

Tentative de prédiction des propriétés radiatives des matrices nanoporeuses de silice au moyen de la théorie de Mie

Nos matériaux d'étude étant constitués de nanoparticules de géométrie quasi-sphérique dont on connaît le diamètre moyen, la première idée qui vient à l'esprit pour modéliser leurs propriétés radiatives est la théorie de Mie. Dans ce chapitre, nous allons donc commencer par présenter succinctement cette théorie. Une fois la théorie de Mie exposée, nous allons l'appliquer à un matériau qui ne serait constitué que de silice et qui aurait les mêmes propriétés que nos échantillons en termes de diamètre de particules et fraction volumique. La correspondance ainsi obtenue avec les spectres de propriétés radiatives expérimentaux étant lamentable sur l'ensemble de la plage de longueurs d'onde considérée, nous introduirons alors successivement la présence de l'eau dans le matériau à l'aide du modèle de sphère enrobée issu de [BH83], puis à l'aide de la relation de Maxwell-Garnett. Malgré une nette amélioration, la correspondance entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux n'en reste pas moins très approximative pour des longueurs d'onde en deçà de $2.5 \mu\text{m}$. Afin d'affiner les calculs, nous présenterons ensuite les corrélations visant à prendre en compte la dépendance dans les milieux particuliers qui sont susceptibles de s'appliquer à nos matériaux et que nous introduirons dans les calculs de Mie. Malgré tous ces efforts, face à la médiocrité de la correspondance entre les spectres de Mie et les spectres expérimentaux lorsque nous nous obligeons à utiliser dans les calculs de Mie un diamètre de diffuseur qui est le diamètre de la nanoparticule, grandeur dépendante de la poudre constituant les échantillons, nous serons amenés à introduire une notion de diamètre apparent de diffuseur élémentaire associé à chaque poudre nous permettant d'obtenir des spectres de propriétés radiatives par calcul de Mie aussi proches que possible des propriétés radiatives expérimentales. Ces diamètres apparents seront rapprochés des tailles des agrégats constitués lors de la fabrication des différentes poudres de silice.

3.1 La théorie de Mie

L'ensemble des développements faits ci-dessous sont monochromatiques. Néanmoins par souci de simplification des notations, l'indice λ sera volontairement omis et sous-entendu.

3.1.1 Formules générales du problème électromagnétique de Mie

Étant donnée une particule sphérique et homogène de rayon r_p et d'indice optique complexe m_p plongée dans un milieu hôte infini non absorbant donc d'indice m_h réel ($m_h = n_h$), la théorie de Mie [Mie08, vdH57, BH83, Mod93] s'intéresse à l'interaction entre cette particule et une onde électromagnétique plane et monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide et donc $\lambda_h = \frac{\lambda}{n_h}$ dans le milieu hôte.

Soit x le paramètre de taille défini par $x = \frac{2\pi r_p}{\lambda_h}$.

Les quantités d'énergie absorbée et diffusée par la particule s'expriment :

- Soit en termes de sections efficaces d'absorption (C_{abs}) et de diffusion (C_{sca}). Par définition, la section efficace d'absorption est égale au rapport de la puissance absorbée par la particule à la puissance surfacique de l'éclairement incident ; la section efficace d'absorption a donc la dimension d'une surface. La définition de la section efficace d'absorption s'étend à la section efficace de diffusion.
- Soit en termes d'efficacités d'absorption et de diffusion, sachant que la relation qui lie les efficacités aux sections efficaces est : $Q_x = \frac{C_x}{\pi r_p^2}$, où x représente l'absorption ou la diffusion.

Les efficacités sont donc des nombres sans dimension.

La somme des puissances diffusée et absorbée s'appelle puissance éteinte ou puissance d'extinction ; elle s'exprime aussi en terme de section efficace : $C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$, ou d'efficacité :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} = \frac{C_{ext}}{\pi r_p^2}.$$

La théorie de Mie permet d'exprimer les efficacités de diffusion Q_{sca} et d'extinction Q_{ext} en séries infinies :

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.1)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \Re\{a_n + b_n\} \quad (3.2)$$

où les a_n et b_n sont les coefficients de Mie qui s'expriment comme suit :

$$a_n = \frac{\Psi'_n(mx) \Psi_n(x) - m \Psi_n(mx) \Psi'_n(x)}{\Psi'_n(mx) \zeta_n(x) - m \Psi_n(mx) \zeta'_n(x)} \quad (3.3)$$

$$b_n = \frac{m \Psi'_n(mx) \Psi_n(x) - \Psi_n(mx) \Psi'_n(x)}{m \Psi'_n(mx) \zeta_n(x) - \Psi_n(mx) \zeta'_n(x)} \quad (3.4)$$

Les coefficients a_n et b_n sont donc uniquement fonctions du paramètre de taille x et du contraste d'indice optique $m = \frac{m_p}{n_h}$. Dans les expressions (3.3) et (3.4) des coefficients a_n et b_n , les $\Psi_n(z)$ et $\zeta_n(z)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel et les $\Psi'_n(z)$ et $\zeta'_n(z)$ leurs dérivées. Ces fonctions sont des solutions particulières de l'équation aux dérivées partielles [AS65] :

$$z^2 w'' + [z^2 - n(n+1)] w = 0 \quad n = 0, \pm 1, \pm 2... \quad (3.5)$$

Ces fonctions de Riccati-Bessel s'expriment facilement à partir des fonctions de Bessel sphériques de première espèce $j_n(z)$ et de deuxième espèce $y_n(z)$:

$$\Psi_n(z) = z \cdot j_n(z) \quad (3.6)$$

$$\chi_n(z) = z \cdot y_n(z) \quad (3.7)$$

$$\zeta_n(z) = \Psi_n(z) + i \chi_n(z) \quad (3.8)$$

Les fonctions de Bessel sont elles-mêmes solutions de l'équation aux dérivées partielles suivante [AS65] :

$$z^2 w'' + 2z w' + [z^2 - n(n+1)] w = 0 \quad n = 0, \pm 1, \pm 2... \quad (3.9)$$

Connaissant les deux premières fonctions $j_0(z) = \frac{\sin(z)}{z}$ et $j_1(z) = \frac{\sin(z)}{z^2} - \frac{\cos(z)}{z}$, et $y_0(z) = -\frac{\cos(z)}{z}$ et $y_1(z) = -\frac{\cos(z)}{z^2} - \frac{\sin(z)}{z}$, on calcule les suivantes à l'aide de la relation de récurrence suivante [AS65] :

$$f_{n+1}(z) = (2n+1) z^{-1} f_n(z) - f_{n-1}(z) \quad (3.10)$$

où f représente la fonction de Bessel de première ou de seconde espèce.

3.1.2 Expression de la fonction de phase de diffusion

Le rayonnement entrant en interaction avec la particule sphérique peut être dévié de sa direction originale d'un angle θ . Les caractéristiques angulaires de la diffusion sont contenues dans la notion de fonction de phase, qui dans le cadre de la théorie de Mie a l'expression :

$$\mathcal{P}(\theta) = 2 \frac{|S_1(\theta)| + |S_2(\theta)|}{x^2 Q_{sca}} \quad (3.11)$$

$S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$ ont les expressions suivantes :

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)] \quad (3.12)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(\cos \theta) + a_n \tau_n(\cos \theta)] \quad (3.13)$$

où les fonctions $\pi_n(\cos\theta)$ et $\tau_n(\cos\theta)$ sont des fonctions angulaires qui s'expriment à l'aide des polynômes de Legendre notés P_n :

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\cos\theta} \quad (3.14)$$

$$\tau_n(\cos\theta) = \cos\theta \pi_n(\cos\theta) - \sin^2\theta \frac{d\pi_n(\cos\theta)}{d\cos\theta} \quad (3.15)$$

Pour faciliter les calculs, Wiscombe [Wis80] propose des relations de récurrence qui permettent de calculer aisément ces deux suites de fonctions $\pi_n(\cos\theta)$ et $\tau_n(\cos\theta)$ par récurrence ascendante. L'initialisation de cette récurrence est $\pi_0 = 0$, $\pi_1 = 1$ et $\tau_0 = 0$; et les relations permettant de passer du triplet $(\pi_{n-1}(\cos\theta), \pi_n(\cos\theta), \tau_n(\cos\theta))$ au couple $(\pi_{n+1}(\cos\theta), \tau_{n+1}(\cos\theta))$ sont :

$$s = \cos\theta \pi_n(\cos\theta) \quad (3.16)$$

$$t = s - \pi_{n-1}(\cos\theta) \quad (3.17)$$

$$\pi_{n+1}(\cos\theta) = s + t + t/n \quad (3.18)$$

$$\tau_{n+1}(\cos\theta) = (n+1)t - \pi_n(\cos\theta) \quad (3.19)$$

La fonction de phase de diffusion indique les directions préférentielles de diffusion qui, suivant les milieux en présence et la longueur d'onde, est souvent d'allure complexe. Pour simplifier l'analyse du caractère directionnel de la diffusion, on définit le facteur d'asymétrie g qui est la valeur moyenne de la fonction de phase pondérée par le cosinus de l'angle de diffusion (équation (2.30)). Dans le cas d'une particule sphérique, la théorie de Mie aboutit à l'expression suivante :

$$g = \langle \cos\theta \rangle = \frac{4}{x^2 Q_{sca}} \sum_{n=1}^{+\infty} \left[\frac{n(n+2)}{n+1} \Re\{a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*\} + \frac{2n+1}{n(n+1)} \Re\{a_n b_n^*\} \right] \quad (3.20)$$

3.1.3 Nombre de termes à considérer dans les séries infinies

Le nombre de termes à considérer dans les séries de Mie est fonction du paramètre de taille $x = 2\pi r_p / \lambda_h$. Dave [Dav69] propose le critère de convergence de la série suivant : $|a_n|^2 + |b_n|^2 < 10^{-14}$. Mais une telle méthode pose des problèmes de mise en oeuvre puisqu'on ne connaît pas le nombre de termes qu'il y aura à prendre en compte au début du calcul ; on ne peut donc pas optimiser la dimension des vecteurs que l'on aura à manipuler. C'est pourquoi les deux critères les plus souvent rencontrés sont le critère de Deimerdjian et *al.* [DCV61] $N = 1.2x + 9$, et le critère de Wiscombe [Wis80] : $N = x + 4x^{1/3} + 1$.

Le tracé de ces deux fonctions figure 3.1 nous montre que quel que soit le critère considéré, le nombre de termes à prendre en compte dans les série infinies est quasiment le même. La formulation de Wiscombe étant plus récente et plus économe en termes de temps de calcul et de place mémoire, nous utiliserons cette formulation pour la suite de l'étude.

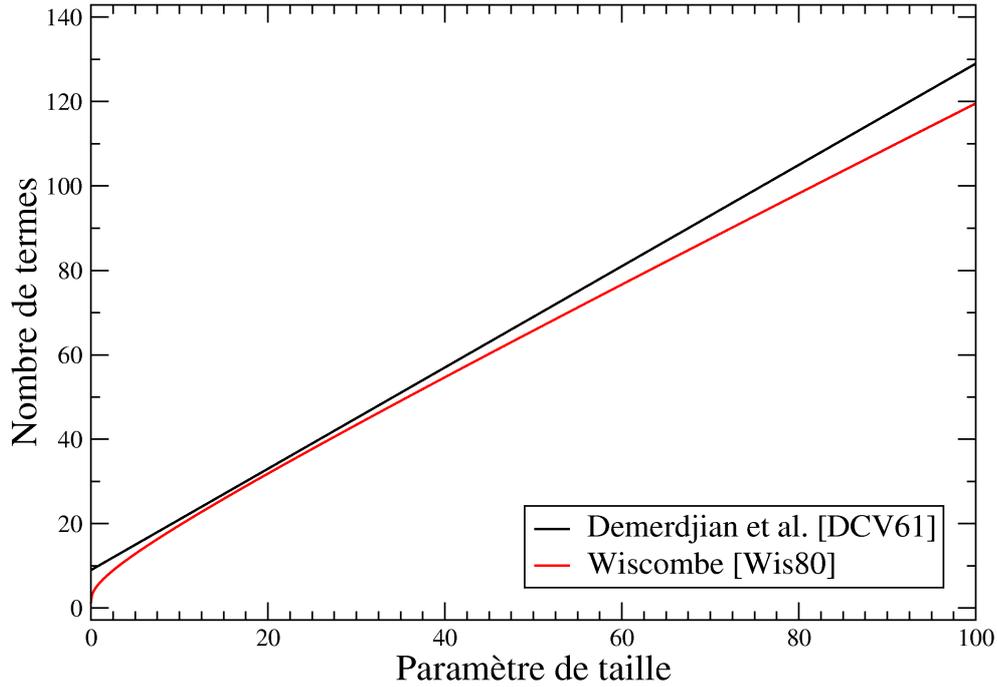


FIG. 3.1 – Évolution du nombre de termes à considérer dans les séries de Mie en fonction du paramètre de taille.

3.1.4 Difficultés associées au calcul numérique des séries de Mie

La relation de récurrence (3.10) marche très bien tant que mx est réel ou que $\Im m\{mx\}$ est petit devant $\Re\{mx\}$. Néanmoins, lorsque $\Im m\{mx\}$ est grand devant $\Re\{mx\}$, c'est-à-dire lorsque la particule est fortement absorbante, il devient difficile de calculer correctement les fonctions $\psi_n(mx)$, les calculs de ces fonctions pouvant diverger. Pour remédier à ce problème, nous avons choisi de nous baser sur les travaux de Hong Du [Du04] qui propose d'introduire les rapports $r_n(mx) = \psi_{n-1}(mx) / \psi_n(mx)$. Les coefficients de Mie s'expriment alors sous la forme :

$$a_n = \frac{[r_n(mx) / m + n(1 - 1/m^2) / x] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{[r_n(mx) / m + n(1 - 1/m^2) / x] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (3.21)$$

$$b_n = \frac{r_n(mx) m \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{r_n(mx) m \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (3.22)$$

La série $r_n(mx)$ se calcule alors par récurrence ascendante ou descendante suivant la précision souhaitée. L'avantage de la récurrence ascendante est incontestablement sa facilité de mise en oeuvre, et la possibilité de calculer exactement le nombre N de termes nécessaires au calcul de Mie. La limitation de ce type de récurrence provient du fait que lorsque le module de $\psi_n(mx)$ est l ordres de grandeur inférieur au module de $\psi_0(mx)$, l chiffres significatifs sont perdus. La

relation issue de l'inégalité de Kapteyn [Wat95]

$$|\Psi_n(mx)| \approx \left| \frac{mx \exp \left[\left(1 - (mx/n)^{1/2} \right)^2 \right]}{n \left[1 + \left(1 - (mx/n)^{1/2} \right)^2 \right]} \right|^n \quad (3.23)$$

permet de déterminer l'ordre de grandeur de $\Psi_n(mx)$.

- Dans le cas d'une récurrence montante, Hong Du propose d'utiliser $r_0(mx) = \cot(mx)$ pour initier celle-ci.
- Dans le cas d'une récurrence descendante, elle est initiée avec $r_{N^*}(mx) = (2N^* + 1) / (mx)$ où N^* est le point de départ de la récurrence, choisi de telle sorte qu'on ait convergence à l'ordre N (N étant le nombre de termes de la série de Mie à considérer).

Une fois la récurrence initiée (ascendante ou descendante), la relation liant $r_{n+1}(mx)$ à $r_n(mx)$ est :

$$r_{n+1}(mx) = \left[\frac{2n+1}{mx} - r_n(mx) \right]^{-1} \quad (3.24)$$

Avec cette nouvelle expression des coefficients de la série de Mie ((3.21), (3.22)), on n'a plus qu'à calculer les fonctions de Riccati-Bessel $\Psi_n(x)$ et $\zeta_n(x)$ pour des valeurs réelles à l'aide de la relation de récurrence (3.10) [AS65]. Cette relation de récurrence étant toujours stable lorsque z est réel, on ne se heurte plus à des problèmes de convergence lors des calculs des différents termes nécessaires aux calculs des a_n et b_n .

3.1.5 Cas d'une sphère enrobée [BH83]

Au lieu de partir d'une sphère homogène composée d'un seul constituant, on suppose maintenant une sphère composée de deux constituants. Une première sphère de rayon r_a et d'indice optique complexe m_a est enrobée par une sphère creuse de rayon extérieur r_b (et de rayon intérieur r_a) et d'indice de réfraction complexe m_b . Cette sphère enrobée étant plongée dans un milieu hôte non absorbant d'indice n_h , on introduit les contrastes d'indice $m_1 = \frac{m_a}{n_h}$ et $m_2 = \frac{m_b}{n_h}$. Mises à part les équations (3.3) à (3.22), l'ensemble des autres relations reste valable. La formulation des coefficients de Mie change et devient :

$$a_n = \frac{\Psi_n(y) [\Psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \Psi'_n(y) [\Psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}{\zeta_n(y) [\Psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \zeta'_n(y) [\Psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]} \quad (3.25)$$

$$b_n = \frac{m_2 \Psi_n(y) [\Psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \Psi'_n(y) [\Psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}{m_2 \zeta_n(y) [\Psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \zeta'_n(y) [\Psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]} \quad (3.26)$$

Dans ces formules, y vaut $\frac{2\pi r_b}{\lambda}$ et les coefficients A_n et B_n ont pour expressions :

$$A_n = \frac{m_2 \Psi_n(m_2 x) \Psi'_n(m_1 x) - m_1 \Psi'_n(m_2 x) \Psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \Psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \Psi_n(m_1 x)} \quad (3.27)$$

et

$$B_n = \frac{m_2 \Psi_n(m_1 x) \Psi_n'(m_2 x) - m_1 \Psi_n(m_2 x) \Psi_n'(m_1 x)}{m_2 \chi_n'(m_2 x) \Psi_n(m_1 x) - m_1 \Psi_n'(m_1 x) \chi_n(m_2 x)} \quad (3.28)$$

dans lesquelles $x = \frac{2\pi r_a}{\lambda}$.

On peut faire plusieurs remarques concernant ces formules :

- Si $m_1 = m_2$ (*i.e.* la sphère et la sphère creuse sont constituées du même matériau), alors $A_n = B_n = 0$, et les coefficients de Mie se réduisent aux expressions fournies pour le cas de la sphère.
- Lorsque le rayon r_a tend vers 0, on a $\lim_{r_a \rightarrow 0} A_n = \lim_{r_a \rightarrow 0} B_n = 0$, et donc on retrouve la formulation de Mie pour une sphère homogène de rayon r_b et d'indice optique complexe m_2 .
- Enfin, si $m_2 = 1$ (*i.e.* $m_b = n_h$: la sphère creuse est constituée du même matériau que le milieu hôte), on retrouve la formulation pour une sphère homogène de rayon r_a et d'indice optique complexe m_1 .

3.1.6 Extension de la théorie de Mie au calcul des propriétés radiatives d'un nuage de particules sphériques

Dans le cas d'un nuage de particules toutes identiques, la fraction de puissance diffusée par unité de longueur suivant la direction du faisceau incident est appelé le coefficient de diffusion σ . Si le nuage est suffisamment peu dense on démontre que :

$$\sigma = N_p C_{sca} = \pi r_p^2 N_p Q_{sca} \quad (3.29)$$

N_p désignant le nombre de particules par unité de volume.

Cette expression se généralise aux coefficients d'absorption κ et d'extinction β :

$$\kappa = N_p C_{abs} = \pi r_p^2 N_p Q_{abs} \quad (3.30)$$

$$\beta = \kappa + \sigma = N_p C_{ext} = \pi r_p^2 N_p Q_{ext} \quad (3.31)$$

Quant à la fonction de phase du nuage de particules, les particules étant supposées toutes identiques, elle sera égale à celle d'une particule isolée. Il en sera de même pour le facteur d'asymétrie g .

3.2 Prise en compte du phénomène de dépendance de l'interaction rayonnement-matière dans les milieux particuliers

La théorie présentée au paragraphe précédent est basée sur l'hypothèse que les particules sont séparées les unes des autres par de grandes distances (grandes devant la taille des particules

constituantes). Chaque particule agit alors comme un diffuseur isolé, on parle alors de diffusion indépendante.

A contrario, on parle de diffusion dépendante lorsque la distance interparticulaire devient suffisamment petite pour que l'interaction du rayonnement avec une particule soit influencée par la présence des particules voisines. Comme on le verra ci-dessous, cette diffusion dépendante induit entre autres une diminution de l'efficacité de diffusion.

Bien qu'il existe beaucoup de travaux visant à prendre en compte la dépendance dans les mousses et les milieux fibreux, on ne s'intéressera ici qu'aux travaux traitant de la dépendance dans les milieux constitués d'ensembles de particules supposées sphériques. Néanmoins, pour de plus amples informations concernant la dépendance dans les mousses et les milieux fibreux, on pourra se reporter à [BS00].

Dès 1949 [TB49, HGM60, BB61], sous l'impulsion des fabricants de peintures et de pigments, des équipes publient des résultats expérimentaux mettant en évidence les phénomènes de dépendance pour des fractions volumiques de pigments importantes. Leurs résultats démontrent que lorsque la fraction volumique de pigments dans une couche de peinture dépasse 0.3, le pouvoir couvrant de la couche de peinture diminue, et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche de peinture ; ce phénomène est attribué à la dépendance. Ils corrélaient donc l'apparition de phénomènes de dépendance avec la fraction volumique et les paramètres de taille des pigments utilisés.

Jusqu'en 1971, le seul paramètre jugé pertinent pour différencier les domaines de diffusion dépendante et indépendante est l'espacement moyen entre deux particules classiquement noté C (pour "clearance" en anglais). Les études expérimentales indiquent une valeur limite de C comprise entre 0.5 et 5 diamètres de particule d_p . Par ailleurs, ce paramètre est lié à la fraction volumique de particules, f_v , par la relation suivante :

$$C = \left[\frac{\mathfrak{K}}{f_v^{1/3}} - 1 \right] d_p \quad (3.32)$$

où \mathfrak{K} est le coefficient de remplissage maximum, dépendant de l'arrangement des particules seul. L'arrangement rhomboédrique est souvent utilisé car c'est l'arrangement qui fournit la concentration maximale pour une distance interparticulaire donnée ; pour cet arrangement, $\mathfrak{K} = 0.905$ [Kav99].

En 1971, en utilisant différentes longueurs d'onde, diamètres et concentrations de particules, Hottel *et al.* [HSDV71] démontrent que le rapport C/λ est mieux corrélé à l'apparition des phénomènes de dépendance que la fraction volumique seule. D'après leurs travaux, la théorie indépendante est valide pour des valeurs de C/λ inférieures à 0.3 et des fractions volumiques inférieures à 0.27. De plus, ils tirent de leurs expériences une relation empirique qui permet de calculer l'efficacité de diffusion en régime dépendant à partir de celle issue des formules de Mie :

$$\log_{10} \log_{10} \left(\frac{Q_{sca\ Mie}}{Q_{sca\ dep}} \right) = 0.25 - 5.1 \frac{C}{\lambda} \quad (3.33)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide.

Cette relation a été déterminée pour une distribution monodisperse (*i.e.* de rayons tous égaux) de particules sphériques, non absorbantes et d'indice de réfraction égal à 1.20 fois celui du milieu hôte. Les auteurs ne se sont pas prononcés sur la validité de cette relation (3.33) pour des particules de forme, de granulométrie ou de composition différentes.

En 1972, dans le cadre de travaux visant à cartographier les concentrations de polluants dans les lacs et rivières à partir de photographies aériennes, Granatstein *et al.* [GRL⁺72] se sont intéressés à la diffusion dépendante. Dans ces travaux, tant que la fraction volumique des particules de Téflon reste en deçà de 10%, ils n'observent aucun effet de dépendance (c'est-à-dire que le coefficient de diffusion évolue de manière proportionnelle au nombre de diffuseurs). Par contre, pour des fractions volumiques supérieures, leurs travaux laissent clairement apparaître l'influence des phénomènes de dépendance, dont la diminution du coefficient de diffusion.

Nombre d'autres études se sont focalisées sur la dépendance et confirment qu'une augmentation de la fraction volumique après apparition des phénomènes de dépendance induit une diminution de l'efficacité de diffusion par rapport à celle calculée par la théorie de Mie [BT82, CYT86, YCT86, DT87].

Au début des années 1980, pour rendre le calcul prédictif possible, plusieurs équipes ont mené des recherches visant :

- à dresser une cartographie de la limite de validité des régimes de diffusion dépendante et indépendante (figures 3.2 et 3.3),
- à développer des corrélations qui prennent en compte les phénomènes de dépendance dans les milieux particuliers.

Brewster et Tien [BT82] affinent les résultats de Hottel *et al.* et affirment que seul le rapport C/λ est pertinent pour définir la zone de diffusion dépendante. Pour arriver à cette conclusion, ils se basent sur une étude expérimentale sur des particules de latex de diamètres 0.1 et 11.5 μm , et pour des rapports C/λ compris entre 0.07 et 0.7. Les résultats indiquent l'absence de phénomène de dépendance tant que C/λ est supérieur à 0.3.

Cartigny *et al.* [CYT86] proposent un modèle analytique pour calculer les efficacités de diffusion dans l'approximation de Rayleigh-Debye. Ce modèle permet, suivant la fonction de corrélation de paire choisie :

- modèle gaz, pertinent pour des fractions volumiques très faibles (typiquement inférieures à 0.1) ;
- modèle de sphères compactées pour des fractions volumiques plus importantes (supérieures à 0.1) ;

d'obtenir le rapport des efficacités de diffusion du régime dépendant et de Mie :

$$\frac{Q_{dep}}{Q_{Mie}} = 1 - 8 f_v (1 - 0.8 x^2) \quad (\text{modèle gaz}) \quad (3.34)$$

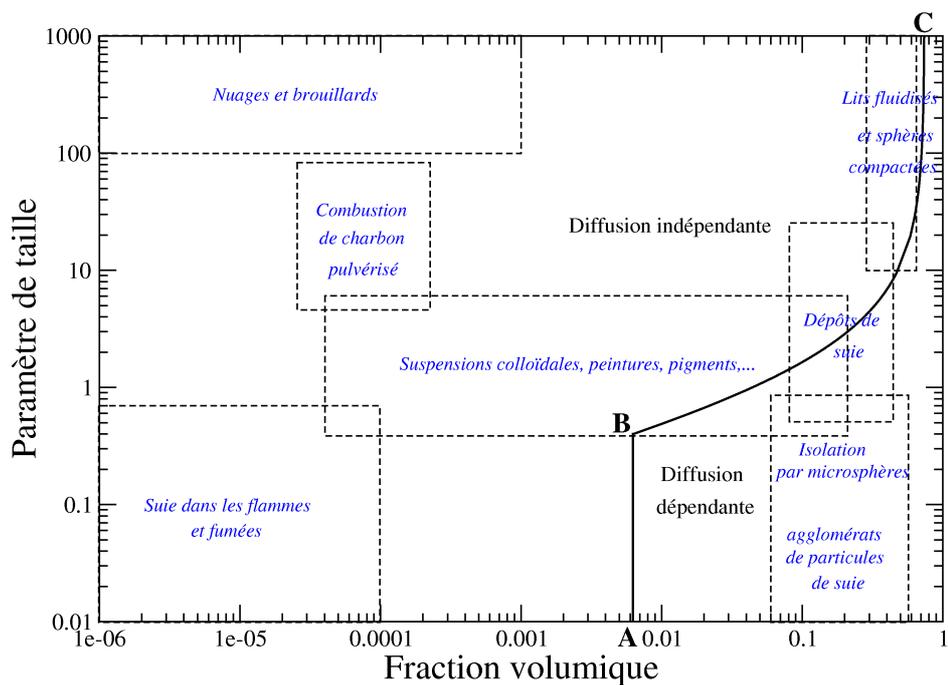


FIG. 3.2 – Carte de la limite des régimes de diffusion dépendante et indépendante [TD87]

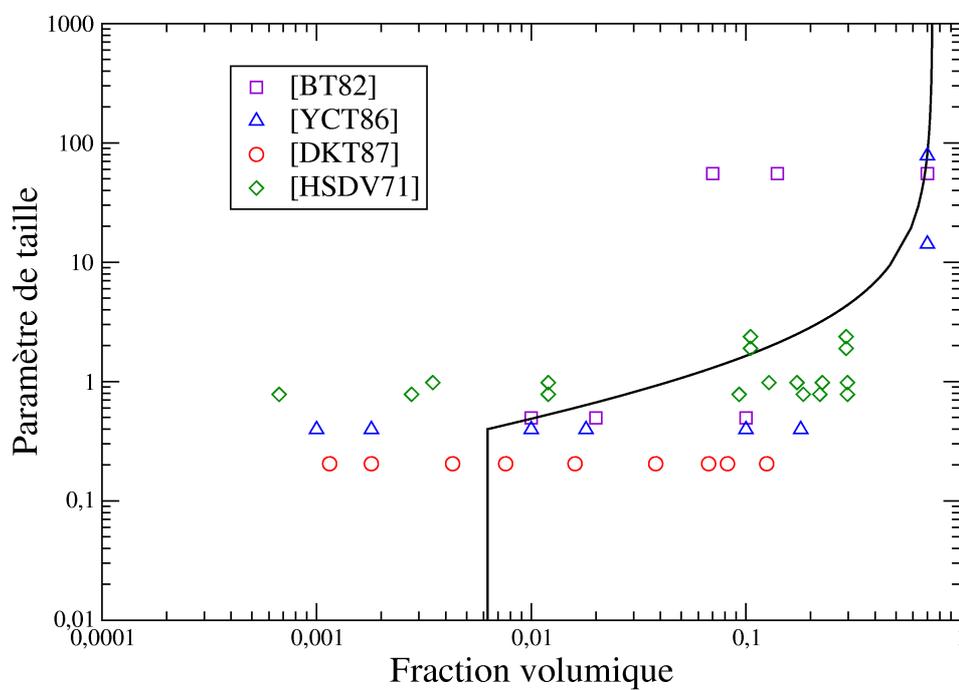


FIG. 3.3 – Carte non exhaustive de cas étudiés dans la littérature.

$$\frac{Q_{dep}}{Q_{Mie}} = 1 - 8 f_v (0.169 - 0.308 x^2) \quad (\text{modèle de sphères compactes}) \quad (3.35)$$

Les auteurs recommandent de limiter l'utilisation du modèle proposé aux valeurs du paramètre de taille x inférieures à 1 et pour des fractions volumiques f_v inférieures à 0.1. L'utilisation des fonctions de corrélation de paire précitées permet un développement très simple, mais limite les fractions volumiques auxquelles ce modèle peut s'appliquer. On rappelle que la fonction de corrélation de paire est directement reliée à la probabilité de trouver le centre d'une particule à une distance donnée à partir du centre du centre d'une autre particule. En utilisant une fonction de corrélation de paire plus général, de type Percus-Yevick par exemple, ils prévoient un élargissement du domaine de fraction volumique sur lequel le modèle pourrait s'appliquer. Par ailleurs ils prédisent que lorsque le paramètre de taille x est inférieur à 0.5, la fraction volumique de diffuseurs marquant la frontière entre régime de diffusion dépendante et indépendante est 0.0064. Leurs travaux permettent ainsi d'affiner la cartographie des régimes de diffusion dépendante et indépendante dans le régime de Rayleigh-Debye.

La même équipe publie des résultats expérimentaux [YCT86] obtenus à partir de particules de latex dont le diamètre varie de $0.08 \mu\text{m}$ à $11.5 \mu\text{m}$ et pour des fractions volumiques variant de 10^{-3} à 0.7. Ils démontrent ainsi que pour des lits de particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$, aucun effet de dépendance n'est à noter, ce qui avait déjà été montré par Brewster et Tien [BT82]. De plus, ils comparent le modèle de Cartigny *et al.* [CYT86] explicité précédemment à leurs résultats expérimentaux obtenus avec des particules de diamètre $0.08 \mu\text{m}$ dispersées dans de l'eau éclairée par un laser dont la longueur d'onde dans le vide vaut $0.6328 \mu\text{m}$ (soit un paramètre de taille qui vaut 0.529). Les auteurs observent que le modèle analytique avec la fonction de corrélation de paire de type gaz surestime légèrement l'efficacité de diffusion dépendante lorsque $f_v < 0.1$ et la sous-estime lorsque $f_v > 0.1$. Yamada *et al.* [YCT86] présentent d'ailleurs une figure très semblable à la figure 3.2. Cette figure délimite les régimes de diffusion dépendante et indépendante. Le critère choisi est une déviation de 5% par rapport aux résultats obtenus avec la théorie indépendante. Cette frontière est constituée d'un segment [AB] et de la courbe [BC]. Le segment [AB] correspond au critère $f_v = 0.0064$ lorsque le paramètre de taille des diffuseurs est petit (critère exposé par Yamada *et al.* [YCT86]). Quand à la courbe [BC], elle correspond au critère $C/\lambda = 0.5$ énoncé par Hottel *et al.* [HSDV71].

Drolen *et al.* [DKT87] étudient les suspensions aqueuses de billes de latex de fractions volumiques comprises entre 0.0011 et 0.125 et présentant toutes le même paramètre de taille $x = 0.205$. Le but de cette étude est entre autres de vérifier la limite prédite par Cartigny *et al.* [CYT86] entre les régimes de diffusion dépendante et indépendante pour des faibles valeurs du paramètre de taille ($x=0.205$). Ils constatent effectivement que pour leur paramètre de taille d'étude, la fraction volumique marquant la frontière entre diffusion dépendante et indépendante est proche de 0.0064. De ces travaux, ils présentent notamment la figure de Yamada *et al.* [YCT86] sur laquelle ils font apparaître les principales applications industrielles faisant intervenir le transfert thermique. C'est cette figure qui est reportée sur la figure 3.2. On constate qu'il y a un domaine appelé "isolation par microsphères et agglomérats de suie". Si on reportait sur cette figure le problème

que l'on doit traité dans nos matériaux, on se trouverait exactement ici, c'est-à-dire dans le domaine de diffusion dépendante.

D'autres travaux traitant de la diffusion dépendante dans les milieux constitués de particules sphériques sont disponibles dans la littérature. On citera par exemple les travaux de :

- Singh et Kaviany [SK92] et Kaviany [Kav99] qui s'intéressent au domaine de l'optique géométrique (paramètre de taille des particules $\gg 1$);
- Kamiuto [Kam90c, Kam90b] et Kamiuto *et al.* [KISN91, KINS91] qui là encore se focalisent sur de grandes sphères devant la longueur d'onde ;
- Kamiuto et Yee [KY05] qui considèrent des sphères opaques.

On remarque que chaque modèle ou corrélation cité jusqu'à présent ne s'applique qu'à un domaine limité de paramètres de taille et que malheureusement ces domaines ne sont pas ceux auxquels nous sommes confrontés avec nos matériaux. En effet, les particules constituant nos matériaux d'étude ont un diamètre de l'ordre de 10 nm et le domaine de longueurs d'onde auquel on s'intéresse est $[0.25 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}]$. Nous sommes donc confrontés à des paramètres de taille compris entre $1.5 \cdot 10^{-3}$ et 0.17 et des fraction volumiques voisines de 0.14 .

Les travaux traitant de la diffusion dépendante dans les milieux constitués par des particules de

Référence	Fraction volumique	Contrainte sur x sur x et m	Paramètre donnant lieu à une corrélation
[HSDV71]	$f_v \leq 0.3$	$x \in [0.78; 2.39]$	Q_{sca}
[CYT86]	$f_v \leq 0.7$	$x \ll 1, 2x m-1 \ll 1$	Q_{sca}
[CST88]	$f_v \leq 0.1$	$x \ll 1$	Q_{sca} et Q_{abs}
[Kam90b, KISN91, KINS91]	$f_v \in [0.5; 0.6]$	Optique géométrique	Q_{sca} et Q_{abs}
[KT90]	$f_v \leq 0.7$	$x \ll 1, 2x m-1 \ll 1$	Q_{sca} et Q_{abs}
[SK92]	$f_v \leq 0.7$	$x \geq 100$	Q_{sca} et Q_{abs}
[KY05]	$f_v \leq 0.7$	Optique géométrique	Q_{sca} et Q_{abs}
[Pra07]	$f_v \in [0; 1]$	$x \ll 1$	Q_{sca} et Q_{abs}

TAB. 3.1 – Synthèse des différentes corrélations ou modèles et des limites associées. Les cellules surlignées en rouges sont les conditions d'application discriminantes ne permettant pas l'utilisation des corrélations associées pour nos calculs.

constitution quelconque, et de paramètre de taille $\ll 1$, sont assez rares. Les seules références, traitant des grandeurs relatives à l'absorption et à la diffusion, trouvées dans la littérature sont celles de Chu, Stretton et Tien [CST88], Kumar et Tien [KT90] et Prasher [Pra07]. Le tableau 3.1 synthétise, pour les corrélations citées jusque là, les différentes grandeurs auxquelles les corrélations s'appliquent et leur domaine d'application. On constate que la majorité des corrélations ne s'appliquent que dans le domaine de l'optique géométrique, ou dans des domaines de paramètres de taille différents de celui auquel nous sommes confrontés (diamètre de particules ≤ 14 nm ; plage de longueur d'onde $[0.25 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}]$). Ci-dessous, on détaille plus précisément les cor-

rélations qui s'appliquent peu ou prou à nos études et que nous allons être amenés à utiliser par la suite.

Le modèle de Chu *et al.* [CST88] , issu d'études théoriques et expérimentales, consiste à multiplier les efficacités d'absorption et de diffusion par un facteur correctif ne dépendant que de la fraction volumique de particules :

$$Q_{sca}^{dep} = \frac{(1 - f_v)^4}{(1 + 2f_v)^2} Q_{sca}^{Mie} \quad (3.36a)$$

$$Q_{abs}^{dep} \approx \frac{(1 + 2f_v)^2}{(1 - f_v)^4} Q_{abs}^{Mie} \quad (3.36b)$$

L'égalité (3.36a) est déduite à partir d'une étude théorique en supposant une distribution des particules dans l'espace de type Percus-Yevick. Quant à la relation (3.36b), c'est une relation empirique issue des travaux expérimentaux de Kunitomo *et al.* [KTS85] qui ont montré expérimentalement qu'on observait bien une diminution de l'efficacité de diffusion et une augmentation de l'efficacité d'absorption lorsque la fraction volumique augmente. Les corrélations (3.36a) et (3.36b) donnent des résultats satisfaisants pour des fractions volumiques inférieures à 0.1.

Le modèle de Kumar et Tien [KT90] est un modèle analytique plus fin puisqu'il se base sur la fraction volumique d'une part mais aussi sur la permittivité diélectrique relative du matériau et l'organisation des particules. On citera trois cas : le modèle gaz, le modèle des sphères compactées et le modèle liquide. Quel que soit le modèle considéré, les efficacités de diffusion et d'absorption s'écrivent sous la forme :

$$Q_{sca}^{dep} = |\xi|^2 \gamma Q_{sca}^{Mie} \quad (3.37a)$$

$$Q_{abs}^{dep} = 4x \Im m \left(\xi \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (3.37b)$$

où ξ et γ sont des facteurs (ξ complexe et γ réel) sans dimension dépendant du modèle choisi.

Modèle gaz

Le modèle gaz est recommandé pour les faibles fractions volumiques (inférieures à 0.1). Il se caractérise par la fonction de distribution de paire $g(R)$ suivante :

$$g(R) = \begin{cases} 0 & , \text{pour } R < 1 \\ 1 & , \text{pour } R > 1 \end{cases}, \text{ où } R = \frac{r}{2r_p} \quad (3.38)$$

Cette fonction de distribution s'interprète comme suit : quelle que soit la particule considérée, elle ne s'interpénètre avec aucune de ses voisines, et la probabilité de trouver le centre d'une autre particule à une distance quelconque de son centre est uniforme, pourvu que

cette distance est supérieure au diamètre des particules.

Pour ce modèle, les paramètres ξ et γ valent :

$$\xi = \left[1 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} f_v (1 + 1.6x^2) \right]^{-1} \quad (3.39a)$$

$$\gamma = 1 - 8 f_v (1 - 0.8x^2) \quad (3.39b)$$

avec les notations habituelles.

Modèle des sphères compactées

L'utilisation de ce modèle est recommandée lorsqu'on a affaire à des fractions volumiques supérieures à 0.1. La fonction de distribution de paire $g(R)$ associée à ce modèle s'écrit :

$$g(R) = \begin{cases} 0 & , \text{pour } R < 1 \\ 1 & , \text{pour } R > 1 \end{cases} \text{ et } \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{1-\delta}^{1+\delta} R^2 g(R) dR = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{3}{4\pi\sqrt{2}} \right] \quad (3.40)$$

La fonction de distribution est la même que celle du modèle gaz, sauf lorsque $R=1$ (*i.e.* lorsque la distance entre les centres de deux particules est égale au diamètre des particules, *i.e.* lorsque deux particules sont en contact ponctuel) où on ajoute un Dirac pour augmenter la probabilité de trouver des particules en contact. Dans ce cas, ξ et γ valent :

$$\xi = \left[1 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} f_v (1 + 0.7134x^2) \right]^{-1} \quad (3.41a)$$

$$\gamma = 1 - 8 f_v (0.169 + 0.308x^2) \quad (3.41b)$$

Modèle dit "liquide"

Ce modèle, initialement développé par [GW34] dans le cadre d'études sur la diffraction de rayons X par des fluides, s'exprime de la manière suivante :

$$g(R) = \begin{cases} 0 & , \text{pour } R < 1 \text{ et } 1 < R < \Upsilon \\ 1 & , \text{pour } R > \Upsilon \end{cases} \text{ et } \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{1-\delta}^{1+\delta} R^2 g(R) dR = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{3}{4\pi\sqrt{2}} \right] \quad (3.42)$$

Le paramètre Υ a été corrélé par [DT87] à la seule fraction volumique :

$$\Upsilon = 1 + 0.5 \exp\left(\frac{-f_v}{0.15}\right) \quad (3.43)$$

Dans le cas du modèle liquide, la formulation des paramètres ξ et γ est la suivante :

$$\xi = \left[1 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} f_v (1 + 1.6x^2 (\Upsilon^2 - 0.5541)) \right]^{-1} \quad (3.44a)$$

$$\gamma = 1 - 8 f_v \left[(\Upsilon^3 - 0.831) - x^2 (0.8 \Upsilon^5 - 1.108) \right] \quad (3.44b)$$

Le modèle de fonction de corrélation de paire $g(R)$ (3.42) englobe les deux modèles précédents. Par ailleurs, lorsque la fraction volumique est importante, Υ tend vers 1, et on

retrouve l'expression du modèle des sphères compactées (relations (3.41)). Inversement, lorsque la fraction volumique est très faible, le paramètre Υ prend sa valeur maximale ($\Upsilon = 1.5$) et on tend vers le modèle gaz (expressions (3.39)). Le modèle liquide permet donc d'assurer une liaison entre les deux modèles extrêmes explicités précédemment.

Prasher [Pra07] a très récemment publié des travaux dans lesquels il s'intéresse au transfert radiatif dans des milieux constitués de particules dont le paramètre de taille est très petit devant 1. En se plaçant tour à tour dans l'approximation du champ effectif (EFA) puis dans l'approximation quasi-cristalline (QCA) et en supposant une organisation spatiale des particules selon une fonction de corrélation de paire de type Percus-Yevick, l'auteur aboutit à deux corrélations permettant de prendre en compte respectivement la diffusion multiple (EFA) et, la diffusion multiple *et* dépendante (QCA). Dans ces travaux, Prasher met en évidence les lacunes de l'approximation du champ effectif et incite les lecteurs à travailler avec l'approximation quasi-cristalline. Comme Kunitomo *et al.* [KTS85] et Kumar et Tien [KT90] avant lui, Prasher met en évidence que la diffusion dépendante induit une augmentation des sections efficaces d'absorption et une diminution des sections efficaces de diffusion.

3.3 Confrontation des spectres de coefficient d'extinction et d'albédo expérimentaux à ceux prévus par la théorie de Mie - Présentation de la méthodologie à travers son application aux échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

Dans cette partie, nous n'allons présenter dans un premier temps que les résultats que nous obtenons à partir des calculs faits pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30. Pour les échantillons à base des autres poudres de silice, nous suivrons ensuite exactement la même démarche et nous ne présenterons que les résultats principaux.

Nos matériaux d'étude étant constitués de nanoparticules sphériques, si on suppose l'indépendance de l'interaction rayonnement-matière, la théorie de Mie devrait être à même de prédire leur comportement radiatif. En ce qui concerne les résultats présentés pour la silice WACKER HDK-T30, les paramètres d'entrée communs à tous les calculs de Mie sont :

- un diamètre de nanoparticules de 9 nm ;
- une plage spectrale de calcul comprise entre 0.2 μm et 20 μm .

3.3.1 Détermination des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie

Dans un premier temps, on essaye de modéliser l'interaction entre un rayonnement et un échantillon de matrice nanoporeuse de silice à l'aide de la théorie de Mie en négligeant purement et simplement la présence de l'eau. Pour ces calculs, il nous faut la porosité des échantillons d'une part et le spectre de l'indice optique complexe de la silice que l'on tire de [Pal91] d'autre part. Concernant la porosité de nos deux échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 elle est déterminée à partir du rapport de la masse volumique apparente des échantillons et de la masse volumique de la silice :

$$\Pi = 100 \left[1 - \frac{\rho_{\text{apparent échantillon}}}{\rho_{\text{silice}}} \right] \quad (3.45)$$

La porosité est ainsi déterminée au voisinage de 86.5% pour les échantillons, soit une fraction volumique de 0.135.

Quant aux spectres d'indice optique complexe, lors des calculs, nous sommes limités par le manque de données en terme d'indice d'extinction de la silice dans la bande de transparence de celle-ci, c'est-à-dire dans la bande spectrale $[0.15 \mu\text{m}; 3.6 \mu\text{m}]$. Les personnes qui manipulent des ellispomètres reconnaissent ne pouvoir afficher des valeurs d'indice d'extinction en deçà de 10^{-3} . De plus, l'indice d'extinction de la silice dépend fortement, dans cette bande de transparence, de sa pureté et notamment du pourcentage d'hydroxyle [Dom96, Ran06]. Pour nous affranchir de cette difficulté, nous avons fixé la valeur minimum de l'indice d'extinction à 5.10^{-5} , valeur très en deçà de ce qui peut être identifié expérimentalement ; c'est-à-dire que lorsque la valeur de l'indice d'extinction de la silice est inférieure à cette valeur ou non définie pour une longueur d'onde donnée, nous la fixons à cette valeur limite. Les parties réelles et imaginaires de ces indices complexes sont respectivement représentées sur les figures 3.4 et 3.5.

Si on se focalise sur les spectres d'indice d'extinction κ (figure 3.5), on constate que les valeurs de l'indice d'extinction de la silice peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs. Ce spectre d'indice d'extinction peut globalement se découper en deux parties :

- en deçà de $5 \mu\text{m}$: pour ces longueurs d'onde, on se trouve dans la bande de transparence de la silice, les valeurs prises par l'indice d'extinction sont donc très faibles (inférieures à 10^{-4} entre $0.2 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$). On distingue d'ailleurs le seuillage de l'indice d'extinction à 5.10^{-5} dont il était question précédemment.
- au-delà de $5 \mu\text{m}$: dans cette plage de longueurs d'onde, on se rapproche du pic phonon de la silice qui se trouve au voisinage $9 \mu\text{m}$, l'indice d'extinction prend donc des valeurs qui peuvent être importantes.

Les résultats obtenus par la théorie de Mie en termes de spectres de coefficient d'extinction et d'albédo sont présentés sur les figures 3.6 et 3.7. On constate qu'en ce qui concerne le spectre d'extinction calculé avec Mie, la correspondance avec les spectres expérimentaux est très mauvaise. Les écarts observés sont supérieurs à un ordre de grandeur sur une grande partie du spectre. C'est seulement lorsque la silice devient absorbante, c'est-à-dire au-delà de $5 \mu\text{m}$, que l'on observe des comportements similaires entre les spectres calculés avec Mie et expérimentaux. Quant à l'accord entre les spectres d'albédo expérimentaux et issus de la théorie de Mie, il est désastreux.

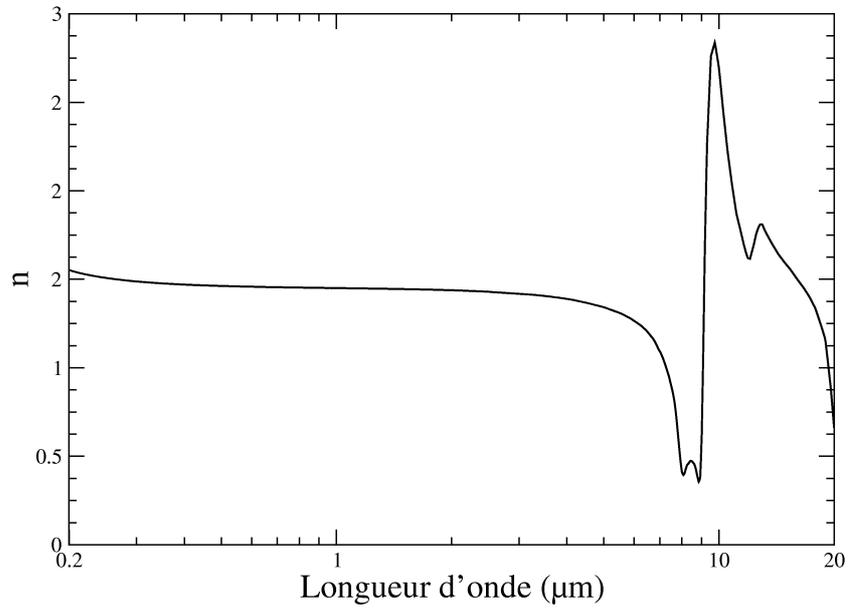


FIG. 3.4 – Spectre de la partie réelle “ n ” de l’indice optique complexe de la silice.

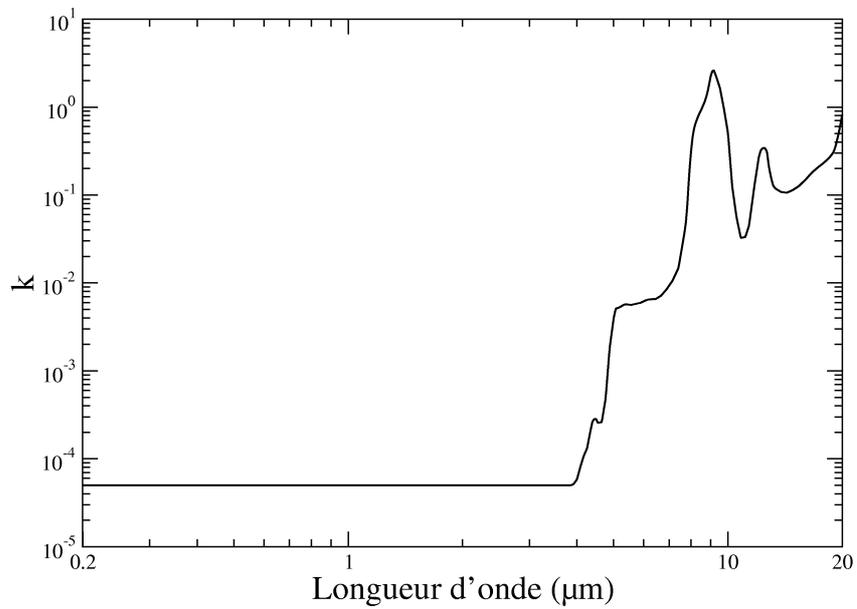


FIG. 3.5 – Spectre de la partie imaginaire “ k ” de l’indice optique complexe de la silice.

En effet on constate que la transition entre le régime où c'est la diffusion qui domine (albédo voisin de 1) et le régime où c'est l'absorption prédomine (albédo voisin de 0) se fait dans le spectre de Mie à des longueurs beaucoup plus basses que ce qui est observable sur les spectres d'albédo expérimentaux.

La médiocrité des résultats en terme de spectre d'extinction notamment au-delà de $2.5 \mu\text{m}$, et l'absence des pics d'extinction attribués à l'eau dans le calcul nous incite à intégrer la présence de l'eau dans nos calculs. Néanmoins, il est nécessaire dans un premier temps de mettre en place une méthodologie applicable à l'ensemble des spectres expérimentaux qui nous permette de déterminer la fraction volumique d'eau comprise dans le matériau. C'est ce que nous présentons au paragraphe suivant.

3.3.2 Détermination de la fraction volumique d'eau contenue dans les échantillons de matrice nanoporeuses de silice

Avant toute chose, considérons le petit modèle très simpliste présenté ci-dessous pour évaluer grossièrement la quantité d'eau contenue dans cette silice WACKER HDK-T30 qui est fortement hydrophile. Le modèle consiste à considérer que l'eau ne se trouve qu'à la surface des nanoparticules que chaque groupement silanol est lié à une molécule d'eau. Connaissant la masse d'une molécule d'eau ($m_{eau} = 3.10^{-26}$ kg), la densité surfacique de groupements silanol, noté d_{Si-OH} , et la surface spécifique, on peut exprimer la fraction massique d'eau comme suit :

$$f_m^{eau} = m_{eau} d_{Si-OH} S_{spe} \quad (3.46)$$

En se basant sur les données fournisseur dans le tableau 1.2 en termes de densité surfacique de groupements silanol et surface spécifique, on trouve une fraction massique d'eau de l'ordre de 1.8%. Nous allons voir ci-après que ce résultat est très cohérent avec l'ensemble des données que nous avons pu recueillir.

Comme on l'a déjà dit au cours du premier chapitre, la silice constituante est fortement hydrophile. Couramment, il est admis que l'eau présente dans les silices nanostructurées se trouve sous forme d'eau chimisorbée (liaison silanol) ou physisorbée (molécule d'eau liées faiblement à des groupements silanols). Si on s'en tient à cette information, on peut prendre en compte la présence de l'eau en supposant que chaque particule de silice est entourée d'une fine pellicule d'eau. On utilise donc un modèle le Mie appliqué à une sphère enrobée [BH83]. Néanmoins, dans la littérature, on trouve plusieurs références qui montrent la présence de groupements silanols et de molécules d'eau à l'intérieur même de la silice [DT96, Zhu00] ; autrement dit, l'eau présente dans le matériau ne se trouverait pas uniquement à la surface des nanoparticules de silice mais également disséminée au coeur même celles-ci. Dans ce cas, le modèle de type sphère enrobée n'est plus le mieux adapté et pour prendre en compte la présence de l'eau et il faut homogénéiser le mélange silice/eau ; pour ce faire, on utilise la loi d'homogénéisation de Maxwell-Garnett.

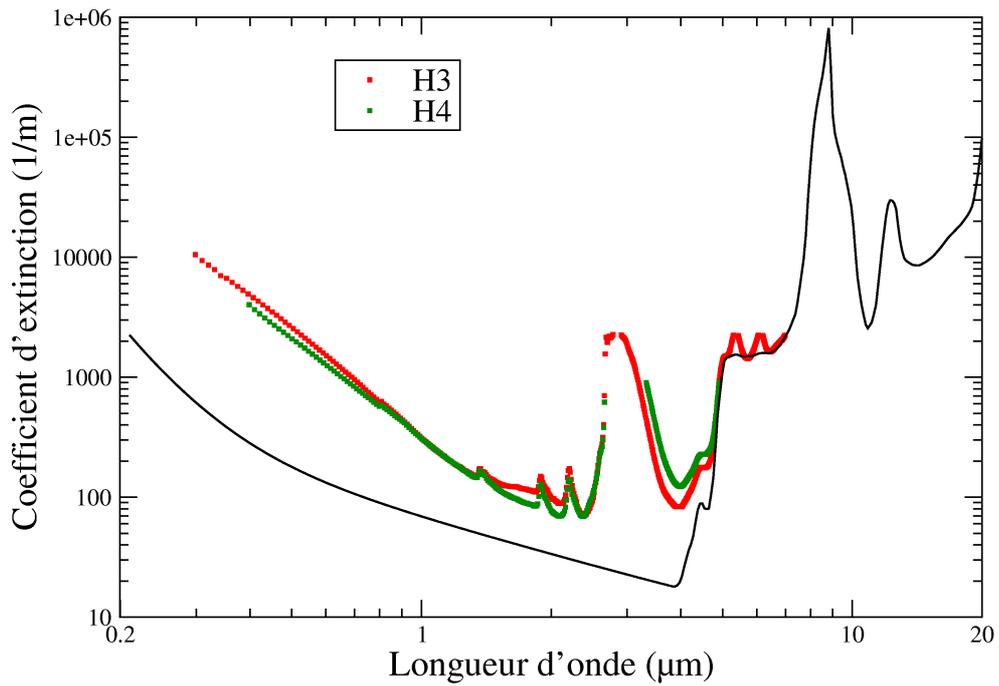


FIG. 3.6 – Comparaison des spectres de coefficient d’extinction obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie d’autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

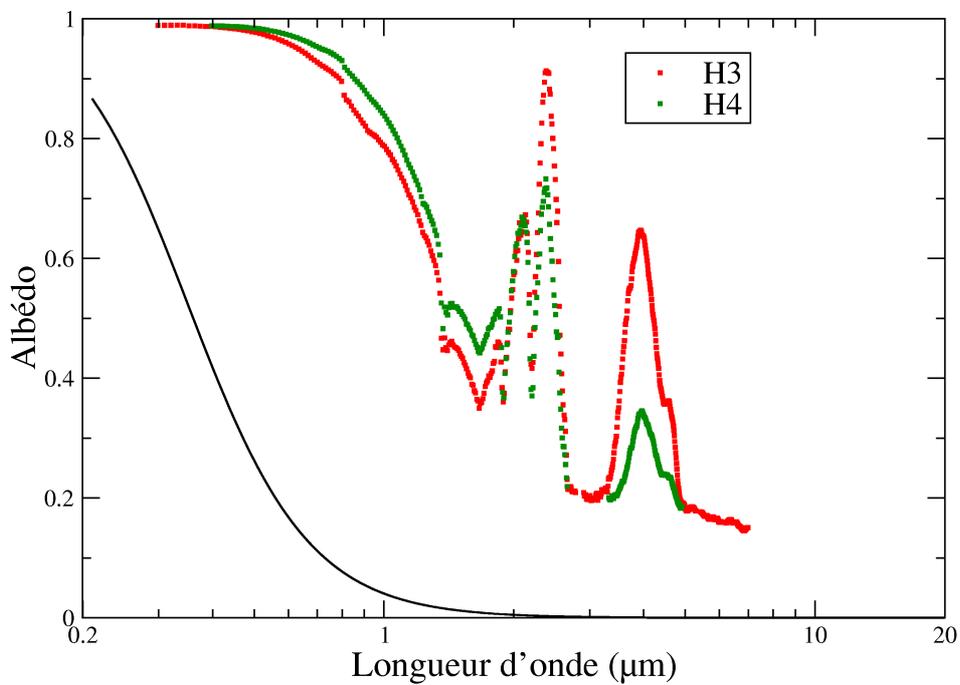


FIG. 3.7 – Comparaison des spectres d’albédo de diffusion obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie d’autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

Cette relation associe la permittivité diélectrique relative du mélange homogène aux permittivités diélectriques relatives des espèces en présence. La formulation générale pour un milieu à N espèces chimiques est :

$$\epsilon_{\text{hom}} = \frac{(1 - f_v) \epsilon_{\text{matrice}} + \sum_{j=1}^N f_{v_j} \frac{3\epsilon_j \epsilon_{\text{matrice}}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{matrice}}}}{1 - f_v + \sum_{j=1}^N f_{v_j} \frac{3\epsilon_{\text{matrice}}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{matrice}}}} \quad (3.47)$$

où ϵ_{hom} est la permittivité diélectrique relative du milieu homogénéisé, f_{v_j} est la fraction volumique de l'espèce j , $f_v = \sum_{j=1}^N f_{v_j}$, $\epsilon_{\text{matrice}}$ est la permittivité diélectrique relative du milieu hôte dans lequel se trouvent les N espèces chimiques et les ϵ_j sont les permittivités diélectriques relatives associées aux espèces j .

La relation (3.47) se réduit dans le cas d'un mélange à deux composants (silice/eau dans le cas précis) à la forme suivante qui est plus connue :

$$\epsilon_{\text{hom}} = \epsilon_{\text{Si}} \left[1 + \frac{3f_{v_{\text{eau}}} \left(\frac{\epsilon_{\text{eau}} - \epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{eau}} + 2\epsilon_{\text{Si}}} \right)}{1 - f_{v_{\text{eau}}} \left(\frac{\epsilon_{\text{eau}} - \epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{eau}} + 2\epsilon_{\text{Si}}} \right)} \right] \quad (3.48)$$

Une fois la permittivité diélectrique relative déterminée, on passe aisément à l'indice optique complexe comme suit : $m_{\text{hom}} = \sqrt{\epsilon_{\text{hom}}}$. Les parties réelles et imaginaires du spectre d'indice optique de la silice, de l'eau et d'un mélange silice/eau contenant 4% d'eau sont représentées sur les graphiques des figures 3.8 et 3.9. En ce qui concerne l'indice de réfraction n , celui de l'eau et de la silice sont du même ordre de grandeur sur toute la plage spectrale qui nous intéresse ; l'adjonction d'eau à la silice à hauteur de 4% en fraction volumique ne modifie donc que très peu le spectre d'indice de réfraction de la silice. Si on se focalise maintenant sur les spectres d'indice d'extinction k (figure 3.9), on constate que la différence entre les valeurs de l'indice d'extinction de la silice et celui de l'eau peut atteindre plusieurs ordres de grandeur pour une même longueur d'onde. On peut diviser le spectre d'indice d'extinction obtenu pour le mélange silice/eau en trois parties :

- La première zone se situe entre 200 nm et 1.1 μm : dans cette gamme de longueur d'onde, l'indice d'extinction de la silice est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui de l'eau. Les spectres d'indice d'extinction de la silice et du mélange silice/eau se superposent parfaitement.
- La seconde zone se situe entre 1.1 μm et 5.0 μm : dans cette zone, le spectre d'indice d'extinction de l'eau comporte de nombreux pics à des valeurs très supérieures à celles de l'indice d'extinction de la silice qui restent inférieures à 10^{-4} . On constate que dans cette gamme de longueur d'onde le spectre d'indice d'extinction du mélange silice/eau est fortement marqué par la présence de l'eau, et ce bien que celle-ci ne soit présente qu'à 4% en terme de fraction volumique.

- La dernière zone complète le spectre entre $5.0 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$: on est cette fois dans la gamme de longueur d'onde où la silice est fortement absorbante, à proximité de son pic phonon qui se situe au voisinage de $9.0 \mu\text{m}$. Comme dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et $1.1 \mu\text{m}$, le spectre d'indice d'extinction du mélange silice/eau est très proche du spectre d'indice d'extinction de la silice massive.

Avant de déterminer la fraction volumique d'eau contenue dans nos matrices nanoporeuses de silice, nous avons considéré qu'il était judicieux d'évaluer les différences obtenues pour un cas de calcul commun en termes de spectres de coefficient d'extinction et d'albédo entre un modèle de Mie type sphère enrobée et un modèle de Mie qui considèrerait des particules homogènes constituées d'un mélange silice/eau et dont le spectre d'indice optique complexe est déterminé à l'aide de la relation de Maxwell-Garnett. Les résultats de ces deux calculs de Mie sont exposés aux figures 3.10 (coefficients d'extinction) et 3.11 (albédos). Les paramètres de calcul communs aux deux calculs sont : une fraction volumique de nanoparticules de 13.5%, une fraction volumique d'eau de 4% (nous verrons par la suite que cette valeur est représentative de la fraction volumique d'eau contenue dans nos échantillons de matrices nanoporeuses) et des diamètres de particule de 9 nm. Nous constatons que les résultats obtenus avec les deux types de calculs, que ce soit en terme de coefficient d'extinction ou d'albédo, se superposent rigoureusement sur l'ensemble de l'intervalle de longueurs d'onde étudié. Pour la suite des travaux, nous continuerons de travailler avec la relation de Maxwell-Garnett, c'est-à-dire en homogénéisant le mélange silice/eau.

La difficulté à laquelle on se trouve confronté est liée au fait que la teneur en eau de nos échantillons n'est pas parfaitement connue car elle est très sensible à l'humidité contenue dans l'air. Les seules informations dont nous disposons sont les données des fournisseurs déterminées sur les poudres juste après le processus de fabrication de celles-ci. La quantité d'eau contenue dans les silices est obtenue en observant la perte de masse de ces silices lorsqu'elles sont soumises à deux heures de chauffe dans un four à 105°C . Or on a vu précédemment qu'il était nécessaire de chauffer la silice à une température supérieure à 1000°C pour sécher complètement ces silices. L'indication fournie par les constructeurs est donc une fraction massique qui ne prend en compte que l'eau physisorbée. La première étape est donc de déterminer aussi précisément que possible la teneur en eau (physisorbée *et* chimisorbée) de nos matériaux compactés lors de leurs mesures en spectrométrie. Pour ce faire, nous avons choisi de nous baser sur l'intensité d'un pic d'extinction de l'eau présent dans les spectres expérimentaux de coefficient d'extinction. Comme le montre la figure 2.26, qui rattache chaque pic d'extinction à une espèce ou une liaison chimique, plusieurs choix s'offrent à nous :

- les pics à $1.4 \mu\text{m}$ et $1.95 \mu\text{m}$: l'intensité de ces pics est relativement faible et ils se trouvent dans la zone de recouvrement des deux spectromètres. Ils ne sont donc pas propices à une détermination fine de la quantité d'eau dans nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice.
- le pic se situant à $3 \mu\text{m}$: ce pic est très violent et entraîne une extinction si forte que nous ne pouvons pas déterminer les propriétés radiatives sur l'ensemble du pic.
- le pic se trouvant à $6.1 \mu\text{m}$: là encore le niveau des coefficients d'extinction expérimentaux

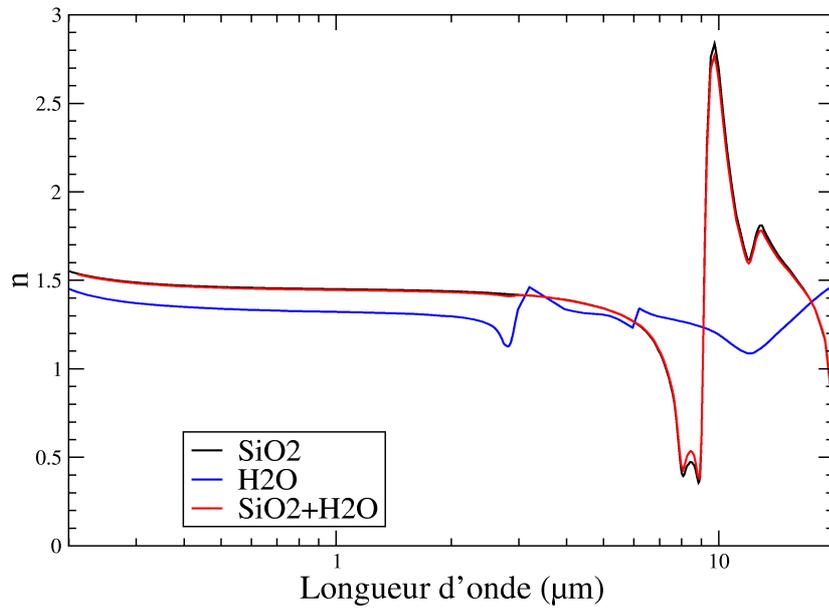


FIG. 3.8 – Spectres des parties réelles “ n ” des indices optiques complexes de la silice, de l’eau et d’un mélange de silice avec 4% d’eau en fraction volumique

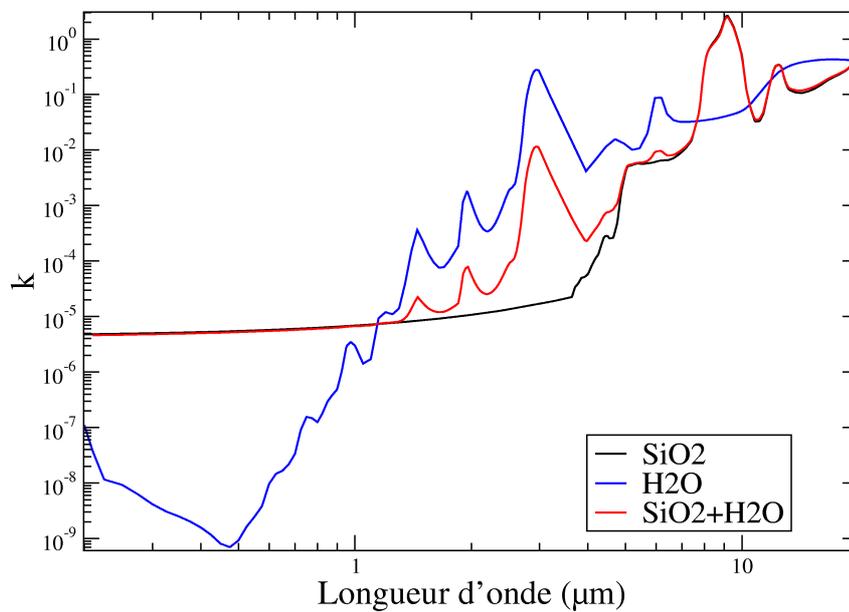


FIG. 3.9 – Spectres des parties imaginaires “ k ” des indices optiques complexes de la silice, de l’eau et d’un mélange de silice avec 4% d’eau en fraction volumique

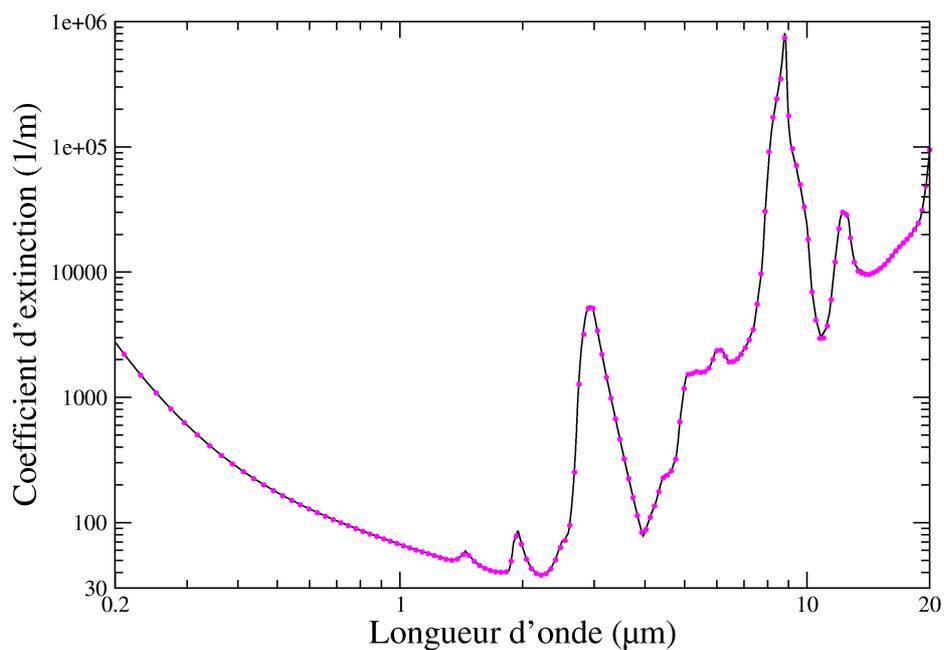


FIG. 3.10 – Spectres de coefficient d’extinction obtenus par calcul de Mie. Ligne continue : calculé à partir du modèle de Mie de type sphère enrobée. Points magenta : calculés avec un modèle de Mie classique en supposant que l’eau est disséminée de manière homogène dans la silice.

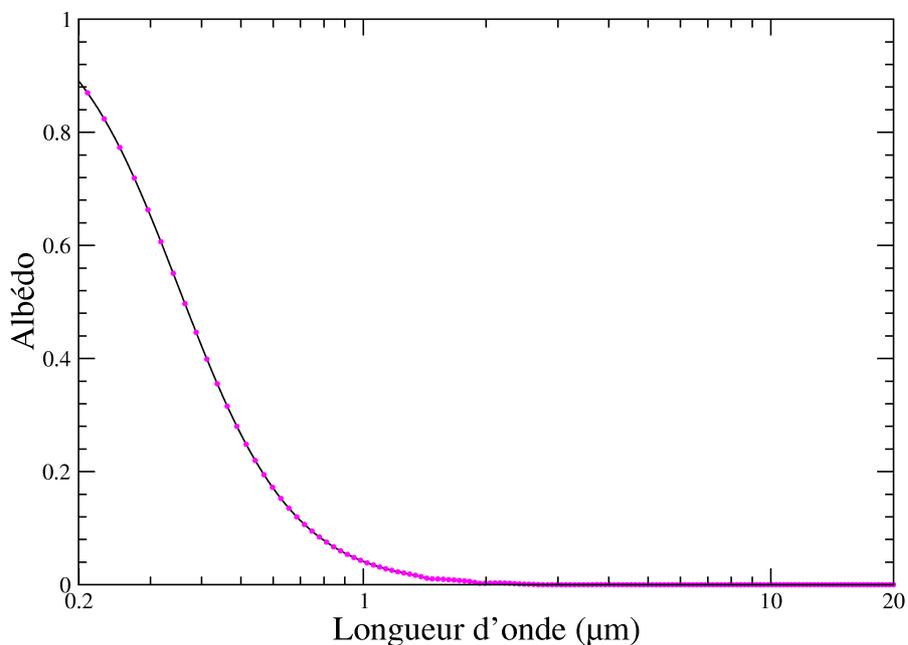


FIG. 3.11 – Spectres de d’albédo obtenus par calcul de Mie. Ligne continue : calculé à partir du modèle de Mie de type sphère enrobée. Points magenta : calculés avec un modèle de Mie classique en supposant que l’eau est disséminée de manière homogène dans la silice.

sont si hauts que ce pic est assez mal défini et il ne se prête donc pas à la détermination de la fraction volumique d'eau contenue dans nos matériaux.

- et enfin le pic à $4.7 \mu\text{m}$: à cette longueur d'onde, les valeurs de coefficients d'extinction expérimentaux sont de l'ordre de la centaine (soit un ordre de grandeur en deçà des coefficients d'extinction déterminés à $3 \mu\text{m}$ et $6.1 \mu\text{m}$). Ce pic semble le mieux adapté.

Nous nous sommes donc focalisés sur le spectre de coefficient d'extinction sur la bande de longueur d'onde [$3.0 \mu\text{m}$; $7.0 \mu\text{m}$], et nous avons fait varier la fraction volumique d'eau dans nos calculs.

La figure 3.12 représente les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux déterminés sur les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 et ceux calculés au moyen de la théorie de Mie pour différentes fractions volumiques d'eau comprises en 0% et 8%. Cette figure laisse clairement apparaître l'impact de la fraction volumique d'eau. On sait déjà que lorsque la fraction volumique d'eau est nulle, l'accord entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et issus des calculs de Mie est très imparfait. Lorsque la fraction volumique d'eau est augmentée à 2% l'accord tend à s'améliorer. Lorsque cette fraction volumique est fixée à 4%, le spectre de coefficient d'extinction de Mie se superpose presque parfaitement avec une des deux courbes expérimentales. Si on continue d'augmenter la quantité d'eau dans le matériau (6% puis 8%), la concordance entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et ceux obtenus par calcul de Mie se détériore. Pour affiner un peu plus ce résultat, nous avons refait le même travail, mais cette fois avec des fractions volumiques valant respectivement 3%, 4% et 5%. Les spectres obtenus sont tracés sur la figure 3.13. On constate qu'une fraction volumique d'eau de 5% occasionne une surestimation du coefficient d'extinction au niveau des deux pics d'extinction autour de $4.7 \mu\text{m}$ et $6.1 \mu\text{m}$. Si on se focalise sur la courbe obtenue par calcul de Mie pour une fraction volumique d'eau de 3%, on s'aperçoit que le spectre de coefficient d'extinction obtenu est globalement cohérent puisqu'il se situe dans l'intervalle délimité par le spectre expérimental obtenu sur l'échantillon H3 d'une part et celui obtenu sur l'échantillon H4 d'autre part. Quant au spectre issu du calcul de Mie avec une fraction volumique d'eau de 4%, ce spectre coïncide très bien avec le spectre déterminé sur l'échantillon H4. On peut donc raisonnablement supposer que la fraction volumique d'eau contenue dans nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice se situe quelque part entre 3% et 4%. Pour la suite de l'étude, on considèrera que la fraction volumique d'eau dans les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 est de 4%. Par ailleurs, à partir de ces deux figures 3.12 et 3.13, on peut inférer qu'il est possible d'évaluer avec une précision de l'ordre du pourcent la fraction volumique d'eau présente dans le matériau.

La fraction massique d'eau s'exprime en fonction de la fraction volumique par :

$$f_{m \text{ eau}} = \frac{\rho_{\text{eau}} f_{v \text{ eau}}}{\rho_{\text{Si}} + f_{v \text{ eau}} (\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{Si}})} \quad (3.49)$$

avec les notations évidentes, ρ_{Si} désignant la masse volumique de la silice.

Pour une valeur de la fraction volumique de 4%, la fraction massique vaut donc 1.9%. On constate que cette valeur de fraction massique est très proche de la valeur déterminée avec le modèle présenté au début de ce paragraphe. Des travaux traitant des problèmes de prise d'eau par les

silices nanométriques, et notamment par la silice WACKER HDK-T30, ont été menés au CEA/Le Ripault dans le cadre de la thèse de B. Morel [Mor08]. Par analyse thermogravimétrique, il a pu démontrer que la fraction massique d'eau adsorbée (chimisorbée et physisorbée) dans la silice WACKER HDK-T30 n'excède pas 4% pour un échantillon qui vient d'être pressé. Si l'échantillon est séché pendant huit heures sous air sec, la fraction massique d'eau (chimisorbée et physisorbée) n'est plus que de 1.8%, le séchage extrayant une grande partie de l'eau physisorbée ; la fraction massique d'eau chimisorbée est quant à elle quantifiée à 1.4%. Pour ce qui concerne nos travaux, les caractérisations optiques effectuées à l'aide du spectromètre BRUKER IFS66V ont été faites sous vide, et Zhuravlev [Zhu00] a montré que sous vide, dès 298 K, une importante partie de l'eau physisorbée est désorbée. La valeur de fraction massique que nous déterminons est donc tout à fait cohérente avec les éléments précités.

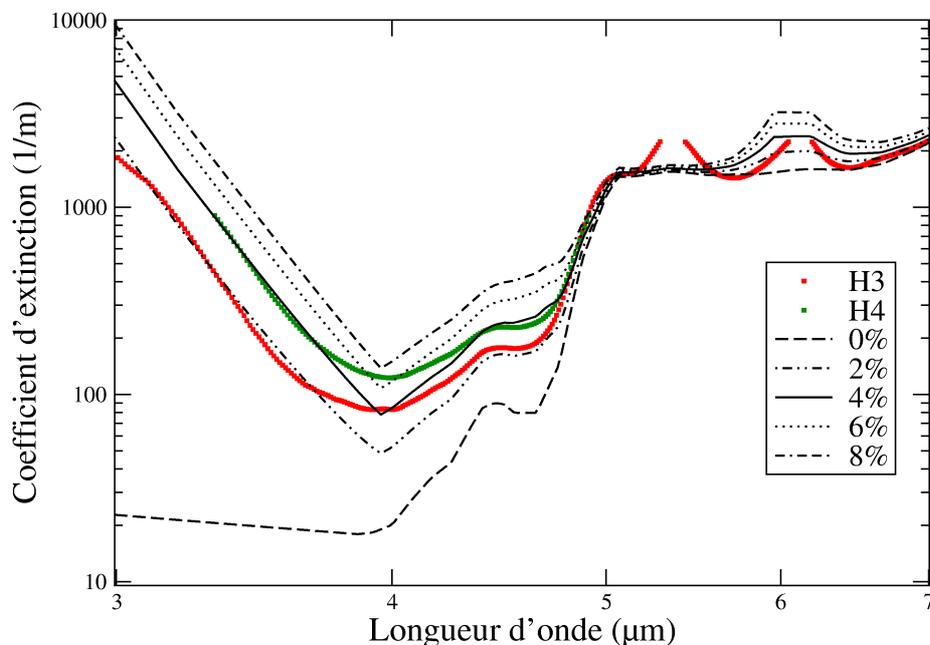


FIG. 3.12 – Comparaison des spectres de coefficient d'extinction expérimentaux déterminés sur la silice WACKER HDK-T30 et des spectres de coefficient d'extinction obtenus par calculs de Mie pour différentes fractions volumique d'eau (0%, 2%, 4%, 6% et 8%)

Maintenant que nous avons déterminé avec une précision correcte la fraction volumique d'eau contenue dans nos échantillons, nous allons comparer sur tout l'intervalle de longueurs d'onde d'intérêt, $[0.25 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}]$, les spectres de propriétés radiatives calculés au moyen de la théorie de Mie avec les spectres expérimentaux. Dans un premier temps, nous supposons que les particules diffusent de manière indépendante.

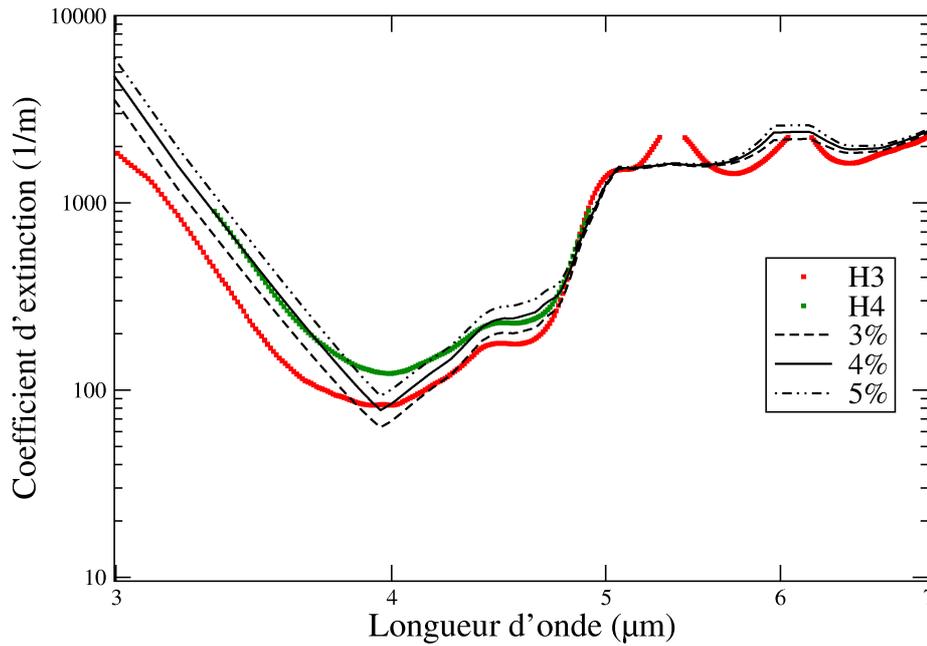


FIG. 3.13 – Comparaison des spectres de coefficient d’extinction expérimentaux déterminés sur la silice WACKER HDK-T30 et des spectres de coefficient d’extinction obtenus par calculs de Mie pour différentes fractions volumique d’eau (3%, 4% et 5%)

3.3.3 Résultats obtenus en négligeant les phénomènes de dépendance

Dans ce paragraphe, on se contente de calculer les propriétés radiatives d’un milieu homogène équivalent en négligeant les phénomènes de dépendance. L’eau est homogénéisée dans le matériau à l’aide de la relation de Maxwell-Garnett (3.47). La fraction volumique d’eau choisie est celle déterminée précédemment. La porosité du matériau peut alors être redéfinie comme :

$$\Pi = 100 \left[1 - \frac{\rho_{\text{apparent échantillon}}}{\rho_{\text{apparent}}} \right] \quad (3.50)$$

ρ_{apparent} étant la masse volumique apparente d’un matériau dense qui serait composé pour le cas qui nous intéresse de 96% de silice et de 4% d’eau. La fraction volumique de l’eau étant très faible et sa masse volumique étant deux fois moins élevée que celle de la silice, on considèrera que $\rho_{\text{apparent}} \approx \rho_{\text{silice}}$.

Les figures 3.14 et 3.15 représentent les spectres de coefficient d’extinction et d’albédo obtenues pour la silice WACKER HDK-T30. On constate que les résultats issus des calculs ne coïncident que de manière très partielle avec les spectres expérimentaux. Néanmoins, l’amélioration apportée par la présence d’eau dans le matériau en terme de spectre de coefficient d’extinction (figure 3.14) est très nette, au point que la concordance entre les spectres issus de calculs de Mie et les spectres expérimentaux est satisfaisante sur l’intervalle de longueurs d’onde $[2.5 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}]$, c’est-à-dire dans le domaine de longueurs d’onde où l’absorption est prédominante (faibles valeurs des albédo expérimentaux) et où les propriétés radiatives sont essentiellement sensibles aux fractions

volumiques d'eau et de silice. En deçà de $2.5 \mu\text{m}$, zone dans laquelle la silice et l'eau sont très peu absorbantes, on observe des différences entre les coefficients d'extinction prédits par la théorie de Mie et ceux obtenus expérimentalement qui peuvent atteindre jusqu'à un ordre de grandeur. Si maintenant on se focalise sur les spectres d'albédo (figure 3.15), on constate qu'entre les spectres expérimentaux et ceux déterminés à partir de la théorie de Mie, la correspondance est franchement médiocre. On constate notamment que la transition entre le régime diffusif (albédo voisin de 1) et le régime dominé par l'absorption (albédo proche de 0) a lieu à des longueurs d'onde bien différentes.

Les matériaux étudiés ayant des porosités voisines de 87%, et les paramètres de taille des particules constituant ces matériaux étant inférieurs à 0.18, lorsque l'on place sur la figure 3.2 le cas traité ($f_v = 0.13$; $x \leq 0.18$), on constate que l'on se situe clairement dans la zone où la diffusion dépendante intervient. Nous consacrons donc la partie suivante à l'étude de l'impact de la diffusion dépendante sur les résultats de Mie.

3.3.4 Résultats obtenus en tenant compte de la dépendance à l'aide des corrélations citées précédemment

Les phénomènes de dépendance sont à présent inclus dans la théorie de Mie à travers l'utilisation des corrélations que nous avons présentées au paragraphe 3.2. Les corrélations retenues sont celles de Chu *et al.* [CST88], Kumar et Tien [KT90] et Prasher [Pra07], qui s'appliquent bien à nos problèmes (petits paramètres de taille, fractions volumiques de l'ordre de 0.1). En ce qui concerne les corrélations de [KT90], nous avons décidé d'ignorer le modèle gaz, car les valeurs de fraction volumiques auxquelles nous avons affaire sont telles que le paramètre γ et par conséquent l'efficacité de diffusion sont négatifs, ce qui n'est clairement pas physique.

Nous utilisons ici le modèle standard de Mie en homogénéisant le mélange silice/eau qui constitue les nanoparticules à l'aide de la relation de Maxwell-Garnett. La fraction massique d'eau utilisée est celle déterminée dans le paragraphe 3.3.2. Les figures 3.16 et 3.17 présentent les spectres de coefficient d'extinction et d'albédo issus des calculs de Mie en utilisant les corrélations de Chu *et al.* [CST88] et de Kumar et Tien [KT90] (modèle des sphères compactées et modèle liquide). Les figures 3.18 et 3.19 présentent quant à elles les spectres de propriétés radiatives calculés à l'aide des deux corrélations issues de [Pra07] et développées dans le cadre des approximations EFA et QCA.

Intéressons-nous tout d'abord aux figures 3.16 et 3.17. Les corrélations (3.36) de [CST88] ne dépendant que de la fraction volumique, on s'aperçoit qu'elles se traduisent par une multiplication de l'efficacité d'absorption par un facteur valant approximativement 2.8 et une division de l'efficacité de diffusion par ce même facteur. La diminution de l'efficacité de diffusion due aux phénomènes de dépendance va dans le sens contraire de ce qu'on voudrait obtenir. En effet, nos albédos expérimentaux sont déjà très nettement supérieurs aux albédos calculés à l'aide de la

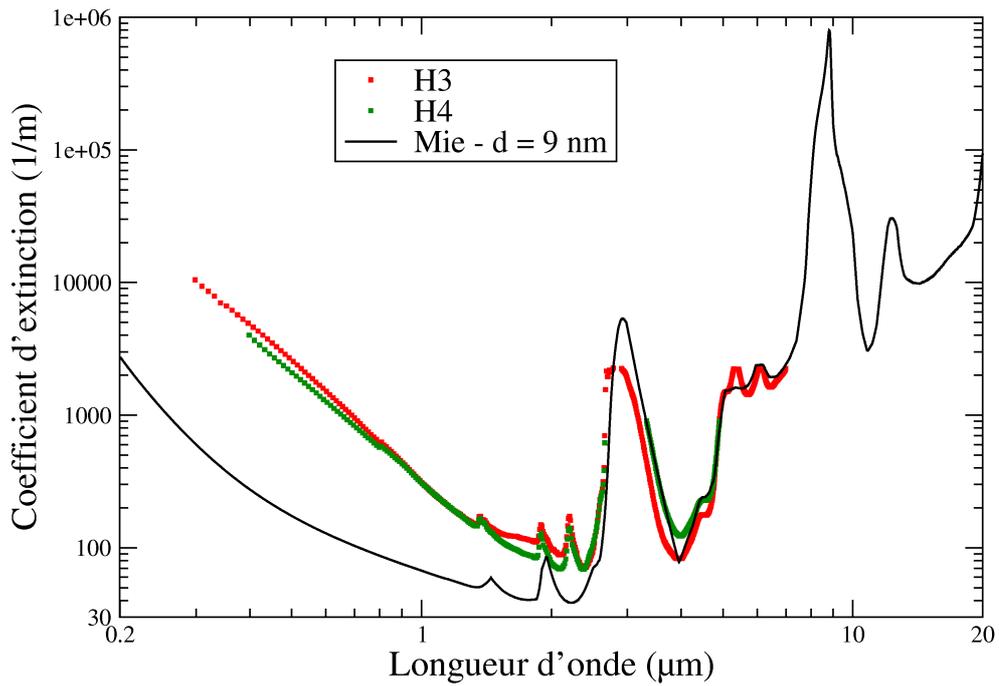


FIG. 3.14 – Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse d'une part et par la théorie de Mie d'autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

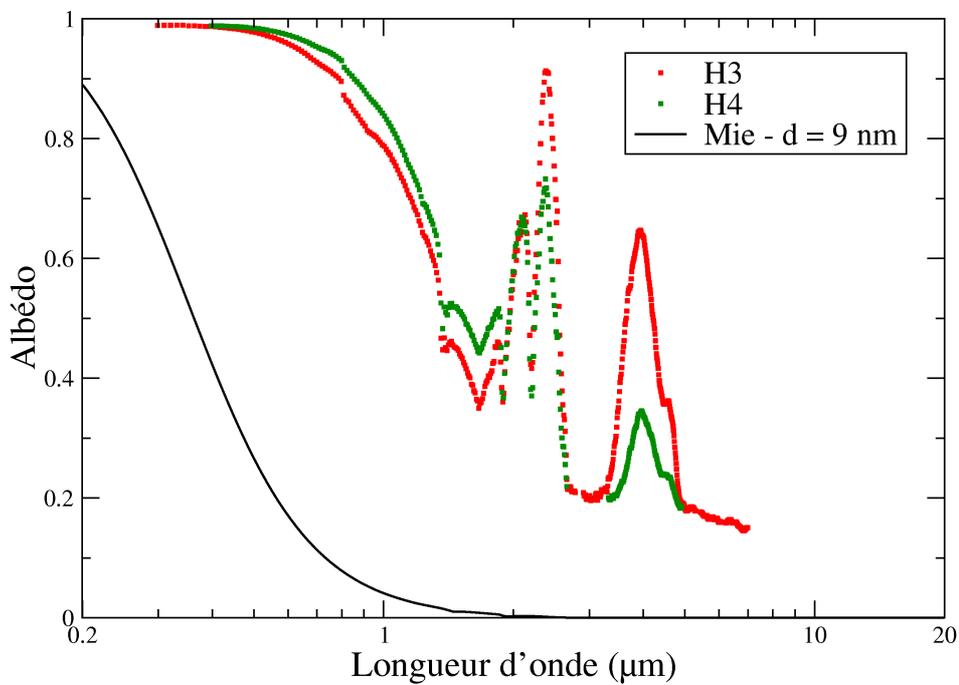


FIG. 3.15 – Comparaison des spectres d'albédo de diffusion obtenus par méthode inverse d'une part et par la théorie de Mie d'autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

théorie de Mie sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde considérée : prendre en compte la correction de [CST88] ne fait donc qu'aggraver le désaccord entre théorie et expériences pour ce qui est des albédos. Quant à l'augmentation de l'absorption, il en découle au-delà de 300 nm une augmentation de l'extinction qui diminue la correspondance avec les spectres expérimentaux. Les corrélations de [KT90] produisent le même genre de résultats en terme de diffusion ; cette diminution de la diffusion est plus ou moins importante suivant le modèle de fonction de corrélation de paire utilisée. Quant à l'efficacité d'absorption, à la différence de ce qui est prévu par le modèle de Chu *et al.* [CST88] elle n'est pas modifiée.

Si on se concentre maintenant sur les figures 3.18 et 3.19, ce sont les corrélations tirées des travaux de Prasher [Pra07] dont il est question. Comme dans le cas des corrélations de Kumar *et al.* [KT90], le spectre d'extinction n'est pas modifié dans le domaine où l'absorption est dominante, c'est-à-dire au-delà de 700 nm. En deçà de cette longueur d'onde, les corrélations de Prasher se traduisant par une diminution du coefficient de diffusion, c'est une diminution de l'extinction qui est observée.

Nos différentes tentatives de prise en compte de la diffusion dépendante dans nos matériaux ne sont donc pas traduites par une amélioration de la concordance entre les résultats calculés avec la théorie de Mie et les spectres expérimentaux. L'écart observé entre nos résultats expérimentaux et les spectres avec la théorie de Mie ne semble donc pas pouvoir s'expliquer par le phénomène de diffusion dépendante.

3.3.5 Introduction de la notion de diffuseur élémentaire représentatif

Les écarts observés entre nos résultats expérimentaux et les spectres avec la théorie de Mie ne pouvant pas s'expliquer par la diffusion dépendante, et les propriétés des poudres constituant nos matériaux étant assez bien définies, une explication à cette concordance médiocre entre les résultats est que la nanoparticule n'est pas le diffuseur élémentaire à considérer dans nos matériaux. Dans cette partie, nous allons donc rechercher le diamètre du diffuseur élémentaire représentatif.

Comme nous l'avons dit à la fin de la partie précédente, l'échec de la théorie de Mie, et ce, que l'on inclue ou non les phénomènes de dépendance, peut laisser penser que nous avons fait les calculs en considérant un diffuseur, la nanoparticule en l'occurrence, qui n'est pas le diffuseur représentatif du matériau. En nous basant sur les spectres d'albédo, nous allons rechercher quel serait le diamètre du diffuseur représentatif qui permettrait d'obtenir une bonne correspondance entre les spectres expérimentaux et ceux calculés à partir de la théorie de Mie.

Quel que soit l'échantillon considéré, la comparaison entre son spectre expérimental d'albédo et le spectre d'albédo calculé à l'aide de la théorie de Mie a montré que la transition entre le régime où la diffusion prédomine (albédo voisin de 1) et le régime d'absorption dominante (albédo proche de 0) se produit à des longueurs d'onde beaucoup plus faibles dans le spectre d'albédo de Mie que dans son homologue expérimental que ce qui est observé expérimentalement.

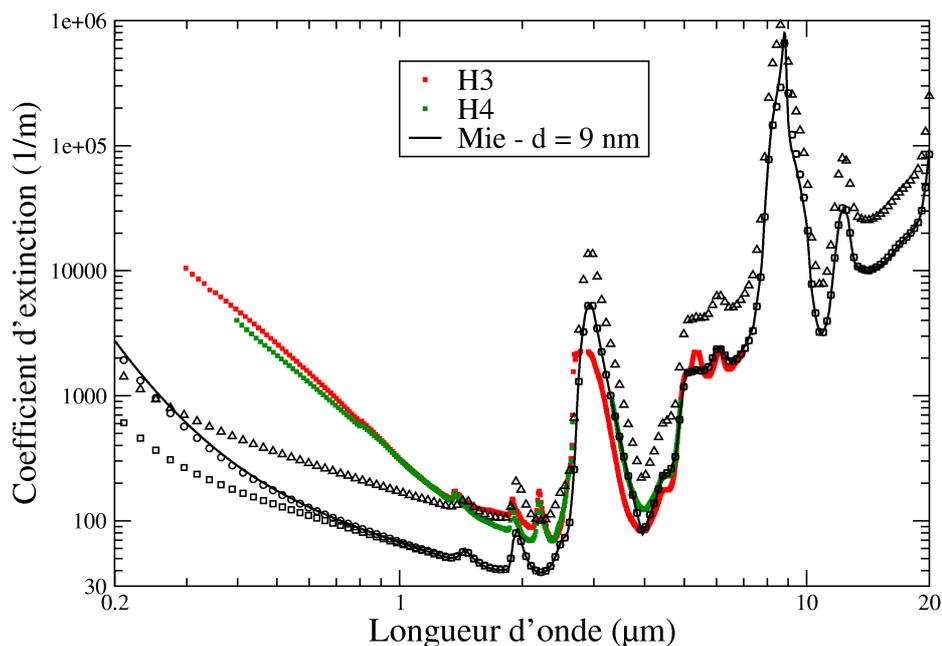


FIG. 3.16 – Spectres de coefficients d’extinction obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie. Courbe noire : modèle de Mie sans prise en compte de la dépendance. Triangles : modèle de Mie avec corrélation de [CST88]. Ronds : modèle de Mie avec corrélation de [KT90] pour une organisation de type sphères compactées. Carrés : modèle de Mie avec corrélation de [KT90] pour une organisation de type liquide.

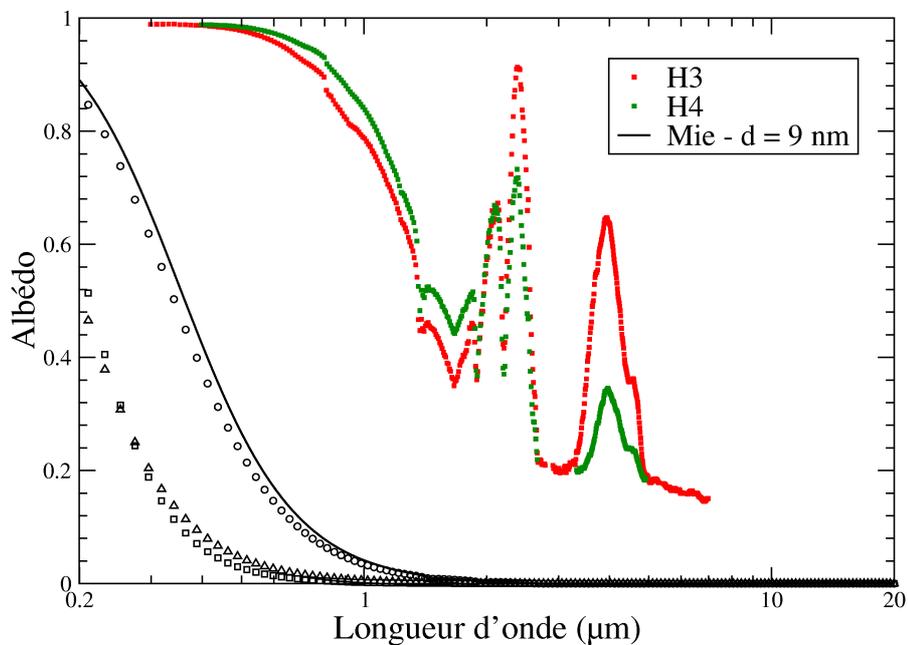


FIG. 3.17 – Spectres d’albedos de diffusion obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie. Les légendes utilisées sont les mêmes que pour la figure ci-dessus.

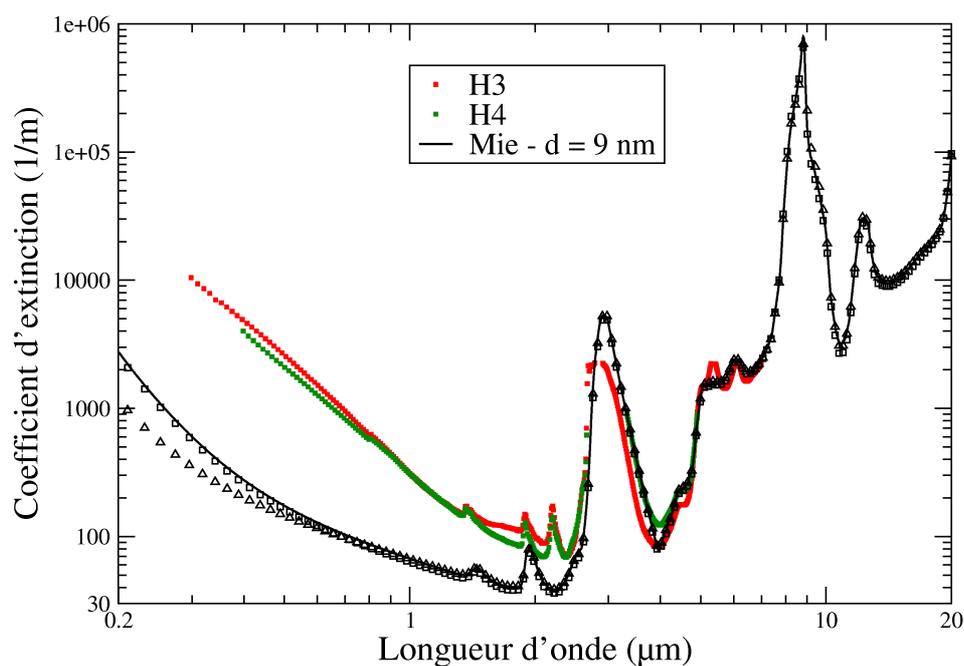


FIG. 3.18 – Spectres de coefficients d’extinction obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie. Courbe noire : modèle de Mie sans prise en compte de la dépendance. Carrés : Modèle de Mie avec corrélation de [Pra07] pour l’approximation du champ effectif. Triangles : Modèle de Mie avec corrélation de [Pra07] pour l’approximation quasi-cristalline.

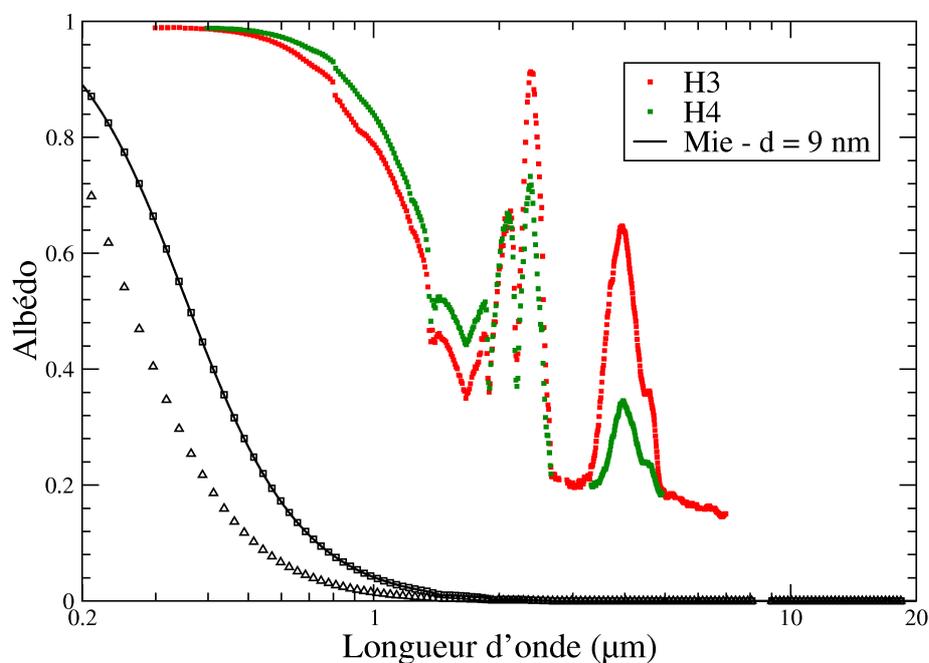


FIG. 3.19 – Spectres d’albedos de diffusion obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie. Les légendes utilisées sont les mêmes que pour la figure ci-dessus.

Une solution très simple pour décaler cette transition vers les grandes longueurs d'onde dans le spectre d'albédo de Mie, et ainsi améliorer l'accord entre ce spectre et son homologue expérimental est d'augmenter le diamètre du diffuseur utilisé dans le calcul de Mie. Comme le montre la figure 3.20, une augmentation de la taille des diffuseurs à 25 nm (toutes choses égales par ailleurs) a bien l'effet souhaité sur le spectre d'albédo de Mie, à savoir un renforcement de l'albédo pour les longueurs d'onde en deçà de $2.5 \mu\text{m}$ et donc une amélioration de la correspondance entre les spectres expérimentaux et de Mie. Il est intéressant de noter que cette amélioration de la concordance au niveau des spectres d'albédo va de paire avec une amélioration de la concordance entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et calculés avec la théorie de Mie, comme le montre la figure 3.21 : de l'augmentation du diamètre des diffuseurs découle une augmentation de la diffusion aux faibles longueurs d'onde qui entraîne non seulement une augmentation de l'albédo mais aussi du coefficient d'extinction par la même occasion. Au-delà de $2.5 \mu\text{m}$, le spectre d'extinction reste insensible au diamètre du diffuseur, ce qui est essentiel, car l'accord entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et de Mie est très bon au-delà de $2.5 \mu\text{m}$. Nous avons donc continué à augmenter le diamètre des diffuseurs jusqu'à obtenir une superposition du spectre d'albédo de Mie sur ces homologues expérimentaux jugée satisfaisante. Pour ces échantillons H3 et H4 à base de silice WACKER HDK-T30, nous avons estimé ce diamètre effectif à 40 nm. Sur la figure 3.20, on constate effectivement que l'utilisation d'un diamètre effectif de 40 nm permet d'obtenir la transition entre le régime diffusant et absorbant aux mêmes longueurs d'onde que ce qui est observé expérimentalement. Parallèlement, sur la figure 3.21, on constate une nette amélioration de l'accord entre les spectres de coefficient d'extinction de Mie et expérimentaux pour les longueurs d'onde inférieures à $2 \mu\text{m}$. Dès lors se pose le problème du sens physique de ce diamètre effectif, substantiellement supérieur au diamètre d'une nanoparticule ($\approx 9 \text{ nm}$). En fait, ce sens physique est à rechercher dans la notion d'agrégat de nanoparticules évoqué au chapitre 1.2.2. WACKER annonce en effet que les nanoparticules n'existent sous leur forme isolée que temporairement au cours du processus de fabrication, plus précisément au milieu de la flamme de la torche plasma utilisée pour réaliser l'hydrolyse du tétrachlorosilane (voir figure A.1). A la sortie de la flamme, les nanoparticules s'agrègent de manière insécable pour former des agrégats dont la taille est de l'ordre de 120 nm (donnée WACKER [wac]), diamètre déterminé par une technique non précisée. Pour justifier la grande valeur de diamètre apparent déterminée (grande devant le diamètre des nanoparticules), nous ne pouvons qu'interpréter ce résultat comme le fait que le diffuseur représentatif dans la matrice nanoporeuse de silice n'est pas la nanoparticule mais l'agrégat. Pour notre part, nous constatons que nos échantillons de matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30 ont un comportement globalement très voisin de celui d'une population de particules sphériques de diamètre 40 nm vis-à-vis de l'interaction rayonnement-matière entre 250 nm et $20 \mu\text{m}$. Néanmoins, pour les longueurs d'onde inférieures à 800 nm il subsiste des différences au niveau des spectres de coefficient d'extinction qui peuvent être relativement importantes.

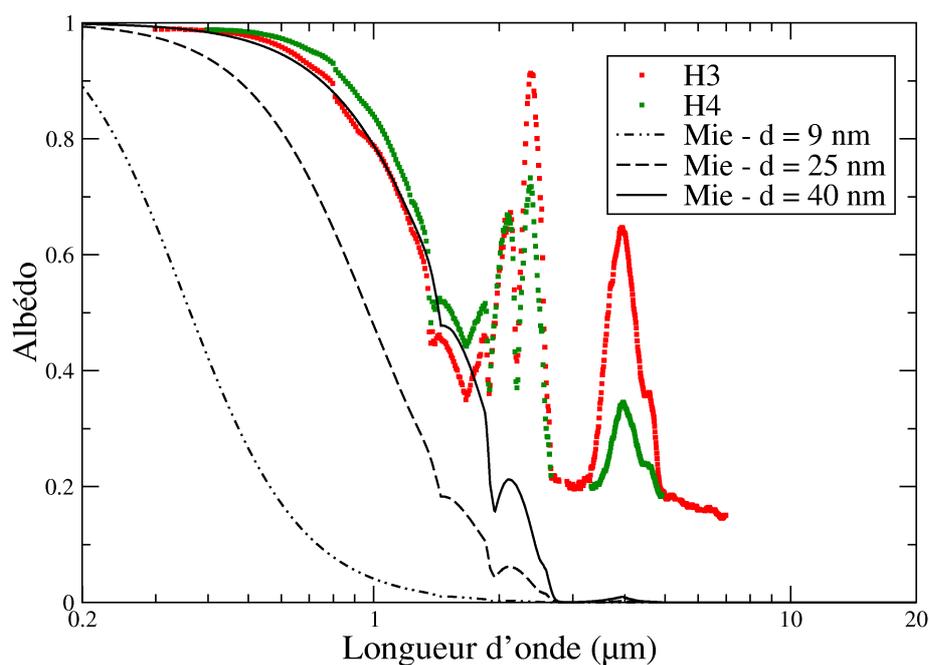


FIG. 3.20 – Spectres d'albédos de diffusion obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de WACKER HDK-T30 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

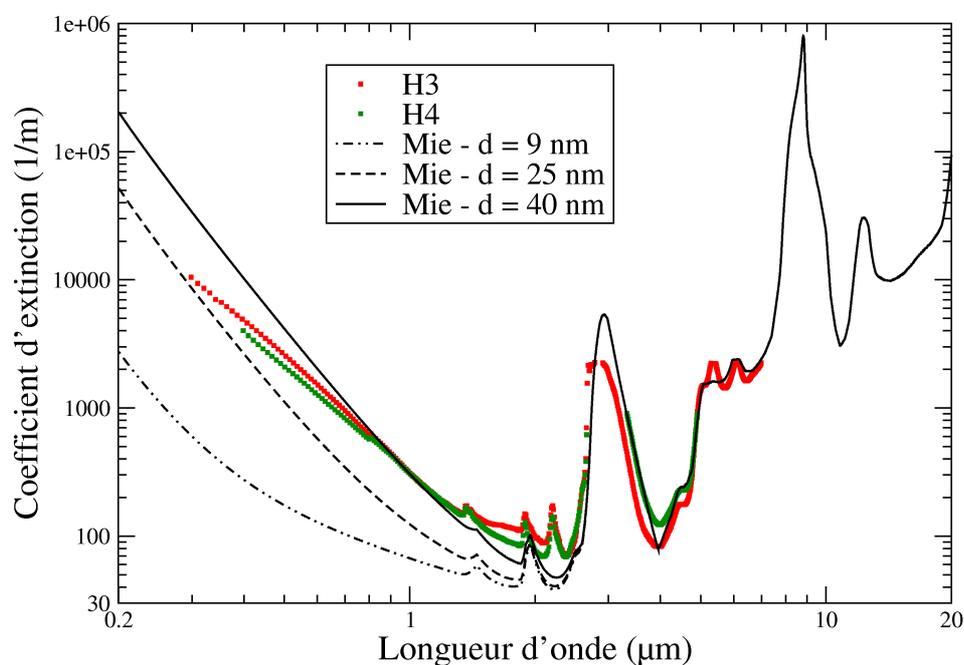


FIG. 3.21 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de WACKER HDK-T30 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

3.4 Application de la méthodologie aux échantillons à base de silice AEROSIL COK84 et CAB-O-SIL EH5

La méthodologie exposée au paragraphe précédent a été appliquée aux échantillons à base de silice AEROSIL COK84 et CAB-O-SIL EH5. Pour les calculs de Mie effectués sur la silice AEROSIL COK84, les paramètres de calculs sont les suivants :

- un diamètre des nanoparticules : 14 nm ;
- une fraction volumique de nanoparticules : 0.13 ;
- on respecte la composition de la poudre (mélange de silice (84%) et d'alumine (16%)) à l'aide de la relation d'homogénéisation de Maxwell-Garnett. Le spectre d'indice optique complexe utilisé provient de [Pal91].

Quant aux paramètres de calculs utilisés pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5, ils sont :

- un diamètre des nanoparticules : 7 nm ;
- une fraction volumique de nanoparticules : 0.13.

Comme dans le cas de la silice WACKER HDK-T30, le fait de négliger l'eau présente dans le matériau conduit à des écarts entre les résultats de Mie et les spectres expérimentaux qui sont très médiocres et ce que l'on considère les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons à base de silice AEROSIL COK84 ou bien CAB-O-SIL EH5. La prise en compte de la présence de l'eau améliore sensiblement la correspondance entre les spectres de coefficient d'extinction de Mie et expérimentaux. Les fractions volumiques d'eau sont estimées à l'aide de la méthode présentée au paragraphe 3.3.2 à 14% (soit une fraction massique qui vaut 6.9%), respectivement 6% (soit une fraction massique qui vaut 2.9%), pour la silice CAB-O-SIL EH5, respectivement AEROSIL COK84. La valeur de fraction volumique de l'eau déterminée pour la silice CAB-O-SIL EH5 est nettement supérieure aux valeurs obtenues sur les autres poudres de silice ; néanmoins cette valeur nous semble raisonnable : comme l'indique le tableau 1.2, la densité surfacique de groupements silanol est deux fois plus élevée pour la silice CAB-O-SIL EH5 que pour la silice WACKER HDK-T30, et de plus sa surface spécifique est beaucoup plus importante. En appliquant le modèle présenté au paragraphe 3.3.2, on trouve une fraction massique d'eau de 4.5% ; on constate que cette fois encore le résultat prédit est en bon accord avec la valeur déterminée à partir des spectres de coefficient d'extinction. Qui plus est, le graphique de la figure A.2 (graphique tiré de [cab93] et qui porte la fraction massique d'eau présente dans la poudre CAB-O-SIL EH5 en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant) indique (i) qu'une fraction massique d'eau de 7% est obtenue pour une humidité relative de 50%, et (ii) que lorsque l'humidité relative croît jusqu'à 85%, la fraction massique d'eau peut atteindre plus de 19%. En ce qui concerne la silice AEROSIL COK84, les résultats obtenus sur les deux premiers types de silice étant en accord très correct avec les données disponibles d'une part, en l'absence de données fournisseur pour la silice AEROSIL COK84 d'autre part, nous considérerons comme fiable la valeur de la fraction volumique d'eau identifiée sur cette silice.

Pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5 et AEROSIL COK84, bien que la prise en compte de l'eau ait amélioré la concordance entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et résultant d'un calcul de Mie, celle-ci reste encore très mauvaise en deçà de $2.5 \mu\text{m}$. Quant à l'accord des spectres d'albédo, il est toujours désastreux sur l'ensemble du domaine de longueurs d'onde d'intérêt. L'utilisation des corrélations de dépendance présentées au chapitre 3.2 n'a pas été concluante ; globalement, les observations faites sont les mêmes que dans le cas de la silice WACKER HDK-T30, à savoir une diminution de l'efficacité de diffusion qui entraîne une décroissance du coefficient d'extinction dans le domaine de longueurs d'onde où on aurait aimé l'inverse, c'est-à-dire un renforcement de la diffusion qui aurait contribué à augmenter l'albédo et le coefficient d'extinction aux faibles longueurs d'onde. La prise en compte de la diffusion dépendante n'ayant pas eu les effets escomptés, nous avons cherché quels seraient les diamètres effectifs des diffuseurs représentatifs qui nous permettraient d'obtenir les meilleurs accords possibles entre les spectres d'albédo expérimentaux et calculés à partir de la théorie de Mie. Comme précédemment, nous avons basé nos identifications des diamètres des diffuseurs représentatifs sur les spectres d'albédo, ceux-ci étant plus sensibles aux diamètres des diffuseurs que les spectres de coefficient d'extinction. La meilleure correspondance entre les spectres d'albédo expérimentaux et ceux calculés avec la théorie de Mie est obtenue pour des diamètres de diffuseurs valant respectivement 61 nm et 40 nm pour les échantillons à base de silice AEROSIL COK84 (figures 3.22 et 3.23) et de silice CAB-O-SIL EH5 (figures 3.24 et 3.25). L'utilisation de ces diamètres de diffuseurs permet d'obtenir (i) un accord satisfaisant en ce qui concerne les spectres de coefficient d'extinction pour des longueurs d'onde supérieures à $1.5 \mu\text{m}$ pour la silice AEROSIL COK84 et 900 nm pour la silice CAB-O-SIL EH5, et (ii) d'avoir une superposition satisfaisante des spectres d'albédo, notamment dans la zone de transition diffusion dominante/extinction dominante. Comme dans le cas de la silice WACKER HDK-T30, les diamètres effectifs des diffuseurs sont très supérieurs aux diamètres moyens des nanoparticules déterminés à partir des surfaces spécifiques de chaque poudre. Le procédé de fabrication étant le même pour ces deux silices que pour la silice WACKER HDK-T30, il ne nous paraît pas audacieux d'apporter la même explication aux différences que nous constatons entre les diamètres effectifs des diffuseurs et les diamètres des nanoparticules, à savoir que les diffuseurs à considérer lors des calculs de Mie semblent être des agrégats et non les nanoparticules.

3.5 Discussion

Pour résumer, nous constatons que nos matrices nanoporeuses de silice diffusent la lumière comme un nuage de diffuseurs élémentaires indépendants qui ne sont pas les nanoparticules, mais des agrégats constitués par ces nanoparticules. En effet, lors de la détermination des diamètres effectifs de diffuseurs à associer à chaque type de poudre de silice, nous n'avons pas inclus les corrélations de dépendance dans les calculs de Mie puisqu'elles ne sont plus valables aux basses longueurs d'onde. En effet, les corrélations de dépendance utilisées jusqu'à présent ne sont valables que pour des paramètres de taille de diffuseurs $\ll 1$ et les paramètres de taille auxquels

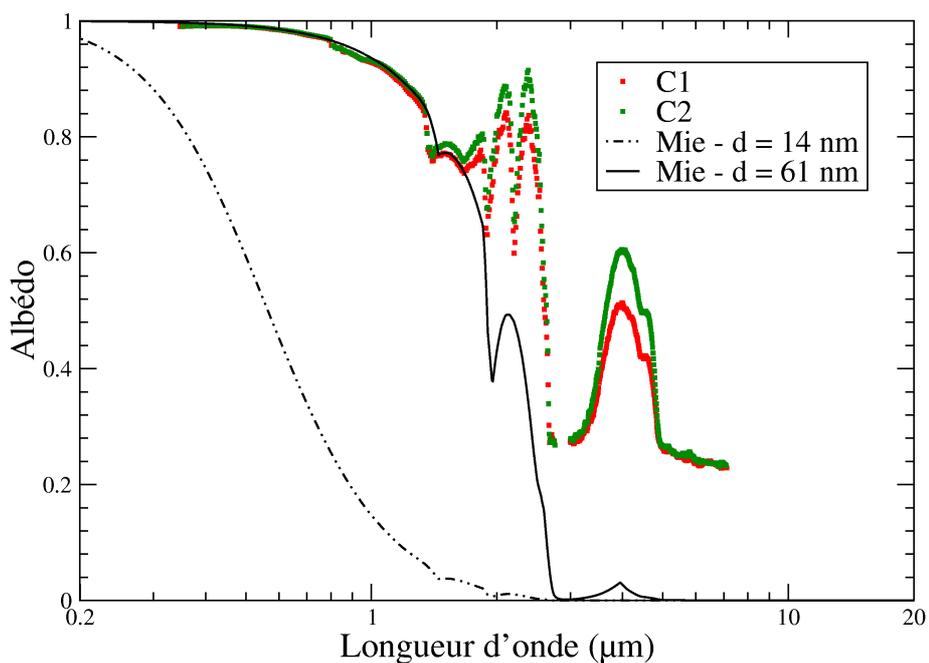


FIG. 3.22 – Spectres d'albédos de diffusion obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de AEROSIL COK84 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

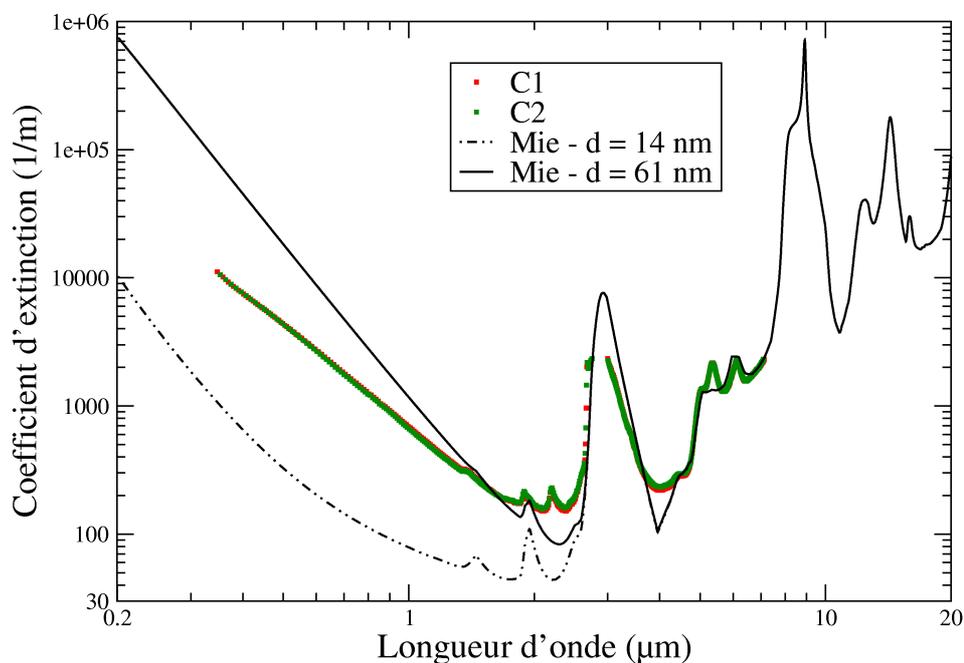


FIG. 3.23 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de AEROSIL COK84 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

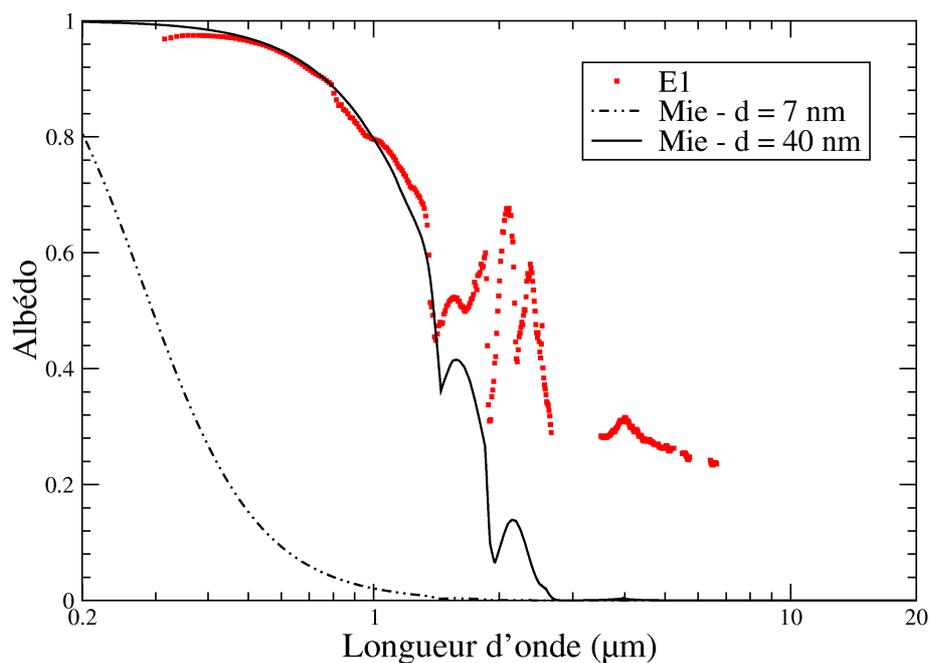


FIG. 3.24 – Spectres d'albédo de diffusion obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de CAB-O-SIL EH5 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

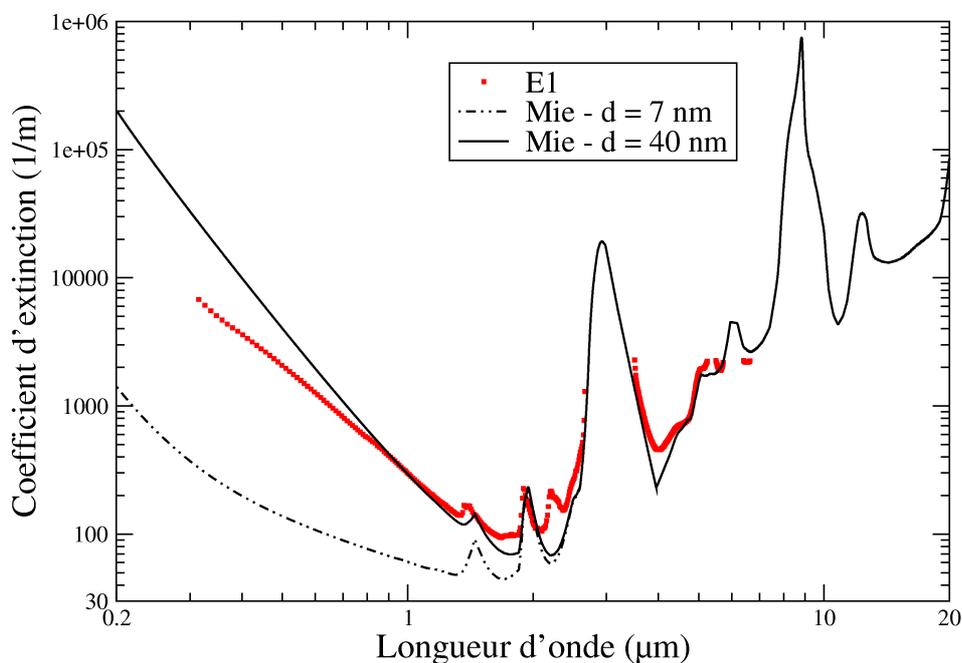


FIG. 3.25 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de CAB-O-SIL EH5 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

nous sommes confrontés lorsque nous considérons des diffuseurs représentatifs peuvent atteindre 0.75 ; or à notre connaissance il n’y a pas de corrélations permettant de prendre en compte la dépendance pour de telles valeurs de paramètres de taille. Ainsi, le diamètre effectif que nous déterminons inclut par sa définition même les phénomènes de dépendance qui pourraient avoir lieu lors de l’interaction rayonnement-matière dans nos matrices nanoporeuses de silice. Pour chaque type de poudre utilisée, nous avons pu déterminer un diamètre effectif de diffuseur qui permet une bonne concordance entre les spectres calculés avec la théorie de Mie et les spectres expérimentaux, et ce sur une grande partie de l’intervalle de longueurs d’onde étudié. La théorie de Mie nous permet donc de déterminer facilement, à partir des spectres d’albedos, la taille des diffuseurs représentatifs associés à chaque type de silice. Néanmoins, quelle que soit la silice considérée, sur l’intervalle de longueurs d’onde $[0.25 \mu\text{m}; 1 \mu\text{m}]$, la correspondance entre les résultats expérimentaux et les spectres de Mie en termes de coefficients d’extinction reste insatisfaisante, et ce même lorsque les diamètres effectifs sont utilisés dans les calculs de Mie. Notamment, on observe une différence de pentes entre les coefficients d’extinction expérimentaux et leurs homologues de Mie dans cette gamme de longueurs d’onde. De cette différence de pentes résulte une erreur qui peut atteindre un ordre de grandeur. Nous interprétons cette différence de comportement entre les spectres de coefficient d’extinction calculés et expérimentaux par l’approximation qui est faite sur la géométrie du diffuseur lorsque l’on utilise la théorie de Mie. En effet, la théorie de Mie s’applique dans le cadre très restreint d’un diffuseur parfaitement sphérique ; or le diffuseur représentatif qu’il semble que nous devons considérer est un agrégat, constitué de nanoparticules, dont la taille est supérieure à la centaine de nanomètres. Les longueurs d’onde supérieures au micromètre sont suffisamment grandes devant la taille de l’agrégat pour ne pas être sensibles à l’organisation matérielle du diffuseur. En revanche, aux longueurs d’onde inférieures au micromètre, on pourrait bien se trouver dans un domaine où la taille de l’agrégat n’est plus petite en regard de la longueur d’onde. Les propriétés radiatives pourraient dans ce cas devenir dépendante de la géométrie du diffuseur, et les écarts observés entre les spectres de coefficient d’extinction de Mie et expérimentaux seraient attribués à ces effets engendrés par la nanostructuration des agrégats. Pour prendre en compte cette structuration dans nos calculs d’interaction rayonnement-matière et ainsi mettre à l’épreuve la tentative d’explication que nous venons d’énoncer, nous avons donc besoin d’une autre technique de modélisation. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, notre choix s’est porté sur l’approximation dipolaire discrète.

3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes attelés à modéliser le comportement radiatif de nos matrices nanoporeuses de silice à l’aide de la théorie de Mie, théorie électromagnétique qui permet de rendre compte de l’interaction entre un rayonnement et une particule sphérique. La première étape a été d’évaluer les propriétés radiatives que l’on pouvait obtenir en négligeant la présence de l’eau. Les écarts importants observés entre les spectres de propriété radiative calculés et expéri-

mentaux, que ce soit en terme de coefficient d'extinction ou d'albédo, et notamment l'absence de pics d'extinction pouvant être très violents attribués à la présence de l'eau nous ont poussé à prendre en compte cette eau qui fait partie intégrante de nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice. En isolant un pic d'extinction dû à l'eau sur les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux, nous avons été capable de déterminer la fraction volumique d'eau présente dans nos différents échantillons en essayant de reproduire le comportement expérimental en jouant sur cette fraction volumique d'eau, introduite dans le matériau par la loi d'homogénéisation de Maxwell-Garnett. La présence de l'eau, bien qu'améliorant la correspondance entre les spectres de coefficient d'extinction calculés et expérimentaux, n'a pas suffi à améliorer l'accord en terme de spectres d'albédo. Par la suite, nous avons tenté d'introduire les phénomènes de dépendance dans nos calculs de Mie afin d'affiner nos calculs ; cette prise en compte de la dépendance s'est essentiellement caractérisée par une diffusion, et donc de l'albédo, or les spectres d'albédo calculés avec Mie sont déjà très en deçà des spectres d'albédo expérimentaux. Devant cet échec, en supposant que nous n'utilisons pas le diamètre des diffuseurs représentatifs, nous avons rechercher quel diamètre nous permettait d'obtenir une correspondance satisfaisante entre les spectres d'albédo de Mie et expérimentaux. Nous avons noté que l'amélioration de cette correspondance en terme de spectres d'albédo se traduisait parallèlement par une amélioration de l'accord sur les spectres de coefficient d'extinction de Mie et expérimentaux. Les diamètres déterminés sont substantiellement supérieurs aux diamètres des nanoparticules, ce qui nous laisse penser que les diffuseurs représentatifs à considérer ne sont pas les nanoparticules mais des agrégats constitués de ces nanoparticules. Ainsi, pour chaque type de poudre, nous avons été capable de déterminer un diamètre de diffuseur permettant d'obtenir une correspondance satisfaisante entre les spectres de propriété radiative calculés et expérimentaux sur une grande plage de longueurs d'onde d'intérêt. C'est typiquement pour les longueurs d'onde inférieures au micron que l'on commence à observer des différences de pentes entre les spectres de coefficient d'extinction de Mie et expérimentaux ; or dans cette gamme de longueurs d'onde, celle-ci devient assez voisine de la taille des agrégats. La longueur d'onde devient alors sensible à l'organisation spatiale du diffuseur et nous attribuons cette différence de comportement en terme de pente des spectres de coefficient d'extinction à l'approximation faite en utilisant la théorie de Mie qui considère les diffuseurs comme parfaitement sphériques.

Dans la partie suivante, nous allons donc dans un premier temps mettre en œuvre une technique qui nous permettra de prendre en compte cette structuration matérielle. Pour les raisons que l'on explicitera par la suite, notre choix se portera sur l'approximation dipolaire discrète. Pour prendre en compte cette structuration, nous avons besoin de baser nos calculs sur des structures représentatives des agrégats auxquels nous avons affaire. En se basant sur l'étude bibliographique réalisée au chapitre 1.3, nous allons générer à partir d'algorithmes disponibles dans la littérature de telles structures. Les calculs des spectres de propriétés radiatives seront enfin effectués.

