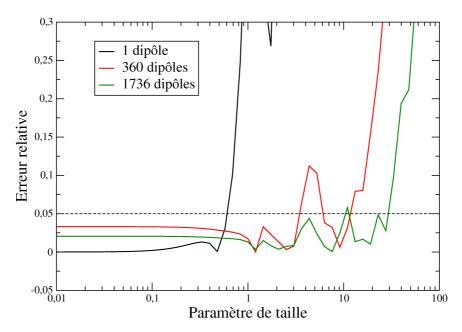


FIG. 4.10 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d'extinction à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité LDR.

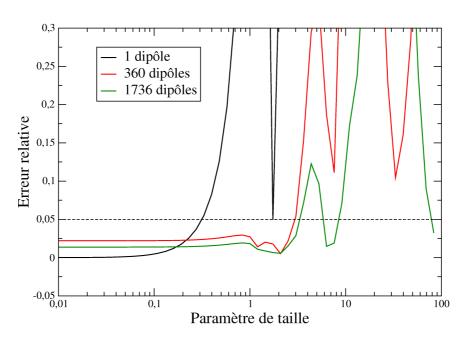


FIG. 4.11 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l'aide de l'approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d'indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité LDR.

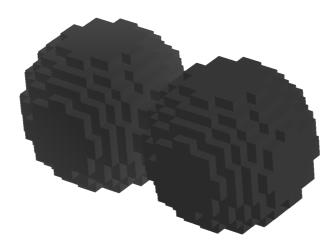


FIG. 4.12 – Discrétisation utilisation pour comparer notre code à DDSCAT; chaque particule est discrétisée par un ensemble de 1736 dipôles.

de calcul sont en excellente adéquation avec les résultats que l'on peut obtenir avec DDSCAT. Notre code semble donc parfaitement apte à mener à bien des calculs d'approximation dipolaire discrète.

4.4 Génération d'agrégats virtuels représentatifs

Dans cette partie, nous allons détailler les méthodes que nous avons mises en place pour générer des agrégats de nanoparticules que l'on puisse considérer comme étant représentatifs des agrégats qui constituent nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice. Pour générer informatiquement des structures aussi représentatives que possible de nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice, nous devons nous rattacher à ce que l'on sait de ces matériaux. Les seules grandeurs auxquelles nous avons accès sont les porosités des échantillons et les surfaces spécifiques associées aux poudres dont on déduit la taille des nanoparticules. Ces deux données nous permettent seulement de déterminer le nombre de particules par unité de volume, mais ne nous apportent aucune information quant à la structuration du matériau et l'organisation spatiale des nanoparticules. Nous avons présenté au chapitre 1.3 la notion de dimension fractale, nombre sans dimension caractéristique de l'organisation de la matière. C'est dans cette notion de dimension fractale que nous allons puiser les informations relatives à la structuration matérielle de nos matrices nanoporeuses de silice.

L'étude bibliographique du paragraphe 1.3.3 a montré que les structures à base de silice pyrogénée notamment ont été largement étudiées durant les deux dernières décennies. Dans ce paragraphe 1.3.3, nous avons notamment présenté un nombre conséquent de valeurs de dimension fractale qui ont pu être relevées dans la littérature ; et la première critique que l'on peut émettre

Longueur d'onde	Erreurs relatives				
μ m	C _{ext}	C_{sca}	g		
1.0	0.0009 %	0.0087%	0.011%		
2.5	0.0009 %	0.0008%	0.053%		
5.0	0.003 %	0.0015%	0.095%		
10.0	0.0006 %	0.0007%	0.29%		
50.0	0.0026 %	0.0004%	2.19%		

TAB. 4.3 – Erreurs relatives entre les résultats obtenus à l'aide du code DDSCAT d'une part et de notre code d'autre part lors des calculs des sections efficaces d'extinction et d'absorption et sur le facteur d'asymétrie lorsque la direction d'éclairement est perpendiculaire à l'axe formé par les centres des deux sphères en contact.

suite à l'observation des données présentées dans le tableau 1.4 est la grande dispersion de ces résultats. Les dimensions fractales expérimentales issues des travaux de la littérature sont en effet comprises entre les valeurs de 1.77 et 2.6. Parallèlement à ces nombreuses études expérimentales, des outils de simulation numérique ont été mis au point pour générer des structures fractales virtuelles se prêtant bien à des études de modélisation physique.

Ci-dessous sont détaillés les trois types d'algorithmes qui sont les plus fréquemment utilisés dans la littérature. Le principe commun à ces algorithmes consiste à faire se déplacer des particules ou des amas de particules sur un réseau (carré en 2D ou cubique en 3D) ou de manière libre. Il a été démontré que la présence ou l'absence du réseau sous-jacent n'influe pas sur la dimension fractale des objets générés à l'aide de ces algorithmes [Mea83a, HSPP95, Mea88].

Le déplacement des particules peut être soit balistique soit diffusif. Le déplacement est qualifié de balistique si les particules sont animées d'un mouvement rectiligne aléatoire. Tant que cette particule ne rencontre pas d'autres particules, elle garde la même trajectoire. Le déplacement est dit diffusif lorsque les particules sont animées d'un mouvement aléatoire sur une distance limitée appelée longueur de diffusion; cette longueur de diffusion est de l'ordre du diamètre de la particule. Si la particule qui diffuse ne rencontre pas d'autre particule sur une distance égale à la longueur de diffusion, alors la direction de propagation de la particule ayant parcourue cette longueur de diffusion est redéfinie de manière aléatoire. Les algorithmes qui dotent les particules de trajectoires balistiques sont particulièrement adaptés pour simuler la formation des aérosols en atmosphère raréfiée. Ne traitant pas ce genre de matériaux, nous nous concentrerons dans ce qui suit sur les algorithmes avec mouvement diffusif des particules.

4.4.1 Modèle d'agrégation particule-amas limité par la diffusion

Le modèle originel, développé par Witten et Sander [WS81], est un modèle bidimensionnel avec réseau sous-jacent. Ce modèle, connu sous l'acronyme DLA (pour Diffusion-Limited Ag-

gregation), repose sur le principe suivant : une particule initiatrice (appelée particule germe) est placée au centre d'un réseau carré. Une autre particule se déplace suivant une marche aléatoire sur ce réseau jusqu'à se coller par contact à la particule germe pour former un agrégat rigide et insécable de deux particules. Une fois cette particule diffusante collée, une autre particule diffusante est émise sur le réseau et se déplace aléatoirement jusqu'à ce qu'elle vienne en contact avec l'agrégat de deux particules, formant ainsi un agrégat de trois particules, et ainsi de suite. L'agrégat ainsi constitué est fractal et de dimension fractale $D_f=1.7$ [WS81]. La figure 4.13 reproduit un tel agrégat.

Dans un espace à trois dimensions, l'algorithme DLA fournit des agrégats dont la dimension fractale vaut [Mea83a] :

$$D_f = 2.5$$

Ce modèle a permis d'expliquer avec succès quelques expériences où l'agrégation a lieu sur des centres d'ancrage : par exemple les dépôts électrolytiques. Un tel dépôt obtenu à partir d'une solution de sulfate de cuivre est présenté sur la figure 4.14.

4.4.2 Modèle d'agrégation amas-amas limité par la diffusion

Ce modèle, référencé sous l'acronyme DLCCA (pour Diffusion-Limited Cluster-Cluster Aggregation) a été développé en parallèle par [Mea83b] et [KBJ83]. En 3 dimensions, le principe est le suivant : on part par exemple d'une boîte cubique dans laquelle peuvent se déplacer les particules. Alors que dans l'algorithme DLA les particules ne sont émises dans le volume que tour à tour (c'est-à-dire que l'on émet une nouvelle particule que lorsque la précédente s'est collée à l'agrégat), dans l'algorithme DLCCA toutes les particules se trouvent dans le volume au départ. Si, au cours du mouvement, deux particules se touchent, elles se collent pour former un agrégat rigide et insécable. L'agrégat diffuse alors à son tour. Le mouvement de ces particules et agrégats se fait selon une marche aléatoire, c'est-à-dire qu'on choisit aléatoirement une particule ou un agrégat et celui-ci est translaté d'une distance valant un diamètre de particule suivant une direction aléatoire : si au court de ce mouvement la particule ou l'agrégat rencontre une autre particule ou un autre agrégats alors ils se collent irrémédiablement, si ce n'est pas le cas, une autre particule ou un autre agrégat est choisit de manière aléatoire. Les conditions aux limites sur les bords du volume de contrôle sont périodiques, c'est-à-dire qu'une particule qui sort de la boîte par un côté est réinjectée automatiquement par le bord opposé. Les agrégats ainsi formés ont pour dimension fractale:

- $-D_f = 1.4$ dans une boîte bidimensionnelle;
- $-D_f = 1.8$ dans une boîte tridimensionnelle.

Ce modèle, bien que très simple, permet de retrouver les dimensions fractales observées expérimentalement sur des agrégats de type aérosols ou colloïdes (aérosol de fer [FW79], ou colloïde d'or [WO84]).

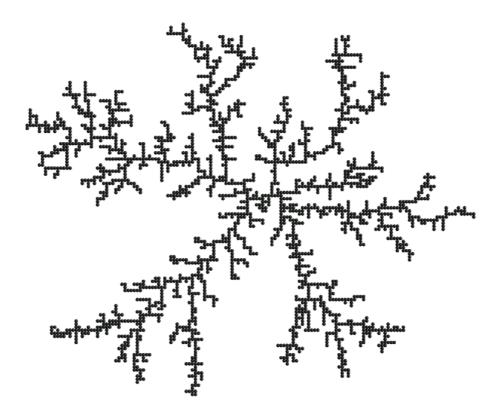


FIG. 4.13 – Agrégat 2D de 2290 particules formé par le modèle d'agrégation particule-amas limité par la diffusion (DLA).



FIG. 4.14 – Dépôt électrolytique de cuivre obtenu à partir d'une solution de sulfate de cuivre.

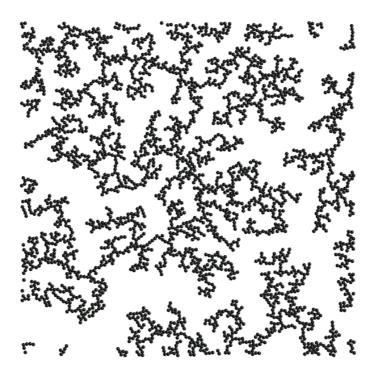


FIG. 4.15 – Agrégat 2D sans réseau sous-jacent de 2290 particules formé en utilisant le modèle d'agrégation amas-amas limité par la diffusion (DLCCA).

4.4.3 Modèle d'agrégation amas-amas limité par réaction

Les deux modèles (DLA et DLCCA) présentés précédemment sont basés sur un processus d'agrégation dit *rapide*, ce qui signifie que dès lors que deux objets ou deux agrégats entrent en contact, ils se collent instantanément et de manière irréversible. Expérimentalement, lorsqu'on considère un système de nanoparticules, c'est le cas lorsque les forces électrostatiques sont écrantées; seules les interactions de Van der Waals subsistent et produisent des attractions très fortes (à l'échelle de la particule) entre les différentes particules à très courte distance. A grande distance, l'attraction est négligée et on peut raisonnablement supposer que les particules diffusent de manière aléatoire : c'est le mouvement brownien.

Un autre processus d'agrégation dit *lent* est possible. Ce processus d'agrégation a donné naissance au modèle d'agrégation amas-amas limité par réaction (Reaction-Limited Cluster Aggregation en anglais ou RLCA). Ce modèle est très proche du modèle DLCCA présenté précédemment; la différence fondamentale entre ces deux modèles réside dans les conditions de collage des particules et des agrégats entre eux. Dans le cas du modèle DLCCA, dès que des particules ou amas entrent en contact, ils se collent de manière rigide et insécable. Dans le cas du modèle RLCA, on introduit une probabilité de collage, ce qui revient à considérer que les agrégats ont besoin d'un certain nombre de collisions avant de se coller de manière irréversible avec leurs voisins. Lorsque deux agrégats entrent en contact sans se coller l'un à l'autre, les agrégats continuent à diffuser; on sent bien que l'interpénétration des agrégats a des chances d'être plus importante

dans le cas de l'algorithme RLCA que dans le cas de l'algorithme DLCCA. Les structures fractales ainsi obtenues ont un aspect plus dense et une dimension fractale plus importante que ce qui peut être obtenu avec l'algorithme DLCCA. Dans un espace tridimensionnel, la dimension fractale des agrégats générés avec cet algorithme oscille entre $D_f = 2.03$ et $D_f = 2.1$ suivant les auteurs [JK84, BB85, Mea88, ACGS92, FCKS04].

La physique contenue dans cet algorithme est assez représentative du cas où les particules ne peuvent se lier que sur certains sites préférentiels; un certain nombre de télescopages sont nécessaires pour que les sites où l'attache est possible se trouvent en vis-à-vis. C'est pourquoi cet algorithme est aussi nommé dans la littérature "Chemically Limited Aggregation".

4.4.4 Complication des modèles

Les trois modèles présentés ci-dessus sont des modèles très simples, en ce sens qu'ils ne tiennent pas compte d'une multitude de facteurs physiques comme par exemple les interactions entre particules ou amas, les vitesses différentes selon les masses des agrégats, la rotation possible des agrégats dans l'espace, *etc...* Certains auteurs commencent à prendre en compte certains de ces paramètres.

4.4.5 Conclusion

Nous avons présenté les trois algorithmes d'agrégation les plus répandus dans la littérature ; ces modèles conduisent à des structures dont les dimensions fractales sont de ~ 1.8 pour le modèle DLCCA, ~ 2.1 pour le modèle et RLCA et 2.5 pour le modèle DLA. On constate que ces trois valeurs de dimension fractale se situent dans la plage des dimensions fractales observées expérimentalement sur les structures nanoporeuses à base de silice pyrogénée.

Ces structures auxquelles nous sommes confrontées ayant des dimensions fractales comprises entre 1.8 et 2.6, nous avons fait le choix de modéliser ces structures avec les algorithme DLCCA $(D_f \sim 1.8)$ et DLA $(D_f \sim 2.5)$; ainsi, avec ces deux algorithmes, nous couvrirons les deux valeurs extrêmes de dimension fractale disponibles dans la littérature pour nos matériaux d'étude. Dans la partie suivante, nous allons calculer au moyen de l'approximation dipolaire discrète les propriétés radiatives des agrégats que nous aurons préalablement générer à l'aide des deux algorithmes précités.

4.5 Application de l'approximation dipolaire discrète à la détermination des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Nous allons dans ce paragraphe appliquer l'approximation dipolaire discrète aux matrices nanoporeuses étudiées précédemment. On rappelle que ces matrices sont constituées de trois

poudres différentes: WACKER HDK-T30, CAB-O-SIL EH5 et AEROSIL COK84. Comme dans la partie précédente, on va se focaliser dans un premier temps sur les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30. Nous allons calculer à l'aide de l'approximation dipolaire discrète les sections efficaces de deux types de structures générées par les algorithmes DLA d'une part et DL-CCA d'autre part. En supposant que le milieu semi-transparent d'étude que représente la matrice nanoporeuse de silice est constitué par un ensemble d'agrégats diffusant de manière indépendante et connaissant la porosité de nos matrices, nous pourrons déduire les propriétés radiatives de ces milieux virtuels. Aux basses longueurs d'onde, les propriétés radiatives ainsi déterminées, que ce soit sur des structures générées par DLA ou DLCCA, sont en meilleur accord avec les propriétés expérimentales que les spectres issus de la théorie de Mie. Au-delà de 1 μ m, les spectres de Mie se superposent parfaitement avec ceux obtenus à l'aide de l'approximation dipolaire discrète. L'apport de la prise en compte de la structuration aux basses longueurs d'onde est très net. De plus, la supériorité des résultats obtenus sur des structures générées par DLCCA pour les matrices nanoporeuses à base de silice WACKER HDK-T30 nous amène à considérer que l'algorithme DLCCA est le plus à même de générer des structures représentatives de l'organisation de nos matrices de silice. Pour les matrices à base des deux autres poudres, nous n'utiliserons donc que l'algorithme DLCCA pour générer des agrégats considérés comme représentatifs. Comme pour les matrices à base de silice WACKER HDK-T30, l'accord entre les spectres de propriétés radiatives calculés avec l'approximation dipolaire discrète et les spectres expérimentaux est beaucoup plus satisfaisant que l'accord obtenu jusqu'alors avec la théorie de Mie.

4.5.1 Application de l'approximation dipolaire discrète aux échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

Au paragraphe 3.3.5 nous avons déterminé le diamètre du diffuseur sphérique représentatif qui nous permettait d'obtenir une correspondance satisfaisante entre les spectres de propriétés radiatives calculés par la théorie de Mie et les spectres expérimentaux, que ce soit en terme de coefficient d'extinction ou d'albédo. Pour les échantillons à base de la poudre WACKER HDK-T30, le diamètre de ce diffuseur représentatif a été estimé à 40 nm. Considérant que le volume de silice contenu dans le diffuseur sphérique représentatif et le volume de silice contenu dans un agrégat représentatif sont égaux, connaissant par ailleurs le diamètre des nanoparticules de silice (9 nm pour la silice WACKER HDK-T30), nous sommes capables de déduire le nombre de nanoparticules constituant l'agrégat représentatif : 88 nanoparticules.

Nous avons donc commencé par générer des agrégats considérés représentatifs à l'aide des algorithmes DLA et DLCCA représentés sur la figure 4.16. Nous avons ensuite calculé à l'aide l'approximation dipolaire discrète les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion des différents agrégats, ainsi que leurs facteurs d'asymétrie. Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres suivants :

- un diamètre de 9 nm pour les particules constituant l'agrégat;
- une fraction volumique d'eau de 4% intégrée dans les calculs à l'aide de la relation (3.47)

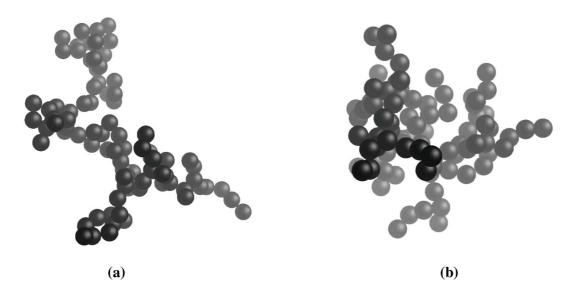


FIG. 4.16 – Agrégats de 88 particules représentatifs des agrégats de silice WACKER HDK-T30 générés en utilisant un algorithme type (a) DLCCA, (b) DLA.

d'homogénéisation de Maxwell-Garnett;

- une fraction volumique du mélange silice/eau égale 13.5%.

Les spectres ont été calculés à partir de 21 directions différentes de l'éclairement incident; enfin, les polarisabilités ont été calculées à partir du modèle de polarisabilité basé sur le premier terme de la série de Mie, et chaque particule a été assimilée à un dipôle unique. Les spectres de coefficient d'extinction et d'albédo qualifiés de *moyens* sont les moyennes arithmétiques de ces spectres obtenus sur les différentes directions d'éclairement.

Une fois ces grandeurs connues, nous avons pu déduire les propriétés radiatives (coefficient d'extinction et albédo $r\acute{e}els$) du milieu semi-transparent composé de tels agrégats diffusants indépendemment les uns des autres. Pour ce faire, il suffit de multiplier les sections efficaces obtenues par le nombre d'agrégats par unité de volume. Pour que nous puissions comparer les résultats obtenus avec l'approximation dipolaire discrète aux spectres de propriétés radiatives expérimentaux, nous devons prendre en compte le fait que l'inversion expérimentale a été menée en supposant une fonction de phase isotrope. Ceci se fait à l'aide de l'*isotropic scaling* présenté au paragraphe 2.2.5. Les grandeurs présentées par la suite ne sont pas les propriétés radiatives réelles, mais les $(\beta_{\lambda}^{\star}, \omega_{\lambda}^{\star})$. Les figures 4.17 et 4.18 présentent respectivement les spectres de coefficient d'extinction et d'albédo calculés sur un agrégat de 87 particules généré à partir de l'algorithme DLCCA (figure 4.16(a)). Les figures 4.19 et 4.20 présentent quant à elles les spectres de coefficient d'extinction et d'albédo calculés sur une structure générée par l'algorithme DLA (figure 4.16(b)).

Sur ces figures 4.17 à 4.20 sont représentés les spectres de propriétés radiatives expérimentaux, les spectres obtenus avec la théorie de Mie (le diamètre du diffuseur sphérique ayant été

choisi de telle sorte que l'on obtienne la meilleure concordance possible avec les spectres expérimentaux) et enfin les résultats obtenus avec l'approximation dipolaire discrète : la courbe noire représente la valeur moyenne sur les 21 directions d'éclairement examinées, et la bande grise montre la dispersion des valeurs que nous avons obtenues suivant ces 21 directions d'éclairement.

4.5.1.1 L'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat généré par DLCCA

Focalisons-nous dans un premier temps sur les figures 4.17 et 4.18 qui présentent les résultats obtenus sur un agrégat généré par DLCCA. La figure 4.17 présente les résultats en terme de spectre de coefficient d'extinction. On peut séparer la plage de longueur d'onde étudiée en deux parties : la première entre 200 nm et 900 nm, et la seconde entre 900 nm et 20 μ m. Sur la plage de longueurs d'onde [900 nm; 20 μ m], les résultats obtenus avec l'approximation dipolaire discrète se superposent quasi-parfaitement avec les résultats de Mie : on est dans la gamme spectrale où la taille de l'agrégat est assez petite devant la longueur d'onde pour que celle-ci ne "ressente" pas la structuration matérielle du diffuseur. Ceci est cohérent et rassurant, car dans cette gamme de longueur d'onde, l'accord entre les résultats de Mie et les résultats expérimentaux est assez bon. En revanche, sur la plage de longueur d'onde [200 nm; 900 nm], la différence de comportement entre le spectre de coefficient d'extinction calculé avec la théorie de Mie et celui issu de l'approximation dipolaire discrète devient de plus en plus importante à mesure que la longueur d'onde diminue. Cette différence de comportement se traduit par une amélioration intéressante de la correspondance entre le spectre de coefficient d'extinction calculé à partir de l'approximation dipolaire discrète et son homologue expérimental. On note d'ailleurs que :

- quelle que soit la direction de propagation du rayonnement incident par rapport à l'agrégat, la concordance entre les résultats β^{\star}_{λ} de l'approximation dipolaire discrète et les résultats expérimentaux est au moins égale et presque toujours supérieure à l'accord entre les résultats de Mie et les résultats expérimentaux.
- les valeurs β_{λ}^{\star} minimales obtenues, correspondant à certaines direction particulières d'éclairement, viennent se superposer quasi-parfaitement avec les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux.

En ce qui concerne l'albédo ω_{λ}^{\star} (figure 4.18), il est difficile de discerner sur cette figure le spectre issu de la théorie de Mie, car le spectre des valeurs moyennes de l'albédo calculé avec l'approximation dipolaire discrète vient s'y superposer sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée. On remarque aussi que la dépendance des valeurs d'albédo avec la direction de l'éclairement incident est très faible. Ce très faible impact de la structuration matérielle du diffuseur sur le spectre d'albédo est intéressant puisque la correspondance entre les spectres d'albédo de Mie et expérimentaux était assez satisfaisante, notamment dans la gamme de longueur d'onde de transition entre le régime où la diffusion domine et le régime où l'absorption est prépondérante. Néanmoins, l'approximation dipolaire discrète n'apporte aucune réponse quant au désaccord important au-delà de $2 \,\mu$ m entre les spectres expérimentaux et calculés avec la théorie de Mie ou l'approximation

dipolaire discrète.

Ainsi, avec les deux figures 4.17 et 4.18, nous venons de montrer que l'utilisation de l'approximation dipolaire discrète sur une structure générée avec l'algorithme DLCCA permet donc de fortement améliorer l'accord avec les spectres expérimentaux en terme de coefficient d'extinction, sans pour autant dégrader la concordance des résultats en terme de spectres d'albédo.

4.5.1.2 L'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat généré par DLA

Nous venons de montrer que l'approximation dipolaire discrète appliquée à un agrégat généré par l'algorithme DLCCA donne des résultats qui sont relativement satisfaisants, en terme de coefficient d'extinction notamment. Nous allons maintenant nous intéresser au cas où l'agrégat est généré en utilisant l'algorithme DLA; l'agrégat étant toujours formé de 88 nanoparticules, la seule chose qui change par rapport au cas étudié plus haut est l'algorithme utilisé pour générer cet agrégat. Les spectres de propriétés radiatives sont représentés sur la figure 4.19 pour ce qui concerne le coefficient d'extinction β^{\star}_{λ} et sur la figure 4.20 pour l'albédo ω^{\star}_{λ} . Comme précédemment, l'impact de la direction de propagation du rayonnement incident est totalement absent du spectre d'albédo et assez marqué sur le spectre d'extinction (dispersion des valeurs assez importante) calculé avec l'approximation dipolaire discrète; on notera que pour ce dernier la dispersion est moins imortante que dans le cas où l'agrégat a été généré par DLCCA, ceci s'expliquant par le fait que l'agrégat est généré par DLCCA a une structure visuellement plus filamentaire et plus anisotrope. Ce spectre d'albédo se superposant une fois encore parfaitement à celui de Mie, l'accord entre les spectres d'albédo calculé avec l'approximation dipolaire discrète et expérimentaux reste satisfaisant lorsque la longueur d'onde est inférieure à $1.7 \mu m$. Concernant le spectre d'extinction (figure 4.19), comme avec l'agrégat généré par l'algorithme DLCCA, on peut diviser la plage de longueur d'onde en deux :

- une première partie qui regroupe les longueurs d'onde au-delà de 900 nm et dans laquelle les résultats de l'approximation dipolaire discrète se superposent parfaitement avec ceux de Mie et aux spectres expérimentaux;
- une seconde partie, aux longueurs d'onde en deçà de 900 nm, dans laquelle les différences de comportement entre les résultats de Mie et les résultats obtenus avec l'approximation dipolaire discrète se font sentir à mesure que la longueur d'onde diminue.

Finalement, nous arrivons, avec nos calculs d'approximation dipolaire discrète appliqués à un agrégat représentatif généré par DLA, aux mêmes conclusions que celles énoncées plus haut avec l'agrégat DLCCA: par rapport à un calcul de Mie, l'approximation dipolaire discrète sur agrégat DLA aboutit à une meilleure correspondance du spectre de coefficient d'extinction calculé avec les spectres expérimentaux, en particulier aux faibles longueurs d'onde, sans pour autant détériorer l'accord entre les spectres d'albédo.

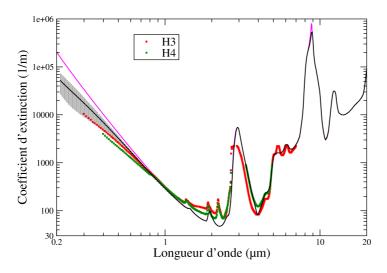


FIG. 4.17 – Spectres de coefficient d'extinction de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLCCA ; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

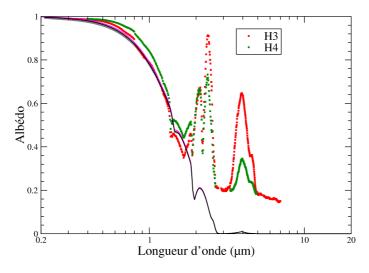


FIG. 4.18 – Spectres d'albédo de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLCCA; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

4.5.1.3 Comparaison des spectres de propriétés radiatives issus des calculs d'approximation dipolaire discrète appliqués aux deux agrégats DLCCA et DLA

Maintenant que nous avons vu que quel que soit l'algorithme de génération de structure, les résultats obtenus en utilisant l'approximation dipolaire discrète étaient supérieurs aux résultats de Mie, il est intéressant de comparer les résultats obtenus lorsque l'on utilise des agrégats générés par l'algorithme DLCCA d'une part et l'algorithme DLA d'autre part. En terme de spectre d'albédo, on a vu précédemment que quel que soit l'algorithme utilisé pour agencer les agrégats, on obtenait à chaque fois une superposition parfaite des spectres calculés par l'approximation dipolaire discrète avec ceux de Mie; les spectres d'albédo calculés avec l'approximation dipolaire discrète en utilisant tour à tour l'algorithme DLCCA puis l'algorithme DLA pour créer les agrégats se superposent donc eux aussi. En revanche, des différences apparaissent lorsque l'on s'intéresse aux spectres de coefficient d'extinction (figures 4.17 et 4.19). Ces différences ne se manifestent que lorsque la longueur d'onde devient inférieure à 900 nm, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde devient assez voisine de la taille de l'agrégat pour sonder l'organisation spatiale de la matière dans celui-ci. On constate en premier lieu que seuls les calculs réalisés sur l'agrégat généré par l'algorithme DLCCA permettent d'obtenir des valeur du coefficient d'extinction qui viennent tangenter les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux. On note ensuite que les spectres de coefficient d'extinction moyennés sur l'ensemble de directions d'éclairement examiné sont en meilleur accord avec les spectres expérimentaux lorsque nous utilisons l'algorithme DLCCA pour générer l'agrégat sur lequel les calculs d'approximation dipolaire discrète sont effectués. Nous considérons donc que l'algorithme DLCCA est plus à même de conduire à des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour les deux autres poudres de silice utilisées, à savoir les poudres AEROSIL COK84 et CAB-O-SIL EH5, nous ne présenterons par la suite que des résultats obtenus à partir d'agrégats générés par DLCCA.

4.5.2 Application de l'approximation dipolaire discrète aux échantillons à base des silices AEROSIL COK84 et CAB-O-SIL EH5

Selon une procédure tout à fait analogue à celle décrite au chapitre précédent, nous avons appliqué l'approximation dipolaire discrète à des agrégats générés par l'algorithme DLCCA et considérés comme étant représentatifs des diffuseurs auxquels nous avions affaire, que ce soit pour les échantillons à base de silice AEROSIL COK84 ou de silice CAB-O-SIL EH5. Au chapitre 3.4, en étudiant l'applicabilité de la théorie de Mie, nous avons déterminé les diamètres des diffuseurs sphériques représentatifs pour ces types d'échantillons. Lorsque nous traduisons les tailles de ces diffuseurs représentatifs en terme de nombre de nanoparticules (dont le diamètre dépend de la poudre et est indiqué dans le tableau 1.2) contenues dans un agrégat représentatif, on obtient 186 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et 92 nanoparticules pour les échantillons à base de silice AEROSIL COK84.

Les résultats que nous obtenons en termes de spectres de coefficient d'extinction et d'albédo

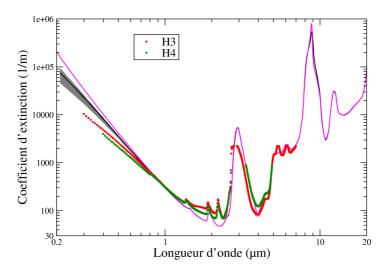


FIG. 4.19 – Spectres de coefficient d'extinction de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLA ; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

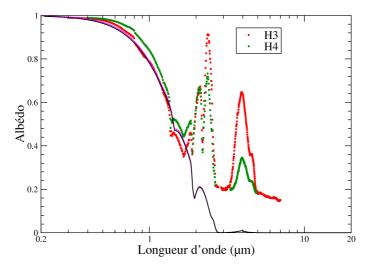


FIG. 4.20 – Spectres d'albédo de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLA; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

sont présentés sur les figures 4.21 et 4.22 pour la silice CAB-O-SIL EH5, et sur les figures 4.23 et 4.24 pour la silice AEROSIL COK84. Sur ces quatre figures sont aussi tracés, comme pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30, les spectres expérimentaux ainsi que les meilleurs spectres issus de la théorie de Mie.

Concentrons-nous dans un premier temps sur les résultats obtenus pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5. En ce qui concerne les résultats obtenus en terme de spectre d'albédo (figure 4.22), on constate encore une fois que la structuration du diffuseur a très peu d'effet sur l'albédo puisque le spectre obtenu en utilisant l'approximation dipolaire discrète se superpose quasi-parfaitement au spectre de Mie sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde d'intérêt. C'est au niveau du spectre de coefficient d'extinction que l'utilisation d'un agrégat en tant que diffuseur au lieu d'une sphère apporte réellement une amélioration (figure 4.21) et plus particulièrement lorsque la longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que l'agrégat, c'est-à-dire en deçà de 900 nm. Au-delà de 900 nm, le spectre issu de l'approximation dipolaire discrète coïncide particulièrement bien avec le spectre de coefficient d'extinction de Mie. Endessous de cette longueur d'onde, tandis que le spectre de Mie a tendance à s'éloigner de manière importante du spectre de coefficient d'extinction expérimental, l'utilisation d'un agrégat en tant que diffuseur et le calcul de l'interaction entre le rayonnement incident et cet agrégat par l'approximation dipolaire discrète nous permettent d'obtenir une bien meilleure corrélation avec le spectre expérimental. Comme précédemment, la bande grise sur la figure 4.21 rend compte de la dispersion des valeurs du coefficient d'extinction en fonction de la direction de propagation du rayonnement incident, et la courbe moyenne traversant cette bande correspond aux valeurs moyennées du coefficient d'extinction sur l'ensemble des directions examinées. On constate que la partie basse de la bande grise vient se superposer de façon assez satisfaisante au spectre expérimental. Si on considère la courbe des valeurs moyennes (courbe noire), comparativement au spectre de coefficient d'extinction de Mie, celle-ci est toujours en meilleur accord avec le spectre expérimental, même si la correspondance, bien que grandement améliorée, reste encore imparfaite.

Nous avons enfin appliqué l'approximation dipolaire discrète à la silice AEROSIL COK84 : le diffuseur représentatif est dans ce cas un agrégat constitué de 92 nanoparticules de 13.5 nm de diamètre généré par l'algorithme DLCCA. Les spectres obtenus en termes de coefficient d'extinction et d'albédo sont reportés sur les figures 4.23 et 4.24. Comme pour les deux autres silices étudiées précédemment, on constate que le spectre d'albédo calculé avec l'approximation dipolaire discrète coïncide parfaitement avec le spectre de Mie sur toute la gamme de longueurs d'onde et que la dispersion liée à la direction d'éclairement est très faible. Quant au spectre de coefficient d'extinction, celui-ci présente deux comportements sensiblement différents aux petites et aux grandes longueurs d'onde :

 au-delà de 900 nm, le spectre issu des calculs basés sur l'approximation dipolaire discrète se superpose relativement bien au spectre de Mie et aux spectres de coefficient d'extinction expérimentaux;

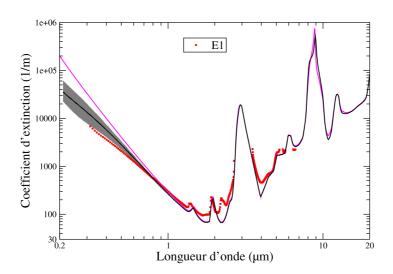


FIG. 4.21 – Spectres de coefficient d'extinction de la matrice nanoporeuse de silice CAB-O-SIL EH5. Points rouges : spectre expérimental collecté sur l'échantillons E1 d'épaisseur 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLCCA ; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

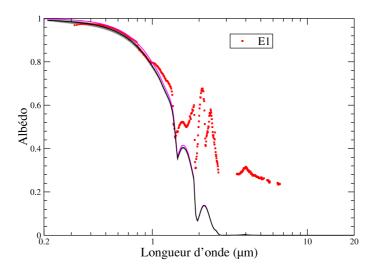


FIG. 4.22 – Spectres d'albédo de la matrice nanoporeuse de silice CAB-O-SIL EH5.Points rouges : spectre expérimental collecté sur l'échantillons E1 d'épaisseur 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLCCA; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

– en deçà de 900 nm, gamme de longueurs d'onde dans laquelle les résultats de Mie s'éloignent des résultats expérimentaux, l'approximation dipolaire discrète permet d'améliorer substantiellement la correspondance avec les spectres expérimentaux, même si cette correspondance reste encore imparfaite.

Pour résumer, l'application de l'approximation dipolaire discrète aux deux poudres de silice CAB-O-SIL EH5 et AEROSIL COK84 est venue confirmer en tout point les différentes conclusions que nous avons tirées lors de l'étude de l'application de l'approximation dipolaire discrète à la poudre WACKER HDK-T30.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter un état des lieux des techniques de calcul qui auraient pu nous permettre de calculer l'interaction entre un agrégat matériel et un rayonnement incident. Parmi les différentes méthodes exposées, notre choix s'est porté sur l'approximation dipolaire discrète pour sa facilité de mise en œuvre et le fait que de nombreux auteurs ont traité des problèmes similaires à celui auquel nous sommes confrontés. Cette méthode a été détaillée et, les codes de calcul basés sur cette technique et en accès libre ne couvrant pas nos besoins spécifiques, nous avons développé notre propre code. L'apport de l'approximation dipolaire discrète par rapport à la théorie de Mie est la prise en compte de l'agencement spatial de la matière dans le diffuseur représentatif que nous avons identifié comme étant un agrégat au chapitre précédent.

En amont de ces travaux de mise en œuvre de l'approximation dipolaire discrète, il nous fallait un algorithme qui nous permette de générer informatiquement des structures que l'on puisse considérer comme représentatives. La seule donnée relative à la structuration des agrégats dont nous pouvions disposer était la dimension fractale. Nous avons donc présenté les trois principaux algorithmes disponibles dans la littérature, chaque algorithme conduisant à une dimension fractale propre. Devant la dispersion des valeurs de dimension fractale qui ressort de l'étude bibliographique faite au chapitre 1.3.3, nous n'avons considéré que deux algorithmes (l'algorithme DLCCA conduisant à des valeurs de dimension fractale de 1.8, et l'algorithme DLA conduisant à des valeurs de dimension fractale de 2.5) sur les trois disponibles, ces deux algorithmes fournissant les deux valeurs extrêmes de dimension fractale déterminées expérimentalement (1.77 et 2.6).

Connaissant le diamètre du diffuseur sphérique représentatif (quantité déterminée aux paragraphes 3.3.5 et 3.4) et connaissant la taille des nanoparticules, nous avons pu, pour les trois poudres de silice examinées, générer des agrégats réputés représentatifs des structures auxquelles nous avions affaire. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la silice WACKER HDK-T30. La comparaison des résultats obtenus pour les deux algorithmes de génération a montré que l'algorithme DLCCA était le plus à même de rendre compte de ce qui était observé expérimentalement en termes de propriétés radiatives. Pour les échantillons à base des silices CAB-O-SIL EH5 et AEROSIL COK84, nous nous sommes donc limités à appliquer l'approx-

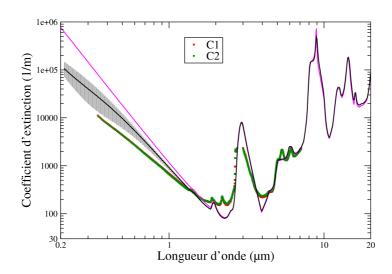


FIG. 4.23 – Spectres de coefficient d'extinction de la matrice nanoporeuse de silice AEROSIL COK84. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons C1 et C2 d'épaisseurs 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 61 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLCCA; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

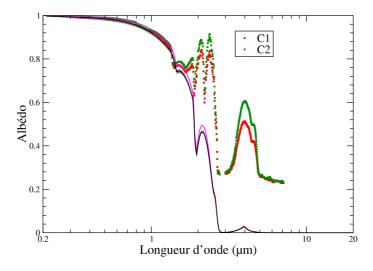


FIG. 4.24 – Spectres d'albédo de la matrice nanoporeuse de silice AEROSIL COK84. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons C1 et C2 d'épaisseurs 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 61 nm). Courbe noire et bande grise : résultats de l'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat DLCCA ; la bande grise montre la dépendance du coefficient d'extinction avec la direction d'éclairement de l'agrégat, et la courbe noire est le spectre du coefficient d'extinction moyen.

imation dipolaire discrète à des structures générées au moyen de l'algorithme DLCCA. Nous avons montré que les résultats et conclusions des études d'approximation dipolaire discrète que nous avons conduites sur les trois poudres de silice étaient parfaitement cohérents les uns avec les autres : tandis que l'utilisation d'un diffuseur de forme complexe au lieu d'un diffuseur sphérique de même volume matériel n'apporte que peu d'information en terme de spectre d'albédo (superposition avec le spectre de Mie et très peu d'influence de la direction de propagation du rayonnement incident), il n'en va pas de du tout de même avec le spectre de coefficient d'extinction particulièrement aux basses longueurs d'onde. En effet, lorsque la longueur d'onde est supérieure à 900 nm, c'est-à-dire que celle-ci est grande en comparaison de la taille des agrégats, les résultats obtenus avec l'approximation dipolaire discrète coïncident parfaitement avec les spectres issus de la théorie de Mie. C'est lorsque la longueur d'onde devient inférieure à 900 nm que l'apport de l'approximation dipolaire discrète devient intéressant. On constate en effet une amélioration importante de la correspondance entre les spectres de coefficient d'extinction calculés et les spectres expérimentaux. Nous attribuons ce comportement intéressant du spectre d'extinction β_{λ}^{\star} au fait que lorsque la longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que la taille caractéristique de l'agrégat, l'interaction rayonnement-agrégat est sensible à la manière dont la matière est spatialement agencée dans l'agrégat. L'amélioration des résultats apportée par l'utilisation de l'approximation dipolaire discrète, bien que conséquente, ne va cependant pas jusqu'à la superposition parfaite des spectres calculés et des spectres expérimentaux.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés radiatives d'échantillons de matrices nanoporeuses de silices qui sont les composants ultra-majoritaires, en terme de fraction massique, des superisolants thermiques microporeux. Ce travail s'est décomposé en deux grandes parties. La première visait à déterminer, à partir de mesures optiques, les propriétés radiatives de nos différents échantillons. La seconde consistait à mettre au point des techniques de modélisation des propriétés radiatives de ces matériaux.

La première partie a donc consisté en la détermination expérimentale des propriétés radiatives d'échantillons de matrices nanoporeuses de silice. Ces échantillons ont été fabriqués à partir de trois poudres de silice présentant des caractéristiques sensiblement différentes en termes de surface spécifique, comportement hydrophile et composition chimique. Les échantillons avaient des épaisseurs entre 2.0 mm et 5.9 mm et des masses volumiques de l'ordre de 300 kg.m⁻³. Pour déterminer les propriétés radiatives de ces différents échantillons, nous avons mesuré leurs spectres de transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques à l'aide de deux spectromètres couvrant une large gamme de longueurs d'onde :[0.25 μ m; 20 μ m]. Une fois ces transmittance et réflectance expérimentales connues, nous avons mis en place une technique d'inversion de l'équation du transfert radiatif qui nous a permis de déterminer, sous certaines hypothèses justifiées dans ce document, les propriétés radiatives de nos différents échantillons.

Une fois les propriétés radiatives des échantillons connues, nous avons tenté de prédire, au moyen de la théorie de Mie, les propriétés radiatives d'un milieu qui aurait été constitué de diffuseurs sphériques dont les diamètres valaient ceux des nanoparticules constituant nos poudres. Les natures et propriétés hydrophiles de nos poudres nous laissaient entrevoir certaines difficultés. Dans un premier temps, nous avons négligé les effets de diffusion dépendante et ignoré l'eau présente dans le matériau. La comparaison des spectres que nous avons ainsi obtenus à l'aide de la théorie de Mie avec les spectres expérimentaux a mis en évidence l'impact important de l'eau sur les propriétés radiatives, notamment par l'absence de nombreux pics sur les spectres de coefficient d'extinction calculés. Nous avons donc mis en place une stratégie qui nous a permis de déterminer de manière précise la fraction volumique d'eau qui était contenue dans chaque échantillon. Ainsi nous avons pu mettre en avant les différences en terme de comportement hydrophile entre les différentes silices. Une fois les fractions volumiques d'eau déterminées en cherchant la