



HAL
open science

Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Sylvain Lalich

► **To cite this version:**

Sylvain Lalich. Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice. Physique [physics]. INSA de Lyon, 2009. Français. NNT: . tel-00397453

HAL Id: tel-00397453

<https://theses.hal.science/tel-00397453>

Submitted on 22 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

présentée et soutenue publiquement le 11 février 2009
à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

Le grade de docteur

École doctorale: Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Acoustique de Lyon (MEGA)

par

Sylvain LALLICH

Composition du jury

<i>Directrice de thèse :</i>	D. BAILLIS	Professeur (INSA, Lyon)
<i>Directeur de thèse :</i>	F. ENGUEHARD	Ingénieur de recherche HDR (CEA, Le Ripault)
<i>Rapporteurs :</i>	A. COPPALLE	Professeur (INSA, Rouen)
	G. JEANDEL	Professeur (ESSTIN, Nancy)
<i>Examineurs :</i>	P. ECHEGUT	Directeur de recherche (CNRS, Orléans)
	S. KHERROUF	Ingénieur (ADEME, Sophia Antipolis)
	J. TAINÉ	Professeur (Ecole Centrale, Paris)

Laboratoires de recherche: Laboratoire des Matériaux Magnétiques et Optiques (CEA Le Ripault)
Laboratoire Microstructure et Comportement (CEA Le Ripault)
Centre de Thermique de Lyon (CETHIL, INSA de Lyon)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206 M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : D. BARBIER ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 - Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDIIS	INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE http://ediis.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE Secrétariat : I. BUISSON	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - EDIIS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 44 80 53 ediis@liris.cnrs.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
Math IF	MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE M. Pascal KOIRAN Insa : G. BAYADA	M.Pascal KOIRAN Ecole Normale Supérieure de Lyon 46 allée d'Italie 69364 LYON Cédex 07 Tél : 04.72.72 84 81 Fax : 04 72 72 89 69 Pascal.koiran@cns-lyon.fr Secrétariat : Fatine Latif - latif@math.univ-lyon1.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 -Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 18 87 12 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. BRAVARD Jean Paul Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. BRAVARD Jean Paul Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Jean-paul.bravard@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Les superisolants thermiques sont largement étudiés car ils permettraient de réduire les émissions de CO₂. Nous voulons modéliser les propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice qui sont les composants majeurs de ces matériaux. Des échantillons ont été fabriqués puis caractérisés sur la plage de longueur d'onde [250 nm ; 20 mm]. Nous avons ensuite calculé leurs propriétés radiatives avec une méthode inverse. Les échantillons étant constitués de particules quasisphériques, nous avons modélisé leurs propriétés radiatives avec la théorie de Mie. La notion de diffuseur représentatif nous permet d'obtenir un accord satisfaisant sur l'ensemble de la plage de longueurs d'onde étudiée, sauf aux petites longueurs d'onde ($\lambda \leq 1 \mu\text{m}$) car la théorie de Mie ne peut pas prendre en compte la structure des agrégats. Nous avons donc développé un code basé sur l'approximation dipolaire discrète qui améliore les résultats, les calculs se basant sur des agrégats générés avec différents algorithmes.

Mots-clés : superisolants thermiques, matrices nanoporeuses de silice, propriétés radiatives, théorie de Mie, approximation dipolaire discrète

Abstract

Superinsulating materials are currently of interest in order to reduce CO₂ emissions. In this study, we aim at modeling the radiative transfer in nanoporous silica matrices that are the principal components of nanoporous superinsulating materials. Samples are elaborated and are optically characterized on the wavelength range [250 nm ; 20 mm]. Then, we deduce their radiative properties using a parameter identification technique. As the considered media are made of packed quasi-spherical nanoparticles, we model their radiative properties using the Mie theory. Using the notion of representative scatterer, we get a satisfactory agreement on a wide part of the spectra, but in the small wavelength range (λ smaller than 1 μm), since the Mie theory does not take into account the structure of the aggregates. So we have developed a code based on the Discrete Dipole Approximation that improves the modeling results, basing our computations on aggregates generated using various algorithms.

Keywords : Superinsulating materials, Silica nanoporous matrices, Radiative properties, Mie theory, Discrete Dipole Approximation

Remerciements

Les travaux présentés dans ce document ont été effectués au sein de trois laboratoires : le Laboratoire des Matériaux Magnétiques et Optiques et le Laboratoire Microstructure et Comportement du CEA / Le Ripault et le Centre de Thermique de Lyon.

Mes premiers remerciements vont évidemment à mes directeurs de thèse Dominique Baillis et Franck Enguehard. Je tiens à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée dès le départ. Leur disponibilité d'une part et la liberté dont j'ai pu jouir dans mes travaux d'autre part m'ont permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions. Je tiens tout spécialement à remercier Franck Enguehard pour la rigueur et l'implication dont il a fait preuve tout au long de ces travaux et plus particulièrement lors de la période de rédaction. Je souhaite également exprimer ma gratitude à Dominique Baillis pour les idées émises et les pistes d'amélioration proposées dans les moments de doute.

Je tiens également à remercier Christophe D. pour l'implication dont il a fait preuve lors de la fabrication des échantillons.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers Eric D. dont le bureau m'a fait face pendant deux ans et demi pour l'aide qu'il m'a apportée au niveau expérimental d'une part et pour la bonne humeur qui régnait dans ce bout de couloir d'autre part. Je souhaite aussi m'excuser auprès de Patou dont j'ai envahi l'espace vital pendant quelques mois et tiens sincèrement à le remercier pour son accueil. Nombreuses sont les personnes qui ont fait de ces trois ans une expérience enrichissante et que je pourrais citer.

Pour condenser un peu, j'aurai simplement une pensée amicale pour Valérie B., Guillaume D., Anthony D. et Pascal T. pour les avis émis sur mon travail tout au long de ces trois ans et les nombreuses pistes de recherche qui en ont résulté. Enfin je tiens à remercier l'ensemble des personnels des différents laboratoires dans lesquels j'ai travaillé pour l'accueil chaleureux qui m'a été réservé à chaque fois.

Je tiens également à remercier aussi Alexis Coppalle et Gérard Jeandel qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ces travaux de thèse.

Pour finir, ma gratitude s'adresse à Samira Kherrouf, Patrick Echegut et Jean Taine qui ont accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examinateurs.

*A moi,....
Au secours!!*

Table des matières

Table des figures	xiii
Nomenclature et acronymes	xxii
Introduction	1
1 Présentation du matériau d'étude	3
1.1 Généralités sur les superisolants microporeux	3
1.1.1 Composition et performances des superisolants microporeux	3
1.1.2 Propriétés thermiques des matrices nanoporeuses de silice et des superisolants microporeux	5
1.2 Description des matrices nanoporeuses de silice	15
1.2.1 Description de la nanoparticule de silice et de sa chimie de surface	15
1.2.2 Caractéristiques des échantillons fabriqués et mode de fabrication	17
1.2.3 Organisation et caractéristiques de la matrice nanoporeuse	18
1.3 Dimension fractale - Notions et application aux matrices nanoporeuses de silice	19
1.3.1 Définition de la notion de dimension fractale	19
1.3.2 Observations expérimentales	22
1.3.3 Étude de la dimension fractale d'agrégats de particules de silice	23
1.4 Conclusion	27
2 Détermination expérimentale des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice	29
2.1 Caractérisation optique des échantillons	29
2.1.1 Description des deux spectromètres utilisés	29
2.1.2 Description des spectres de transmittance et réflectance obtenus	31
2.2 Détermination des propriétés radiatives par méthode inverse	35
2.2.1 L'équation du transfert radiatif	38
2.2.2 Conditions aux limites	39

2.2.3	Résolution de l'équation du transfert radiatif par la méthode aux ordonnées discrètes	41
2.2.3.1	Méthode des ordonnées discrètes 1D	41
2.2.3.2	Méthode des ordonnées discrètes 3D	43
2.2.3.3	Comparaison des résultats des méthodes aux ordonnées discrètes 1D et 3D	44
2.2.4	Description de la méthode de Newton-Raphson généralisée à N-dimensions	45
2.2.5	Procédure d'inversion	48
2.2.6	Étude de sensibilité des propriétés radiatives β_λ et ω_λ aux transmittances et réflectances R_λ^{d-h} et T_λ^{d-h}	49
2.2.7	Comparaison des résultats obtenus par inversions 1D et 3D	52
2.2.8	Description des spectres de propriétés radiatives obtenus	54
2.3	Conclusion	62

3 Tentative de prédiction des propriétés radiatives des matrices nanoporeuses de silice au moyen de la théorie de Mie **65**

3.1	La théorie de Mie	66
3.1.1	Formules générales du problème électromagnétique de Mie	66
3.1.2	Expression de la fonction de phase de diffusion	67
3.1.3	Nombre de termes à considérer dans les séries infinies	68
3.1.4	Difficultés associées au calcul numérique des séries de Mie	69
3.1.5	Cas d'une sphère enrobée [BH83]	70
3.1.6	Extension de la théorie de Mie au calcul des propriétés radiatives d'un nuage de particules sphériques	71
3.2	Prise en compte du phénomène de dépendance de l'interaction rayonnement-matière dans les milieux particuliers	71
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	79
3.3.1	Détermination des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie	80
3.3.2	Détermination de la fraction volumique d'eau contenue dans les échantillons de matrice nanoporeuses de silice	82
3.3.3	Résultats obtenus en négligeant les phénomènes de dépendance	90
3.3.4	Résultats obtenus en tenant compte de la dépendance à l'aide des corrélations citées précédemment	91

3.3.5	Introduction de la notion de diffuseur élémentaire représentatif	93
3.4	Application de la méthodologie aux échantillons à base de silice AEROSIL COK84 et CAB-O-SIL EH5	98
3.5	Discussion	99
3.6	Conclusion	102
4	Modélisation des propriétés radiatives au sein de nanostructures complexes par la technique dite de l'Approximation Dipolaire Discrète	105
4.1	Survol des différentes méthodes existantes	106
4.1.1	Méthodes perturbatives	106
4.1.2	Méthode aux éléments finis	106
4.1.3	Méthode FDTD	107
4.1.4	Matrice T	108
4.1.5	Méthodes intégrales (ou méthodes des moments)	108
4.1.6	Bilan de cette étude bibliographique	109
4.2	L'approximation dipolaire discrète	109
4.2.1	Introduction et historique	109
4.2.2	Principe et équations de l'approximation dipolaire discrète	111
4.2.3	Calcul des sections efficaces et de la fonction de phase	112
4.2.4	Choix de la polarisabilité	114
4.2.4.1	Relation de Clausius-Mossotti	114
4.2.4.2	La formulation DGF/VIEF	114
4.2.4.3	La relation de dispersion de réseau	115
4.2.4.4	Prise en compte du phénomène de réaction radiative	115
4.2.4.5	Expression de la polarisabilité issue du coefficient a_1 de la série de Mie	115
4.2.4.6	Domaine de validité de l'approximation dipolaire discrète	116
4.2.4.7	Précision de l'approximation dipolaire discrète	117
4.2.5	Conclusion	120
4.3	De la nécessité de développer notre propre code de calcul et validation de celui-ci	121
4.3.1	Etat des lieux des codes existants	121
4.3.2	Comparaison à des calculs de Mie	122
4.3.3	Comparaison avec le code DDSCAT	128
4.4	Génération d'agrégats virtuels représentatifs	130
4.4.1	Modèle d'agrégation particule-amas limité par la diffusion	131
4.4.2	Modèle d'agrégation amas-amas limité par la diffusion	132

4.4.3	Modèle d'agrégation amas-amas limité par réaction	134
4.4.4	Complication des modèles	135
4.4.5	Conclusion	135
4.5	Application de l'approximation dipolaire discrète à la détermination des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice	135
4.5.1	Application de l'approximation dipolaire discrète aux échantillons à base de silice WACKER HDK-T30	136
4.5.1.1	L'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat généré par DLCCA	138
4.5.1.2	L'approximation dipolaire discrète appliquée à l'agrégat généré par DLA	139
4.5.1.3	Comparaison des spectres de propriétés radiatives issus des calculs d'approximation dipolaire discrète appliqués aux deux agrégats DLCCA et DLA	141
4.5.2	Application de l'approximation dipolaire discrète aux échantillons à base des silices AEROSIL COK84 et CAB-O-SIL EH5	141
4.6	Conclusions	145
	Conclusion générale	149
	Bibliographie	153
	Annexes	168
A	Propriétés des poudres commerciales utilisées dans ce document	169
A.1	WACKER HDK-T30	169
A.2	AEROSIL COK84	170
A.3	CAB-O-SIL EH-5	170

Table des figures

1.1	Conductivité thermique effective de différents types d'isolants en fonction de la pression d'air régnant en leur sein (figure issue de [Ebe07])	4
1.2	Évolution de la conductivité thermique de l'air enfermé dans un pore de taille caractéristique 100 nm à 300 K en fonction de la pression d'air régnant dans les pores.	9
1.3	Images MET de la matrice nanoporeuse, constituant principal du superisolant microporeux.	13
1.4	Images MET d'un échantillon de superisolant microporeux mettant en évidence la présence des particules opacifiantes.	14
1.5	Image MEB d'un échantillon de superisolant microporeux.	15
1.6	Groupements se trouvant typiquement en surface des nanoparticules de silice pyrogénée.	16
1.7	a) L'initiateur de la fractale régulière de Vicsek ; b) Le générateur de la fractale régulière de Vicsek.	21
1.8	Les trois figures présentent la fractale régulière de Vicsek aux itérations 2, 4 et 6.	21
1.9	Fractale de Vicsek désordonnée aux itérations 2 et 5.	21
1.10	Photographie au microscope électronique d'un agrégat d'aérosol de fer [FW79]	22
1.11	Image MET issue de [WO84] représentant un agrégat colloïdal composé de 4739 particules d'or.	23
2.1	Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs respectives 2.8 mm et 5.9 mm à base de silice WACKER HDK-T30.	33
2.2	Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs respectives 2.8 mm et 5.9 mm à base de silice WACKER HDK-T30.	33
2.3	Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm à base de silice WACKER HDK-T30.	34

2.4	Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm à base de silice WACKER HDK-T30.	34
2.5	Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les quatre échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 ; agrandissement sur la bande spectrale [3 μm ; 9 μm].	35
2.6	Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les deux échantillons C1 et C2 à base de silice AEROSIL COK84	36
2.7	Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les échantillons à base de silice AEROSIL COK84	36
2.8	Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les deux échantillons E1 et E2 à base de silice CAB-O-SIL EH5	37
2.9	Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5	37
2.10	Spectre de réflectivité de l'interface entre l'air et un échantillon de matrice nanoporeuse de silice.	40
2.11	Cartographie de l'écart relatif sur les réflectances entre les calculs réalisés avec les méthodes aux ordonnées discrètes 1D et 3D pour un milieu semi-transparent d'épaisseur 2 mm. La courbe en pointillés verts délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 5%. La courbe rouge délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 10%.	46
2.12	Cartographie de l'écart relatif sur les transmittances entre les calculs réalisés avec les méthodes aux ordonnées discrètes 1D et 3D pour un milieu semi-transparent d'épaisseur 2 mm. La courbe en pointillés verts délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 5%. La courbe rouge délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 10%.	47
2.13	Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient de diffusion déterminé par méthode inverse à la transmittance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.	50
2.14	Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient de diffusion déterminé par méthode inverse à la réflectance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.	50

2.15	Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient d'absorption déterminé par méthode inverse à la transmittance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.	51
2.16	Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient d'absorption déterminé par méthode inverse à la réflectance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.	51
2.17	Spectres des coefficients de sensibilité pour l'échantillon H1. En bleu : sensibilité logarithmique de la transmittance au coefficient d'absorption. En rouge : sensibilité logarithmique de la réflectance au coefficient d'absorption. En vert : sensibilité logarithmique de la transmittance au coefficient de diffusion. En magenta : sensibilité logarithmique de la réflectance au coefficient de diffusion.	53
2.18	Spectres de coefficient d'extinction obtenus pour l'échantillon H2 d'épaisseur 5.9 mm par inversions 1D et 3D.	55
2.19	Spectres d'albédo obtenus pour l'échantillon H2 d'épaisseur 5.9 mm par inversions 1D et 3D.	55
2.20	Spectres de coefficient d'extinction obtenus pour l'échantillon H1 d'épaisseur 2.8 mm par inversions 1D et 3D	56
2.21	Spectres d'albédo obtenus pour l'échantillon H1 d'épaisseur 2.8 mm par inversions 1D et 3D	56
2.22	Spectres de coefficient d'extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs 2.8 mm et 5.9 mm.	57
2.23	Spectres d'albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs 2.8 mm et 5.9 mm.	57
2.24	Spectres de coefficient d'extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H3 et H4 d'épaisseurs 2.0 mm et 5.0 mm.	58
2.25	Spectres d'albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H3 et H4 d'épaisseurs 2.0 mm et 5.0 mm.	58
2.26	Identification des espèces chimiques en présence à partir des pics d'extinction sur la base des spectres de coefficient d'extinction obtenus pour les échantillons H3 et H4	60
2.27	Spectres de coefficient d'extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons C1 et C2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de poudre AEROSIL COK84	61
2.28	Spectres d'albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons C1 et C2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de poudre AEROSIL COK84	61

2.29	Spectres de coefficient d'extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons E1 et E2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de poudre CAB-O-SIL EH5	63
2.30	Spectres d'albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons E1 et E2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de poudre CAB-O-SIL EH5	63
3.1	Évolution du nombre de termes à considérer dans les séries de Mie en fonction du paramètre de taille.	69
3.2	Carte de la limite des régimes de diffusion dépendante et indépendante [TD87] .	74
3.3	Carte non exhaustive de cas étudiés dans la littérature.	74
3.4	Spectre de la partie réelle "n" de l'indice optique complexe de la silice.	81
3.5	Spectre de la partie imaginaire "k" de l'indice optique complexe de la silice. . . .	81
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	83
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	83
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	86
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	86
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.	87
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.	87
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%)	89
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%) . .	90

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	92
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	92
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.	94
3.17	Spectres d'albédos 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.	94
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.	95
3.19	Spectres d'albédos 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.	95
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.	97
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.	97
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.	100
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.	100
3.24	Spectres d'albédos 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.	101
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.	101

4.1	Exemple de discrétisation d'une particule sphérique en un ensemble de 18656 dipôles placés aux sommets d'un réseau cubique.	110
4.2	Discrétisations utilisées pour comparer notre code à la théorie de Mie. (a) 360 dipôles. (b) 1736 dipôles.	123
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.	124
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.	124
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.	125
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.	125
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.	126
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.	127
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.	127
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.	129
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.	129

4.12	Discrétisation utilisation pour comparer notre code à DDSCAT ; chaque particule est discrétisée par un ensemble de 1736 dipôles.	130
4.13	Agrégat 2D de 2290 particules formé par le modèle d'agrégation particule-amas limité par la diffusion (DLA).	133
4.14	Dépôt électrolytique de cuivre obtenu à partir d'une solution de sulfate de cuivre.	133
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).	134
4.16	Agrégats de 88 particules représentatifs des agrégats de silice WACKER HDK-T30 générés en utilisant un algorithme type (a) DLCCA, (b) DLA.	137
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.	140
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.	140
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.	142

- 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. 142
- 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. 144
- 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. . . . 144
- 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. 146
- 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. 146

A.1	Principe de fabrication de la silice pyrogénée	169
A.2	Quantité d'eau adsorbée par la poudre CAB-O-SIL EH-5 à 23.5°C en fonction de l'humidité relative de l'air	171

NOMENCLATURE

Lettres latines :

\mathcal{B}	: Coefficient de dilatation thermique volumique, K^{-1}
C	: Section efficace, m^2
C	: Distance moyenne entre deux particules, m
D_f	: Dimension fractale
\mathcal{E}	: Fonction éclairément
\mathbf{J}	: Matrice jacobienne
K	: Vecteur d'onde, m^{-1}
Kn	: Nombre de Knudsen
L	: Luminance, $W.m^{-2}.sr^{-1}.m^{-1}$
\mathcal{L}	: Longueur caractéristique d'un pore, m
M	: Masse molaire, $kg.mol^{-1}$
N_A	: Nombre d'Avogadro, $6.0225 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
N_p	: Nombre de particule par unité de volume, m^{-3}
P_n	: Fonction de Legendre d'ordre n
\mathbf{P}	: Moment dipolaire, $A.s.m^{-1}$
\mathcal{P}	: Fonction de phase
Q	: Efficacité
R	: Réflectance
\mathfrak{R}	: Constante des gaz parfaits, $8.3144 J.K^{-1}.mol^{-1}$
\mathcal{R}	: Longueur caractéristique pour le calcul de la dimension fractale, m
Ra	: Nombre de Rayleigh
S_{spe}	: Surface spécifique, $m^2.kg^{-1}$
T	: Transmittance
a	: Diffusivité thermique, $m^2.s^{-2}$
d	: Dimension d'une maille, m
d_p	: Diamètre d'une nanoparticule, m
f_m	: Fraction massique
f_v	: Fraction volumique
\mathbf{g}	: Accélération de la pesanteur, $9.81 m.s^{-2}$
g	: Facteur d'asymétrie de la fonction de phase
j_n	: Fonction de Bessel de première espèce
k	: Partie imaginaire de l'indice optique complexe du matériau ou indice d'extinction
k_B	: Constante de Boltzmann, $1.381 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$
$\bar{\ell}$: Libre parcours moyen des molécules, m
m	: Indice optique complexe, $m = n + ik$
n	: Partie réelle de l'indice optique complexe du matériau ou indice de réfraction
p	: Pression, Pa

r_p	: Rayon d'une particule, m
\mathbf{u}	: Direction de propagation (vecteur unitaire)
x	: Paramètre de taille, $x = \frac{\pi d_p}{\lambda} = \frac{2\pi r_p}{\lambda}$
y_n	: Fonction de Bessel de seconde espèce

Lettres grecques :

α	: Polarisabilité
β	: Coefficient d'extinction monochromatique du milieu semi-transparent (M.S.T.), m^{-1}
Λ	: Conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
Π	: Porosité, %
δ	: Température réduite $\vartheta/1000$, K
ε	: Permittivité diélectrique relative
ε_0	: Permittivité diélectrique du vide, $\varepsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12} F/m$
ζ_n	: Fonction de Riccati-Bessel, $\zeta_n(z) = \Psi_n(z) + i\chi_n(z)$
κ	: Coefficient d'absorption monochromatique du M.S.T., m^{-1}
λ	: Longueur d'onde, m
μ	: Cosinus directeur de l'angle polaire
ν_c	: Viscosité cinématique, $m^2.s^{-2}$
ξ	: Longueur de corrélation de la dimension fractale, m
ϖ	: Poids associés aux quadratures
ρ	: Masse volumique, $kg.m^{-3}$
σ	: Coefficient de diffusion monochromatique du M.S.T., m^{-1}
ς	: Réflectivité de l'interface à incidence normale
ϑ	: Température, K
Ψ_n	: Fonction de Riccati-Bessel, $\Psi_n(z) = z \cdot j_n(z)$
χ_n	: Fonction de Riccati-Bessel, $\chi_n(z) = z \cdot y_n(z)$
ω	: Albedo monochromatique du M.S.T.

Indices et exposants :

abs	: Absorption
$d-h$: Transmittance ou réflectance directionnelle-hémisphérique
eff	: Milieu effectif
etr	: Calculé par résolution de l'équation du transfert radiatif
exp	: Expérimental
ext	: Extinction
inc	: Incident
sca	: Diffusion

Opérateurs :

$\Im\{z\}$: Partie imaginaire du nombre complexe z
$\Re\{z\}$: Partie réelle du nombre complexe z
$ z $: Module du nombre complexe z
$\ \mathbf{z}\ $: Norme du vecteur \mathbf{z} , $\ \mathbf{z}\ = \sqrt{\mathbf{z} \cdot \bar{\mathbf{z}}}$
$\langle f \rangle$: Valeur moyenne de la fonction f
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$: Produit scalaire
$\mathbf{A} \times \mathbf{B}$: Produit vectoriel

Acronymes :

a1 – term	: Polarisabilité dérivant du premier terme de la série de Mie
CM	: Polarisabilité de Clausius-Mossotti
CMRR	: Polarisabilité de Clausius-Mossotti avec terme de réaction radiative
DDA	: Discrete Dipole Approximation (approximation dipolaire discrète)
DGF	: Digitized Green's Function
DL	: Diffusion de la lumière
LDR	: Lattice Dispersion Relation (relation de dispersion de réseau)
MG	: Modèle gaz
MSC	: Modèle sphères compactées
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
RBC	: Rahmani, Chaumet et Bryant
SANS	: Small Angle Neutron Scattering
SAXS	: Small Angle X-rays Scattering
THP	: Thermoporométrie
VIEF	: Volume Integral Equation Formulation

Introduction

Le changement climatique engendré par l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, le CO₂ notamment, est l'enjeu majeur de ce début de XXI^{ème} siècle. Les simulations réalisées par le Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat ont montré à travers plusieurs scénarios que si les émissions de gaz à effet de serre continuaient à croître, les conséquences seraient désastreuses en termes d'augmentation de température (la température moyenne à la surface du globe augmentera d'au moins 3.5°C à l'horizon 2100 si rien n'est fait d'ici là) et de modifications des précipitations. Sur la base de ces simulations notamment, le G8 a décidé qu'il était nécessaire au niveau de la planète de diviser par deux les émissions de gaz à effet de serre du niveau de 1990 pour limiter le réchauffement moyen du globe à 1.5°C à l'horizon 2100. Les pays en voie de développement ayant des marges de manœuvre réduites, il est donc souhaité de la part des pays dits "*industrialisés*", dont la France, de diviser par quatre leurs émissions de gaz à effet de serre : c'est le fameux **facteur 4**, souvent relayé par les médias.

En France, le poste le plus énergivore est le secteur du bâtiment : les secteurs résidentiel et tertiaire représentent aujourd'hui 46% de la facture énergétique et 25% des émissions de CO₂. Plus inquiétant est le fait que ces 30 dernières années, la consommation énergétique de ce secteur s'est accrue de 30%. La réduction de la consommation énergétique est un défi qui devra passer par des avancées importantes de la recherche, mais aussi par la diffusion de solutions nouvelles permettant d'améliorer l'efficacité énergétique des bâtiments, et ce qu'ils soient neufs ou anciens. C'est dans ce cadre qu'intervient le Programme de Recherche sur l'Énergie dans le Bâtiment (PREBAT) de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce programme de recherche finance un certain nombre de projets, parmi lesquels le projet ECOTEP ("Étude, Caractérisation et Optimisation des Transferts Énergétiques dans la Paroi") dans lequel s'inscrivent les travaux réalisés pendant ces trois années de thèse. Ce projet ECOTEP regroupe cinq partenaires (le Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théoriques Appliquées (LEMETA, Université Henri Poincaré, Nancy), le Centre de Thermique de Lyon (CETHIL, INSA Lyon), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Dow Chemical et le Commissariat à l'Énergie Atomique) et vise à l'amélioration des performances de divers isolants thermiques envisageables dans le domaine du bâtiment aussi bien en régime permanent que transitoire. Parmi les différents matériaux à l'étude dans ce projet se trouvent les superisolants microporeux. Comme on le verra dans la suite ces matériaux présentent des propriétés thermiques exceptionnelles. De nombreuses études ont déjà été menées par le passé pour comprendre et minimiser le transfert thermique par conduction au sein de ces matériaux, le

transfert radiatif dans ces milieux ayant été jugé secondaire. Or aujourd'hui, ces matériaux sont tellement performants (conductivité effective de l'ordre de $5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) que le transfert radiatif ne peut plus être négligé, et ce dès la température ambiante qui est la température d'utilisation courante de ces superisolants. C'est pour cette raison qu'un effort soutenu a été fourni durant la dernière décennie pour modéliser le transfert radiatif dans ces matériaux afin de développer des outils permettant de prédire la capacité d'isolation d'un superisolant en fonction des natures, des granulométries et des fractions volumiques des différents constituants. C'est dans cette lignée que s'inscrit ce travail : nous nous focalisons ici sur l'étude des propriétés radiatives des matrices nanoporeuses constituées de nanoparticules de silice qui sont les composants ultramajoritaires en terme de fraction massique des superisolants microporeux et qui leur confèrent l'essentiel de leur propriétés thermiques.

Dans un premier temps, le matériau global qu'est le superisolant va être présenté ainsi que ses propriétés thermiques principales. Nous nous concentrerons ensuite sur la matrice nanoporeuse qui sera le matériau d'étude tout au long de ce manuscrit ; nous passerons donc en revue les propriétés des poudres qui composent nos échantillons, et ce que nous savons de cette matrice nanoporeuse en terme d'organisation matérielle. Dans un second temps, nos échantillons vont être caractérisés par spectrométrie dans le but de déterminer leurs propriétés radiatives de volume ; pour ce faire, une méthode inverse sera mise en place sur la base d'hypothèses simplificatrices justifiées. La troisième partie de ce manuscrit sera consacrée à la théorie de Mie et aux différentes pistes explorées afin d'être capable de rendre compte au moyen de cette théorie des propriétés radiatives déterminées expérimentalement sur nos échantillons. Cette étude sera l'occasion de mettre le doigt sur les insuffisances de la théorie de Mie appliquée à nos matériaux. Dans la dernière partie de ce document, nous présenterons la technique de modélisation que nous avons mise en œuvre afin de rendre compte de la structuration matérielle de notre matériau. On y fera également une description des algorithmes utilisés afin de générer numériquement des structures qui soient représentatives de l'organisation spatiale réelle de nos échantillons et qui nous serviront de base pour calculer les propriétés radiatives de nos matrices nanoporeuses de silice. Enfin, nous conclurons cette étude et proposerons quelques perspectives qui pourraient permettre dans un avenir proche d'améliorer notre capacité de prédiction des propriétés radiatives de ces matériaux.

Chapitre 1

Présentation du matériau d'étude

Dans ce chapitre, nous allons présenter le matériau “superisolant”. Outre la composition généralement utilisée pour ces matériaux, nous allons aussi aborder les propriétés thermiques de ces matériaux et l'impact de la constitution (fraction volumique et nature des constituants notamment) de ces matériaux sur ces propriétés. Nous nous concentrerons ensuite sur la connaissance que l'on a du matériau que nous considérerons jusqu'à la fin de ce manuscrit et qui est le constituant majoritaire des superisolants en terme de fraction massique, à savoir la matrice nanoporeuse de silice. Nous expliciterons ce que nous savons de ces matrices en termes de nature (mode de fabrication et caractéristiques des poudres utilisées) et de comportement hydrophile. Enfin, pour traiter l'organisation matérielle à l'intérieur des ces matrices, nous aborderons la notion de dimension fractale, nombre sans dimension caractéristique de la structure d'un matériau. Une fois la notion de “fractale” précisée, nous finirons ce chapitre par une revue bibliographique des dimensions fractales couramment trouvées dans la littérature sur des matériaux proches de ceux que nous étudierons.

1.1 Généralités sur les superisolants microporeux

1.1.1 Composition et performances des superisolants microporeux

Les superisolants de type microporeux doivent leur dénomination de *superisolant* à leur extraordinaire capacité d'isolation thermique. La figure 1.1, figure tirée de [Ebe07], représente, pour les isolants que l'on trouve couramment dans le domaine du bâtiment (mousses de polystyrène et polyuréthane, et fibre de verre) et pour un superisolant microporeux, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la pression d'air qui règne à l'intérieur de ces isolants. On constate qu'à pression ambiante, alors que les isolants utilisés habituellement dans le domaine de l'isolation thermique du bâtiment affichent au mieux des valeurs de conductivité thermique effective de l'ordre de $30 - 35 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, les superisolants microporeux atteignent des valeurs avoisinant les $20 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (voir figure 1.1), soit un niveau inférieur à la conductivité thermique de l'air ($25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température et pression ambiantes), généralement considéré

comme un excellent isolant thermique. Cette valeur de conductivité effective déjà exceptionnelle se sublime lorsque l'on place le matériau microporeux sous vide primaire ; sous 10 mbar de pression d'air, la conductivité thermique effective du superisolant atteint une valeur qui n'est plus que de l'ordre de $5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Se basant sur la figure 1.1, on peut faire deux autres remarques importantes en ce qui concerne l'évolution de la conductivité thermique de ces différents isolants avec la pression :

- Premièrement, si on veut obtenir des conductivités thermiques de l'ordre de $5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec les isolants que l'on utilise traditionnellement, il faut faire chuter la pression qui règne en leur sein en deçà de 0.1 mbar. Ce niveau de pression est extraordinairement faible par rapport à l'atmosphère et il n'existe pas à l'heure actuelle d'enveloppes capables de garantir des durées de service de 30 ans en maintenant un niveau de performance proche du niveau initial.
- Deuxièmement, si on continue de faire chuter la pression régnant à l'intérieur du superisolant microporeux, la conductivité thermique effective de celui-ci ne diminue presque plus. Pour diminuer cette conductivité thermique effective de $1 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (soit un gain de 20%), il faut faire chuter la pression de deux ordres de grandeur. Pour les mêmes raisons que précédemment, cette solution est inenvisageable.

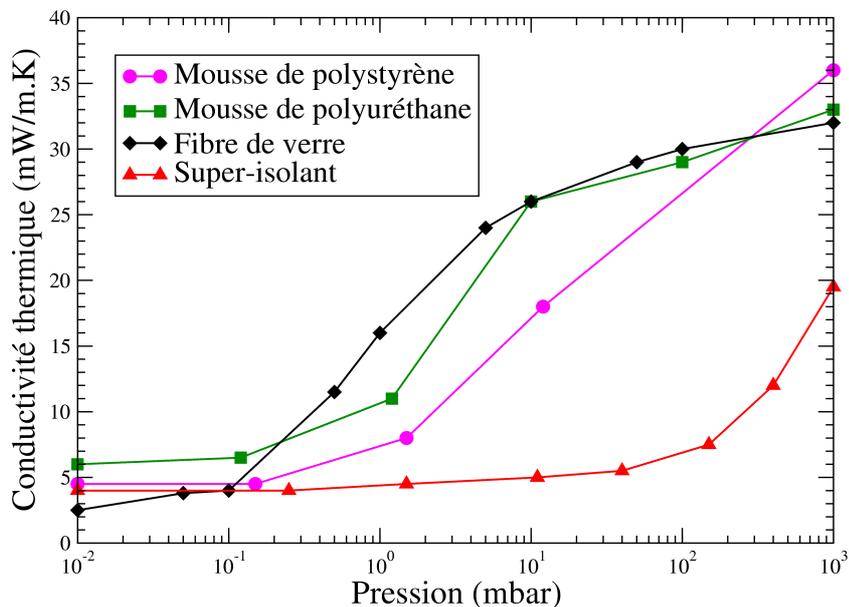


FIG. 1.1 – Conductivité thermique effective de différents types d'isolants en fonction de la pression d'air régnant en leur sein (figure issue de [Ebe07])

L'extraordinaire capacité d'isolation thermique des superisolants microporeux s'explique par leur microstructure et les matériaux qui les composent. Ils présentent généralement trois types de constituants :

- **Une matrice nanoporeuse** : c'est le composant majoritaire (plus de 90 % de la fraction volumique solide) de ces matériaux microporeux, elle doit donc être à base d'un matériau qui soit un bon isolant thermique : en général il s'agit de silice amorphe SiO_2 . Cette matrice est composée de nanoparticules de silice dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. On distingue clairement la matrice et les nanoparticules sur les deux clichés de microscopie électronique en transmission de la figure 1.3. Cette matrice, comme on va le voir plus loin, confère au matériau de très bonnes propriétés thermiques en terme de convection et de conduction. On détaillera plus finement la structure de cette matrice au paragraphe 1.2.3.
- **Des microparticules** : en très faible fraction volumique ($\leq 5\%$), ces microparticules jouent le rôle d'opacifiant pour les longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge. Suivant le domaine de température auquel le matériau est destiné, ces microparticules peuvent être à base de carbure de silicium, zircon, oxyde de titane, ... Sur les deux clichés de microscopie électronique en transmission de la figure 1.4, on distingue ces microparticules (en zircon sur ces clichés) en très faible fraction volumique. Les zones blanches sont dues à des arrachements de la matière lors de l'usinage de l'échantillon. De même, les stries qui apparaissent clairement sur ces micrographies sont aussi dues à l'usinage des échantillons. Autour de ces microparticules, on commence à distinguer la matrice nanoporeuse, en particulier sur l'image (b).
- **Des fibres** : en très faible fraction volumique ($\leq 5\%$), elles apportent l'essentiel de la tenue mécanique du matériau. Elles peuvent être de différentes natures suivant les propriétés que l'on veut conférer au matériau (rigidité, souplesse, gamme de température de travail de l'isolant, ...). On les distingue très nettement sur le cliché de microscopie électronique à balayage de la figure 1.5.

La porosité globale de ces matériaux est proche des 90%. Dans la partie suivante, nous allons expliciter plus précisément l'origine de leurs performances en terme de conductivité thermique effective et présenter quelques études qui ont permis d'arriver à ces niveaux d'isolation thermique.

1.1.2 Propriétés thermiques des matrices nanoporeuses de silice et des superisolants microporeux

L'engouement pour l'isolation haute performance date du milieu des années 1980. Au départ, l'intérêt s'est surtout porté sur les aérogels de silice [BF85, FHMS89] ; les aérogels sont des structures très poreuses ($\geq 90\%$) à base de nanoparticules de silice. Assez rapidement, l'intérêt pour l'isolation sous vide s'est manifesté et plusieurs auteurs se sont intéressés aux performances de ces aérogels de silice lorsqu'ils sont placés sous vide [Kam90a, HCF96]. Ces aérogels ont des structures qui sont semblables aux matrices nanoporeuses de silice qui composent les superisolants microporeux.

Plusieurs campagnes expérimentales ont été menées pour connaître précisément les propriétés thermiques des aérogels de silice et des aérogels de silice chargés d'opacifiants qui sont la colonne

vertébrale, en terme de propriétés thermiques, des superisolants microporeux. Les évolutions de la conductivité thermique effective de ces matériaux en fonction de leur densité [FHMS89, SHF92], de la pression d'air [FHMS89, ZHG95, QS05], de la pression mécanique appliquée sur parois du matériau [FHMS89, RSKF95], de l'humidité relative [QS05], de la température [FHMS89, SHF92, RSKF95, QS05, CF00] ou encore de la proportion [RSKF95] et du type [CF00] d'opacifiant ont été largement étudiées expérimentalement. Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes :

- Le transfert thermique attribué à la phase gazeuse est très faible lorsque ces matériaux nanoporeux sont à pression atmosphérique, et celui-ci devient négligeable à des pressions inférieures à 1 mbar. On relie ce comportement à la nanostructuration du matériau ci-dessous.
- La conductivité thermique solide est étroitement liée à la densité et à la structuration des matrices de silice. [SMNF91] montrent que la conductivité thermique solide d'un aérogel varie de la façon suivante en fonction de sa masse volumique :

$$\Lambda_{solide\ aérogel} = \Lambda_{silice} \frac{\rho_{aérogel}}{\rho_{silice}} \frac{1.35 p}{3} \quad (1.1)$$

La relation entre la conductivité thermique solide de l'aérogel et sa masse volumique est donc quasiment linéaire, au facteur p près ; ce paramètre sans dimension dépend de l'aérogel considéré et prend des valeurs qui sont comprises entre 5.4 et 6.4 selon la densité de l'aérogel. Néanmoins, pour deux échantillons de mêmes masses volumiques, le paramètre p peut varier sensiblement ; cette variation est attribuée à la variation de la tortuosité entre deux échantillons.

- La conductivité thermique effective d'un aérogel varie de la même façon que la conductivité thermique de la silice massive avec la température à un facteur près, facteur lié à la microstructure de l'aérogel, et ce dès lors que la température est supérieure à 100 K [SMNF91, SHF92].
- En ce qui concerne les opacifiants, leur impact est très net, et ils font fortement baisser la valeur de la conductivité thermique totale [RSKF95, CF00]. Cette baisse de la conductivité totale est uniquement due à la diminution du transfert radiatif au sein des aérogels et matrices nanoporeuses de silice.

En ce qui concerne les ordres de grandeur des conductivités thermiques solide et totale dans les aérogels, chargés d'opacifiants ou non, le tableau 1.1 présente quelques résultats expérimentaux et donne un aperçu des conductivités thermiques effectives et solides de ces matériaux, ainsi que la variation de ces conductivités en fonction de quelques paramètres. Les pourcentages donnés qui concernent la constitution des matériaux sont des pourcentages volumiques. Les résultats présentés mettent notamment en évidence l'évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la densité du matériau, de la pression régnant en son sein, et l'impact des opacifiants sur le transfert radiatif et donc sur la conductivité thermique totale. En ce qui concerne les opacifiants, les résultats issus de [CF00] établissent l'influence de la quantité et de la nature de l'opacifiant sur la conductivité thermique totale. Les auteurs montrent aussi que le type de silice utilisée, en

terme de mode de fabrication des échantillons (aérogels ou échantillons obtenus par compaction de poudres) et de mode de fabrication de la silice (silice précipitée ou pyrogénée), n'est pas sans influencer la conductivité thermique de la phase solide. Quel que soit le type de silice constituant la matrice (aérogels, silice précipitée ou pyrogénée), l'explication de ces très basses valeurs est la même : le diamètre des nanoparticules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ; la matière solide est donc très fragmentée : les nombreuses interfaces nanoparticule/nanoparticule, qui sont autant de zones de constriction des lignes de flux thermique, et la tortuosité du chemin de percolation inhibent autant que possible la conduction par la phase solide.

Référence	Matériau	Conditions de mesure	Grandeurs mesurées
[SMNF91]	100% SiO ₂ ^a , $\rho = 71 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 3.6 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 124 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 6.3 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 235 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 10.1 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 262 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 11.8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[SHF92]	100% SiO ₂ , $\rho = 71 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 20 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Lambda_{\text{sol}} = 5.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[ZHG95]	96.75% SiO ₂ , 3.25% ndc ^b , $\rho = 110 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 1 \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 13.7 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[HCF96]	100% SiO ₂ , $\rho = 220 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 17 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 220 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 1 \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[CF00]	100% p.SiO ₂ ^c , $\rho = 180 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 4.2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	90% p.SiO ₂ , 10% ndc, $\rho = 182 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 2.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	80% p.SiO ₂ , 20% FeTiO ₃ , $\rho = 213 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 3.2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	80% p.SiO ₂ , 20% Fe ₃ O ₄ , $\rho = 202 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 3.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	80% p.SiO ₂ , 20% SiC, $\rho = 232 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 2.8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

^aSiO₂=aérogel de silice

^bndc= noir de carbone

^cp.SiO₂=silice précipitée

TAB. 1.1 – Conductivités thermiques totales (transferts conductifs *et* radiatifs) obtenues expérimentalement et conductivités solides déduites sur différents matériaux microporeux.

Parallèlement à ces études expérimentales ont été menées des études axées sur la modélisation du transfert thermique dans ces matériaux afin d'optimiser leurs caractéristiques. Le problème du transfert thermique dans ces structures peut se décomposer comme la somme des contributions suivantes : la conduction par la phase solide, la conduction par la phase gazeuse, la convec-

tion et enfin le rayonnement. Ces propriétés de transfert sont intimement liées à la nanostructure du matériau comme on va le voir. La matrice nanoporeuse est généralement constituée par des nanoparticules dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La taille moyenne des pores résultant de l'assemblage de ces nanoparticules est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ce diamètre des pores interdit le développement de tout phénomène de convection gazeuse au sein de la matrice. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer le nombre de Rayleigh [TP95] :

$$Ra = \frac{\mathbf{g} \mathcal{B} \mathcal{L}^3}{a \nu_c} \Delta\vartheta \quad (1.2)$$

où \mathbf{g} est l'accélération de la pesanteur, \mathcal{B} est le coefficient de dilatation thermique volumique du gaz, \mathcal{L} la dimension caractéristique du pore, a la diffusivité thermique du gaz, ν_c sa viscosité cinématique et $\Delta\vartheta$ la différence de température entre le point chaud et le point froid du pore.

Si on choisit un diamètre de pore de 100 nm et si on impose une différence de température de 1 K (on se place ainsi dans des conditions draconiennes en terme de gradient thermique), le nombre de Rayleigh vaut $\sim 10^{-14}$. Or le critère de Rayleigh nous indique que les mouvements convectifs induits par le gradient thermique aux parois se développent pour des valeurs de $Ra \geq 1708$. Dans les matériaux microporeux les échanges convectifs sont donc parfaitement négligeables, et ce même à pression atmosphérique.

Des quatre contributions précitées, il n'en reste donc plus que trois à prendre en compte.

Le modèle le plus courant dans la littérature [FHMS89, SMNF91, RSKF95, HCF96, FaHPE08] consiste à considérer la conductivité totale comme la somme des conductivités solides (gazeuse et solide) et radiative, somme à laquelle est ajouté un terme de couplage ; soit :

$$\Lambda_{totale} = \Lambda_{gaz} + \Lambda_{solide} + \Lambda_{rad} + \Lambda_c \quad (1.3a)$$

$$\Lambda_{totale} = \Lambda_{eff} + \Lambda_{rad} + \Lambda_c \quad (1.3b)$$

La contribution de la phase gazeuse au transfert conductif dans un milieu poreux est usuellement [HCF96, GSH99, RDE05, CQ07, FaHPE08] estimée à l'aide de la relation donnée par Kaganer [Kag69] :

$$\Lambda_{gaz} = \frac{\Lambda_{gaz,0} \bar{\ell}}{1 + 2\alpha \frac{\bar{\ell}}{\mathcal{L}}} \quad (1.4)$$

où $\Lambda_{gaz,0}$ est la conductivité thermique du gaz en milieu non confiné (ie lorsque $Kn = \frac{\bar{\ell}}{\mathcal{L}} \ll 1$), α est un coefficient sans dimension dépendant du gaz (α vaut 1.6 pour l'air [FaHPE08]), \mathcal{L} est la grandeur caractéristique des pores et $\bar{\ell}$ est le libre parcours moyen des molécules de gaz. Ce libre parcours moyen des molécules de gaz est calculé à l'aide de la relation classique issue de la théorie cinétique des gaz [Kav99] :

$$\bar{\ell} = \frac{k_B \vartheta}{2^{5/2} \pi R_m^2 p} \quad (1.5)$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K), ϑ la température (K), p la pression (Pa) et R_m le rayon des molécules de gaz ($R_m = 1.805$ Å pour l'air [Kav99]).

Néanmoins, dans la littérature, on trouve deux autres formulations de la conductivité thermique gazeuse qui sont moins courantes :

- La première formulation est [Bou95, GGE00] :

$$\Lambda_{gaz} = \frac{\Lambda_{gaz,0}}{1 + \frac{\Lambda_{gaz,0}}{p \mathcal{L}} \sqrt{\frac{\pi M \vartheta}{2 \mathcal{R}}}} \quad (1.6)$$

où $\Lambda_{gaz,0}$ est la conductivité thermique du gaz en milieu non confiné, M sa masse molaire, \mathcal{R} la constante des gaz et ϑ la température. On constate au passage que les deux formulations (1.4) et (1.6) sont très semblables.

- La seconde est la relation issue de [ZHCG94] et dérivée spécifiquement pour de l'air dans [ZHG95] :

$$\Lambda_{gaz} = \frac{60.22 p \vartheta^{-0.5}}{0.25 \rho_{aérogel} S_{spe} \Pi^{-1} + 4.01 \cdot 10^4 p \vartheta^{-1}} \quad (1.7)$$

dans laquelle p est la pression du gaz, ϑ est la température et, S_{spe} , $\rho_{aérogel}$ et Π sont respectivement la surface spécifique (surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules), la masse volumique et la porosité de l'aérogel.

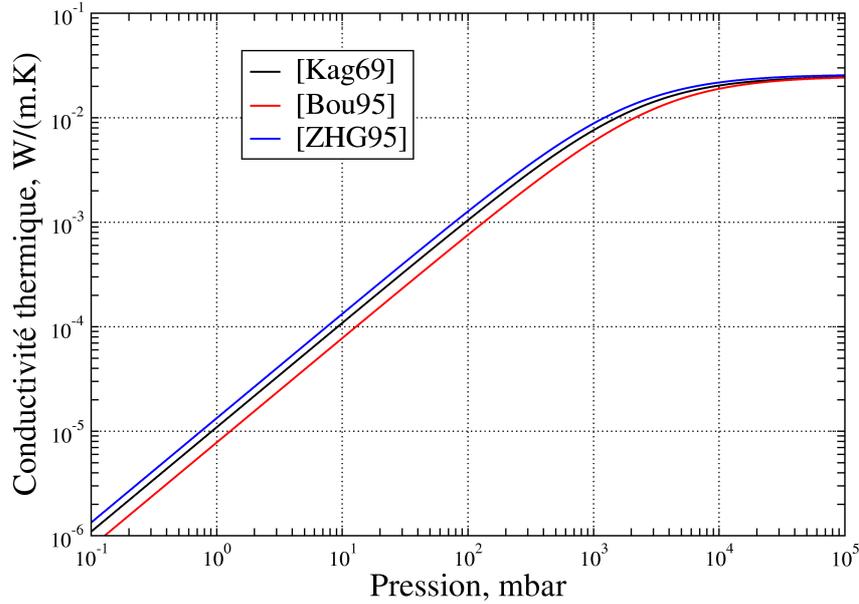


FIG. 1.2 – Évolution de la conductivité thermique de l'air enfermé dans un pore de taille caractéristique 100 nm à 300 K en fonction de la pression d'air régnant dans les pores.

La figure 1.2 présente les évolutions de la conductivité de l'air, déterminées à l'aide des trois formulations présentées ci-dessus, à 300 K dans un pore de diamètre 100 nm en fonction de la pression régnant à l'intérieur de ce pore. On constate qu'à pression atmosphérique, la conductivité thermique de la phase gazeuse est comprise entre $\sim 5.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\sim 8.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ces valeurs sont assez éloignées de la valeur de la conductivité thermique de l'air en état non confiné ($25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$); cela signifie qu'à l'intérieur d'un pore à la pression atmosphérique, le libre parcours moyen des molécules d'air est supérieur à la taille caractéristique du pore, et on se trouve donc en état de raréfaction. Sous une pression d'air de 10 mbar, la conductivité thermique du gaz devient négligeable ($0.2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) par rapport à la conductivité globale du matériau ($\geq 4 - 5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). On peut donc considérer que pour des pressions inférieures à 10 mbar, la phase gazeuse ne participe plus au transfert thermique; on note d'ailleurs que faire chuter la pression régnant à l'intérieur de ces superisolants à des valeurs en deçà de 10 mbar ne fait quasiment plus varier la conductivité thermique de ces matériaux microporeux (figure 1.1 et [FHMS89, ZHG95, QS05]).

Connaissant maintenant la valeur de la conductivité gazeuse en fonction de la pression et de la taille moyenne des pores il ne reste plus dans l'équation 1.3 que trois termes à évaluer : Λ_{solide} , Λ_{rad} et Λ_c . Pour le calcul de la conductivité de la phase solide, ces auteurs [FHMS89, SMNF91, RSKF95, HCF96, FaHPE08] proposent plusieurs méthodes, mais aucune qui ne soit purement théorique. Ils considèrent généralement que cette conductivité solide se comporte comme la conductivité de la silice massive en fonction de la température, à un coefficient près qui tient compte de la géométrie du réseau. Dès lors, il leur suffit de faire une mesure à très basse température et sous vide, de sorte qu'il n'y ait plus de transfert radiatif (donc plus de terme de couplage par la même occasion), et d'extrapoler cette valeur à la température d'intérêt. Les deux autres méthodes qu'ils utilisent pour déterminer la conductivité solide de l'aérogel consistent en la soustraction des termes radiatif et de couplage (lorsque ce dernier est pris en compte) à la conductivité effective expérimentale. Le terme radiatif est quant à lui calculé à l'aide de l'approximation de Rosseland à partir du spectre d'extinction expérimental de l'aérogel [FHMS89, SMNF91, RSKF95].

Bien que la majorité des travaux cités ci-dessus qui concernent la conductivité thermique aient été publiés par J. Fricke et ses coauteurs, on trouve d'autres études plus fines, dans le sens où la conductivité thermique totale n'est pas assimilée à une simple sommation des conductivités rendant compte des différents modes de transfert. On citera notamment les travaux de Kamiuto [Kam90a], Zeng *et al.* [ZHG95] ou encore Coquard et Quenard [CQ07]. Ces trois études considèrent le couplage des transferts conductifs et radiatifs par l'équation de conservation de l'énergie [Kam90a, CQ07] ou par une corrélation dérivée de la résolution rigoureuse du problème couplé par [ZHGC95].

Kamiuto [Kam90a] propose d'étudier le transfert thermique dans les aérogels sous vide, de sorte qu'il n'y ait que les contributions conductive due à la phase solide et radiative à prendre en compte. Concernant la conductivité thermique solide, il propose la formulation suivante :

$$\Lambda_{aérogel}(\vartheta) = (1 - \Pi) \exp[-(9.298 - 6.91 \Pi) \Pi] \Lambda_s(\vartheta) \quad (1.8)$$

où Π représente la porosité de l'aérogel et $\Lambda_s(\vartheta)$ la conductivité thermique de la silice massive. La formulation (1.8) ne fait intervenir que la porosité Π et la température ϑ , la structuration matérielle n'est à aucun moment prise en compte. Néanmoins, la comparaison des valeurs de

conductivité thermique ainsi prédites avec les valeurs expérimentales de [FCB⁺87] montre que les résultats sont dans les barres d'erreurs de mesure. Le transfert radiatif est quant à lui traité au moyen de la théorie de Rayleigh puis couplé au transfert conductif en utilisant l'équation de conservation de l'énergie. Les résultats prédits par ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de [BCH⁺88].

Zeng *et al.* [ZHG95] traitent l'aérogel de silice comme une structure périodique. La maille élémentaire est un cube dont les arrêtes peuvent être de forme parallélépipédique ou cylindrique, ou constituées d'un assemblage de sphères. Pour chaque type de maille élémentaire, la formule analytique de la conductivité thermique effective est donnée. Cette conductivité thermique prend en compte la contribution de la phase solide *et* de la phase gazeuse, la conductivité thermique de la phase gazeuse étant déterminée à l'aide de l'équation (1.7). Le transfert radiatif est traité à partir de mesures par spectrophotométrie IR ; une fois le spectre de coefficient d'extinction déterminé, le coefficient d'extinction moyen de Rosseland β_R est calculé, ainsi que la conductivité radiative de Rosseland. Une fois ces grandeurs déterminées, la conductivité thermique effective se calcule à l'aide de la formule disponible dans [ZHGC95].

La comparaison des conductivités totales effectives expérimentales avec celles prédites par le modèle, et l'évolution de ces conductivités en fonction de la pression régnant à l'intérieur de l'isolant, semble très satisfaisante.

Le dernier modèle traitant l'ensemble du transfert thermique dans les structures de type aérogels que nous présentons est celui de Coquard et Quenard [CQ07]. Dans ces travaux, la maille élémentaire est une structure cubique dont les arrêtes sont constituées par des sphères en contact. Dans cette étude, les auteurs prennent en compte une pellicule d'eau à la surface des nanoparticules de silice. La conductivité thermique effective de la maille élémentaire est calculée à l'aide d'un code de calcul de type éléments finis. Les propriétés radiatives sont comme dans les travaux de [Kam90a] évaluées à l'aide de l'approximation de Rayleigh, puis les problèmes conductif et radiatif sont couplés à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie. Bien que les conductivités thermiques effectives calculées soient légèrement surestimées, les évolutions en fonction de la pression d'air ou de la densité de l'aérogel sont bien retrouvées.

Les études présentées jusqu'à maintenant traitaient l'ensemble du transfert thermique dans les matériaux microporeux, de façon plus ou moins fine et sur des matériaux idéalisés comme des ensembles de cellules périodiques. D'autres travaux ont été réalisés sur le transfert thermique dans ces milieux microporeux, mais en ne considérant qu'un seul mode de transfert ; on citera notamment les travaux de Rochais *et al.* [RDE05] en conduction. Dans ces travaux, les auteurs s'intéressent au transfert thermique dans des structures qui sont représentatives du matériau réel en termes de porosité, taille de nanoparticules et aussi dimension fractale. La structure est générée en utilisant un algorithme de d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion (Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation, ou DLCCA, en anglais) ; nous reviendrons sur cet algorithme au chapitre 1.3. Les nanoparticules sont considérées cubiques et la conductivité associée à la silice est de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les résultats obtenus sont intéressants puisque la conductivité solide des struc-

tures générées informatiquement par DLCCA est de $\sim 2.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour des structures sous vide dont la porosité vaut 90%, soit une valeur qui est proche de ce qui est observé expérimentalement pour des matériaux dont les caractéristiques sont semblables (porosité, taille des grains). L'étape suivante est d'intégrer dans les modèles de manière plus fine les phénomènes qui se produisent à la nano-échelle [DVJG05]. Enguehard [Eng07] s'est aussi intéressé à ces matériaux, et plus précisément à l'impact des caractéristiques (taille, nature et fraction volumique) de la population de particules opacifiantes sur le transfert radiatif dans les superisolants microporeux. En se plaçant dans l'approximation de Rosseland, à partir des propriétés radiatives du milieu calculées à l'aide de la théorie de Mie, il a pu évaluer la conductivité radiative d'une matrice nanoporeuse à 300 K constituée de nanoparticules de silice de diamètre 10 nm ($\Lambda_{rad} = 6.6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et de cette même matrice chargée avec des opacifiants. Il a ainsi pu déterminer une taille optimale des particules opacifiantes et leur constitution en fonction du domaine de température pour lequel le superisolant était dimensionné. Il montre que le choix judicieux de cette population de particules opacifiantes (constitution, diamètre, fraction volumique), la matrice restant la même par ailleurs, permet de faire chuter la conductivité radiative à une valeur de l'ordre du $\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On s'aperçoit au travers des valeurs de conductivité thermique solide affichées par Rochais *et al.* [RDE05], et radiative calculées par Enguehard [Eng07], que le transfert radiatif participe à hauteur de 20 à 60% dans le transfert thermique total lorsque le matériau est sous vide à 300 K, selon que la matrice de silice est opacifiée ou non.

Les ordres de grandeur des valeurs affichées par [RDE05] et [Eng07] sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de [CF00, QS05]. Ainsi, on constate que la conductivité thermique totale mesurée par [CF00] sur une matrice de silice précipitée chargée avec 20% de SiC sous vide à 300 K est évaluée à $2.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, la conductivité solide étant estimée à $2.0 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La conclusion de cette étude bibliographique est la suivante :

lorsqu'un matériau microporeux est placé sous vide d'air, le transfert radiatif est loin d'être négligeable, comme on peut le trouver dans différentes publications, puisqu'il participe à plus de 25% du transfert thermique total lorsque le matériau est optimisé (chargé en opacifiants), et peut atteindre 60% si la matrice de silice n'est pas chargée.

Jusqu'à aujourd'hui, l'optimisation et la modélisation de ces matériaux se sont surtout portées sur le transfert conductif. Aujourd'hui, leur performance en terme de transfert conductif est telle que pour les améliorer il est nécessaire de s'intéresser au deuxième mode de transfert présent dans le matériau, à savoir le transfert radiatif. Nous avons vu que la matrice nanoporeuse est le constituant majoritaire des superisolants, donc pour modéliser le comportement radiatif des superisolants de manière aussi fine que possible, il est nécessaire de modéliser correctement les propriétés radiatives cette matrice.

Pour la suite, nous nous concentrons donc sur l'étude des propriétés radiatives de la matrice nanoporeuse seule.

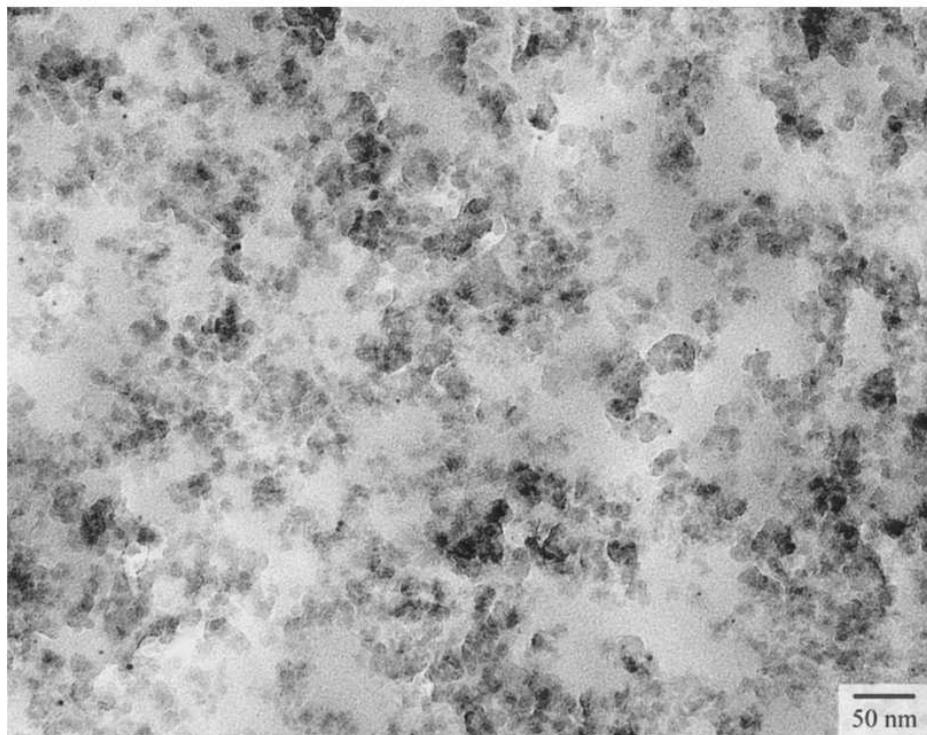
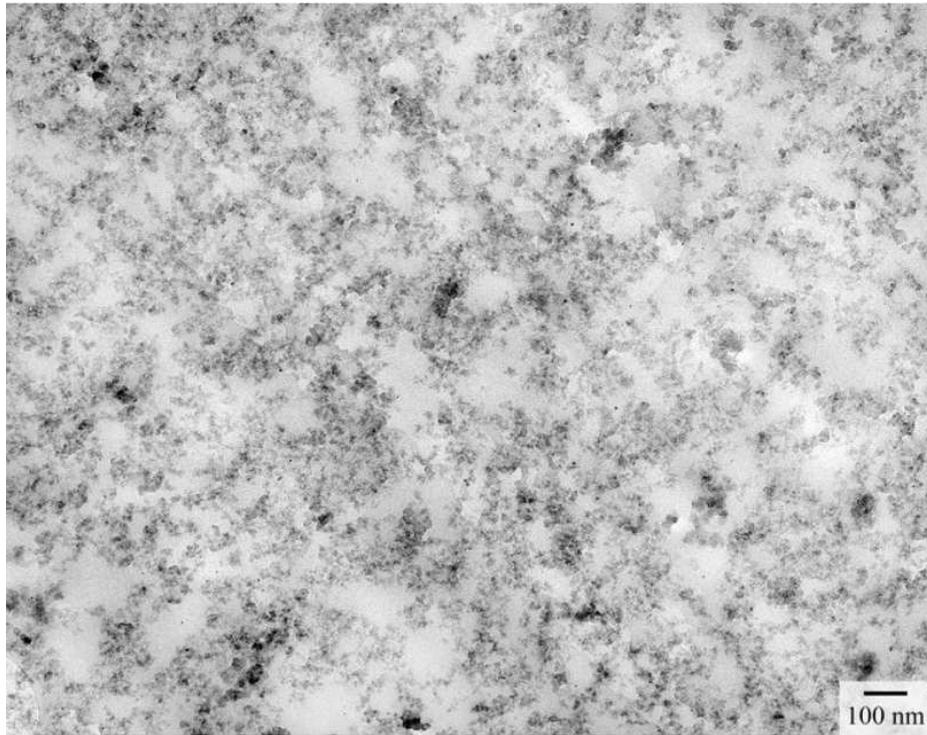


FIG. 1.3 – Images MET de la matrice nanoporeuse, constituant principal du superisolant microporeux.



(a)



(b)

FIG. 1.4 – Images MET d'un échantillon de superisolant microporeux mettant en évidence la présence des particules opacifiantes.

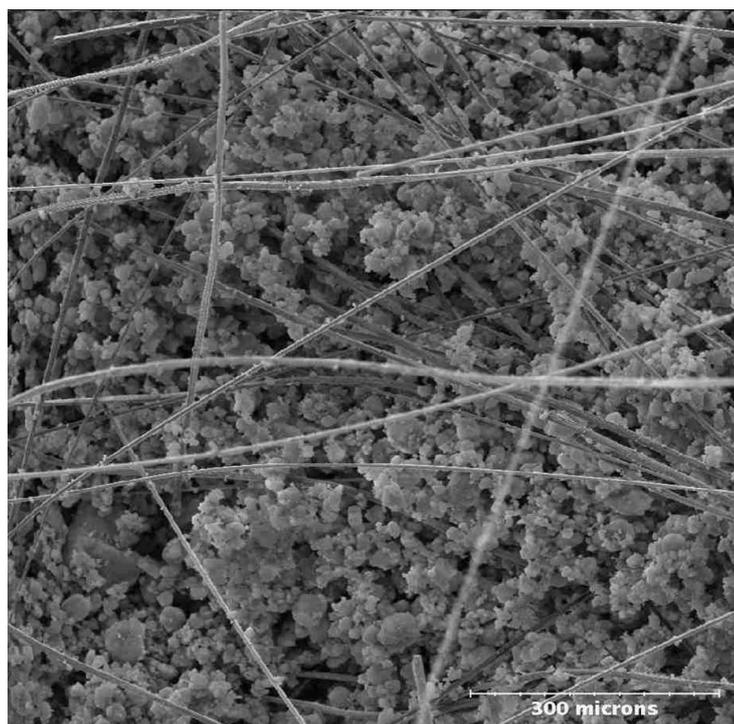


FIG. 1.5 – Image MEB d’un échantillon de superisolant microporeux.

1.2 Description des matrices nanoporeuses de silice

Comme on l’a exposé précédemment, la matrice nanoporeuse est composée de nanoparticules de silice agglomérées. On se propose dans ce paragraphe de présenter le mode de fabrication de ces nanoparticules de silice et leurs caractéristiques (comportement hydrophile, structuration).

1.2.1 Description de la nanoparticule de silice et de sa chimie de surface

Les nanoparticules utilisées pour constituer la matrice nanoporeuse sont à base de silice pyrogénée amorphe. Le qualificatif *pyrogénée* vient du procédé utilisé pour produire les nanoparticules de silice (hydrolyse de tétrachlorosilane), détaillé en annexe A. La figure A.1 représente le processus de fabrication utilisé pour fabriquer de la silice pyrogénée. Il est important de noter que les nanoparticules n’existent en tant que telles qu’au début du processus de fabrication, car dans la flamme ces nanoparticules s’agrègent de façon définitive en des agrégats dont l’ordre de grandeur est de ~ 100 nm [wac]. On appelle *agrégat* une structure résultant de la mise en contact de nanoparticules en fusion entre elles, ces nanoparticules ne pouvant plus se dissocier de cette structure par la suite. Durant la phase de refroidissement, ces agrégats s’enchevêtrent à leur tour pour former des agglomérats de tailles $\sim 1\mu\text{m}$. Ces agglomérats peuvent néanmoins être dispersés lorsqu’ils sont mis en solution (le meilleur solvant étant le toluène) et passés aux ultrasons. En ce qui concerne la surface de la nanoparticule de silice, si celle-ci n’était composée que de sil-

ice pure, la surface ne serait “fermée” que par des groupements siloxane Si – O – Si, représentés en rouge sur la figure 1.6. Si ces seuls groupements constituaient la surface de la nanoparticule, celle-ci aurait des propriétés hydrophobes. Néanmoins, durant le processus de fabrication, des groupements hydroxyle OH viennent se fixer sur des atomes de silicium à la surface de la nanoparticule pour former des groupements silanol Si – OH, représentés en violet sur la figure 1.6. Ce sont ces groupements qui donnent à la nanoparticule ses propriétés hydrophiles, puisque de l’eau peut venir se lier par physisorption à ces groupements silanol (molécule d’eau représentée en vert). Ces groupements silanol sont quantifiés pour les différentes poudres que nous utilisons ; leur densité surfacique est comprise entre 2 groupements par nm² pour la poudre WACKER HDK-T30 et 5 groupements par nm² pour la silice CAB-O-SIL EH5. Si tous les atomes de silicium se trouvant à la surface de la nanoparticule fixaient un groupement hydroxyle OH, la densité de groupements Si-OH serait de 7.8 nm⁻² [cab93]. L’eau est présente dans ces silices sous deux formes [Zhu00] :

- l’eau chimisorbée : ce sont les groupements hydroxyles en surface ou à l’intérieur des nanoparticules. La densité de ces groupements hydroxyles est liée au mode de fabrication de la silice.
- l’eau physisorbée : ce sont des molécules d’eau qui viennent se fixer sur les groupements silanols. Ces molécules d’eau proviennent de l’atmosphère à laquelle la silice est soumise.

La silice CAB-O-SIL EH5 étant la poudre présentant la plus grande surface spécifique et la plus forte densité de groupements silanol, on peut d’ores et déjà pressentir que le comportement hydrophile de la poudre CAB-O-SIL EH5 sera plus marqué que celui des deux autres poudres de silice pyrogénée.

Actuellement on trouve sur le marché des poudres de silice pyrogénée rendues hydrophobes ; les groupements silanol sont remplacés par des groupements complexes [wac] dont on ne connaît pas précisément la nature. Le nombre de groupements silanol par nm² peut diminuer jusqu’à 0.5 pour une poudre fortement hydrophobe. L’inconvénient de ces poudres est la méconnaissance des groupements qui les rendent hydrophobes et qui risqueraient de sensiblement complexifier l’analyse des spectres de transmission et réflexion déterminés par la suite. Nous avons donc fait le choix de ne travailler qu’avec des poudres de silice hydrophile.

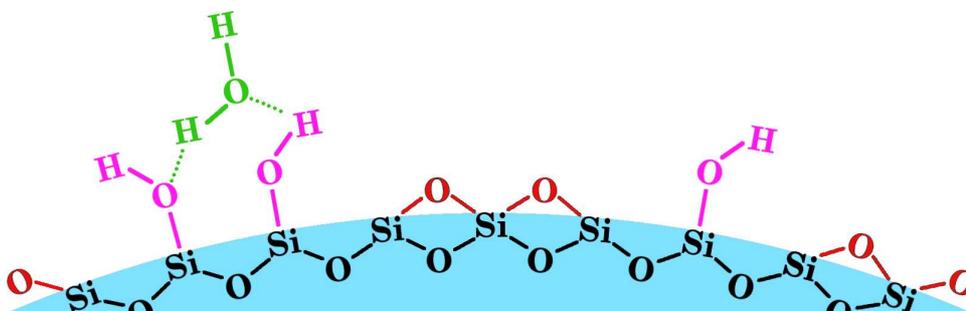


FIG. 1.6 – Groupements se trouvant typiquement en surface des nanoparticules de silice pyrogénée.

1.2.2 Caractéristiques des échantillons fabriqués et mode de fabrication

Pour étudier les propriétés radiatives des matrices nanoporeuses de silice, nous avons fait fabriquer des échantillons à partir de trois poudres commerciales différentes dont les propriétés sont présentées dans le tableau 1.2. L'ensemble des données indiquées proviennent des documentations fournies par les entreprises qui nous ont fourni les poudres [wac, cab, deg]. Les valeurs de diamètre de nanoparticule présentées sont déduites de celles de surface spécifique et de masse volumique ; en supposant des particules parfaitement sphériques et un contact ponctuel entre les particules, on démontre sans peine que la valeur du diamètre de la nanoparticule s'exprime :

$$d_p = \frac{6}{\rho_{poudre} S_{spe}} \quad (1.9)$$

Les trois poudres que nous avons utilisées ont été choisies de sorte que les propriétés de ces

	WACKER HDK-T30	CABOT Cab-O-Sil EH5	DEGUSSA Aerosil COK84
Composition	100% SiO ₂	100% SiO ₂	84% SiO ₂ , 16% Al ₂ O ₃
Masse volumique	2200 kg.m ⁻³	2200 kg.m ⁻³	~ 2480 kg.m ⁻³
Surface spécifique	300 m ² .gr ⁻¹	380 m ² .gr ⁻¹	175 m ² .gr ⁻¹
Diamètre des nanoparticules ^a	9 nm	7 nm	13.5 nm
Taille des agrégats	120 nm	200 – 300 nm	nc ^b
Densité surfacique de silanols	~ 2 nm ⁻²	~ 4 nm ⁻²	nc

^adéterminé à partir de la surface spécifique en supposant un contact ponctuel entre des particules sphériques

^bnc : non communiqué

TAB. 1.2 – Caractéristiques des différentes poudres utilisées pour fabriquer nos échantillons [wac, cab, deg].

poudres diffèrent en termes de composition, surface spécifique et caractère hydrophile comme on le verra dans la partie suivante.

Nous avons donc fabriqué des échantillons de matrice nanoporeuse de silice sans charges, ni fibres à partir des trois poudres présentées au tableau 1.2. Ces échantillons sont des pastilles dont le diamètre est de 20 ou 25 mm et dont l'épaisseur est comprise entre 2.0 mm et 5.9 mm. Une fois que nous connaissons le diamètre et la hauteur du cylindre formé par l'échantillon, nous déduisons la masse volumique apparente à partir d'une pesée de l'échantillon (~ 0.25 gr pour les plus légers). Afin d'une part que les densités de nos échantillons soient assez proches de celles qui sont utilisées pour la fabrication des superisolants microporeux et d'autre part que nos échantillons puissent se tenir, la densité visée est 300 kg.m⁻³. Avant la fabrication des échantillons, les poudres de silice utilisées ont été placées pendant une nuit complète dans un four à l'intérieur duquel la température est supérieure à 100°C afin de retirer une partie de l'eau présente dans la poudre de silice. Les échantillons sont ensuite fabriqués par compression uni-axiale à l'aide

d'un piston à des pressions voisines de 20 bars. Les échantillons ont une couleur blanche et sont presque translucides pour les plus fins. Leur résistance mécanique est très limitée, et leur consistance est friable et pelucheuse car seuls les forces de Van der Waals et l'enchevêtrement des agglomérats de silice maintiennent la cohérence mécanique de l'échantillon.

	Poudre utilisée	Épaisseur	Diamètre	Masse volumique
H1	HDK-T30	2.8 mm	20 mm	270 kg.m ⁻³
H2	HDK-T30	5.9 mm	20 mm	300 kg.m ⁻³
H3	HDK-T30	2.0 mm	25 mm	300 kg.m ⁻³
H4	HDK-T30	5.0 mm	25 mm	290 kg.m ⁻³
E1	Cab-O-Sil EH5	2.1 mm	25 mm	300 kg.m ⁻³
E2	Cab-O-Sil EH5	2.0 mm	25 mm	330 kg.m ⁻³
C1	Aerosil COK84	2.0 mm	25 mm	310 kg.m ⁻³
C2	Aerosil COK84	2.0 mm	25 mm	310 kg.m ⁻³

TAB. 1.3 – Propriétés des différents échantillons sur lesquels nous avons travaillé.

1.2.3 Organisation et caractéristiques de la matrice nanoporeuse

Les matrices élaborées avec la technique présentée précédemment sont extrêmement poreuses ($\approx 85 - 90\%$). Pour qu'une matrice de silice puisse être observée au microscope électronique en transmission (MET), celle-ci est enrésinée, puis à l'aide d'un couteau en diamant, on vient découper des *tranches* d'épaisseur ~ 50 nm. Les images MET présentées à la figure 1.3 ont été obtenues sur une matrice de silice dont la porosité vaut 85%. Ces photos laissent à penser que le matériau peut être considéré comme un ensemble d'amas de nanoparticules reliés entre eux par des structures d'aspect beaucoup plus filamentaire.

A l'heure actuelle, il reste utopique d'espérer caractériser précisément l'organisation spatiale de la matière dans une matrice nanoporeuse de silice constituée de nanoparticules plus ou moins sphériques dont le diamètre moyen est voisin de la dizaine de nanomètres. Néanmoins, expérimentalement, on peut obtenir des caractéristiques globales comme la porosité, la surface spécifique, la distribution de taille de pores ou encore la dimension fractale, dont la notion est définie dans le chapitre suivant (on précise juste ici que la dimension fractale est caractéristique de l'organisation spatiale de la matière). Dans le cadre de nos études, seules les mesures de porosité ont été systématiquement effectuées sur tous les échantillons. La surface spécifique de nos échantillons a été supposée égale à la surface spécifique de la poudre qui a servi à leur fabrication avant compaction, ce qui revient à supposer un contact ponctuel entre les agglomérats. En ce qui concerne la dimension fractale, la complexité pour obtenir des valeurs sur ce type de matériau est telle qu'on s'est essentiellement basé sur la bibliographie exposée au chapitre suivant. Néanmoins, dans le cadre de la thèse de B. Morel [Mor08], quelques mesures ont été faites sur la poudre Wacker HDK-T30 à température ambiante sur le diffractomètre PAXE du réacteur OR-

PHÉE au laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay). Les résultats obtenus seront présentés dans la partie suivante et comparés à ce qui peut être trouvé dans la littérature.

1.3 Dimension fractale - Notions et application aux matrices nanoporeuses de silice

1.3.1 Définition de la notion de dimension fractale

La notion de fractale est un concept mathématique introduit par Mandelbrot [Man75, Man83] dès 1975 :

“objet fractal” et “fractale”, termes que je viens de former pour les besoins de ce livre, à partir de l’adjectif latin fractus, qui signifie “irrégulier ou brisé”.

Les deux caractéristiques des objets fractals théoriques sont :

- Une dimension propre, appelée dimension fractale ou dimension d’Hausdorff-Besicovitch, intrinsèque à l’objet considéré. La fractalité d’un objet est définie par la relation en loi de puissance (1.10) entre le volume occupé par une partie de l’objet et la longueur caractéristique \mathcal{R} de cette partie. De plus, l’exposant dans cette relation est la dimension fractale volumique.

$$V \propto \mathcal{R}^{D_f} \quad (1.10)$$

Cette dimension fractale a la propriété d’être toujours inférieure ou égale à la dimension de l’espace dans lequel se trouve l’objet.

- L’autosimilarité, c’est-à-dire une hiérarchie infinie de détails et la même géométrie quelle que soit l’échelle à laquelle on regarde l’objet. Les objets fractals les plus simples à appréhender sont les objets géométriques que l’on génère de manière itérative à partir d’un initiateur et d’un générateur. La fractale de Vicsek autosimilaire ordonnée en est un exemple. L’initiateur de cette fractale est un carré de côté 1 (voir figure 1.7 (a)) ; son générateur est représenté sur la figure 1.7 (b). A chaque itération, chaque carré bleu constituant la figure est remplacé par le générateur. Sur la figure 1.8, on présente les résultats que l’on obtient aux itérations 2, 4 et 6. A l’itération 2 (figure 1.8 (a)), la fractale de Vicsek comporte 25 carrés de côté 1 et s’inscrit dans un carré de côté 3. A l’itération 4 (respectivement 6) (figure 1.8 (b) (respectivement 1.8(c))), la fractale de Vicsek comporte $5^4 = 625$ (respectivement $5^6 = 15625$) carrés de côté 1 et s’inscrit dans un carré de côté $3^4 = 81$ (respectivement $3^6 = 729$). Bien qu’on se soit arrêté à la sixième itération, on constate que les figures 1.8 (a), 1.8 (b) et 1.8 (c) sont très semblables à l’œil nu ; pourtant la figure 1.8 (a) est un agrandissement x9 de la figure 1.8 (b) qui est elle-même un agrandissement x9 de la figure 1.8 (c). On conçoit donc que pour un nombre d’itérations infini, quelle que soit l’échelle à laquelle on observe cet objet, il aura toujours la même apparence. A un ordre infini, un tel objet à une hiérarchie infinie de détails. Par ailleurs, il est démontré que la fractale de

Vicsek a une dimension fractale qui vaut $\frac{\log(5)}{\log(3)} = 1.4649\dots$ [Vic83].

La fractale de Vicsek, figure 1.8, a été construite en utilisant un générateur qui est constant tout au long du processus ; on a ainsi généré une structure dite autosimilaire régulière. Mais si maintenant on introduit une part d'aléatoire pour le générateur, c'est-à-dire que pour chaque carré à remplacer par son générateur on génère aléatoirement un nouveau générateur, on obtient alors un objet fractal désordonné : on perd clairement la propriété d'autosimilarité comme elle a été présentée précédemment. La figure 1.9 présente de tels objets aux itérations 2 et 5. Ces objets, bien que non autosimilaires, sont aussi qualifiés de fractals. La dimension fractale de la fractale de Vicsek désordonnée est d'ailleurs la même que celle de l'objet autosimilaire régulier, à savoir $\frac{\log(5)}{\log(3)} = 1.4649\dots$.

La définition d'un objet fractal sur la base de la reproduction d'un même motif dans ses détails de plus en plus fin une infinité de fois n'est qu'un concept mathématique. Dans la vie réelle, un objet ne pourra être considéré comme fractal que sur un nombre limité d'échelles de grandeur. On sera donc amené à considérer deux longueurs caractéristiques de l'objet appelées longueurs de coupure. On distingue :

- la longueur de coupure inférieure qui est la longueur minimale pour laquelle la relation (1.10) est valable.
- la longueur de coupure supérieure ou longueur de corrélation, ξ , qui est la longueur maximale pour laquelle la relation (1.10) reste valable.

La nature foisonne de structures qui sont fractales (comme il s'agit d'objets réels, ils ne sont fractals que sur un domaine limité) : on peut citer par exemple la côte de Norvège ($D_f = 1.52$ [Fed88]), la ramification des bronches dans les poumons ($D_f = 2.97$ [Sap01]), les branches et rameaux des plantes, les nuages, le brocoli et le chou-fleur ($D_f = 2.7$ et 2.8 [Kim97]), certaines pierres argileuses [MH86] ou encore l'écorce des arbres. Concernant de l'écorce des arbres, plus de 60 ans avant la naissance du terme de **fractale**, J. Perrin écrivait dans la préface de [Per13] :

“...sur un tronc d'arbre par exemple, il suffira de m'approcher pour distinguer sur l'écorce rugueuse les détails que je soupçonnais seulement, et pour, de nouveau, en soupçonner d'autres. Puis, quand mon œil tout seul deviendra impuissant, la loupe, le microscope, montrant chacune des parties successivement choisies à une échelle sans cesse plus grande, y révéleront de nouveaux détails, et encore de nouveaux, et quand enfin j'aurai atteint la limite actuelle de notre pouvoir, l'image que je fixerai sera bien plus différenciée que ne l'était celle d'abord perçue.”

Pour revenir au sujet qui nous intéresse, expérimentalement, il a été montré que nombre de structures formées par agrégation de petites particules peuvent être caractérisées par une dimension fractale.



FIG. 1.7 – a) L'initiateur de la fractale régulière de Vicsek; b) Le générateur de la fractale régulière de Vicsek.

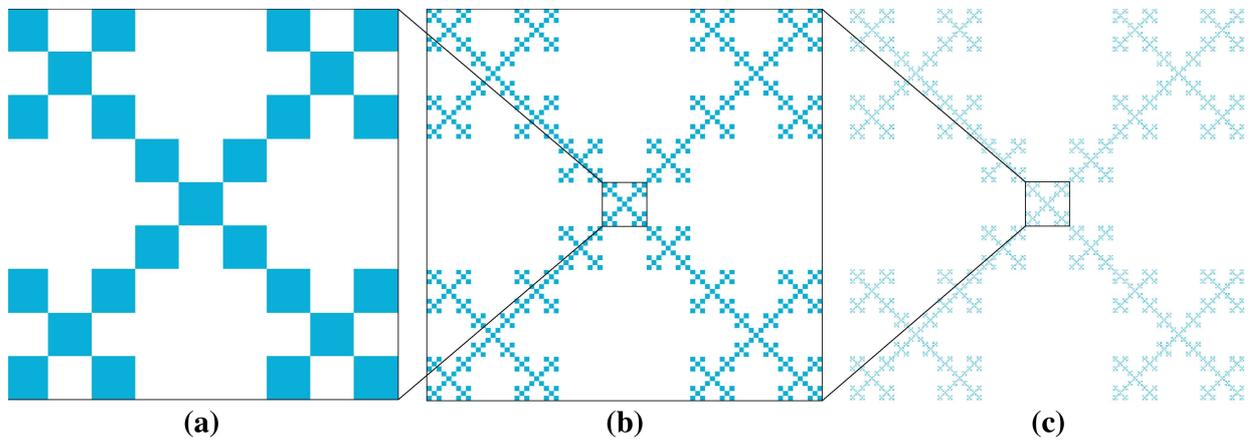


FIG. 1.8 – Les trois figures présentent la fractale régulière de Vicsek aux itérations 2, 4 et 6.

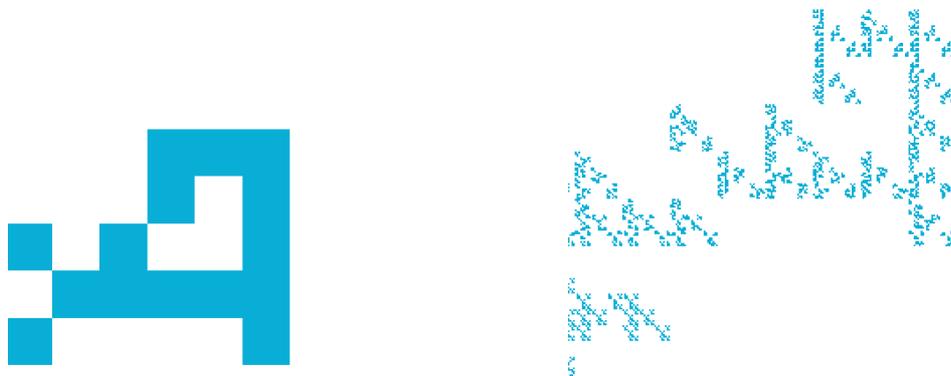


FIG. 1.9 – Fractale de Vicsek désordonnée aux itérations 2 et 5.

1.3.2 Observations expérimentales

Les structures réelles qui présentent le plus clairement un comportement fractal sont les colloïdes et les aérosols.

On appelle colloïde une substance sous forme de liquide ou de gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Typiquement, les tailles des particules vont de 2 à 200 nm. En ce qui concerne les aérosols, il s'agit en général de particules de tailles similaires aux colloïdes, mais dispersées dans un milieu gazeux (contrairement aux colloïdes qui sont dispersés en milieu liquide).

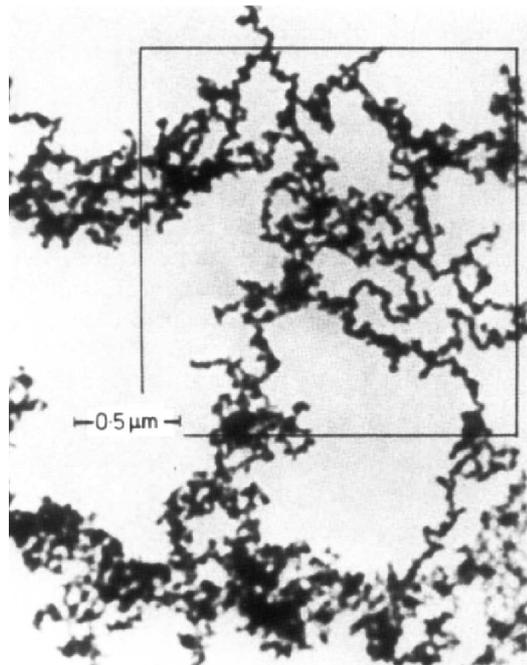


FIG. 1.10 – Photographie au microscope électronique d'un agrégat d'aérosol de fer [FW79]

C'est en 1979 que Forrest et Witten [FW79] ont démontré pour la première fois la nature fractale de ce genre d'agrégats (il ont utilisé des agrégats d'aérosol de fer dans leur expérience) en mesurant la fonction de corrélation à deux points, définie comme la probabilité de trouver des objets solides placés à une certaine distance, sur une image de microscopie électronique (figure 1.10). Ils ont démontré que cette structure possède une dimension fractale et que celle-ci vaut $D_f = 1.8$.

Suite à cette découverte, beaucoup d'études ont porté sur la détermination expérimentale des dimensions fractales d'agrégats de constitutions diverses. Les agrégats à base de suie, présents dans tous les processus industriels nécessitant une combustion, font partie des agrégats pour lesquels l'intérêt est le plus marqué [SOSR98, GCH99, MC02, TTL⁺06]. Leur dimension fractale se situe

entre 1.6 et 1.9. Un autre type de résidu de combustion est très étudié depuis le milieu des années 90 : il s'agit des particules émises par les moteurs diesel [SKB⁺98, OSC07, HSH04]. La dimension fractale de ces agrégats se situe entre 2.2 et 3.0 et varie avec de nombreux paramètres comme la vitesse de rotation ou la charge du moteur par exemple.

On peut encore citer les colloïdes de particules d'or qui possèdent eux aussi une dimension fractale expérimentalement déterminée entre 1.75 et 2.0 [WO84, WHLS85]. La figure 1.11 montre une image de microscopie électronique en transmission d'un tel agrégat.

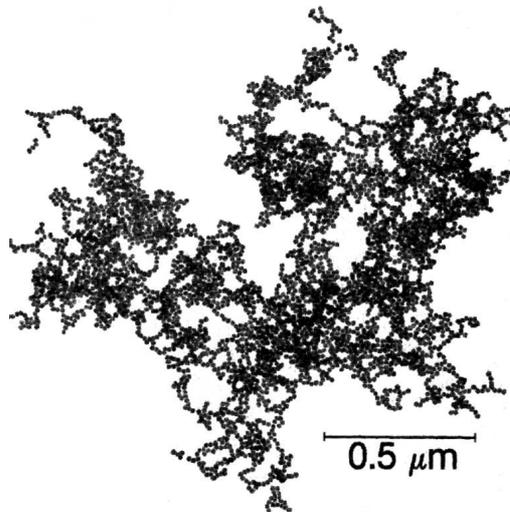


FIG. 1.11 – Image MET issue de [WO84] représentant un agrégat colloïdal composé de 4739 particules d'or.

Les agrégats à base de nanoparticules de silice sont eux aussi connus pour être fractals. Que ces agrégats soient à base de silice pyrogénée ou de silice précipitée, il ont été très largement étudiés. On présente au paragraphe suivant quelques uns des nombreux résultats disponibles dans la littérature.

1.3.3 Étude de la dimension fractale d'agrégats de particules de silice

Forrest et Witten [FW79] ont été les premiers à démontrer le caractère fractal des agrégats formés dans les flammes, dont les agrégats à base de silice pyrogénée font partie.

Les agrégats à base de silice ont été largement étudiés depuis 1983 [AP83, PA83]. Ces études morphologiques ont essentiellement pour but de déterminer les dimensions fractales de ces agrégats et de corréler les résultats avec les modèles d'agrégation existants. La liste des travaux cités concerne essentiellement les silices pyrogénées ; on citera néanmoins quelques travaux traitant

des aérogels lorsque les propriétés des nanoparticules constituant l'aérogel sont proches de celles que nous avons utilisées. Les résultats disponibles dans la littérature étant très disparates (les dimensions fractales que l'on trouve sont typiquement comprises entre 1.7 et 2.7), on classera les travaux par dimension fractale croissante autant que possible. Pour de plus amples informations concernant les autres types de silice (sols, gels, aérogels, xérogels . . .), on pourra se reporter à [Leg98].

Hamsy *et al.* [HFPJ93] se sont intéressés à des aérogels dont la masse volumique est comprise entre 70 kg.m^{-3} et 250 kg.m^{-3} et constitués de nanoparticules dont le diamètre vaut 9.6 nm. Il s'avère que la valeur de la dimension fractale, déterminée par la technique de diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering ou SANS), est indépendante de la masse volumique de l'échantillon et vaut 1.8. Néanmoins, la masse volumique du matériau a un impact sur la longueur de corrélation de la dimension fractale : plus l'échantillon est dense, plus la longueur de corrélation est faible.

Ehrburger et Jullien [EJ88a] ont déterminé par thermoporométrie [BLQE77] (noté THP dans le tableau 1.4) la dimension fractale d'agrégats d'AEROSIL 200 dispersés dans un solvant (de l'undécane ou de l'eau). Lorsque l'AEROSIL 200 est dispersé dans l'undécane, il se forme un gel de masse volumique 55 kg.m^{-3} . La taille des pores correspondant au maximum de la distribution de taille est voisine de 100 nm et la dimension fractale a été estimée à 1.77. Lorsque l'undécane est remplacé par de l'eau, la masse volumique du gel augmente jusqu'à devenir voisine $\approx 100 \text{ kg.m}^{-3}$ et la dimension fractale augmente elle aussi légèrement ($D_f = 1.96$). Ces travaux montrent l'influence du solvant sur le processus d'agrégation entre les agrégats. Les auteurs déduisent que lorsque le solvant est de l'undécane, la probabilité de collage entre particules ou amas est plus élevée (les forces électrostatiques sont écrantées) que lorsque le solvant est de l'eau et que l'algorithme d'agrégation le plus représentatif est l'algorithme d'agrégation rapide DLCCA ($D_f = 1.8$). Lorsque l'AEROSIL 200 est dispersé dans l'eau, l'augmentation de la dimension fractale et la densification des échantillons traduisent un écrantage partiel des forces électrostatiques. L'algorithme le plus à même de décrire le processus d'agrégation est alors l'algorithme RLCA qui conduit à des dimensions fractales voisines de 2 ($D_f = 2.04$). D'autres auteurs présentent des valeurs similaires de dimension fractale. On citera notamment les travaux de Martin *et al.* [MSH86] et Hurd *et al.* [HSM87]. Ces deux études se basent sur trois poudres de silice pyrogénée CAB-O-SIL (M5, EH5 et HS5) dispersées dans de l'eau par sonication. La dimension fractale est déterminée par diffusion de neutrons (SANS), par diffusion de la lumière (DL) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Il ressort de leurs études que la dimension fractale est comprise entre 1.8 ± 0.1 et 2.0 ± 0.1 suivant le type de poudre utilisée d'une part et la relation utilisée pour déterminer cette dimension fractale à partir des diagrammes de diffusion expérimentaux.

Deux autres études méritent d'être mentionnées puisqu'elles traitent de silice pyrogénée WAKER HDK-N20, qui est assez semblable à la silice que nous utilisons. Nous constatons que les auteurs trouvent deux dimensions fractales différentes, largement supérieures à celle couramment admise pour les agrégats de silice, et qui valent respectivement 2.28 [BGG⁺07] et 2.6 [Bar95]. Beaucoup

Référence	Matériau	Diamètre des particules	Moyen de caractérisation	D_f
[HFPJ93]	Aérogel	9.6 nm	SANS	1.8
[EJ88a]	AEROSIL 200	13.6 nm	THP	1.77
	AEROSIL 200	13.6 nm	THP	1.96
[MSH86, HSM87]	CAB-O-SIL EH5	7.1 nm	SAXS, SANS	1.81 ± 0.1
	CAB-O-SIL HS5	8.4 nm	SAXS, SANS	1.84 ± 0.1
	CAB-O-SIL M5	13.6 nm	SAXS, SANS	1.91 ± 0.1
[SK84]	nc ^a	nc	SAXS	2.00 ± 0.1
[SK86]	LUDOX SM	~ 7.0 nm	SAXS	2.00 ± 0.1
[SMWC84]	LUDOX SM	~ 7.0 nm	DL	2.12 ± 0.05
[DBCS90]	Aérogel	nc	NMR, SAXS	2.2 ± 0.1
[BGG ⁺ 07]	WAKER HDK-N20	13.6 nm	SANS	2.28 ± 0.05
[Bar95]	WAKER HDK-N20	13.6 nm	SAXS	2.6 ± 0.1

TAB. 1.4 – Synthèse de quelques dimensions fractales expérimentales obtenues sur différentes silices.

^anc : non communiqué

d'autres études sont disponibles dans la littérature et peuvent être citées concernant la dimension fractale d'agrégats de silice. Par exemple :

- [AC86] montrent que quelle que soit la dimension fractale des agrégats de silice Ludox (diamètre des nanoparticules de 22 nm et $D_f = 1.75$ d'après leurs mesures), ces agrégats se réarrangent en un temps qui, suivant le pH de la solution dans laquelle est dispersée la silice, peut varier de quelques minutes à quelques heures pour former des agrégats dont la dimension fractale vaut 2.08 ± 0.05 .
- Les travaux présentés dans [VWPC88] concernent les aérogels. Il s'avère que, sur leurs matériaux, quelle que soit la densité de l'aérogel (comprise entre 95 et 356 kg.m⁻³), la dimension fractale déterminée par la technique de diffusion de neutrons vaut 2.4 ± 0.01 .

Les résultats présentés ci-dessus et ceux reportés dans le tableau 1.4 concernent essentiellement des silices pyrogénées ; on a cependant adjoint quelques résultats obtenus sur des aérogels dont les masses volumiques ou diamètres de nanoparticules sont voisines de ceux que nous utilisons, et nous constatons que les dimensions fractales qu'ils obtiennent sont assez proches de ce qui est observé sur les silices pyrogénées. Dans les travaux cités ci-dessus, les poudres de silice pyrogénée (type CAB-O-SIL, AEROSIL, WACKER HDK) sont dispersées avant caractérisation. Or les travaux de [EJ88a] montrent clairement la sensibilité de la dimension fractale au solvant utilisé qui peut être susceptible ou non de permettre une réorganisation des agrégats.

Les seuls travaux disponibles dans lesquels des poudres de silice pyrogénée sont caractérisées sous une forme compressée sont les travaux de Freltoft *et al.* [FKS86]. Dans cette étude, les auteurs se sont intéressés à la dimension fractale d'échantillons à base de CABOSIL M5 et

d'ALFASIL. Les études ont été faites en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau 1.5. ξ est la longueur de corrélation et r_p est le rayon des particules. Les échantillons faisant partie de la série notée F ont été fabriqués en compactant à différentes pressions de la silice pyrogénée (mode de fabrication et densités similaires à ceux de nos échantillons) afin d'obtenir des échantillons dont la masse volumique est comprise entre 130 et 450 kg.m⁻³. La deuxième série notée D concerne de la silice dispersée dans de l'eau, échantillons dont la masse volumique de silice varie entre 6 et 10 kg.m⁻³. Les résultats reportés dans le tableau 1.5 exhibent l'indépendance de la dimension fractale vis-à-vis de la densité pour les échantillons constitués de poudre de silice compactée (série F). Si on considère les échantillons de la série D, on constate que la dimension fractale varie elle aussi très peu. Par contre, pour les deux séries d'échantillons, c'est la longueur de corrélation (ou rayon de portée) de la dimension fractale, notée ξ , qui varie avec la densité. Cette observation est expliquée par le degré d'interpénétration entre agrégats voisins qui augmente lorsque la densité de silice augmente. Au passage, on notera que la portée de la dimension fractale, ξ , pour l'échantillon F3 de masse volumique 340 kg.m⁻³ (valeur relativement proche de celles nos échantillons), est de seulement cinq à six fois le rayon des nanoparticules constituantes.

Échantillon	Masse volu- mique (kg.m ⁻³)	r_p (nm)	ξ (nm)	D_f
F1	130	1.9 ± 0.1	13.2 ± 0.6	2.60 ± 0.03
F2	170	1.9 ± 0.1	12.1 ± 0.4	2.65 ± 0.03
F3	340	1.9 ± 0.1	10.4 ± 0.3	2.64 ± 0.03
F5	450	1.8 ± 0.1	10.0 ± 0.4	2.55 ± 0.04
D11	8	2.3 ± 0.1	31 ± 2	2.41 ± 0.02
D31	6	2.4 ± 0.1	56 ± 10	2.27 ± 0.04
D41	10	2.2 ± 0.1	52 ± 9	2.29 ± 0.03
D51	8	2.3 ± 0.1	42 ± 4	2.38 ± 0.02

TAB. 1.5 – Résultats obtenus par Freltoft *et al.* [FKS86]

Pour finir, nous annonçons que des mesures de dimension fractale avaient été faites dans le cadre de la thèse de B. Morel [Mor08]. L'échantillon est une pastille de silice à base de poudre WACKER HDK-T30 obtenue par un mode de fabrication similaire à nos échantillons. La valeur qui a été trouvée est voisine de 2 [LAM07].

Les informations, issues de cette étude bibliographique, les plus importantes à retenir sont les suivantes :

- La dispersion des valeurs de dimension fractale que l'on peut trouver dans la littérature est

très importante, néanmoins les dimensions fractales obtenues sur de la silice, pyrogénée notamment, est généralement comprise en 1.75 et 2.5.

- La portée de la structure fractale, ou longueur de corrélation, une fois le matériau compacté est très faible : de deux à quatre fois le diamètre des nanoparticules qui constituent le matériau ; on peut donc s'interroger quant au sens de la dimension fractale pour décrire le matériau.

Pour en finir avec cette étude bibliographique concernant la dimension fractale, on remarquera que les valeurs de dimension fractale qui apparaissent dans la littérature sont presque toutes contenues dans l'intervalle des valeurs de dimension fractale produites par les algorithmes de génération qui seront présentés ultérieurement au paragraphe 4.4.

1.4 Conclusion

On s'est, dans ce premier chapitre, familiarisé avec le matériau superisolant thermique. Une description détaillée a été faite en ce qui concerne les propriétés thermiques et la composition de ces matériaux et l'impact de leur constitution sur leurs propriétés thermiques. Nous avons notamment montré que l'intérêt porté au transfert radiatif dans ces matériaux est assez minime puisqu'il arrive que celui-ci soit négligé ; or on a vu dans l'étude bibliographique que lorsque le matériau est sous vide, c'est-à-dire que le transfert thermique par la phase gazeuse est nul, le transfert radiatif pouvait atteindre 60% du transfert thermique total lorsque le matériau n'est pas opacifié et environ 25% du transfert thermique total lorsque celui-ci est opacifié. Le transfert radiatif à l'intérieur de ces matériaux est directement relié aux propriétés radiatives de ces superisolants thermiques. L'amélioration des performances de ces matériaux passe donc par une amélioration de la connaissance de leurs propriétés radiatives. Pour l'étude qui nous intéresse, la matrice nanoporeuse étant le principal composant en terme de fraction massique de ces matériaux, nous nous sommes ensuite concentrés sur la matrice nanoporeuse de silice seule. On a exposé les propriétés des poudres de silice que nous utiliserons et la complexité des propriétés de ces poudres, notamment en terme de définition d'un diamètre de nanoparticule, de la taille caractéristique des agrégats ou encore de leurs propriétés hydrophiles. En ce qui concerne le diamètre des nanoparticules, l'observation de ces nanoparticules sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission a montré que les diamètres déterminée à partir de la surface spécifique et de la masse volumique sont relativement proches de ce qui peut être observé dans la littérature. Quant aux propriétés hydrophiles, elle sont relativement bien connues, puisque les fournisseurs des poudres sont capables de nous préciser la densité surfacique de groupements silanol, groupements qui donnent aux nanoparticules et donc aux matrices nanoporeuses leurs propriétés hydrophiles. L'essentiel des propriétés de nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice est bien connues (porosité, surface spécifique). C'est lorsque l'on s'interroge sur la structuration de ces matrices que des divergences apparaissent. A l'heure actuelle, il est très compliqué d'obtenir une représentation par microtomographie de notre matériau. La seule donnée à laquelle nous pouvons nous référer pour obtenir des informations concernant la structuration de ces matrices nanoporeuses de silice est la

dimension fractale. On a présenté au paragraphe précédent quelques résultats disponibles dans la littérature et on a vu que les valeurs disponibles sont très dispersées. La valeur déterminée sur des échantillons semblables à ceux que nous avons utilisés est voisine de 2, et les valeurs trouvées sur les silices nanométriques dans la littérature s'étendent entre 1.75 et 2.65. On peut interpréter cette dispersion des valeurs de dimension fractale comme le reflet de la complexité de la nanostructure de ces matrices de silice qui transparaît également sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission.

Chapitre 2

Détermination expérimentale des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Le matériau étudié est la matrice nanoporeuse de silice présentée au chapitre précédent. Dans cette partie, on s'attelle à déterminer les propriétés radiatives d'échantillons de matrice nanoporeuse constitués de différentes poudres de silice par méthode inverse. Après une description des matériels utilisés pour déterminer les propriétés optiques (transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques) des échantillons, on présentera l'équation du transfert radiatif ainsi que les conditions aux limites utilisées, la méthode de résolution choisie, puis la technique d'inversion utilisée. Enfin, les spectres de propriétés radiatives seront présentés et commentés.

2.1 Caractérisation optique des échantillons

2.1.1 Description des deux spectromètres utilisés

Les échantillons de matrices nanoporeuses de silice ont été caractérisés à l'aide de deux spectromètres sur la gamme de longueurs d'onde $[0.250\mu\text{m}; 20\mu\text{m}]$. Les grandeurs que nous avons mesurées sont les transmittance et réflectance monochromatiques directionnelles-hémisphériques.

Le premier spectromètre utilisé est un spectromètre à réseau VARIAN CARY 5000. Ce spectromètre a une plage de mesure comprise entre 175 nm et 3.3 μm . Les mesures d'intérêt étant les transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques, le spectromètre est équipé d'une sphère intégrante en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ; l'utilisation de la sphère intégrante limite la bande spectrale de mesure à $[250\text{ nm}; 2.5\ \mu\text{m}]$, la réflectivité de la sphère se dégradant en dehors de cette plage de longueurs d'onde. Cette sphère a un diamètre interne de 110 mm et sa surface intérieure est recouverte d'une épaisseur de 4 mm de PTFE de masse volumique $100\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les sources utilisées sont une lampe à arc au deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm et une lampe halogène au tungstène pour les longueurs d'ondes supérieures à 600 nm. Les

mesures sont effectuées par deux détecteurs : le premier est un photomultiplicateur R928 PMT pour la gamme de longueurs d'ondes [175 nm; 900 nm] et le second est une photodiode en PbS pour la gamme [900 nm; 3 μm].

Le second spectromètre est un spectromètre à transformée de Fourier de type BRUKER IFS66V. La plage de travail de ce spectromètre est [1.6 μm ; 20 μm]. Ce spectromètre a la possibilité de travailler sous vide (la pression dans la chambre des optiques et où l'échantillon est positionné est inférieure à 3 mbar) afin que les pics d'absorption de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère ou du CO₂ ne viennent pas entacher les spectres expérimentaux. Comme le VARIAN CARY 5000, il est équipé d'une sphère intégrante ; la sphère utilisée est une sphère LABSPHERE CSTM-RSA-BR-55ID en or dont le diamètre intérieur vaut 76 mm et percée d'ouvertures de diamètre 20 mm. Le spectromètre est équipé d'une séparatrice en germanium sur un support en bromure de potassium. L'ouverture du diaphragme se situant entre la source et l'échantillon est choisie à la valeur de 1.2 mm, ce qui correspond à un diamètre de spot au niveau de l'échantillon de 7 mm, diamètre de tache bien inférieur au diamètre des trous de la sphère. En ce qui concerne les paramètres de mesure, les spectres présentés résultent de la moyenne des interférogrammes de 300 mesures. Le détecteur utilisé est un détecteur HgCdTe de référence MCT D316 ; ce type de détecteur étant très sensible au bruit notamment d'origine thermique, il est refroidi à l'azote liquide (77 K). La source utilisée est un global qui émet dans la bande spectrale [1.8 μm ; 25 μm]. On précise ici que le spectromètre BRUKER IFS66V permet aussi d'acquérir des spectres de transmittance directionnelle-directionnelle à incidence normale. Leur exploitation pourrait nous permettre de déterminer un nombre plus important de paramètres (relatifs à la fonction de phase notamment) caractéristiques du transfert radiatif au sein des milieux semi-transparents que constituent nos échantillons. Néanmoins, les échantillons auxquels nous avons affaire étant, soit extrêmement diffusants soit absorbants, leurs transmittances directionnelles-directionnelles sont partout quasi-nulles et il ne nous a pas été possible d'exploiter ces signaux expérimentaux.

Sur tous nos échantillons, les spectres de transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques ont été collectés sur la bande [250 nm; 20 μm] au moyen des deux spectromètres. Ces spectres sont présentés sur les figures 2.1 à 2.9. On note immédiatement que les spectres tracés sont continus. Or, les deux spectromètres possèdent une bande de recouvrement comprise entre 1.6 μm et 2.5 μm et les deux spectres produits par les deux spectromètres sur un même échantillon dans cette zone ne se superposent jamais parfaitement. Les deux spectres sont donc pondérés l'un par rapport à l'autre tout en sachant qu'au-delà de 2 μm , ce sont les spectres issus du BRUKER IFS66V qui sont les plus fiables (notamment à cause de la chute de la réflexion de la sphère intégrante utilisée dans le VARIAN CARY 5000 au-delà de 1.8 μm) ; en deçà de 1.8 μm , ce sont les spectres du VARIAN CARY 5000 qui sont considérés comme faisant foi (dans la plage de longueurs d'onde [1.6 : μm ; 1.8 μm], on atteint les limites du global utilisé dans le BRUKER IFS66V).

2.1.2 Description des spectres de transmittance et réflectance obtenus

Les spectres de transmittance et réflectance sont présentés avec une échelle logarithmique pour les ordonnées car les valeurs obtenues varient sur deux décades. L'utilisation d'une échelle linéaire aurait donc rendu illisible les spectres lorsque les valeurs prises par la transmittance et la réflectance étaient petites devant 1 (typiquement de l'ordre de quelques 10^{-2}). De plus, les spectres sont coupés à 10^{-2} car lorsque les valeurs des spectres de transmittance et réflectance sont en deçà du pour cent, nous considérons que les valeurs ne sont pas dignes de confiance. Les spectres de transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques que nous avons collectés sur les échantillons H1 et H2 (échantillons constitués de la poudre de silice WACKER HDK-T30 et d'épaisseurs différentes : respectivement 2.8 mm et 5.9 mm) sont présentés figures 2.1 et 2.2. On trouve logiquement que la transmittance diminue lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente. Autour de $3\mu\text{m}$, la transmittance est quasiment nulle : comme on le verra plus tard, ce large pic d'absorption est dû à la présence d'eau adsorbée dans le matériau. Au dessus de $8\mu\text{m}$, la transmission est coupée pour l'échantillon le plus fin : cette coupure est due à l'absorption de la silice. Le fait qu'il n'y ait pas cette coupure de signal pour l'échantillon le plus épais des deux nous laisse penser que le spectre obtenu pour l'échantillon H2 n'est pas fiable. En ce qui concerne la réflectance, celle-ci augmente avec l'épaisseur de l'échantillon : un tel comportement est tout à fait cohérent, il trouve son explication dans le fait que la quantité de photons rétrodiffusés augmente avec l'épaisseur. Enfin, lorsque la longueur d'onde est supérieure à $8\mu\text{m}$, la réflectance devient indépendante de l'épaisseur d'échantillon, ce qui semble raisonnable : dans cette gamme de longueurs d'onde, la silice étant très absorbante, même l'échantillon le plus mince est optiquement épais.

Les figures 2.3 et 2.4 présentent les spectres de transmittance et réflectance obtenus sur les échantillons H3 et H4. Comme précédemment, les échantillons sont constitués de la poudre de silice WACKER HDK-T30 et d'épaisseurs différentes, respectivement 2.0 mm et 5.0 mm, et l'ensemble des remarques faites à partir des spectres obtenus sur les échantillons H1 et H2 restent valables. On peut néanmoins faire deux remarques supplémentaires :

- La première concerne les spectres de transmittance : plaçons les quatre spectres de transmittance obtenus sur les quatre échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 sur un même graphique et observons plus particulièrement ces spectres entre $3\mu\text{m}$ et $9\mu\text{m}$. Dans cette zone (Fig. 2.5) apparaissent deux pics d'extinction (à $5.35\mu\text{m}$ et $6.14\mu\text{m}$) sur les deux échantillons les plus minces (H1 et H3) (nous verrons plus loin la signification physique de ces deux pics). Sur l'échantillon H4, ces pics sont noyés dans le bruit ; l'épaisseur importante de l'échantillon (5.0 mm) en est la cause. Si on s'intéresse maintenant au signal transmis par l'échantillon H2, on constate d'une part que celui-ci transmet une quantité de signal supérieure aux échantillons plus minces, H1 et H3, et d'autre part que les deux pics d'extinction détectés précédemment ne sont pas présents. Nous sommes d'avis qu'au-delà de $4.8\mu\text{m}$, le spectre de transmittance acquis sur l'échantillon H2 est erroné ; cette partie de spectre sera donc ignorée dans la suite de notre travail.

- La seconde concerne les spectres de réflectance : si on positionnait sur un même graphique les spectres de réflectance obtenus sur les quatre échantillons H1 à H4, on constaterait que les réflectances aux basses longueurs d'onde convergent vers deux valeurs distinctes : ~ 0.92 pour les échantillons H1 et H2, et ~ 0.72 pour les échantillons H3 et H4. Or le milieu est quasi-opaque aux longueurs d'onde en deçà de 400 nm car les transmittances obtenues pour les quatre échantillons sont quasiment nulles et les réflectances pour les échantillons appartenant à une même série (H1 et H2, respectivement H3 et H4) convergent vers les mêmes valeurs, le milieu peut donc être considéré comme infini et donc opaque ; les réflectances devraient toutes converger vers une même valeur. Des étalonnages ayant été effectués avant chacune des deux séries de mesures (on constatera d'ailleurs que pour chaque série on a bien convergence de la réflectance vers une même valeur), il paraît difficile de mettre en doute les valeurs expérimentales. On ne peut pas non plus attribuer cette variation de réflectance à une inhomogénéité locale au point de focalisation du faisceau émis par la source, car les réflectances obtenues sur deux échantillons provenant d'une même série ne convergeraient pas vers une même valeur. Les deux autres paramètres auxquels peuvent être imputées ces différences sont le matériau constitué d'une part et la poudre utilisée d'autre part. Le procédé utilisé pour fabriquer les échantillons étant commun aux deux séries d'échantillons, celui-ci ne peut être incriminé. Le dernier élément qui a pu différencier entre les deux séries d'échantillons est la poudre utilisée. Les poudres peuvent en effet provenir de deux lots différents, et donc être d'âges différents. Il a en effet été démontré [LAM07] que le vieillissement des silices avait un impact important sur la structure de ces matériaux si le stockage n'était pas effectué dans des conditions drastiques en termes de température et d'hygrométrie. C'est à l'heure actuelle l'explication qui nous semble être la plus plausible.

Focalisons-nous maintenant sur les spectres de transmittance (figure 2.6) et réflectance (figure 2.7) obtenus sur les échantillons C1 et C2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de silice AEROSIL COK84. Les deux échantillons étant de même épaisseur et fabriqués à la même date avec de la poudre provenant d'un unique sachet, il est logique d'obtenir des spectres qui se superposent parfaitement sur presque l'ensemble de la plage de longueurs d'onde étudiée. En ce qui concerne les spectres de transmittance, comme sur les spectres obtenus sur les échantillons H1 à H4, on distingue très nettement la présence de l'eau (bande d'absorption autour de $2.8 \mu\text{m}$) et les pics d'extinction à $5.35 \mu\text{m}$ et $6.14 \mu\text{m}$. Les spectres de réflectance quant à eux sont parfaitement analogues ; seules de très légères différences subsistent dans la zone de fusion des spectres obtenus avec les deux spectromètres ($[1.6 \mu\text{m}; 2.5 \mu\text{m}]$) et autour de la longueur d'onde de $4.0 \mu\text{m}$.

Si on considère à leur tour les spectres de transmittance et réflectance acquis sur les échantillons E1 et E2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de CAB-O-SIL EH5 (figures 2.8 et 2.9), on constate des disparités assez importantes, et ce quel que soit le spectre considéré (transmittance ou réflectance). Or on rappelle pour mémoire que les échantillons ont la même épaisseur et qu'ils ont

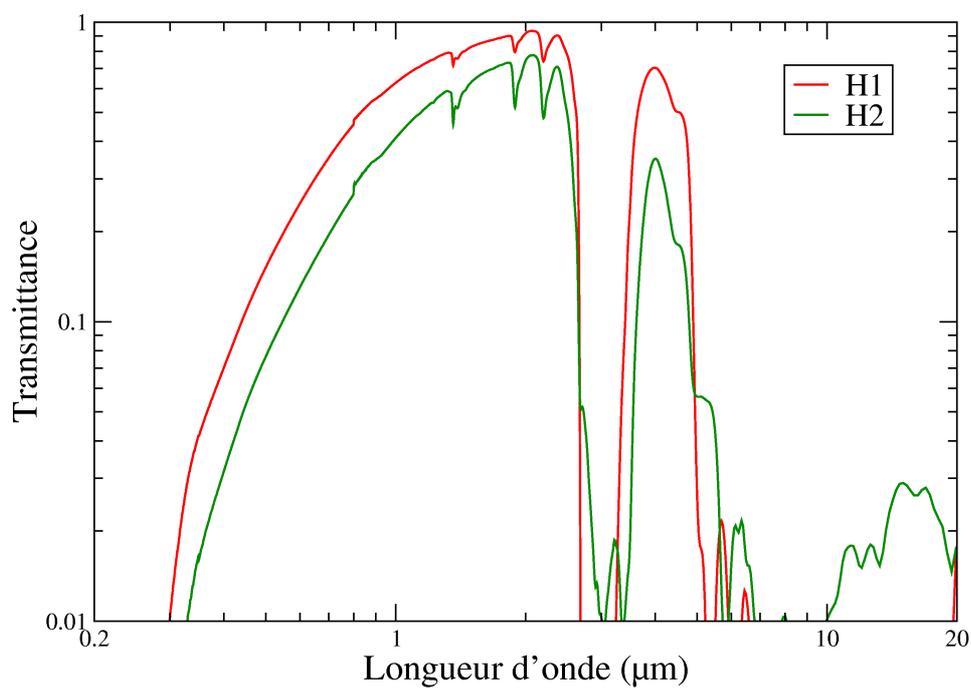


FIG. 2.1 – Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs respectives 2.8 mm et 5.9 mm à base de silice WACKER HDK-T30.

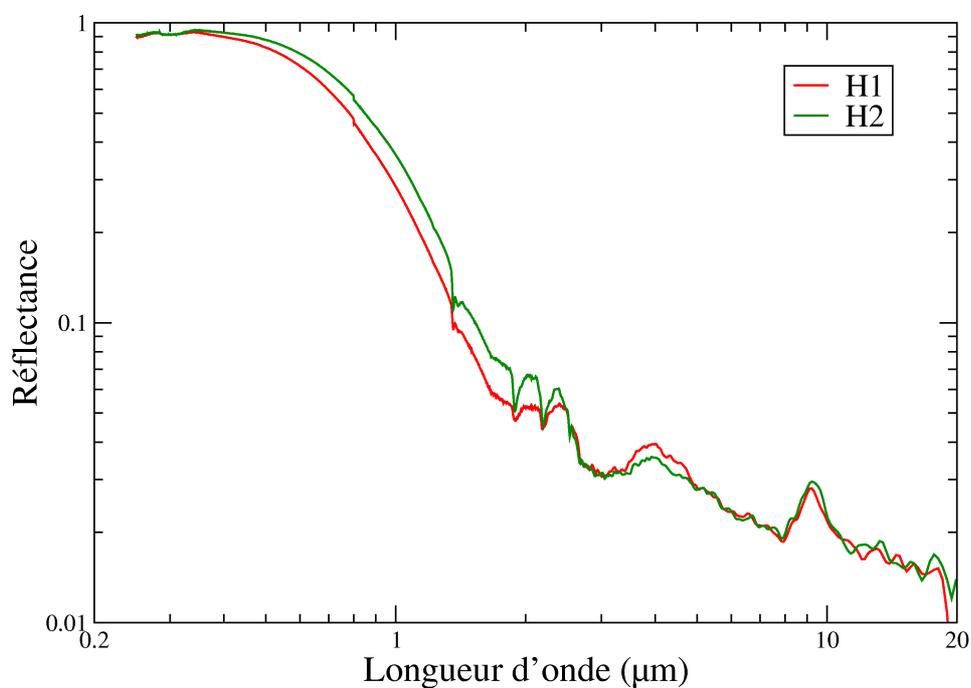


FIG. 2.2 – Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs respectives 2.8 mm et 5.9 mm à base de silice WACKER HDK-T30.

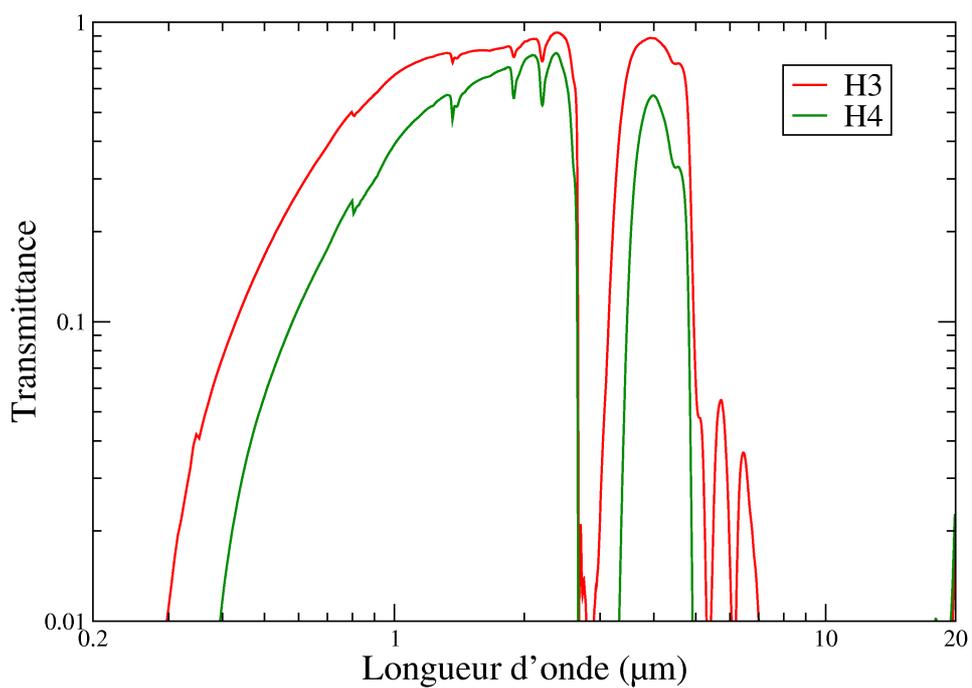


FIG. 2.3 – Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm à base de silice WACKER HDK-T30.

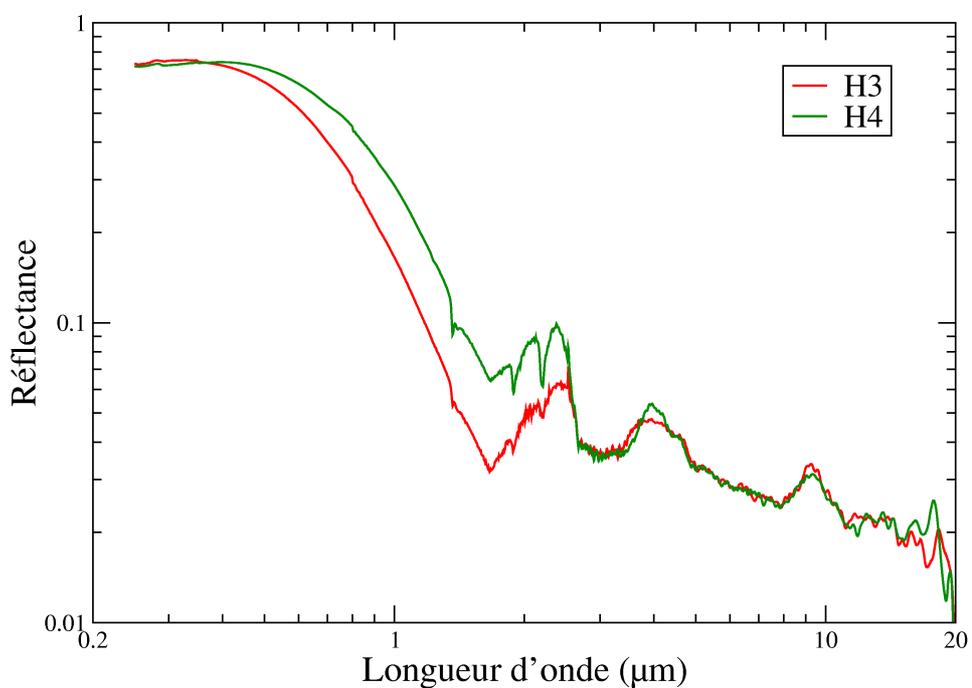


FIG. 2.4 – Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les deux échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm à base de silice WACKER HDK-T30.

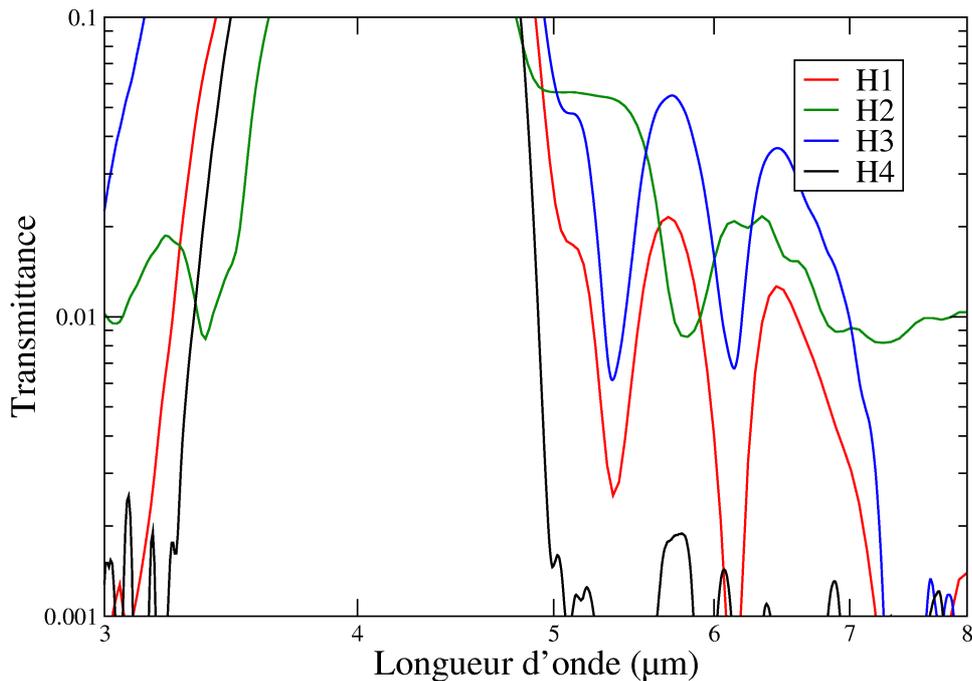


FIG. 2.5 – Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus sur les quatre échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 ; agrandissement sur la bande spectrale $[3 \mu\text{m}; 9 \mu\text{m}]$.

été pressés à la même date à partir de la même poudre. Une observation plus fine de la surface des deux échantillons a révélé un léger dépôt de graisse blanche sur l'échantillon E2. Cette graisse a dû être utilisée lors de la fabrication des deux échantillons afin qu'ils puissent être démoulés sans qu'ils ne se disloquent, la tenue mécanique étant beaucoup plus faible pour ces échantillons que pour les précédents. L'observation de graisse blanche à la surface de l'échantillon E2 est cohérente avec le fait que la transmittance de l'échantillon E1 est plus élevée que celle de l'échantillon E2, la graisse apportant de l'extinction supplémentaire. Dans les chapitres suivants, nous ignorerons donc les résultats expérimentaux collectés sur l'échantillon E2, et les comparaisons avec la théorie de Mie et l'approximation dipolaire discrète ne seront opérées que sur les spectres de propriétés radiatives issus de l'échantillon E1.

2.2 Détermination des propriétés radiatives par méthode inverse

Dans ce paragraphe, nous allons exposer la méthode inverse que nous avons mise en place pour déterminer les propriétés radiatives de nos échantillons. N'ayant accès qu'à deux données expérimentales qui sont les spectres de transmittance et réflectance, nous ne serons capables de déterminer que deux grandeurs relatives aux propriétés radiatives. Nous ne pourrons donc pas faire mieux qu'identifier les spectres de coefficient d'extinction et d'albédo de diffusion sans pou-

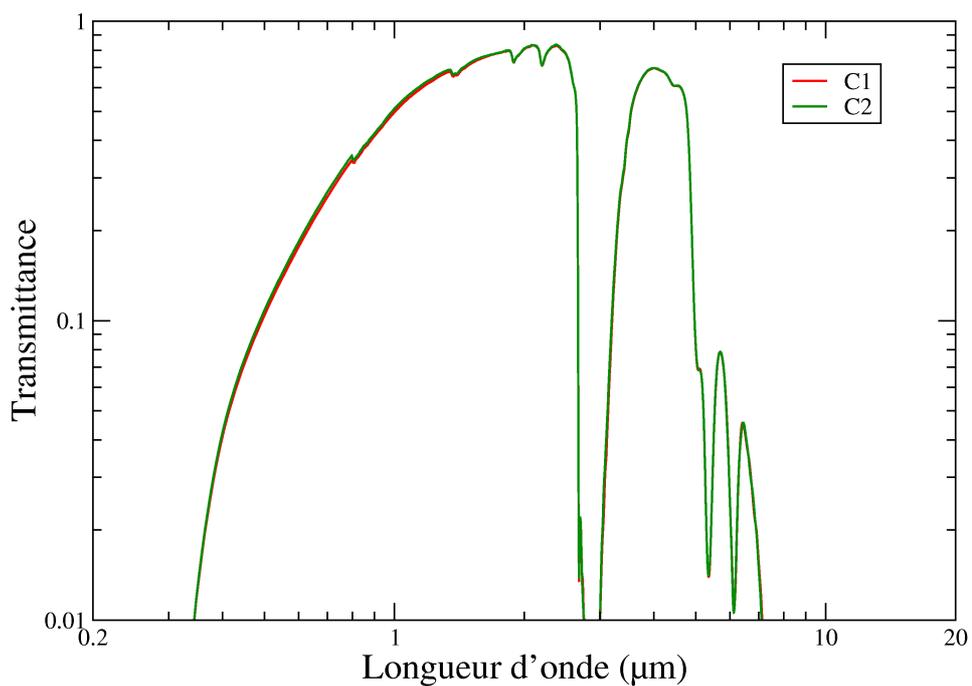


FIG. 2.6 – Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les deux échantillons C1 et C2 à base de silice AEROSIL COK84

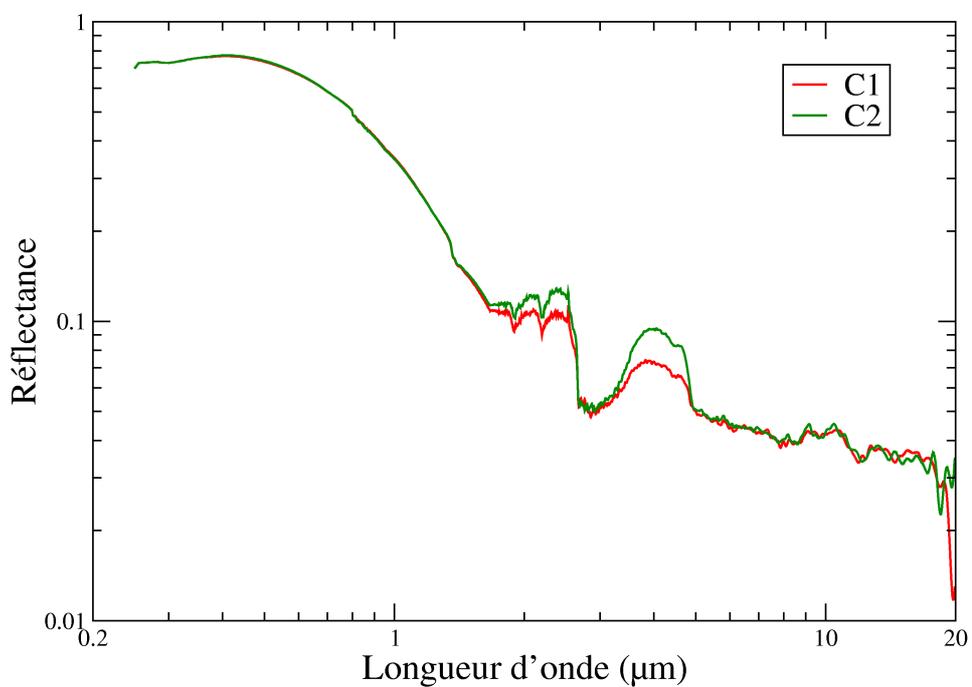


FIG. 2.7 – Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les échantillons à base de silice AEROSIL COK84

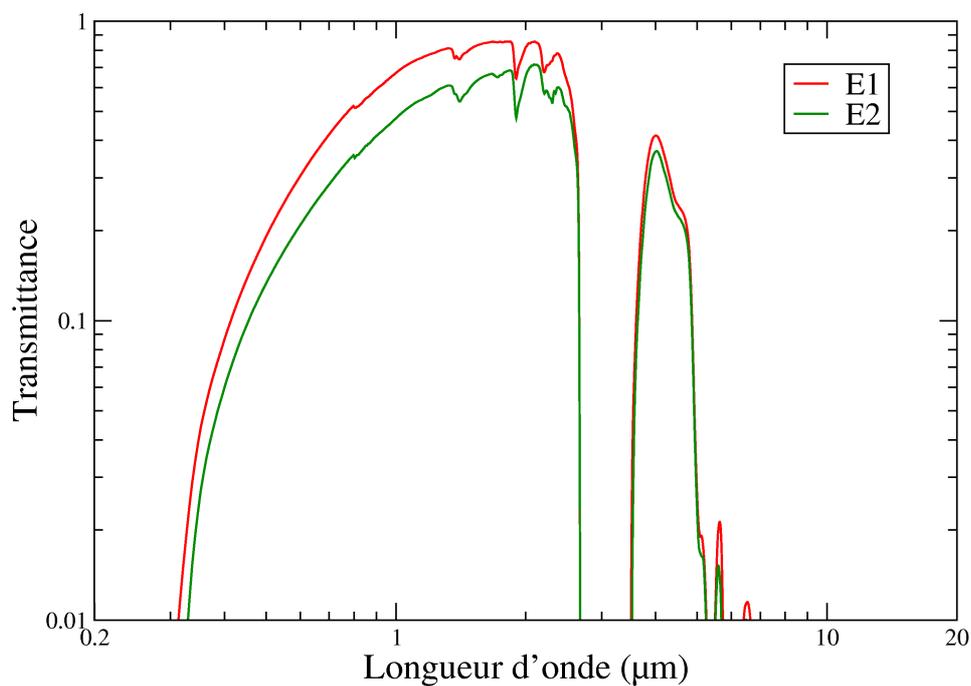


FIG. 2.8 – Spectres de transmittance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les deux échantillons E1 et E2 à base de silice CAB-O-SIL EH5

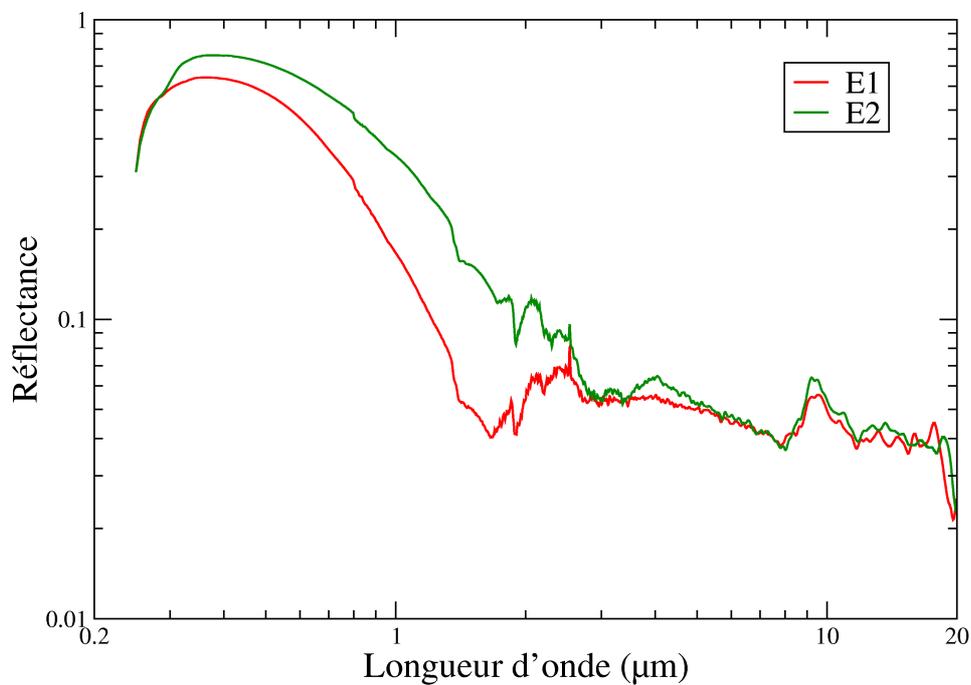


FIG. 2.9 – Spectres de réflectance directionnelle-hémisphérique obtenus pour les échantillons à base de silice CAB-O-SIL EH5

voir obtenir de renseignements relatifs à la fonction de phase. La détermination des propriétés radiatives (*i.e.* des spectres de coefficient d'extinction et d'albédo de diffusion) à partir des spectres de transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques mesurés sur nos échantillons est réalisée par inversion de l'Équation du Transfert Radiatif (ETR). Ce chapitre décrit tout d'abord cette équation de volume, puis précise les conditions aux limites qui lui sont associées, la méthode utilisée pour la résoudre, et la procédure numérique associée. Enfin, les résultats obtenus seront présentés et commentés.

2.2.1 L'équation du transfert radiatif

Dans un milieu semi-transparent *homogène* et isotrope, le transfert radiatif est régi par l'Équation du Transfert Radiatif (ETR). En régime stationnaire pour un milieu semi-transparent absorbant, diffusant et émettant, l'ETR s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u})}{\partial s} = -\beta_\lambda L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) + \kappa_\lambda n_\lambda^2 L_\lambda^0[\vartheta(\mathbf{r})] + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \mathcal{P}_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u}) L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}') d\Omega' \quad (2.1)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide, \mathbf{r} est le vecteur position, s est l'abscisse curviligne, et \mathbf{u} est le vecteur unitaire définissant la direction de propagation. $L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ est le champ de luminance monochromatique en \mathbf{r} suivant la direction de propagation \mathbf{u} , κ_λ , σ_λ et $\beta_\lambda (= \kappa_\lambda + \sigma_\lambda)$ sont respectivement les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction monochromatiques du milieu semi-transparent. Enfin, l'indice n_λ est, $L_\lambda^0[\vartheta(\mathbf{r})]$ est l'émission monochromatique du corps noir dans le vide à la température ϑ en \mathbf{r} et $\mathcal{P}_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u})$ est la fonction de phase monochromatique du milieu semi-transparent.

Cette équation traduit un bilan de puissance sur un intervalle $[\lambda; \lambda + d\lambda]$ sur un élément de volume dV centré en \mathbf{r} suivant une direction de propagation \mathbf{u} .

Au moyen de l'ETR, on veut modéliser le transfert radiatif intervenant lors des mesures effectuées avec les deux spectromètres dans les échantillons. On fait plusieurs hypothèses qui nous semblent raisonnables et qui permettent de simplifier l'équation (2.1) :

- Les échantillons sont assimilés à des milieux homogènes : les propriétés radiatives (κ_λ , σ_λ et $\beta_\lambda (= \kappa_\lambda + \sigma_\lambda)$) et optiques (n_λ) intervenant dans l'ETR seront celles du milieu homogène équivalent des points de vue radiatif et optiques.
- La propagation du rayonnement dans l'échantillon est considérée comme unidimensionnelle. Cette hypothèse sera validée par la suite.
- L'échantillon étant caractérisé à température ambiante, l'émission propre du matériau est négligée, celle-ci étant très faible devant l'éclairement du spectromètre (ceci est vrai dans le domaine UV-visible). Quant aux mesures dans l'infrarouge, elles sont faites avec un spectromètre à transformée de Fourier ne prenant pas en compte le terme d'émission, on peut donc là aussi omettre le terme d'émission propre.
- On se trouve en présence de symétrie azimutale.

Ces hypothèses étant posées, on démontre classiquement que l'équation 2.1 peut se réécrire sous

la forme suivante :

$$\mu \frac{\partial L_\lambda(z, \mu)}{\partial z} = -\beta_\lambda L_\lambda(z, \mu) + \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{\mu=-1}^1 \mathcal{P}_\lambda(\mu', \mu) L_\lambda(z, \mu') d\mu' \quad (2.2)$$

Dans cette équation, μ est le cosinus directeur suivant l'angle polaire θ et z est la coordonnée cartésienne. En introduisant la notion d'albédo de diffusion monochromatique $\omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda}$, qui est le rapport du coefficient monochromatique de diffusion sur le coefficient monochromatique d'extinction, on peut réécrire l'équation (2.2) sous la forme :

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(z, \mu)}{\partial z} = -L_\lambda(z, \mu) + \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{\mu=-1}^1 \mathcal{P}_\lambda(\mu', \mu) L_\lambda(z, \mu') d\mu' \quad (2.3)$$

2.2.2 Conditions aux limites

L'ETR n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer le champ de luminance dans tout l'échantillon ; il faut y associer les conditions aux limites du système.

En ce qui concerne l'éclairement provenant de la source du spectromètre, nous avons choisi la fonction suivante du cosinus directeur μ pour en décrire l'indicatrice d'intensité :

$$\mathcal{E}(\mu) = \begin{cases} \exp \left[- \left(\frac{\mu - 1.0}{0.1} \right)^2 \right] & \text{pour } \mu \geq 0 \\ 0 & \text{pour } \mu < 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

Cette fonction, très directionnelle, est considérée représentative du rayonnement émis par les sources des spectromètres.

Nos échantillons ont des porosités voisines de 86%. Le milieu étant constitué de nanoparticules très petites devant les longueurs d'onde d'intérêt, on peut raisonnablement supposer que les frontières de nos échantillons se comportent comme des interfaces de Fresnel. En prenant comme indice optique complexe m_λ de nos matrices nanoporeuses l'indice du milieu homogène équivalent déterminé à l'aide de la relation de Maxwell-Garnett (équation (3.47)), on peut calculer la réflectivité de l'interface à incidence normale ζ_λ selon la formule :

$$\zeta_\lambda = \left| \frac{m_\lambda - 1}{m_\lambda + 1} \right|^2 \quad (2.5)$$

L'évolution de la réflectivité calculée en fonction de la longueur d'onde est reportée sur la figure 2.10.

On constate que la réflectivité est, sur l'ensemble du spectre, de l'ordre de 10^{-3} , sauf à proximité du pic phonon de la silice où la réflectivité peut atteindre un peu moins de 8%. Néanmoins, comme nous avons fait le choix de ne considérer comme valides les mesures que lorsque la transmittance ET la réflectance sont toutes les deux supérieures à 1%, et comme sur la plage de longueurs d'onde $[8 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}]$ la transmittance est constamment (ou presque) inférieure à 1%, nous ne traiterons jamais les longueurs d'onde au-delà de $8 \mu\text{m}$. Nous ne serons donc pas confrontés à ces

valeurs importantes de la réflectivité aux longueurs d'onde supérieures à $8 \mu\text{m}$; la réflectivité sera donc toujours très faible ($\leq 10^{-3}$), et il semble donc légitime de considérer les frontières de nos échantillons comme étant transparentes.

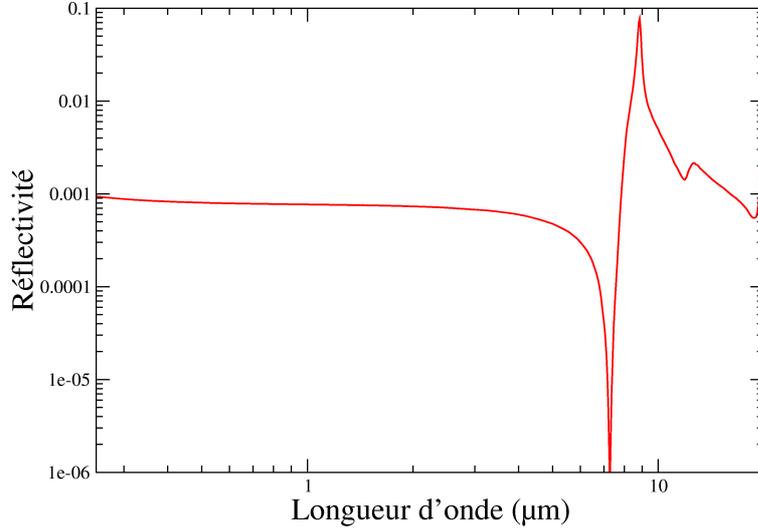


FIG. 2.10 – Spectre de réflectivité de l'interface entre l'air et un échantillon de matrice nanoporeuse de silice.

Compte tenu de cette nouvelle information, les conditions aux limites aux deux frontières $z = 0$ et $z = e$ de l'échantillon s'expriment très simplement :

$$L_\lambda(z = 0, \mu) = \mathcal{E}(\mu) \text{ pour } \mu \geq 0 \quad (2.6)$$

$$L_\lambda(z = e, \mu) = 0 \text{ pour } \mu \leq 0 \quad (2.7)$$

e désignant l'épaisseur de l'échantillon. Le système constitué par l'équation de volume (2.3) et les deux conditions aux limites (2.6) et (2.7) est maintenant fermé, c'est-à-dire que connaissant le couple $(\beta_\lambda, \omega_\lambda)$ et l'expression de la fonction de phase $\mathcal{P}_\lambda(\mu', \mu)$, on est capable de résoudre l'ETR *i.e.* de déterminer le champ de luminance monochromatique directionnelle dans tout le volume de l'échantillon. Une fois ce champ de luminance connu, les transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques, T_λ^{d-h} et R_λ^{d-h} , peuvent être calculées selon les formulations suivantes :

$$T_\lambda^{d-h} = \frac{\int_{\mu=0}^1 L_\lambda(z = e, \mu) \mu \, d\mu}{\int_{\mu=0}^1 \mathcal{E}(\mu) \mu \, d\mu} \quad (2.8)$$

$$R_\lambda^{d-h} = - \frac{\int_{\mu=-1}^0 L_\lambda(z = 0, \mu) \mu \, d\mu}{\int_{\mu=0}^1 \mathcal{E}(\mu) \mu \, d\mu} \quad (2.9)$$

2.2.3 Résolution de l'équation du transfert radiatif par la méthode aux ordonnées discrètes

L'idée générale de la méthode aux ordonnées discrètes est de remplacer les intégrales angulaires apparaissant dans l'ETR ou lors des calculs de flux, par des quadratures numériques :

$$\int_{4\pi} f(\mathbf{u}) d\Omega = \sum_{m=1}^M \varpi_m f(\mathbf{u}_m) \quad (2.10)$$

où l'espace angulaire complet de 4π stéradians est discrétisé en M directions \mathbf{u}_m auxquelles sont associées des poids ϖ_m .

L'espace géométrique est quant à lui divisé en N éléments de volumes. Pour chaque élément de volume, on définit les luminances aux frontières de cet élément de volume d'une part (pour un élément de volume i, j, k , ces luminances sont notées $L_{i+1/2,j,k}$, $L_{i-1/2,j,k}$, $L_{i,j+1/2,k}$, $L_{i,j-1/2,k}$, $L_{i,j,k+1/2}$ et $L_{i,j,k-1/2}$) et en son centre d'autre part (notée $L_{i,j,k}$). Connaissant les conditions aux frontières, l'utilisation des différences finies permet d'exprimer la luminance dans un élément de volume en fonction des luminances dans les éléments de volume voisins et on peut déterminer le champ de luminance de proche en proche.

Dans ce qui suit on propose une description de la méthode des ordonnées discrètes en géométrie 1D puis 3D. L'algorithme 1D sera décrit car c'est avec cet algorithme que nous résoudrons notre ETR (2.3). L'algorithme 3D sera également présenté car les résultats obtenus avec la méthode 1D seront comparés avec ceux issus de la méthode 3D afin de justifier l'hypothèse de transfert unidimensionnel faite précédemment.

2.2.3.1 Méthode des ordonnées discrètes 1D

En géométrie unidimensionnelle, l'élément de volume considéré est une tranche d'épaisseur Δz . On se propose donc d'exprimer à partir de l'équation 2.3, la luminance dans une tranche i pour une direction μ_m donnée en fonction des luminances aux frontières de la tranche i . Afin de ne pas pénaliser la précision des calculs, nous utilisons les quadratures angulaires de Gauss à 24 directions (pour connaître les μ_m utilisés et les poids associés, on se reportera à [AS65]).

L'ETR dans la tranche i suivant une direction μ_m s'écrit, en omettant dorénavant les indices "λ" :

$$\frac{\mu_m L_{i+1/2,m} - L_{i-1/2,m}}{\beta \Delta z} + L_{i,m} = \frac{\omega}{2} \sum_{m'=1}^M \varpi_{m'} \mathcal{P}_{m',m} L_{i,m'} \quad (2.11)$$

Pour simplifier les expressions des luminances par la suite, on note $S_{i,m}$ le terme source de l'équation (2.11) : $S_{i,m} = \frac{\omega}{2} \sum_{m'=1}^M \varpi_{m'} \mathcal{P}_{m',m} L_{i,m'}$. Pour résoudre l'équation (2.11), on peut choisir un mode de résolution implicite ou explicite. Le choix a été fait d'utiliser un schéma explicite : ce schéma permet la détermination des luminances de proche en proche, le terme source étant calculé à partir du champ de luminance déterminé à l'itération précédente.

Pour chaque tranche i , l'équation (2.11) a trois termes de luminance : la luminance au centre de la tranche $L_{i,m}$, et les luminances aux frontières $L_{i+1/2,m}$ et $L_{i-1/2,m}$. Si on se place dans le cas

d'une propagation dans le sens des i croissants, c'est-à-dire $\mu_m > 0$, alors le terme de luminance $L_{i-1/2,m}$ est connu, mais on constate qu'il y a encore deux inconnues qui sont $L_{i,m}$ et $L_{i+1/2,m}$ pour une seule équation. Inversement, si on se place dans le cadre d'une propagation dans le sens des i décroissants, c'est-à-dire $\mu_m < 0$, alors c'est le terme de luminance $L_{i+1/2,m}$ qui est connu, et les termes $L_{i,m}$ et $L_{i-1/2,m}$ qui sont les inconnues. Pour relier ces trois termes de luminance et ainsi n'avoir plus qu'une seule inconnue dans l'équation (2.11), on en est réduit à utiliser une relation de fermeture. Il existe plusieurs modèles de relations de fermeture dans la littérature : on citera notamment les schémas linéaire, exponentiel [CL68] et intégral [MS96]. Nous avons fait le choix du schéma linéaire avec le formalisme suivant :

$$L_{\text{centre}} = \rho L_{\text{inconnue}} + (1 - \rho) L_{\text{connue}} \quad (2.12)$$

Le choix du paramètre ρ est discuté ci-dessous.

Si $\mu \geq 0$, c'est-à-dire pour une propagation du rayonnement suivant les z croissants, alors la relation de fermeture s'écrit :

$$L_{i,m} = \rho L_{i+1/2,m} + (1 - \rho) L_{i-1/2,m} \quad (2.13)$$

et on peut réécrire l'équation (2.11) sous la forme suivante

$$\frac{\mu_m L_{i,m} - L_{i-1/2,m}}{\beta \rho \Delta z} + L_{i,m} = \frac{\omega}{2} S_{i,m} \quad (2.14)$$

dont on tire :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{i,m} = \frac{S_{i,m} + \frac{\mu_m}{\beta \rho \Delta z} L_{i-1/2,m}}{1 + \frac{\mu_m}{\beta \rho \Delta z}} \\ L_{i+1/2,m} = \frac{L_{i,m} - (1 - \rho) L_{i-1/2,m}}{\rho} \end{array} \right. \quad (2.15)$$

Si $\mu \leq 0$, c'est-à-dire lorsque le rayonnement se propage suivant les z décroissants, alors la relation de fermeture devient :

$$L_{i,m} = \rho L_{i-1/2,m} + (1 - \rho) L_{i+1/2,m} \quad (2.16)$$

et les expressions des inconnues $L_{i,m}$ et $L_{i-1/2,m}$ s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{i,m} = \frac{S_{i,m} - \frac{\mu_m}{\beta \rho \Delta z} L_{i+1/2,m}}{1 - \frac{\mu_m}{\beta \rho \Delta z}} \\ L_{i-1/2,m} = \frac{L_{i,m} - (1 - \rho) L_{i+1/2,m}}{\rho} \end{array} \right. \quad (2.17)$$

Le paramètre ρ utilisé dans la relation de fermeture 2.12 a une valeur comprise entre 0.5 et 1 [Lem96]. Deux cas particuliers sont couramment utilisés :

- $\rho = 1$: le schéma est qualifié de “step”. La luminance au centre du volume est donc égale à la luminance à la frontière qui se situe en aval par rapport à la direction de propagation. La discrétisation spatiale doit être suffisamment fine pour atteindre la convergence, ce qui implique un temps de calcul qui peut être assez long.
- $\rho = 0.5$: on appelle ce cas le schéma “diamant”. C’est le schéma le plus couramment utilisé. Il considère la luminance au centre d’une élément de volume comme étant la moyenne arithmétique des luminances aux frontières de cet élément de volume. D’après l’étude de [Mou98], c’est le schéma qui est le moins dépendant des propriétés radiatives du milieu semi-transparent, et il se comporte toujours bien en termes de convergence et de précision, que le milieu soit très diffusant ou très absorbant.

Nous avons donc retenu la valeur $\rho = 0.5$ dans nos calculs pour deux raisons. La première est que pour obtenir une précision donnée avec le schéma linéaire, la différence en termes de nombre d’éléments de volume à considérer et de nombre d’itérations nécessaire pour atteindre la convergence peut atteindre plus d’un ordre de grandeur entre $\rho = 0.5$ et $\rho = 1$, l’avantage étant toujours au cas où $\rho = 0.5$. La deuxième raison est que nos matrices nanoporeuses de silice ont des propriétés radiatives très dépendantes de la longueur d’onde. Comme on le verra plus loin, elles sont très diffusantes aux basses longueurs d’onde, puis pratiquement transparentes aux longueurs d’onde intermédiaires et enfin très absorbantes au-delà de $8 \mu m$. Nous avons donc besoin d’un schéma robuste.

2.2.3.2 Méthode des ordonnées discrètes 3D

Pour expliciter la méthode aux ordonnées discrètes en 3D, il faut repartir de l’équation (2.1), tout en reprenant les simplifications liées à la négligence de l’émission propre du matériau et à la symétrie azimutale supposée de la diffusion. On repart donc de l’ETR sans terme d’émission propre :

$$\frac{\partial L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u})}{\partial s} = -\beta_\lambda L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \mathcal{P}_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u}) L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{u}') d\Omega' \quad (2.18)$$

Les directions discrètes \mathbf{u}_m et les poids associés $\bar{\omega}_m$ sont tirés de quadratures S_n . En notant μ, η et ξ les coordonnées du vecteur unitaire \mathbf{u} , le terme $\frac{\partial L_\lambda}{\partial s}$ est égal à $\mu \partial L_\lambda / \partial x + \eta \partial L_\lambda / \partial y + \xi \partial L_\lambda / \partial z$, de sorte que l’ETR pour la direction discrète \mathbf{u}_m s’écrit :

$$\begin{aligned} \mu_m \frac{\partial L_\lambda(x, y, z, \mathbf{u}_m)}{\partial x} + \eta_m \frac{\partial L_\lambda(x, y, z, \mathbf{u}_m)}{\partial y} + \xi_m \frac{\partial L_\lambda(x, y, z, \mathbf{u}_m)}{\partial z} = \\ -\beta_\lambda L_\lambda(x, y, z, \mathbf{u}_m) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \mathcal{P}_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u}_m) L_\lambda(x, y, z, \mathbf{u}') d\Omega' \end{aligned} \quad (2.19)$$

Comme pour la méthode aux ordonnées discrète 1D, on discrétise le domaine de calcul en éléments de volume. En utilisant une procédure de type différences finies centrées et en notant $S_{i,j,k,m} = \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \mathcal{P}_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u}_m) L_\lambda(x_i, y_j, z_k, \mathbf{u}') d\Omega' = \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{m'=1}^M \bar{\omega}_{m'} \mathcal{P}_{m',m} L_{i,j,k,m'}$ (avec les notations évidentes $\mathcal{P}_{m',m} = \mathcal{P}_\lambda(\mathbf{u}', \mathbf{u}_m)$ et $L_{i,j,k,m'} = L_\lambda(x_i, y_j, z_k, \mathbf{u}')$), on peut réexprimer l’équation (2.19)

en fonction des luminances aux frontières de l'élément de volume considéré :

$$\begin{aligned} \mu_m \frac{L_{i+1/2,j,k,m} - L_{i-1/2,j,k,m}}{\Delta x} + \eta_m \frac{L_{i,j+1/2,k,m} - L_{i,j-1/2,k,m}}{\Delta y} \\ + \xi_m \frac{L_{i,j,k+1/2,m} - L_{i,j,k-1/2,m}}{\Delta z} = -\beta_\lambda L_{i,j,k,m} + S_{i,j,k,m} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Pour chaque direction μ_m , en utilisant la relation de fermeture (2.12) pour chaque coordonnée spatiale séparément, on peut éliminer les coordonnées supplémentaires et exprimer la luminance au centre de l'élément de volume situé en (i, j, k) :

$$L_{i,j,k,m} = \frac{S_{i,j,k,m} + \frac{|\mu_m| L_{i-\text{signe}(\mu_m)/2,j,k,m}}{\rho \Delta x} + \frac{|\eta_m| L_{i,j-\text{signe}(\eta_m)/2,k,m}}{\rho \Delta y} + \frac{|\xi_m| L_{i,j,k-\text{signe}(\xi_m)/2,m}}{\rho \Delta z}}{\beta_\lambda + \frac{|\mu_m|}{\rho \Delta x} + \frac{|\eta_m|}{\rho \Delta y} + \frac{|\xi_m|}{\rho \Delta z}} \quad (2.21)$$

où la fonction $\text{signe}(x)$ vaut -1 lorsque le signe de x est négatif et +1 lorsque le signe de x est positif.

Comme précédemment, le balayage du domaine de calcul se fait dans le même sens que la direction de propagation du rayonnement.

2.2.3.3 Comparaison des résultats des méthodes aux ordonnées discrètes 1D et 3D

Les principes de la méthode aux ordonnées discrètes en 1D et 3D étant énoncés, on va maintenant s'atteler à justifier l'hypothèse de transfert unidimensionnel faite précédemment.

Pour ce faire, nous avons calculé à l'aide de la méthode aux ordonnées discrètes en considérant une fonction de phase isotrope les transmittances T et réflectances R sur un domaine de calcul (β, ω) où $\beta \in [10 \text{ m}^{-1}; 10000 \text{ m}^{-1}]$ et $\omega \in [0; 1]$, et nous nous sommes intéressés à l'écart relatif obtenu entre les méthodes 1D et 3D en termes de transmittance $\left(\frac{|T_{1D} - T_{3D}|}{\min(|T_{1D}|, |T_{3D}|)} \right)$ et réflectance $\left(\frac{|R_{1D} - R_{3D}|}{\min(|R_{1D}|, |R_{3D}|)} \right)$.

Les conditions de calcul choisies sont calquées sur nos conditions expérimentales, à savoir :

- une épaisseur du milieu semi-transparent de 2 mm (1D et 3D) ;
- un diamètre d'échantillon de 25 mm (3D) ;
- un diamètre de la zone d'éclairement de 7.2 mm (3D) ;

Les résultats sont présentés sur les figures 2.11 et 2.12. Le trait en pointillés verts délimite le domaine en (β, ω) où l'écart relatif entre les résultats est inférieur à 5%. Le trait continu rouge délimite quant à lui la zone où l'écart relatif est inférieur à 10%. Sur la figure 2.12, la zone blanche correspond à un écart relatif supérieur à 35%.

On constate que l'écart sur les réflectances (figure 2.11) est relativement peu important ($\leq 5\%$) tant que $\beta \leq 1000 \text{ m}^{-1}$ et ce quelle que soit la valeur de l'albédo. On remarque aussi que plus l'albédo est élevé, plus les résultats obtenus par les calculs 1D et 3D sont analogues ; d'ailleurs, lorsque $\omega \geq 0.96$, l'écart relatif entre les résultats est inférieur à 5% quelle que soit la valeur de

β dans l'intervalle $[10 \text{ m}^{-1}; 10000 \text{ m}^{-1}]$. Si on considère maintenant la figure 2.12, on constate que l'écart relatif sur les transmittances est plus important que pour les réflectances. Dès lors que β est supérieur à 1000 m^{-1} , l'accord entre les calculs 1D et 3D se dégrade, ces écarts importants pouvant être expliqués par de très faibles valeurs de transmittance et donc des erreurs relatives qui peuvent vite prendre des valeurs importantes. Ces calculs mettent en évidence qu'avant de considérer les résultats obtenus par inversion de l'ETR en 1D, il sera bon de vérifier l'impact de la méthode (unidimensionnelle ou tridimensionnelle) sur ceux-ci. Notamment, il faudra être méfiant lorsque le coefficient d'extinction sera supérieur à 1000 m^{-1} et redoubler de prudence particulièrement lorsque l'absorption sera prédominante par rapport à la diffusion ($\omega \rightarrow 0$).

2.2.4 Description de la méthode de Newton-Raphson généralisée à N-dimensions

Cet algorithme est nécessaire pour effectuer la phase d'inversion et donc déterminer les spectres de propriétés radiatives de nos milieux à partir de leurs spectres de transmittance et réflectance. Le principe de cet algorithme est présenté ci-dessous.

Considérons le problème de l'annulation simultanée de N fonctions non linéaires de N variables $x_n, n = 1, 2, \dots, x_N$:

$$F_n(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (2.22)$$

Soit \mathbf{x} le vecteur de dimension N contenant tous les x_n et \mathbf{F} le vecteur de dimension N contenant les fonctions F_n . Au voisinage de \mathbf{x} , chacune des fonctions F_n peut se décomposer en série de Taylor :

$$F_n(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = F_n(\mathbf{x}) + \sum_{p=1}^N \frac{\partial F_n}{\partial x_p}(x) \delta x_p + O(\delta\mathbf{x}^2) \quad (2.23)$$

On peut réécrire cette relation sous forme matricielle :

$$\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \mathbf{J}(x) \cdot \delta\mathbf{x} + O(\delta\mathbf{x}^2) \quad (2.24)$$

où $\mathbf{J}(x)$, la matrice des dérivées partielles ou matrice jacobienne, a pour terme générique $\frac{\partial F_n}{\partial x_p}(x)$.

En négligeant les termes d'ordre supérieur ou égal à $\delta\mathbf{x}^2$ et en supposant $\mathbf{F}(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = 0$, on obtient un système linéaire à résoudre qui permet de déterminer la correction $\delta\mathbf{x}$ telle que toutes les fonctions F_n s'approchent 0 :

$$\mathbf{J}(x) \cdot \delta\mathbf{x} = -\mathbf{F}(x) \quad (2.25)$$

Une fois ce système résolu et le vecteur correction $\delta\mathbf{x}$ déterminé (soit analytiquement, soit par une technique numérique quelconque), on ajoute cette correction au vecteur solution initial :

$$\mathbf{x}_{new} = \mathbf{x}_{old} + \delta\mathbf{x} \quad (2.26)$$

Le processus est itératif; on considère que l'on a atteint la convergence lorsque $\frac{\|\delta\mathbf{x}\|}{\|\mathbf{x}\|}$ et $\|\mathbf{F}(\mathbf{x})\|$ sont inférieurs à un nombre arbitrairement fixé à 10^{-7} dans le cadre de nos calculs.

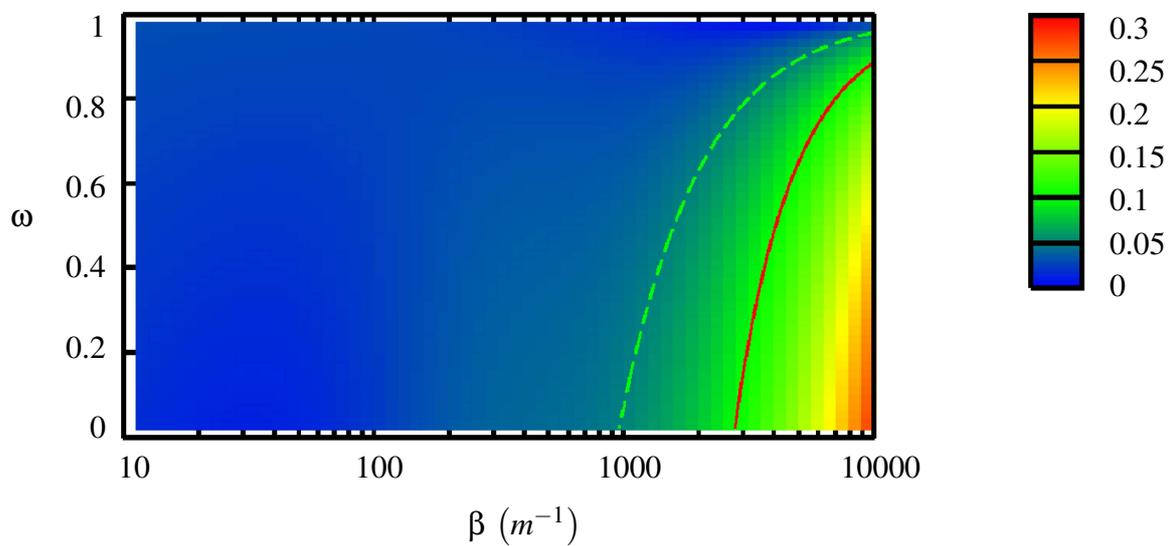


FIG. 2.11 – Cartographie de l'écart relatif sur les réflectances entre les calculs réalisés avec les méthodes aux ordonnées discrètes 1D et 3D pour un milieu semi-transparent d'épaisseur 2 mm. La courbe en pointillés verts délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 5%. La courbe rouge délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 10%.

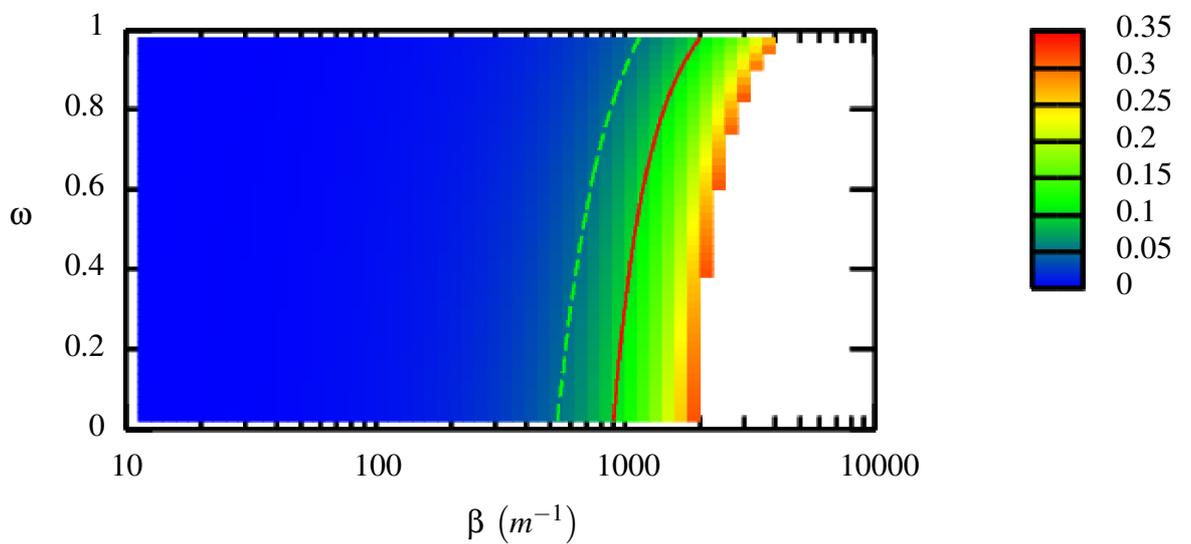


FIG. 2.12 – Cartographie de l'écart relatif sur les transmittances entre les calculs réalisés avec les méthodes aux ordonnées discrètes 1D et 3D pour un milieu semi-transparent d'épaisseur 2 mm. La courbe en pointillés verts délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 5%. La courbe rouge délimite la zone dans laquelle l'écart relatif est inférieur à 10%.

2.2.5 Procédure d'inversion

Comme on l'a dit précédemment, la procédure d'inversion de l'équation du transfert radiatif (c'est-à-dire la détermination des spectres de propriétés radiatives de nos milieux à partir de leurs spectres de transmittance et réflectance) est faite à l'aide de l'algorithme de Newton-Raphson présenté ci-dessus.

Lors de la présentation de l'équation du transfert radiatif, nous avons vu que pour déterminer les transmittance et réflectance, il était nécessaire de connaître les propriétés radiatives du milieu (coefficient d'extinction et albédo de diffusion) mais aussi sa fonction de phase. L'équation du transfert radiatif peut donc être assimilée à la fonction vectorielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \beta_\lambda \\ \omega_\lambda \\ \mathcal{P}_\lambda \end{pmatrix} \xrightarrow{\mathbf{F}} \begin{pmatrix} T_{etr,\lambda}^{d-h} \\ R_{etr,\lambda}^{d-h} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

La fonction de phase utilisée est généralement une fonction modèle qui mise à part si elle est choisie isotrope dépend d'au moins un paramètre pour les modèles les plus simples (comme par exemple le modèle de Henyey-Greenstein [Mod93]). Lors de la procédure d'inversion, n'ayant accès qu'à deux grandeurs expérimentales, nous ne pouvons pas déterminer plus que deux inconnues relatives aux transfert radiatif dans le milieu. Nous en sommes donc réduit à nous imposer une fonction de phase. Nos particules sont très petites devant la longueur d'onde et que donc la fonction de phase associée à ces diffuseurs n'est pas très loin d'être isotrope. Nous avons donc choisi d'utiliser une fonction de phase isotrope à toutes les longueurs d'onde d'étude, c'est-à-dire $\forall \lambda, \forall \mu, \forall \mu', \mathcal{P}_\lambda(\mu', \mu) = 1$. Il est important de souligner que ce faisant, on détermine non pas les propriétés radiatives réelles β_λ et ω_λ de nos échantillons mais les propriétés radiatives du milieu semi-transparent équivalent qui diffuserait la lumière de manière isotrope. Ces propriétés seront par la suite notée β_λ^* et ω_λ^* . Plusieurs études ont été faites par le passé concernant l'étude des propriétés radiatives β_λ^* et ω_λ^* du milieu semi-transparent fictif diffusant le rayonnement de manière isotrope et équivalent à un milieu semi-transparent réel de propriétés radiatives β_λ et ω_λ et diffusant le rayonnement de manière quelconque. Cette démarche s'appelle l'*isotropic scaling*. Les propriétés radiatives du milieu fictif sont reliées à celles du milieu réel par les formules suivantes :

$$\beta_\lambda^* = \beta_\lambda (1 - \omega_\lambda g_\lambda) \quad (2.28)$$

$$\omega_\lambda^* = \frac{\omega_\lambda (1 - g_\lambda)}{(1 - \omega_\lambda g_\lambda)} \quad (2.29)$$

Le paramètre g_λ , sans dimension, est appelé facteur d'asymétrie monochromatique. Ce facteur d'asymétrie est défini comme le cosinus de l'angle entre les vecteurs \mathbf{n} (direction du champ incident) et \mathbf{n}' (direction du champ diffusé) moyenné sur tout l'espace sphérique pondéré par la fonction de phase :

$$g_\lambda = \int_{4\pi} \mathcal{P}_\lambda(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \cos(\mathbf{n}, \mathbf{n}') d\Omega_{\mathbf{n}'} \quad (2.30)$$

Il prend une valeur comprise entre -1 et 1 , et est caractéristique de la manière dont un milieu diffuse préférentiellement la lumière. Lorsque ce coefficient vaut -1 , cela signifie que la lumière est entièrement rétro-diffusée : la fonction de phase est dans ce cas un Dirac vers l'arrière. Inversement, lorsque $g_\lambda = 1$, la diffusion est entièrement vers l'avant et la fonction de phase est un Dirac vers l'avant, autrement dit, le milieu ne diffuse pas le rayonnement. Le dernier cas particulier est le cas où $g_\lambda = 0$; dans ce cas, un photon diffusé a autant de chance d'être diffusé vers l'avant que vers l'arrière : les fonctions de phase réalisant cette condition $g_\lambda = 0$ sont par exemple la fonction de phase de Rayleigh, une fonction de phase qui serait la somme de deux fonctions d'Heney-Greenstein de coefficients g_1 et g_2 opposés, ou encore le cas particulier de la fonction de phase isotrope.

On a donc appliqué l'algorithme de Newton-Raphson à la fonction vectorielle $\tilde{\mathbf{F}}$ suivante :

$$\begin{pmatrix} \beta_\lambda \\ \omega_\lambda \end{pmatrix} \xrightarrow{\tilde{\mathbf{F}}} \begin{pmatrix} T_{etr,\lambda}^{d-h} - T_{exp,\lambda}^{d-h} \\ R_{etr,\lambda}^{d-h} - R_{exp,\lambda}^{d-h} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Cette fonction $\tilde{\mathbf{F}}$ est la fonction qui au couple $(\beta_\lambda, \omega_\lambda)$ associe la différence entre les transmittances (respectivement réflectances) expérimentale et calculée après la résolution de l'ETR par la méthode aux ordonnées discrètes.

Afin que les comparaisons menées par la suite avec les propriétés radiatives issues de la théorie de Mie ou de l'approximation dipolaire discrète aient un sens, les propriétés radiatives calculées par ces techniques de modélisation seront corrigées à l'aide des équations (2.28) et (2.29). Pour améliorer la lisibilité par la suite, bien qu'il ne soit question que de propriétés équivalentes β_λ^* et ω_λ^* , nous les noterons β_λ et ω_λ .

2.2.6 Étude de sensibilité des propriétés radiatives β_λ et ω_λ aux transmittances et réflectances R_λ^{d-h} et T_λ^{d-h}

Afin de vérifier que la méthode utilisée pour identifier les propriétés radiatives β_λ et ω_λ donne des résultats fiables, nous nous intéressons ici à la sensibilité des résultats aux paramètres d'entrée que sont les réflectance et transmittance directionnelles-hémisphériques R_λ^{d-h} et T_λ^{d-h} . Pour ce faire, une étude a été menée sur le domaine de calcul $(R_\lambda^{d-h}, T_\lambda^{d-h})$ défini comme suit : $R_\lambda^{d-h} \in [0.01; 0.99]$, $T_\lambda^{d-h} \in [0.01; 0.99]$ et $R_\lambda^{d-h} + T_\lambda^{d-h} \leq 0.99$. Nous avons observé les variations relatives des propriétés radiatives, κ et σ engendrées par une variation relative de $\pm 1\%$ de la réflectance ou de la transmittance. Les sensibilités calculées sont les sensibilités logarithmiques.

La sensibilité logarithmique de κ au paramètre R s'exprime : $\left| \frac{R}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial R} \right|$

Nous avons choisi de présenter les sensibilités en termes des propriétés radiatives (κ, σ) et non (β, ω) afin d'étudier l'impact des variations des transmittance et réflectance tout en découplant les phénomènes de diffusion et d'absorption. Dans la suite de ce document, les propriétés radiatives des échantillons seront néanmoins présentées en termes des propriétés radiatives (β, ω) , les

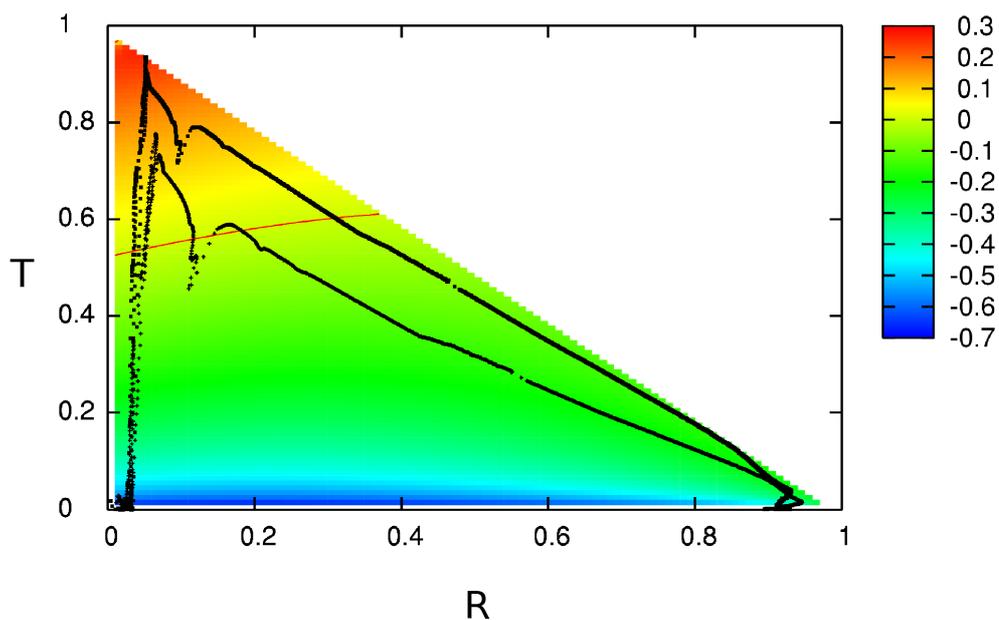


FIG. 2.13 – Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient de diffusion déterminé par méthode inverse à la transmittance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.

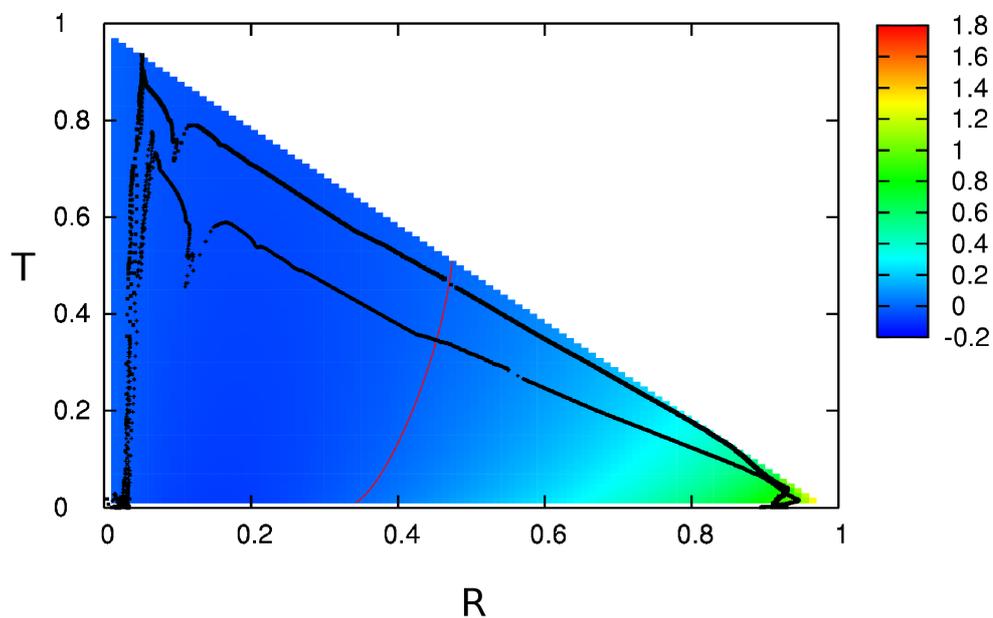


FIG. 2.14 – Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient de diffusion déterminé par méthode inverse à la réflectance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.

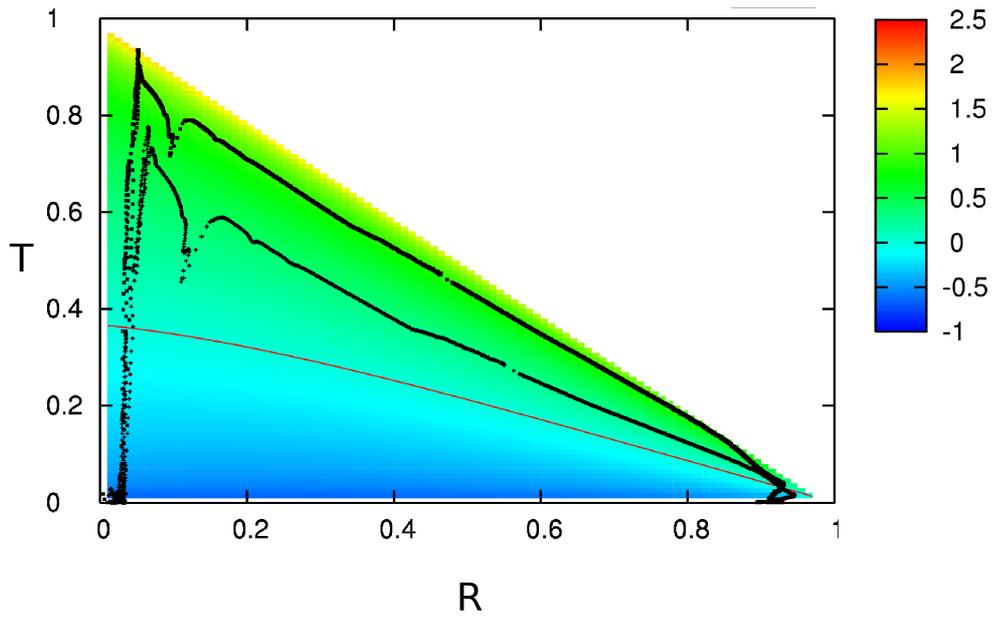


FIG. 2.15 – Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient d'absorption déterminé par méthode inverse à la transmittance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.

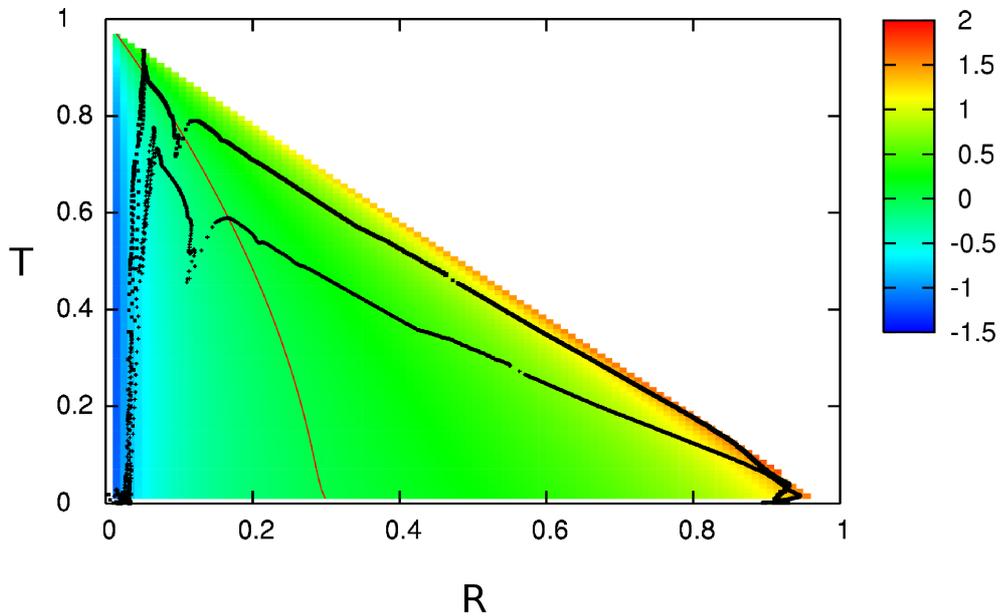


FIG. 2.16 – Cartographie du logarithme de la sensibilité logarithmique du coefficient d'absorption déterminé par méthode inverse à la réflectance. La courbe rouge représente la frontière telle que le logarithme de la sensibilité logarithmique vaut 0, soit une sensibilité logarithmique qui vaut 1. Points noirs : couples (R, T) expérimentaux obtenus sur les échantillons H1 et H2.

notions de coefficient d'extinction et d'albédo étant plus faciles à appréhender.

Les figures 2.13 et 2.14 montrent respectivement les logarithmes décimaux des sensibilités logarithmiques du coefficient de diffusion σ à la transmittance et à la réflectance. Sur ces figures sont également placés les couples (R, T) obtenus expérimentalement sur les deux échantillons H1 et H2 constitués de la poudre de silice WACKER HDK-T30. De même, les figures 2.15 et 2.16 présentent les logarithmes décimaux des sensibilités logarithmiques du coefficient d'absorption κ à la transmittance d'une part et à la réflectance d'autre part.

Il ressort de la figure 2.14 que le coefficient de diffusion σ est assez sensible à la réflectance R , puisqu'une variation relative de 1% de ce paramètre R conduit à une variation du coefficient de diffusion comprise entre $10^{-0.2}\% \approx 0.6\%$ et 10% suivant la position du couple expérimental (R, T) sur le domaine de calcul. De la même manière, σ est assez sensible à la transmittance (voir figure 2.13). Il est intéressant de noter que lorsque la sensibilité de σ à la réflectance atteint son minimum (réflectance ≤ 0.3), la sensibilité de σ à la transmittance peut devenir prépondérante (réflectance ≤ 0.3 et transmittance ≥ 0.5).

Si on se focalise maintenant sur la sensibilité du coefficient d'absorption κ , les figures 2.15 et 2.16 montrent que κ présente dans l'ensemble une bonne sensibilité au couple de paramètres (R, T) . La sensibilité du coefficient d'absorption à la réflectance se détériore jusqu'à atteindre la valeur de 10^{-1} lorsque la réflectance devient inférieure à 2% (cette faible valeur de la sensibilité logarithmique permettant néanmoins l'identification). Toutefois, on remarquera qu'il n'y a que très peu de couples expérimentaux (R, T) à inverser dans cette zone. De plus sur la figure 2.17, nous avons représenté les spectres des sensibilité pour le couples (R_λ, T_λ) inversibles, c'est-à-dire lorsque les deux valeurs sont supérieures à 10^{-2} . On constate bien que pour l'ensemble de ces points, les valeurs des sensibilités sont correctes et permettront une inversion de ces couples (R_λ, T_λ) expérimentaux.

Les arguments exposés ci-dessus sont autant de raisons d'avoir confiance dans la méthode inverse que nous avons mise en place. L'étude des sensibilités montre que la convergence de la méthode inverse ne devrait pas poser problème, et ce quel que soit le couple expérimental (R, T) .

2.2.7 Comparaison des résultats obtenus par inversions 1D et 3D

On a montré au paragraphe 2.2.3.3 que l'utilisation de la méthode aux ordonnées discrètes 3D pouvait conduire à des écarts de plus de 30% en terme de couple (R, T) pour certains couples de propriétés radiatives (β, ω) . Il importe donc de s'inquiéter de l'impact que le choix de la méthode aux ordonnées discrètes (1D ou 3D) peut avoir sur les propriétés radiatives identifiées.

Les figures 2.18 et 2.19 présentent les spectres d'extinction et d'albédo identifiés au moyen des algorithmes 1D et 3D à partir des propriétés optiques mesurées sur l'échantillon H2 sur la bande spectrale exploitable $[0.3 \mu\text{m}; 5 \mu\text{m}]$. Cet échantillon étant le plus épais que l'on ait caractérisé (son épaisseur vaut 5.9 mm, c'est celui pour lequel les effets 3D sont le plus marqués. On se place donc volontairement dans le cas le plus défavorable. Sur la figures 2.18, on constate que l'accord entre les coefficients d'extinction calculés avec les inversions 1D et 3D est excellent

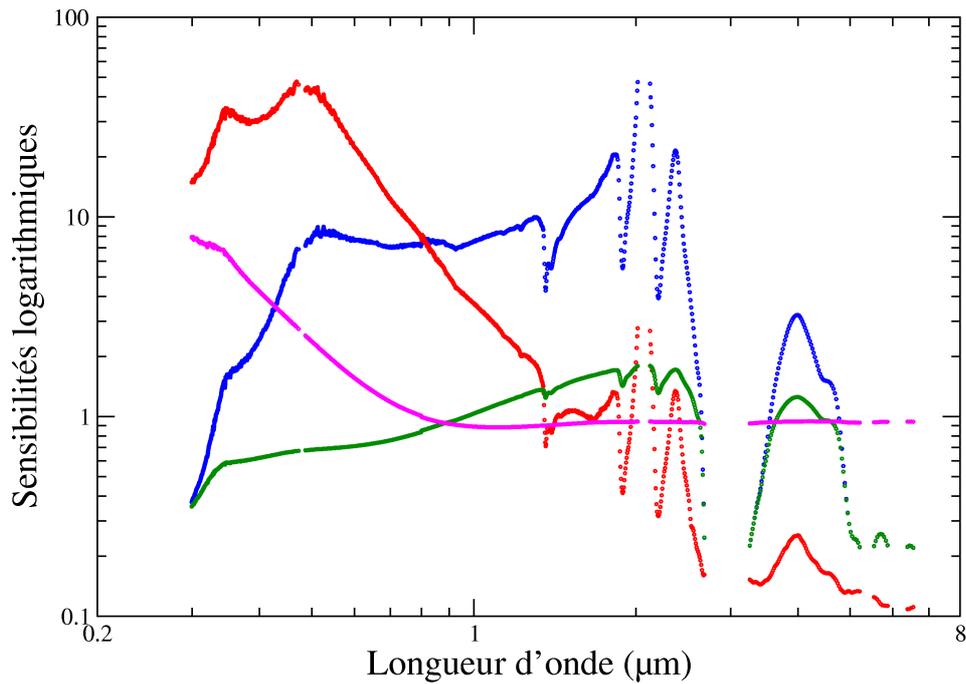


FIG. 2.17 – Spectres des coefficients de sensibilité pour l'échantillon H1. En bleu : sensibilité logarithmique de la transmittance au coefficient d'absorption. En rouge : sensibilité logarithmique de la réflectance au coefficient d'absorption. En vert : sensibilité logarithmique de la transmittance au coefficient de diffusion. En magenta : sensibilité logarithmique de la réflectance au coefficient de diffusion.

sur la plage de longueurs d'onde $[0.6 \mu\text{m}; 5 \mu\text{m}]$. En deçà de la valeur de $0.6 \mu\text{m}$, des disparités commencent à apparaître et plus la longueur d'onde est petite, plus les disparités observées entre les résultats obtenus par inversion 1D et 3D sont importantes : ainsi, l'écart relatif entre les deux valeurs de coefficient d'extinction à $0.4 \mu\text{m}$ est supérieur à 100% de la valeur la plus faible. En ce qui concerne les résultats en termes d'albédos (figure 2.19), au-delà de $2.5 \mu\text{m}$ et en deçà de $0.6 \mu\text{m}$, l'accord entre les résultats 1D et 3D est parfait. C'est dans la gamme de longueurs d'onde $[0.6 \mu\text{m}; 2.5 \mu\text{m}]$ que l'influence de la méthode de calcul se fait ressentir. Les écarts observés sont bien plus faibles que ceux obtenus avec les coefficients d'extinction, puisqu'on ne dépasse jamais les 20% en relatif, et ce dans une zone où les mesures optiques sont affectées par la présence de deux pics d'extinction attribués à l'eau d'une part, et par la procédure utilisée pour raccorder les spectres de transmittance et réflectance obtenus au moyen des deux spectromètres d'autre part. Au vue des écarts observés, que ce soit en termes de coefficient d'extinction ou d'albédo, on ne peut pas considérer que les effets 3D sont négligeables pour cet échantillon.

Effectuons la même étude sur l'échantillon H1 (figures 2.20 et 2.21), dont l'épaisseur ne vaut que 2.8 mm . On choisit cet échantillon car on s'appuiera largement sur les propriétés radiatives déterminées sur cet échantillon dans la suite de ce manuscrit. Qui plus est, si les résultats sont convaincant sur un échantillon d'épaisseur 2.8 mm , ils le seront d'autant plus sur des échantillons

plus fins. A partir des figures 2.20 et 2.21, on constate cette fois que les inversions 1D et 3D sont quasiment en parfait accord l'une avec l'autre. Il existe toujours un écart entre les coefficients d'extinction 1D et 3D en-deçà de $0.5\mu\text{m}$, mais beaucoup plus faible que dans le cas de l'échantillon H2. Quant aux spectres d'albédo, ils se superposent rigoureusement sur l'ensemble du spectre.

Finalement, il semble que l'inversion 1D est tout à fait à même de fournir des propriétés radiatives fiables dans le cadre de nos travaux. Les trois raisons qui nous amènent à cette conclusion sont :

- Les écarts observés entre les résultats 1D et 3D. Comme on le verra dans le paragraphe suivant, ne sont que légèrement supérieurs aux disparités observées entre différents échantillons constitués d'un même matériau.
- Mis à part deux échantillons à base de silice WACKER HDK-T30 dont les épaisseurs valent 5.0 mm et 5.9 mm, tous les autres échantillons que nous avons caractérisés ont des épaisseurs de l'ordre de 2.0 mm. On traite donc un grande majorité de cas où les effets 3D sont assez faibles et peuvent, par conséquent, être raisonnablement négligés.
- Les temps de calcul prohibitifs : inverser 800 couples (R,T) en utilisant le modèle 3D (quadrature S_4 , nécessite plus d'un mois de calcul sur une station de calcul avec un processeur (Intel Xéon 3.2 GHz) dédié à cette seule tâche.

2.2.8 Description des spectres de propriétés radiatives obtenus

Les spectres $(\beta_\lambda, \omega_\lambda)$ résultant de l'inversion suivant la procédure explicitée précédemment pour les quatre échantillons H1 à H4 à base de poudre WACKER HDK-T30 sont représentés figures 2.22 à 2.25. Avant de procéder à l'analyse de ces quatre figures, nous souhaitons rappeler les caractéristiques principales de l'inversion ainsi que quelques informations concernant l'eau au sein des matrices nanoporeuses de silice. Ces spectres sont obtenus par inversion de l'équation du transfert radiatif (2.3) en utilisant les conditions aux limites (2.6) et (2.7). La discrétisation spatiale pour la MOD est de 100 points et on utilise des quadratures de Gauss à 24 points. On précise également que les spectres présentés ne sont pas les spectres de propriétés radiatives réelles, mais ceux d'un milieu équivalent qui diffuse la lumière de manière isotrope (présentés au paragraphe 2.2.5). Les échantillons dont il est question ici font partie de deux séries différentes fabriquées et caractérisées à six mois d'intervalle. On apporte cette précision car la teneur en eau dans le matériau est très fortement liée à l'hygrométrie.

On rappelle qu'il y a deux types d'eau dans ces silices [Zhu00] :

- l'eau chimisorbée : groupements hydroxyles en surface ou à l'intérieur des nanoparticules.
- l'eau physisorbée : molécules d'eau venant se fixer sur les groupements silanols et provenant de l'atmosphère à laquelle est soumis l'échantillon.

Notre spectromètre infrarouge BRUKER IFS66V fonctionne sous vide, mais ceci ne permet pas d'extraire l'eau présente dans le matériau. En effet, pour éliminer l'eau physisorbée dans les silices, il faut chauffer l'échantillon à 190°C minimum sous vide [Zhu00]. Quant à l'eau chimisorbée

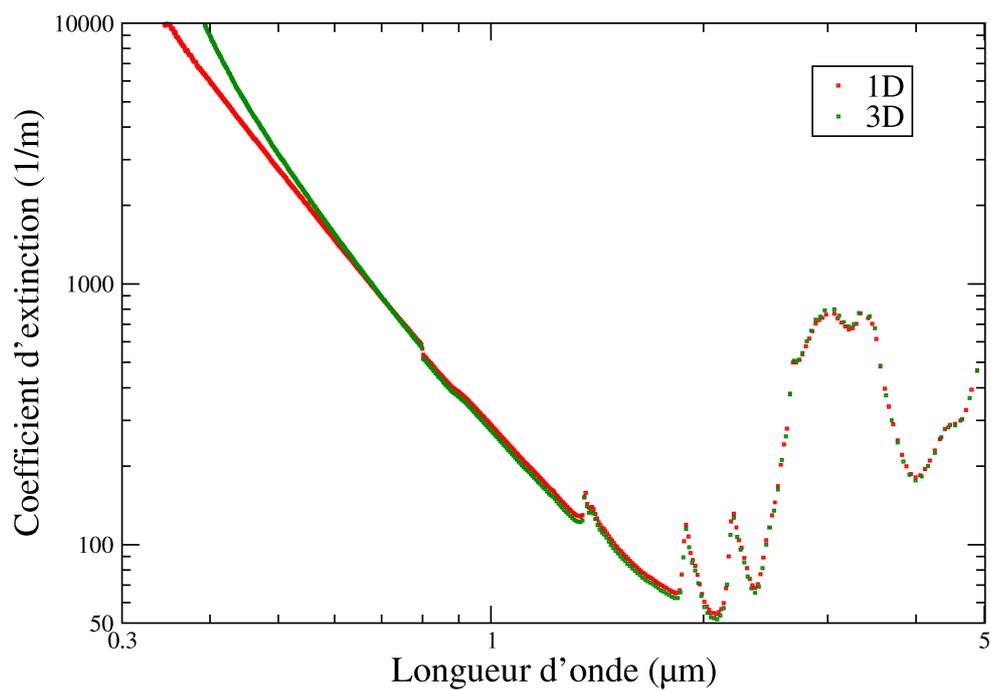


FIG. 2.18 – Spectres de coefficient d’extinction obtenus pour l’échantillon H2 d’épaisseur 5.9 mm par inversions 1D et 3D.

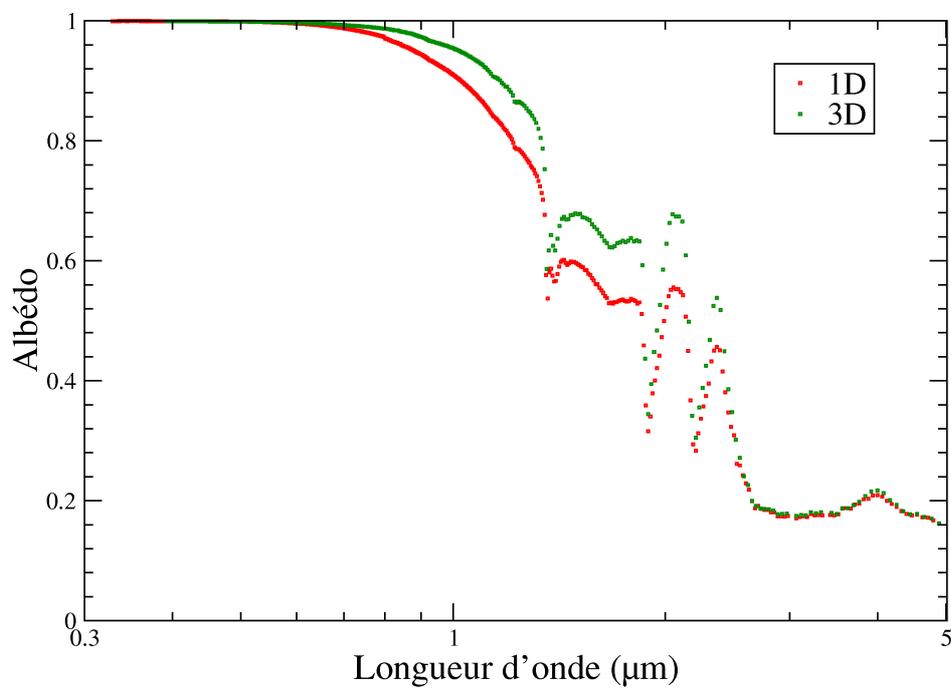


FIG. 2.19 – Spectres d’albédo obtenus pour l’échantillon H2 d’épaisseur 5.9 mm par inversions 1D et 3D.

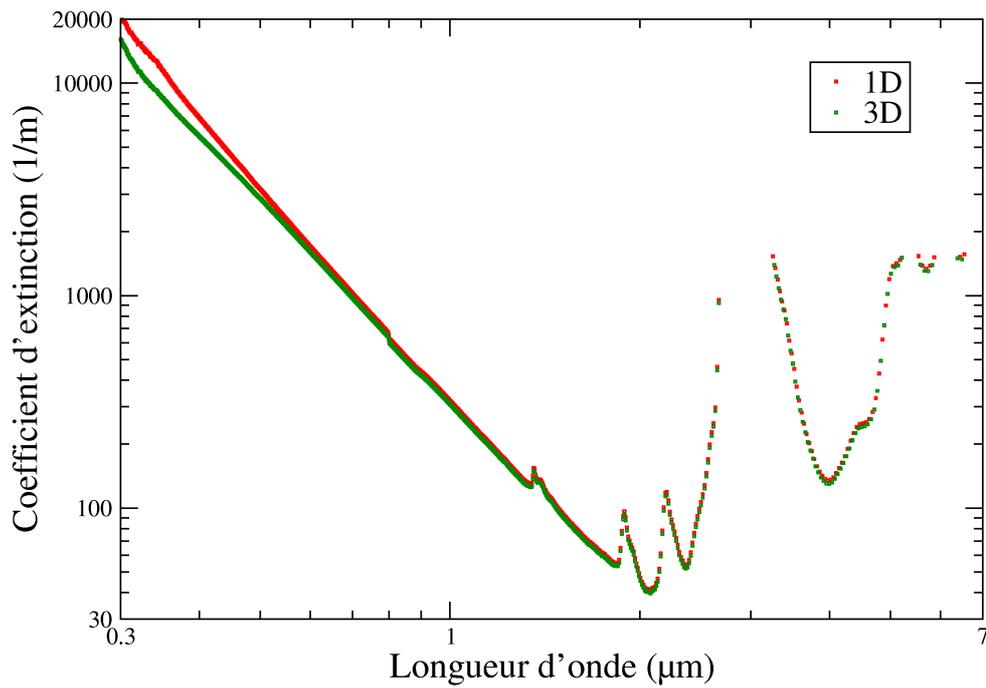


FIG. 2.20 – Spectres de coefficient d’extinction obtenus pour l’échantillon H1 d’épaisseur 2.8 mm par inversions 1D et 3D

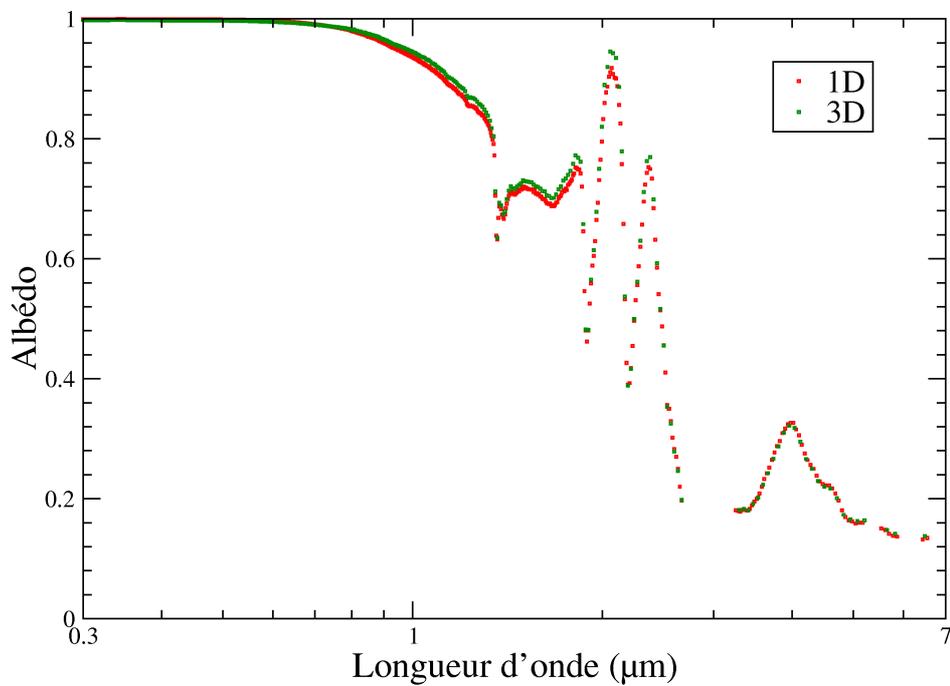


FIG. 2.21 – Spectres d’albédo obtenus pour l’échantillon H1 d’épaisseur 2.8 mm par inversions 1D et 3D

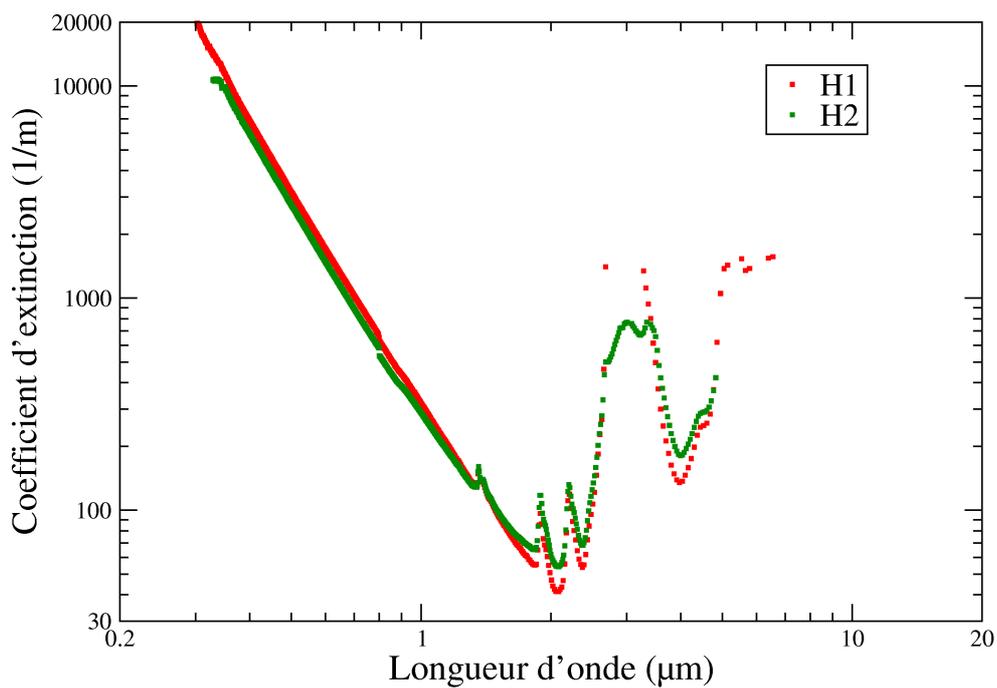


FIG. 2.22 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs 2.8 mm et 5.9 mm.

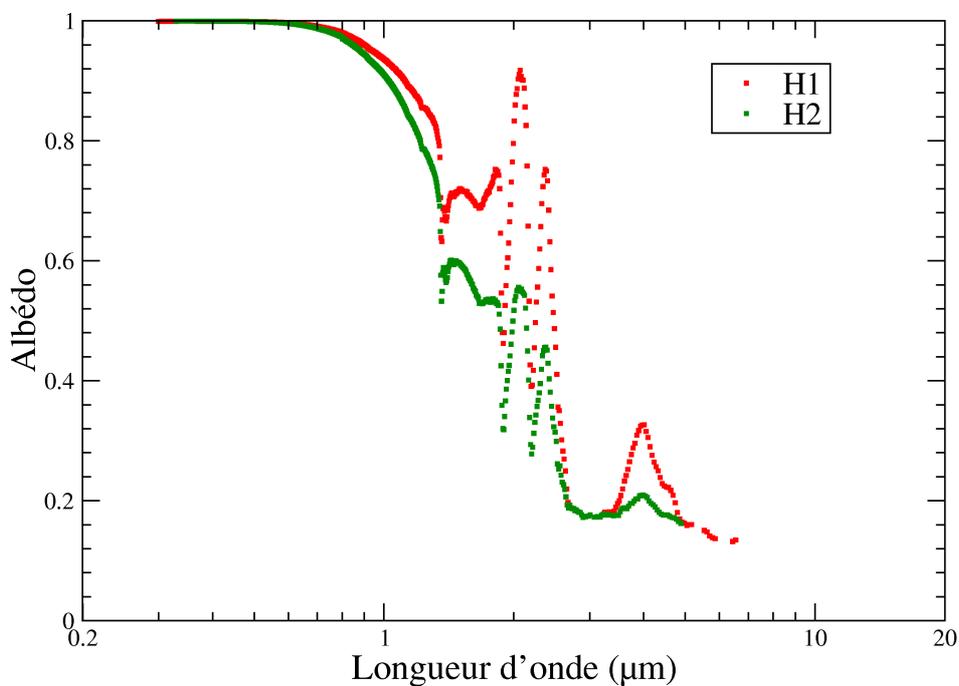


FIG. 2.23 – Spectres d'albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H1 et H2 d'épaisseurs 2.8 mm et 5.9 mm.

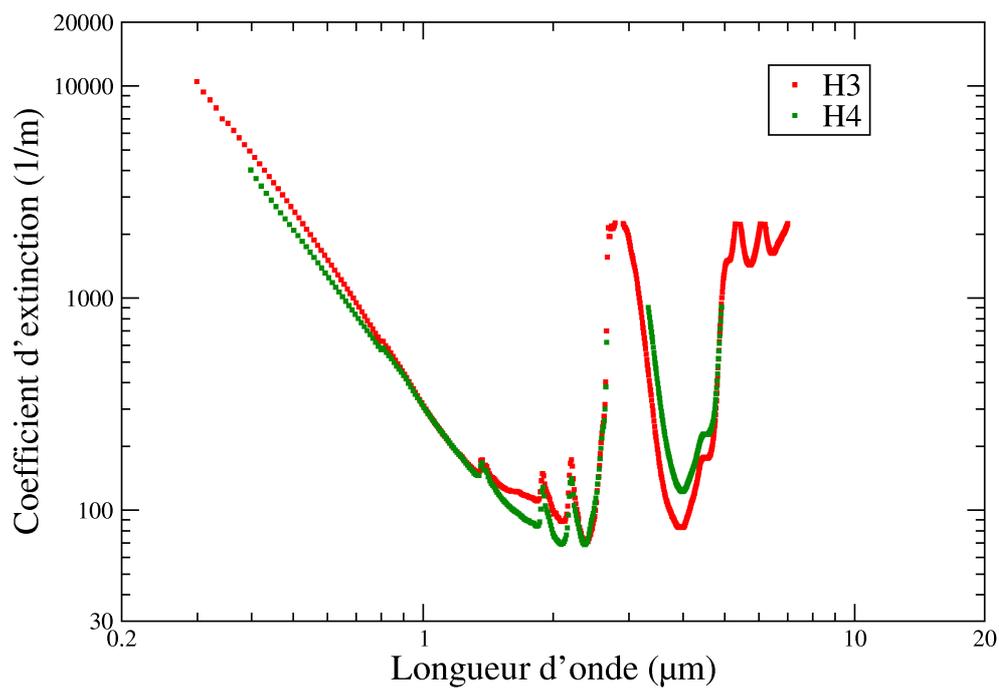


FIG. 2.24 – Spectres de coefficient d’extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H3 et H4 d’épaisseurs 2.0 mm et 5.0 mm.

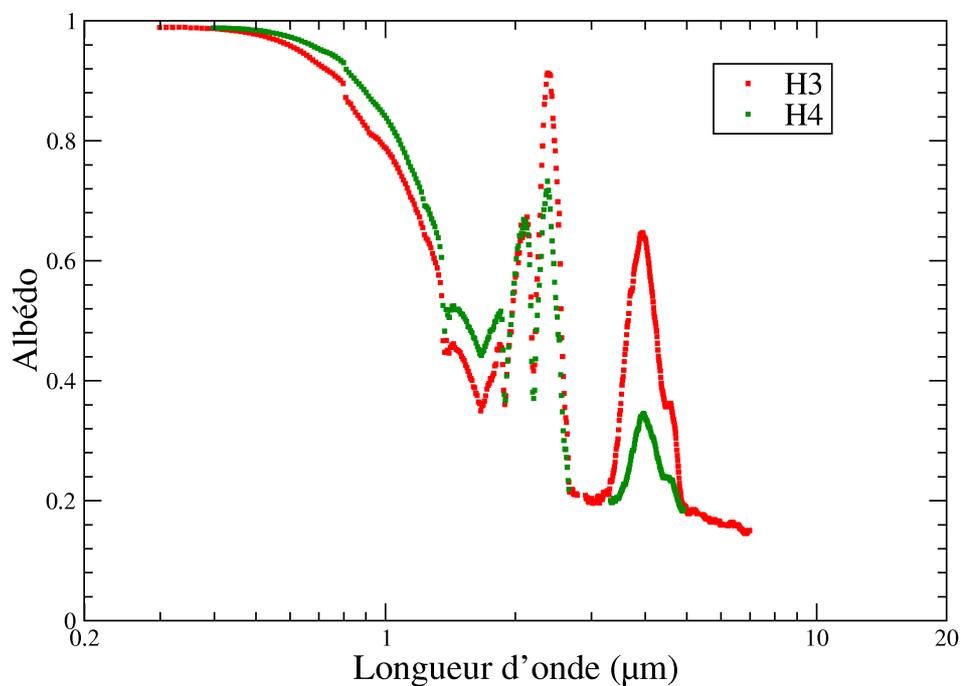


FIG. 2.25 – Spectres d’albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons H3 et H4 d’épaisseurs 2.0 mm et 5.0 mm.

(groupements silanol), il faudrait effectuer un chauffage de l'échantillon sous vide à une température supérieure à 1200°C.

Les échantillons H1 et H2 d'épaisseurs 2.8 et 5.9 mm (figures 2.22 et 2.23) font partie de la première série d'échantillons (fabriqués et mesurés en mars 2006) et les deux autres, échantillons H3 et H4 d'épaisseurs respectives 2.0 et 5.0 mm (figures 2.24 et 2.25), de la seconde série (fabriqués et mesurés en décembre 2006). Que l'on considère le coefficient d'extinction ou l'albédo, on constate que pour deux échantillons d'une même série, les résultats sont très semblables. On peut séparer les spectres d'extinction et d'albédo en trois plages de longueurs d'onde distinctes :

- *Entre 250 nm et 1.3 μm* : la diffusion est prépondérante. Sur cette gamme de longueurs d'onde, on commence la transition entre le régime général de Mie et le régime de Rayleigh. Aux petites longueurs d'onde, on ne se trouve pas encore dans le régime de Rayleigh (paramètre de taille autour de 0.12), mais au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente, on s'en rapproche. Parallèlement à cette diminution du paramètre de taille, l'indice d'extinction de l'eau se renforce dans cette gamme de longueur d'onde. Il en résulte une forte diminution de la diffusion (diminution de l'albédo de diffusion mais surtout du coefficient d'extinction).
- *Entre 1.3 μm et 4.5 μm* : on se trouve dans une zone mixte (fin de la transition entre le régime général de Mie et le régime de Rayleigh) où la présence d'eau affecte fortement les spectres. Les pics d'extinction à 1.9 et 3.0 μm sont dus à la présence de cette eau dans le matériau. Le pic d'albédo observable à 4.0 μm peut s'expliquer par une diffusion qui varie assez peu tandis que l'absorption diminue brutalement entre deux plages de longueurs d'onde où celle-ci est très forte (pic de l'eau à 3.0 μm et augmentation violente du coefficient d'absorption de la silice entre 4.0 μm et 5.0 μm).
- *Entre 4.5 μm et 20 μm* : l'absorption est prédominante. On se trouve plus que jamais dans le régime de Rayleigh (paramètre de taille de $7 \cdot 10^{-3}$ à 4.5 μm), bien que l'albédo ne puisse pas être considéré comme négligeable (jamais en dessous de 10%). La chute de transmittance (< 1%) est essentiellement due à l'augmentation de l'indice d'extinction de la silice dans cette plage de longueurs d'onde.

La figure 2.26 fait coïncider à chaque pic d'extinction la molécule ou la liaison chimique à laquelle ce pic est attribué. Comme nous le mentionnions dès le début du manuscrit, l'eau est très présente dans notre matériau. On constate que, mis à part le pic d'extinction à $\sim 5.3 \mu\text{m}$, tous les autres pics peuvent être attribués à l'eau, que ce soit sous sa forme chimisorbée ou physisorbée [DT96]. Le pic d'extinction à $\sim 5.3 \mu\text{m}$ est quant à lui attribué à la liaison Si – H sur la base des travaux de [PPvR⁺81, PZML85, BGB⁺01]. Néanmoins, certains auteurs [EP06] attribuent ce pic d'extinction au groupement siloxane Si – O – Si. Nous aurions sans aucun doute attribué ce pic à la liaison siloxane s'il avait été présent dans le spectre d'indice d'extinction du verre présenté figure 3.9 et issu de [Pal91]. Sur la base de cette considération, nous attribuons ce pic à la liaison Si – H, bien que le débat reste ouvert à l'heure actuelle.

Dans les calculs que nous effectuerons par la suite, comme nous utiliserons uniquement les spectres d'indice optique complexe de la molécule d'eau et de la silice amorphe (SiO₂) issus

de [Pal91], nous ne verrons pas apparaître dans les spectres de propriétés radiatives obtenus par calculs de Mie ou par l'approximation dipolaire discrète les deux pics qui sont associés aux liaisons Si – OH et Si – H.

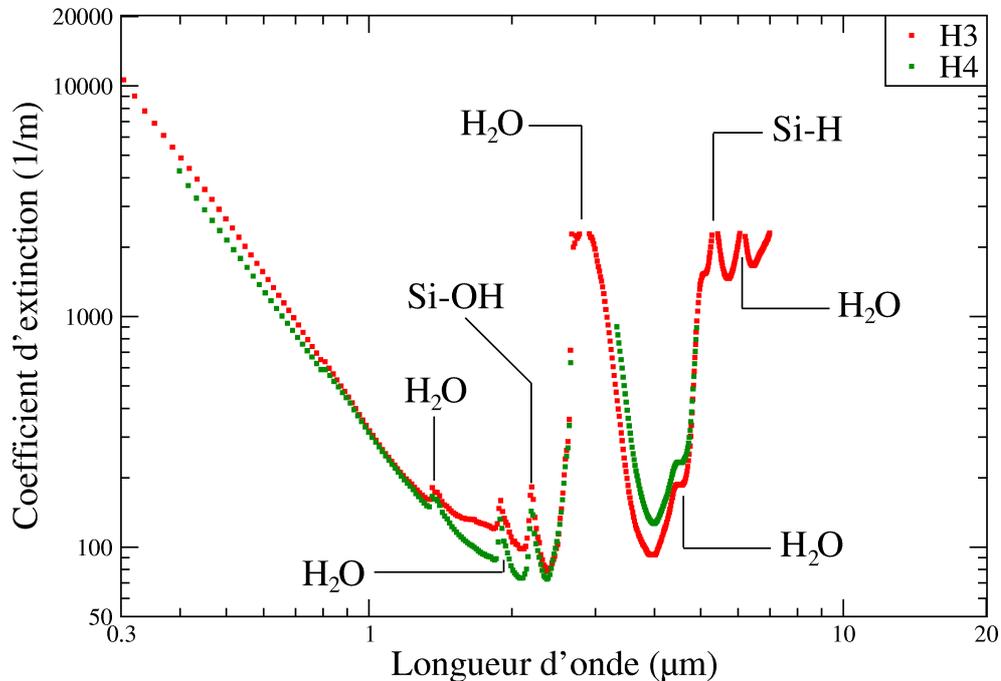


FIG. 2.26 – Identification des espèces chimiques en présence à partir des pics d'extinction sur la base des spectres de coefficient d'extinction obtenus pour les échantillons H3 et H4

Les spectres de propriétés radiatives obtenus à partir des spectres de transmittance et réflectance acquis sur les échantillons constitués de silice AEROSIL COK84 sont représentés sur les figures 2.27 et 2.28. L'excellente adéquation entre les spectres optiques acquis sur les deux échantillons (que ce soit en termes de transmittance ou de réflectance) laissait présager un excellent accord entre les spectres de propriétés radiatives ; c'est effectivement ce qu'on observe sur les coefficients d'extinction. Les albédos déterminés sur les deux échantillons se superposent eux aussi parfaitement sur la majorité du domaine spectral inversé. Néanmoins, les disparités observées sur les spectres de réflectance (figure 2.7) induisent de légères différences dans la gamme de longueurs d'onde ($[1.6 \mu\text{m}; 2.5 \mu\text{m}]$) et au voisinage de la longueur d'onde $4.0 \mu\text{m}$.

Si on considère maintenant les spectres de propriétés radiatives des échantillons à base de CAB-O-SIL EH5 (figures 2.29 et 2.30), la première remarque qui peut être faite concerne les écarts importants que l'on constate entre les propriétés radiatives observées sur les deux échantillons E1 et E2. Les variations des propriétés radiatives entre ces deux échantillons sont directement reliées aux écarts observés sur les spectres de transmittance et réflectance et attribués à la présence d'une couche de graisse blanche visible à l'œil nu à la surface de l'échantillon E2. Par ailleurs, une comparaison dans la gamme de longueurs d'onde $[3.6 \mu\text{m}; 4.9 \mu\text{m}]$ des coefficients d'extinction obtenus pour l'échantillon E1 avec ceux obtenus pour les échantillons H1 à

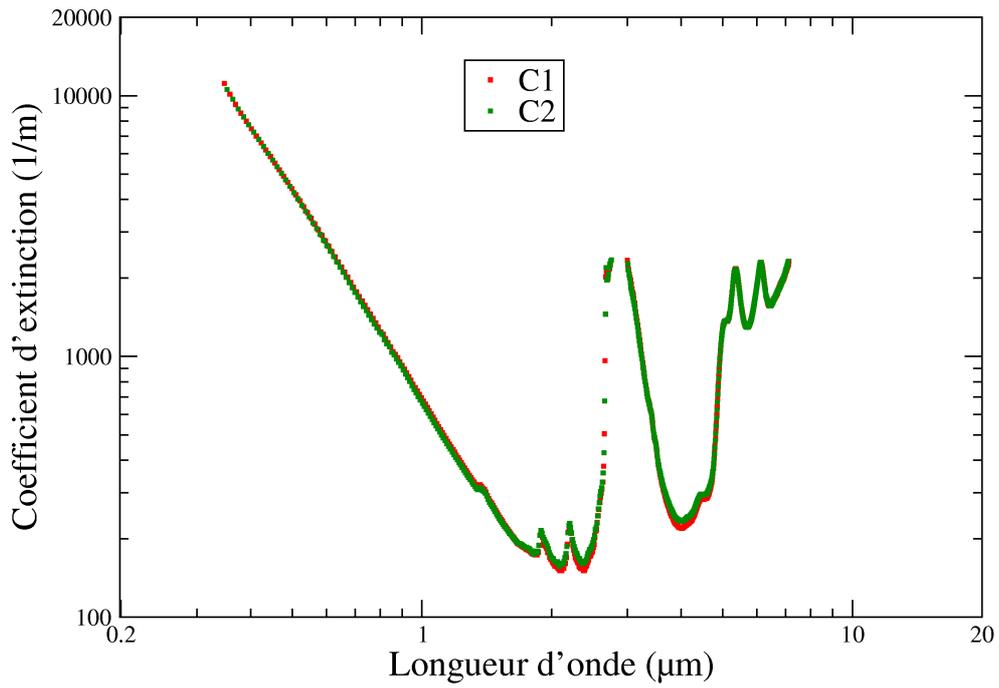


FIG. 2.27 – Spectres de coefficient d’extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons C1 et C2 d’épaisseurs 2.0 mm à base de poudre AEROSIL COK84

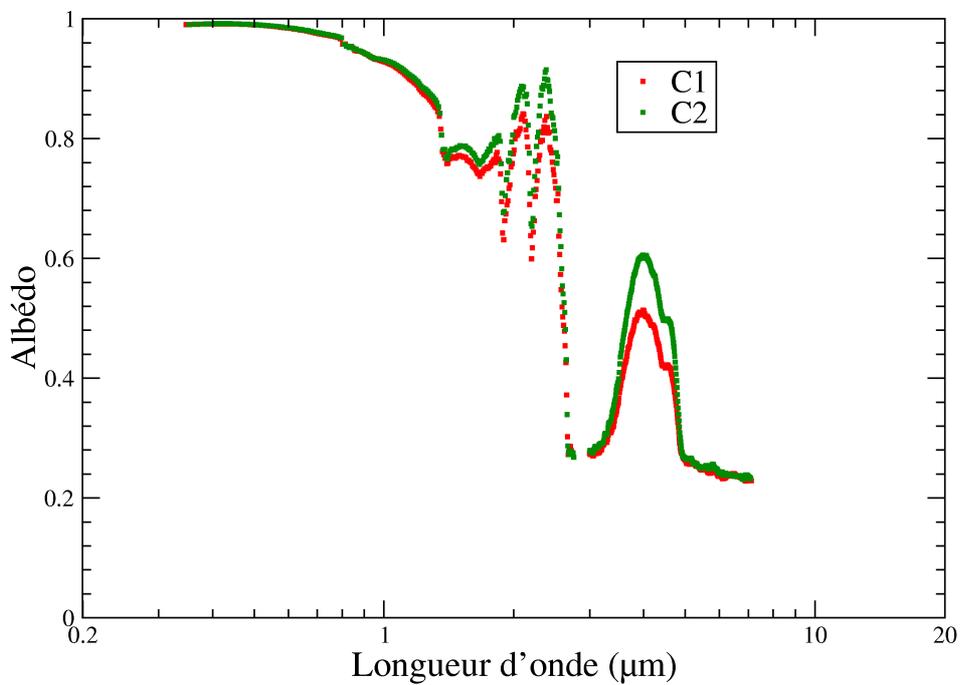


FIG. 2.28 – Spectres d’albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons C1 et C2 d’épaisseurs 2.0 mm à base de poudre AEROSIL COK84

H4 laisse clairement transparaître des écarts importants. Alors que dans cette gamme spectrale, la valeur minimale prise par les coefficients d'extinction obtenus sur les échantillons H1 à H4 est inférieure à 200 m^{-1} , pour l'échantillon E1 la valeur minimale prise par le coefficient d'extinction est de l'ordre de 450 m^{-1} . Dans la gamme de longueurs d'onde [$3.6 \mu\text{m}$; $4.9 \mu\text{m}$] les albédos de tous ces échantillons sont du même ordre de grandeur (≈ 0.3), on peut donc attribuer les écarts de coefficients d'extinction au phénomène d'absorption. En se basant sur les spectres d'indice d'extinction de la silice et de l'eau tracés sur la figure 3.9, seule l'eau apporte de l'absorption dans la plage de longueurs d'onde [$3.6 \mu\text{m}$; $4.9 \mu\text{m}$]. Ces écarts observés sur les coefficients d'extinction peuvent donc être corrélés à une variation de la fraction volumique d'eau dans les différentes poudres de silice (WACKER HDK-T30 pour les échantillons H1 à H4 et CAB-O-SIL EH5 pour l'échantillon E1). On peut donc conclure à une contribution de l'eau plus importante dans l'échantillon à base de CAB-O-SIL EH5 que dans les échantillons à base de WACKER HDK-T30. Le nombre de groupements silanols au nm^2 étant plus élevé pour la silice CAB-O-SIL EH5 que pour la silice WACKER HDK-T30 et sa surface spécifique étant supérieure, ce résultat est conforme à nos attentes.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donc présenté dans un premier temps les moyens expérimentaux utilisés pour déterminer les spectres de transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques. Nous avons ensuite corrélié le comportement de ces spectres aux bandes d'absorption des espèces chimiques en présence, c'est-à-dire de l'eau et de la silice. Après la présentation de l'équation du transfert radiatif et des conditions aux limites utilisées, nous avons explicité la méthode utilisée pour résoudre l'équation du transfert radiatif en 1D et en 3D. Dans ce chapitre nous nous avons également détaillé l'algorithme d'inversion et justifié la simplification que nous avons fait qui consiste à considérer le transfert radiatif dans nos échantillons comme un transfert 1D. Une fois que nous avons démontré que les hypothèses simplificatrices n'avaient que peu d'impact sur les spectres de propriétés radiatives dans les cas que nous traitons, nous avons pu déterminer en toute confiance les propriétés radiatives de nos différents échantillons. Dans les chapitres qui vont suivre, nous tenterons à partir de ce que nous savons de nos matériaux de modéliser leurs propriétés radiatives.

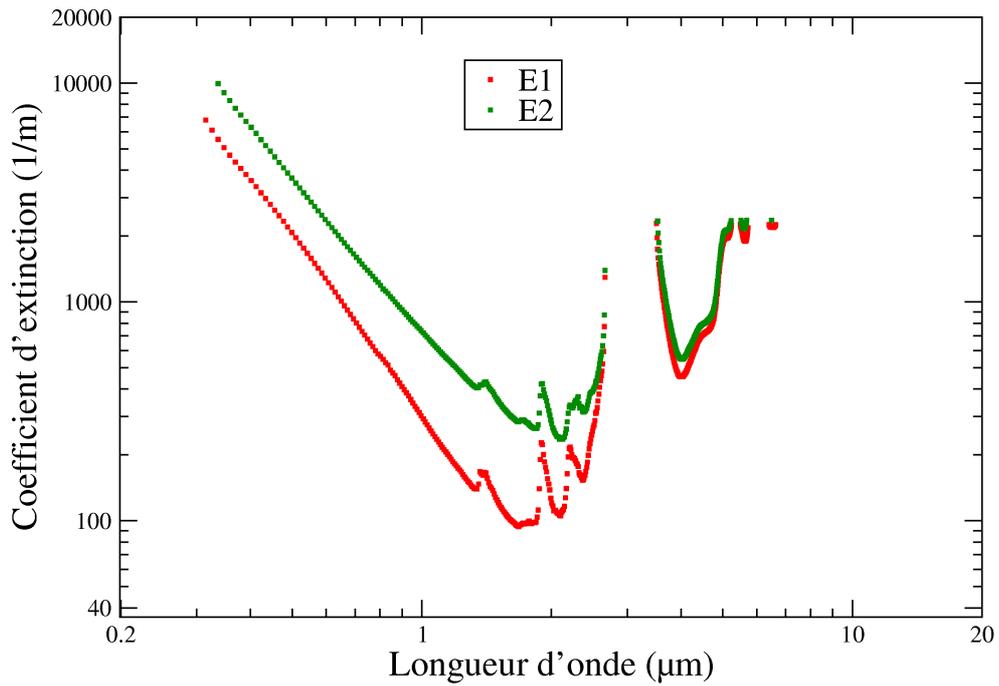


FIG. 2.29 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons E1 et E2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de poudre CAB-O-SIL EH5

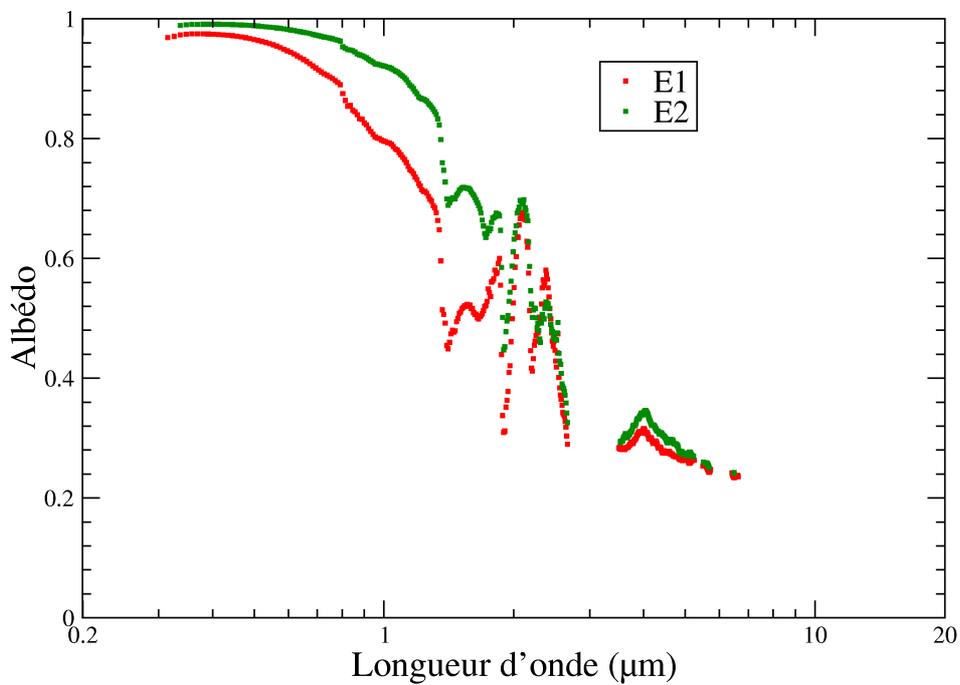


FIG. 2.30 – Spectres d'albédo obtenus par inversion des spectres optiques expérimentaux pour les deux échantillons E1 et E2 d'épaisseurs 2.0 mm à base de poudre CAB-O-SIL EH5

Chapitre 3

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.

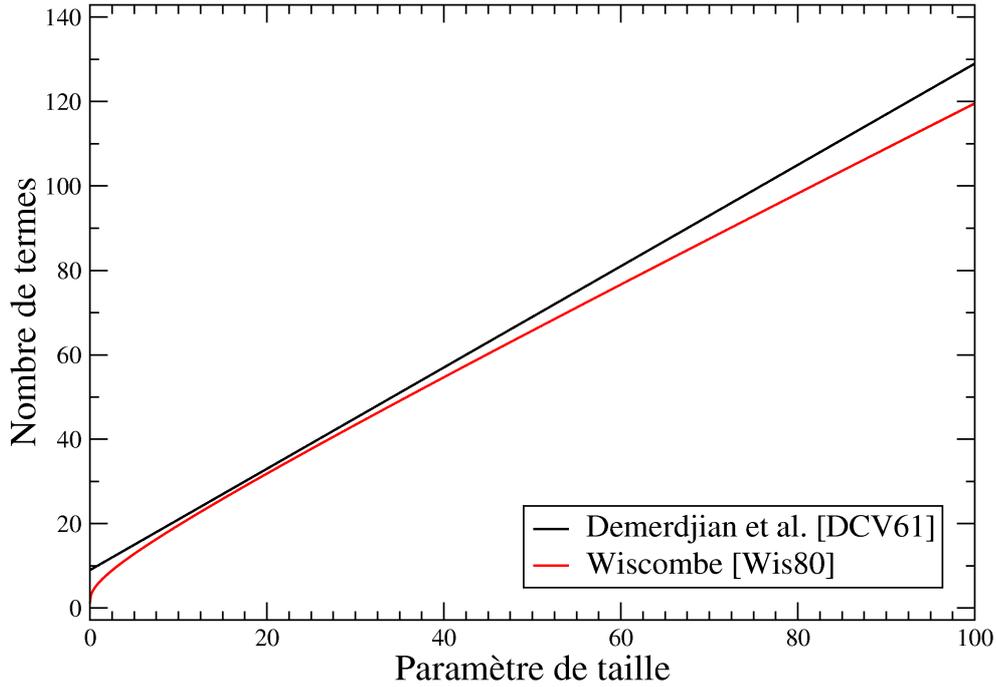


FIG. 3.1 – Évolution du nombre de termes à considérer dans les séries de Mie en fonction du paramètre de taille.

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 corréleront 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 :

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

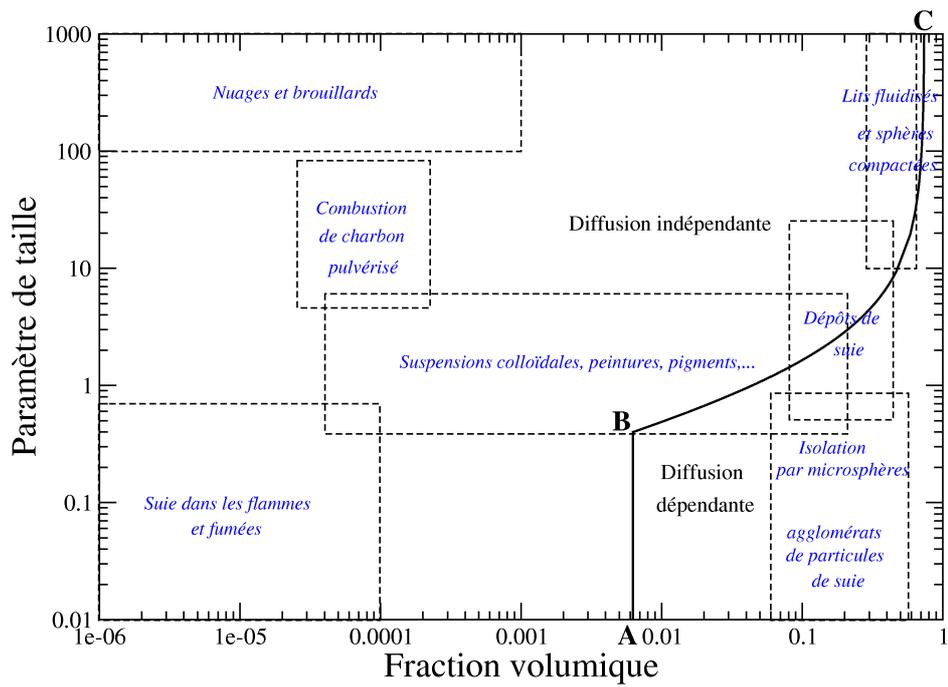


FIG. 3.2 – Carte de la limite des régimes de diffusion dépendante et indépendante [TD87]

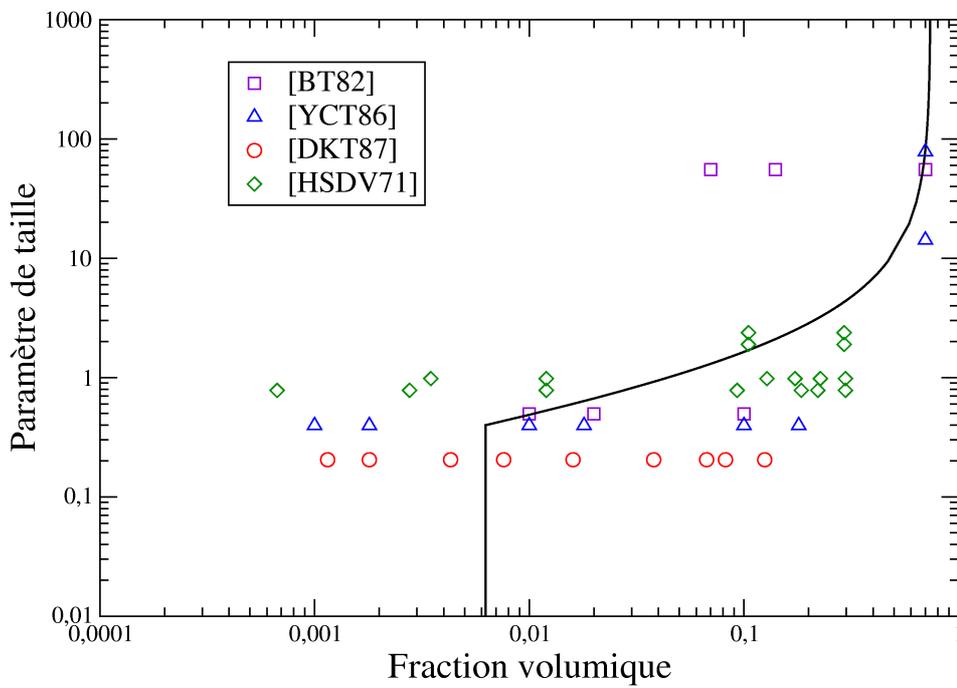


FIG. 3.3 – Carte non exhaustive de cas étudiés dans la littérature.

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

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 $5 \cdot 10^{-5}$, 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 $5 \cdot 10^{-5}$ 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.

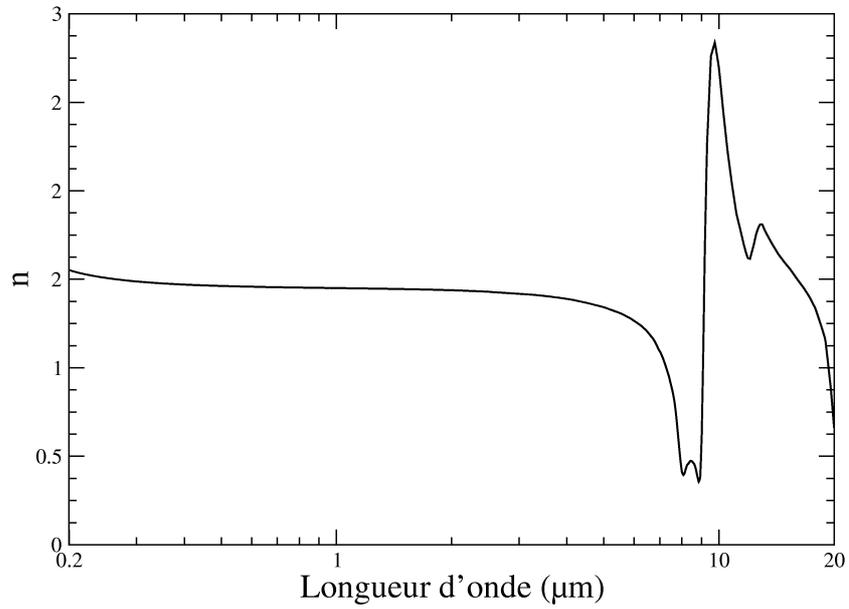


FIG. 3.4 – Spectre de la partie réelle “ n ” de l’indice optique complexe de la silice.

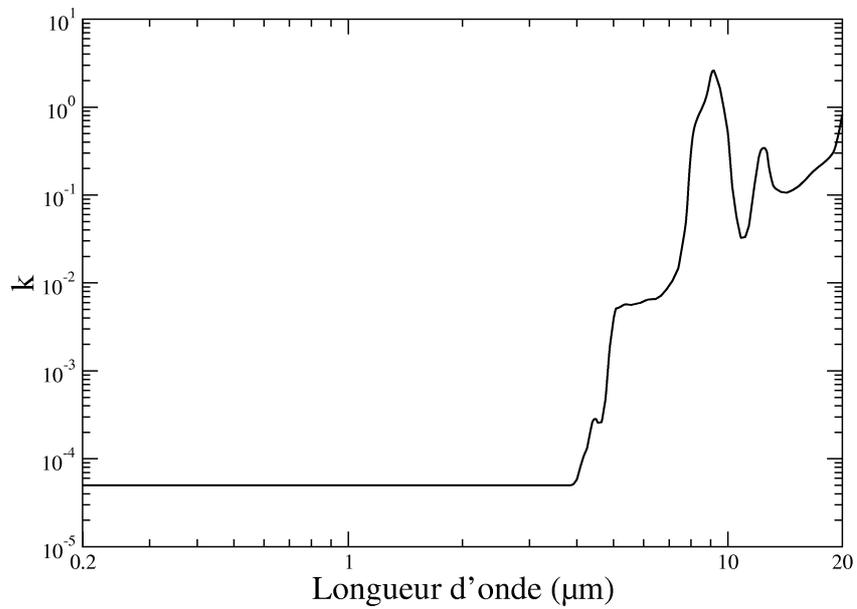


FIG. 3.5 – Spectre de la partie imaginaire “ k ” de l’indice optique complexe de la silice.

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.

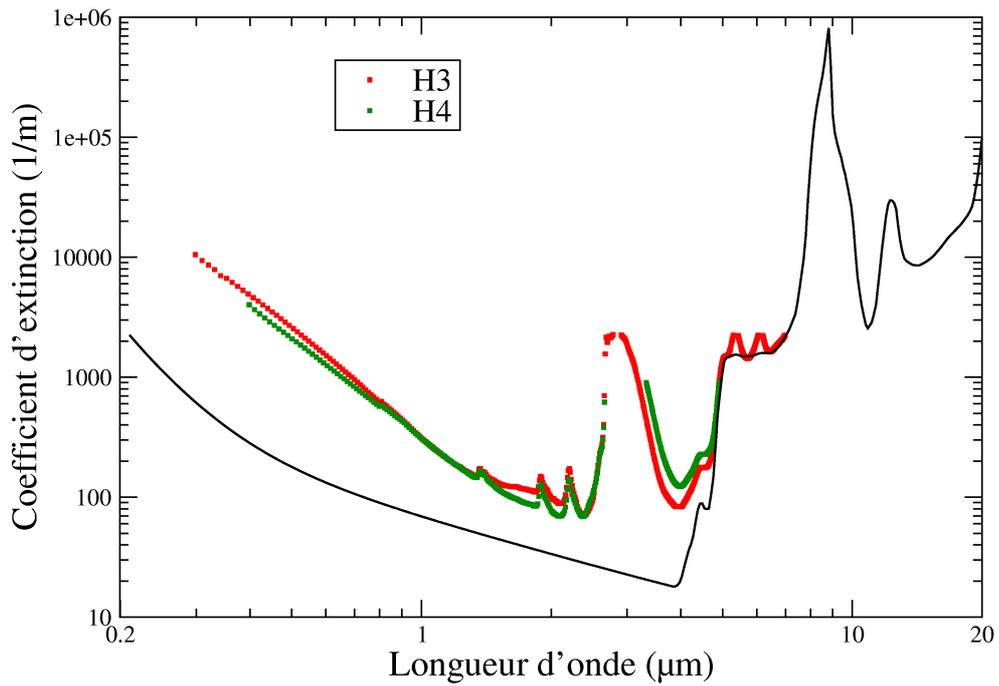


FIG. 3.6 – Comparaison des spectres de coefficient d’extinction obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie d’autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

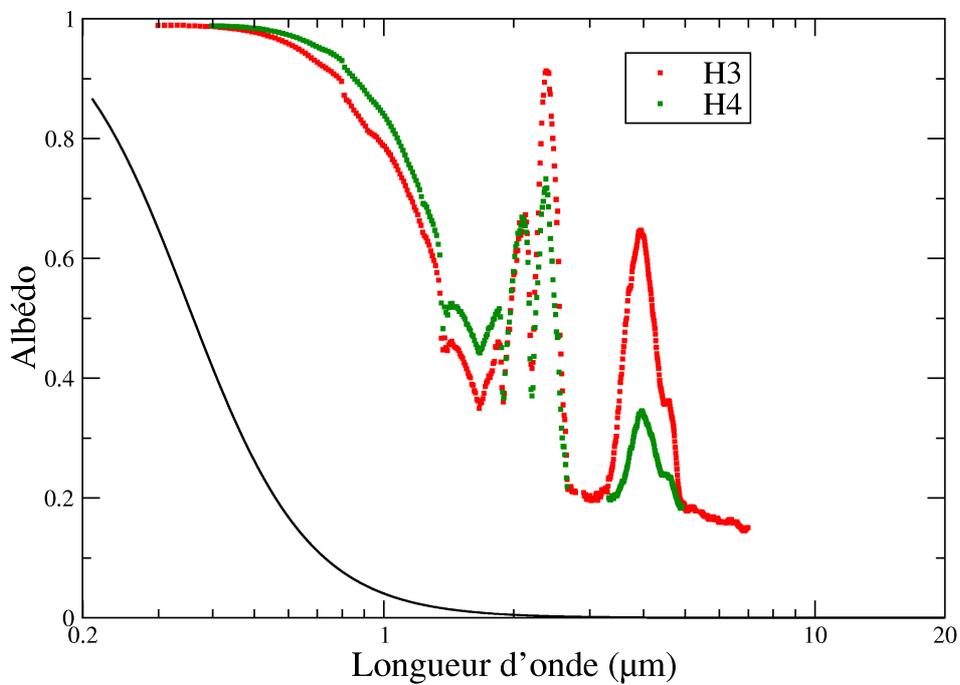


FIG. 3.7 – Comparaison des spectres d’albédo de diffusion obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie d’autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

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

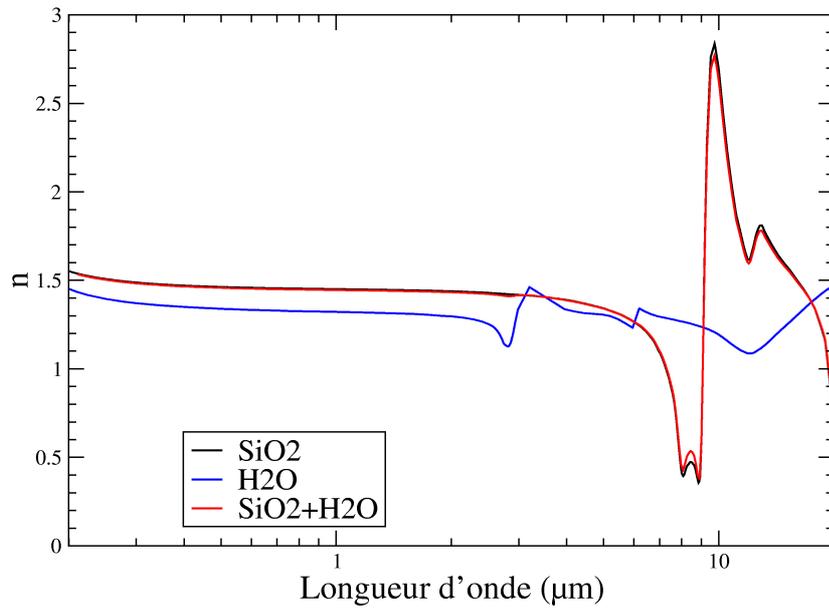


FIG. 3.8 – Spectres des parties réelles “ n ” des indices optiques complexes de la silice, de l’eau et d’un mélange de silice avec 4% d’eau en fraction volumique

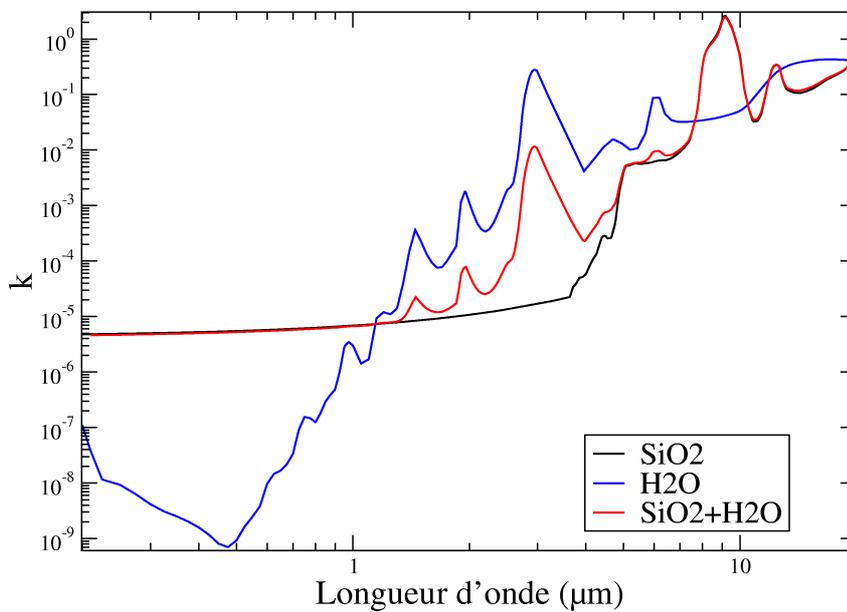


FIG. 3.9 – Spectres des parties imaginaires “ k ” des indices optiques complexes de la silice, de l’eau et d’un mélange de silice avec 4% d’eau en fraction volumique

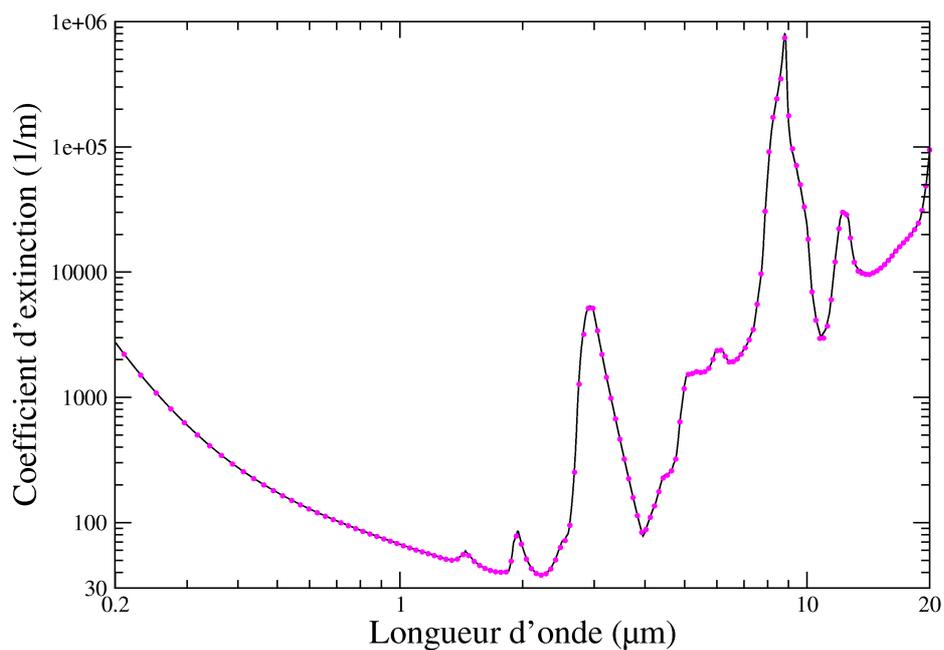


FIG. 3.10 – Spectres de coefficient d’extinction obtenus par calcul de Mie. Ligne continue : calculé à partir du modèle de Mie de type sphère enrobée. Points magenta : calculés avec un modèle de Mie classique en supposant que l’eau est disséminée de manière homogène dans la silice.

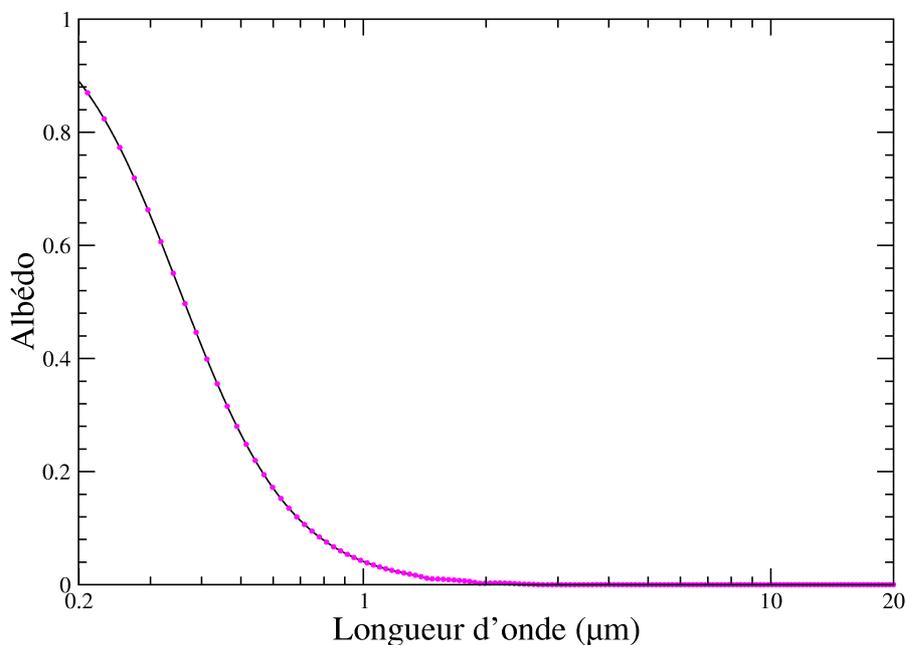


FIG. 3.11 – Spectres de d’albédo obtenus par calcul de Mie. Ligne continue : calculé à partir du modèle de Mie de type sphère enrobée. Points magenta : calculés avec un modèle de Mie classique en supposant que l’eau est disséminée de manière homogène dans la silice.

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.

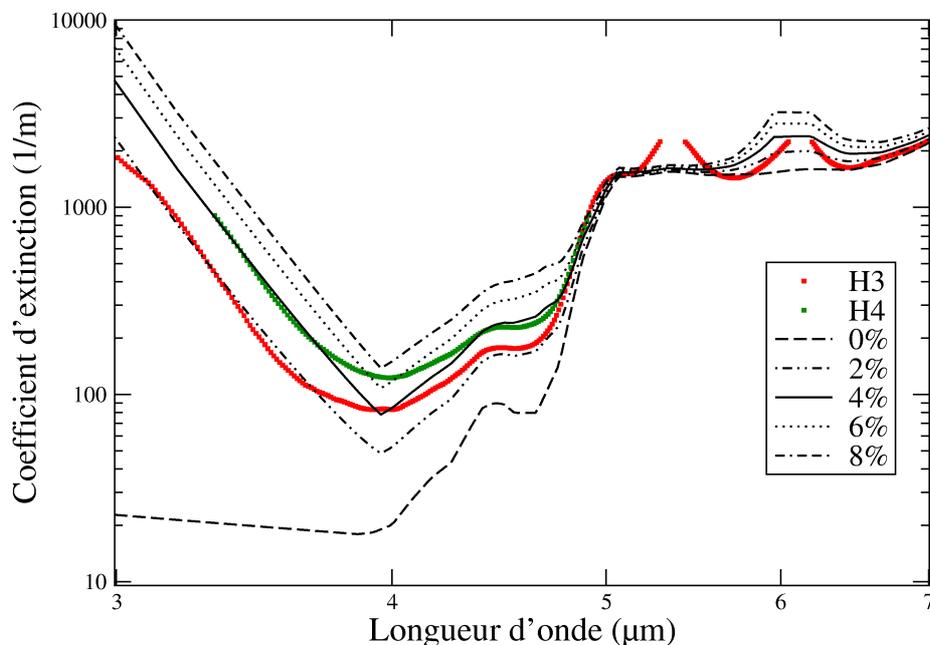


FIG. 3.12 – Comparaison des spectres de coefficient d'extinction expérimentaux déterminés sur la silice WACKER HDK-T30 et des spectres de coefficient d'extinction obtenus par calculs de Mie pour différentes fractions volumique d'eau (0%, 2%, 4%, 6% et 8%)

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.

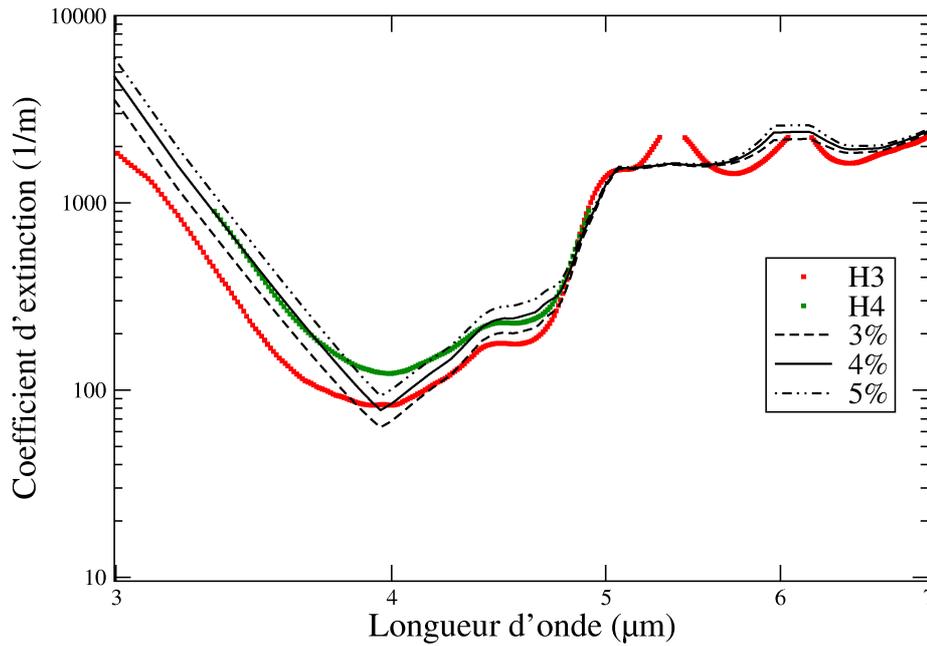


FIG. 3.13 – Comparaison des spectres de coefficient d’extinction expérimentaux déterminés sur la silice WACKER HDK-T30 et des spectres de coefficient d’extinction obtenus par calculs de Mie pour différentes fractions volumique d’eau (3%, 4% et 5%)

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

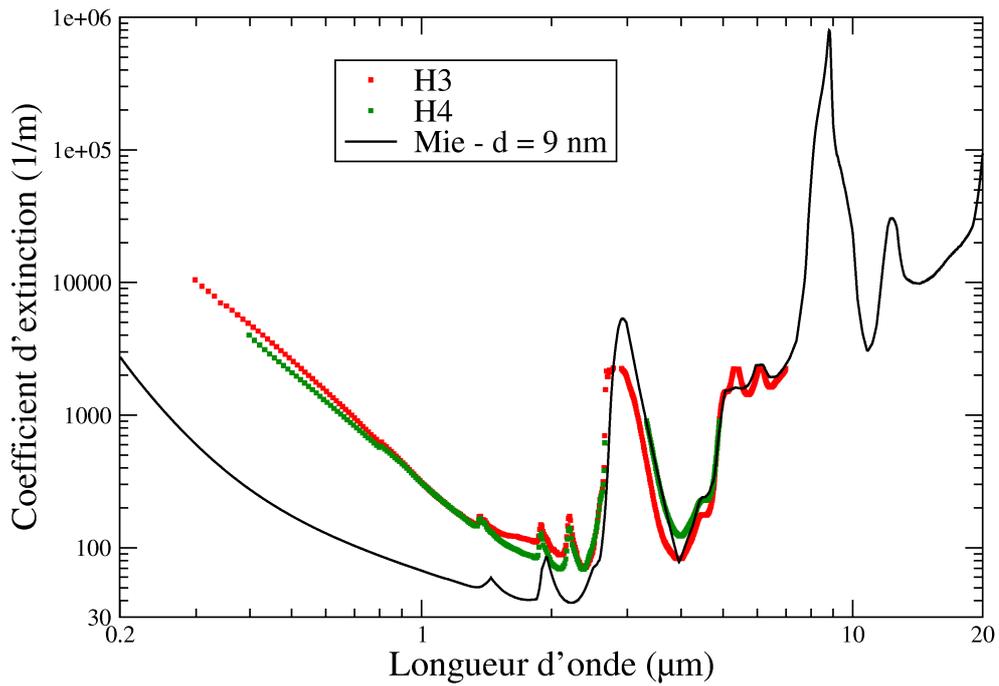


FIG. 3.14 – Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse d'une part et par la théorie de Mie d'autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

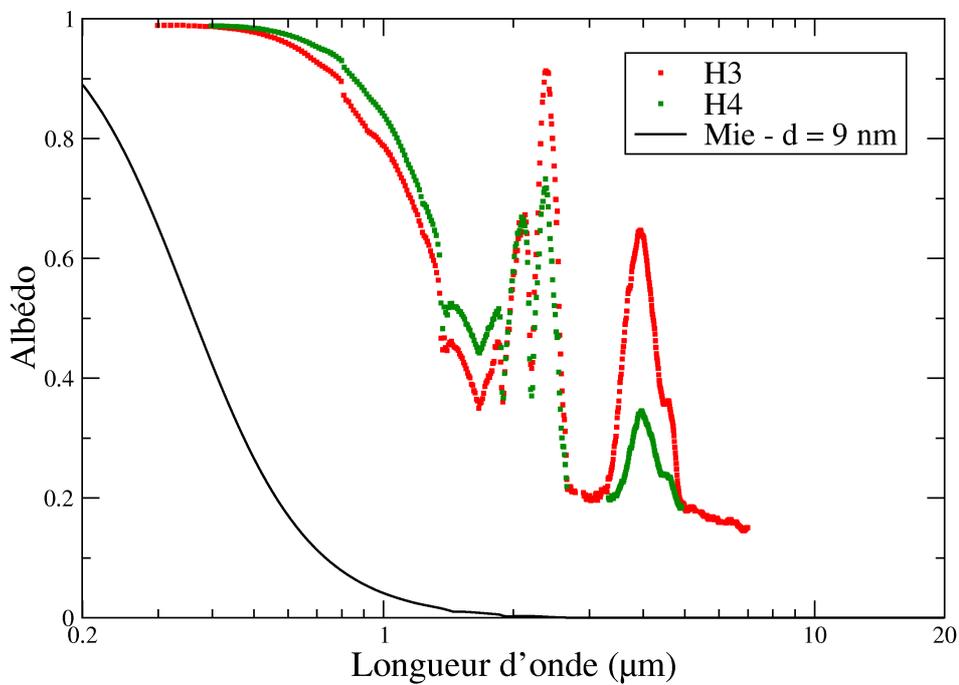


FIG. 3.15 – Comparaison des spectres d'albédo de diffusion obtenus par méthode inverse d'une part et par la théorie de Mie d'autre part pour les échantillons à base de silice WACKER HDK-T30

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.

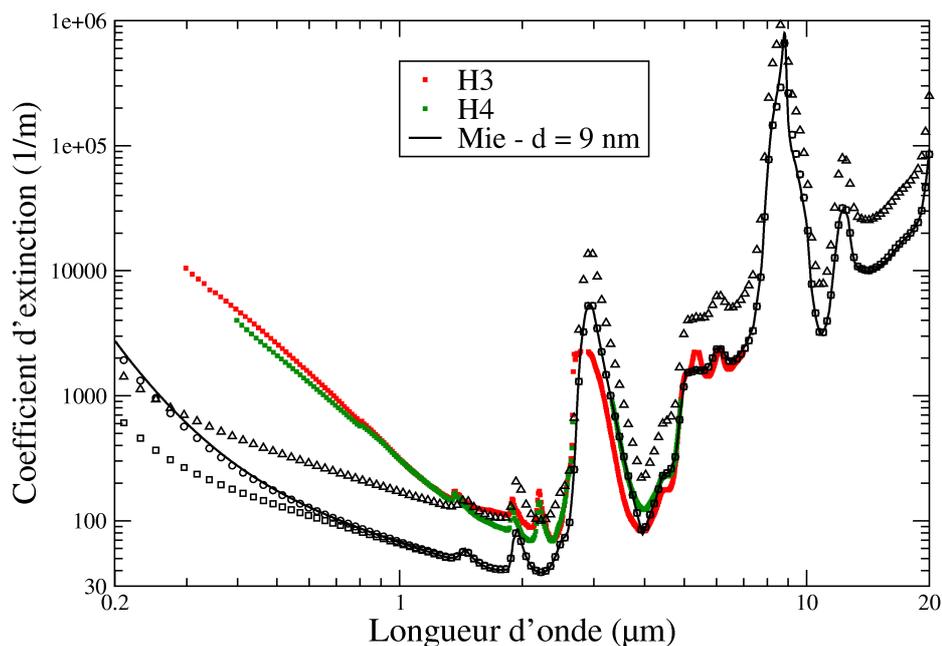


FIG. 3.16 – Spectres de coefficients d'extinction obtenus par méthode inverse d'une part et par la théorie de Mie. Courbe noire : modèle de Mie sans prise en compte de la dépendance. Triangles : modèle de Mie avec corrélation de [CST88]. Ronds : modèle de Mie avec corrélation de [KT90] pour une organisation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

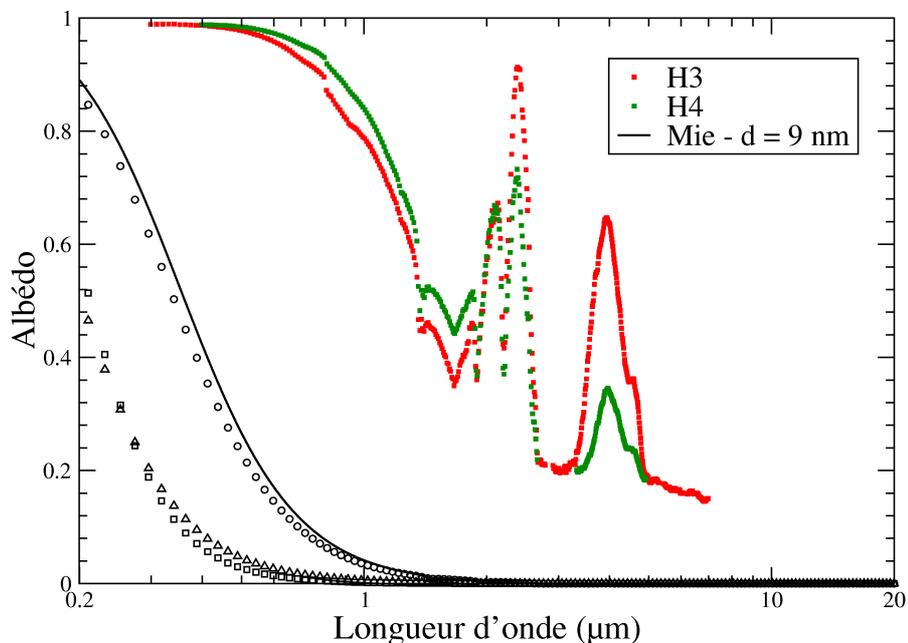


FIG. 3.17 – Spectres d'albedos de diffusion obtenus par méthode inverse d'une part et par la théorie de Mie. Les légendes utilisées sont les mêmes que pour la figure ci-dessus.

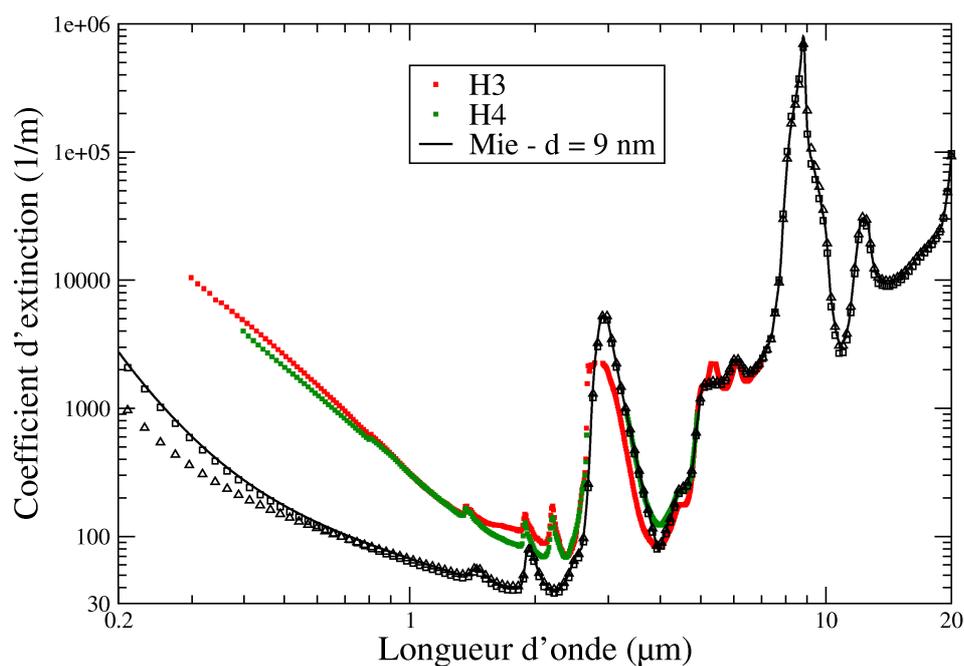


FIG. 3.18 – Spectres de coefficients d’extinction obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie. Courbe noire : modèle de Mie sans prise en compte de la dépendance. Carrés : Modèle de Mie avec corrélation de [Pra07] pour l’approximation du champ effectif. Triangles : Modèle de Mie avec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

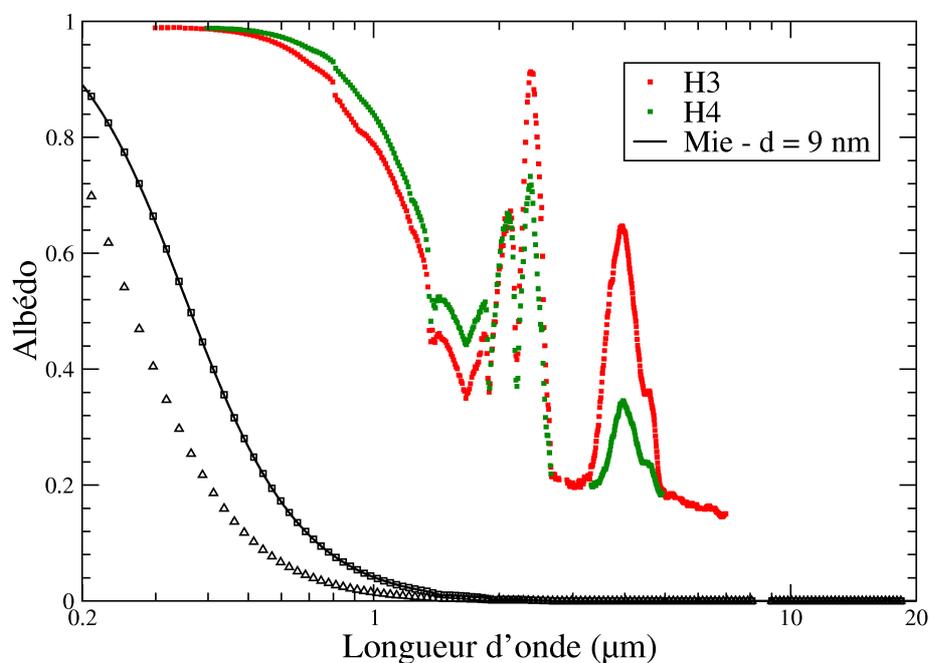


FIG. 3.19 – Spectres d’albedos de diffusion obtenus par méthode inverse d’une part et par la théorie de Mie. Les légendes utilisées sont les mêmes que pour la figure ci-dessus.

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.

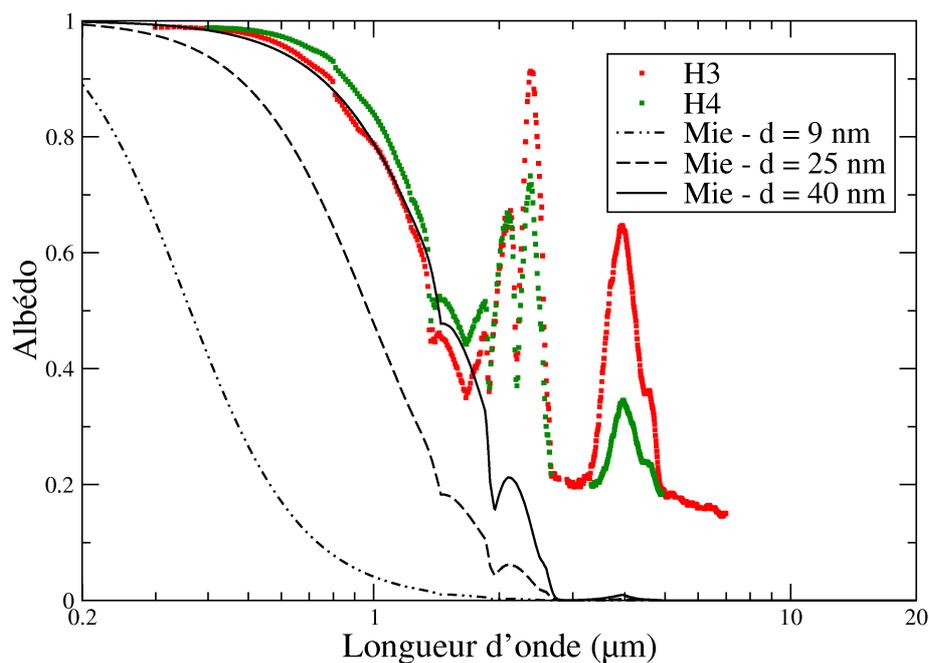


FIG. 3.20 – Spectres d'albédo de diffusion obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de WACKER HDK-T30 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

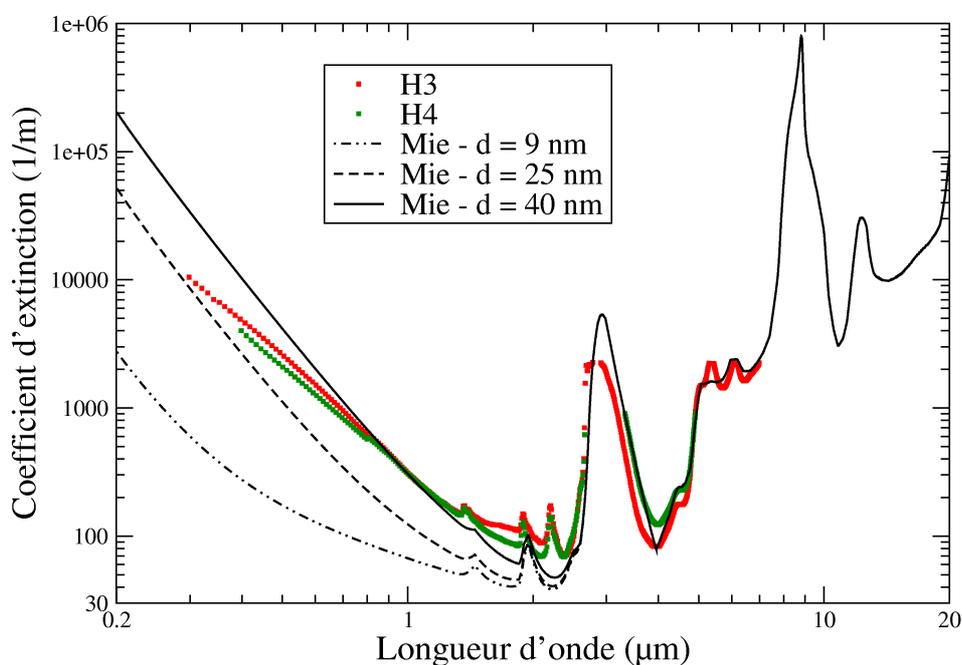


FIG. 3.21 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de WACKER HDK-T30 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

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

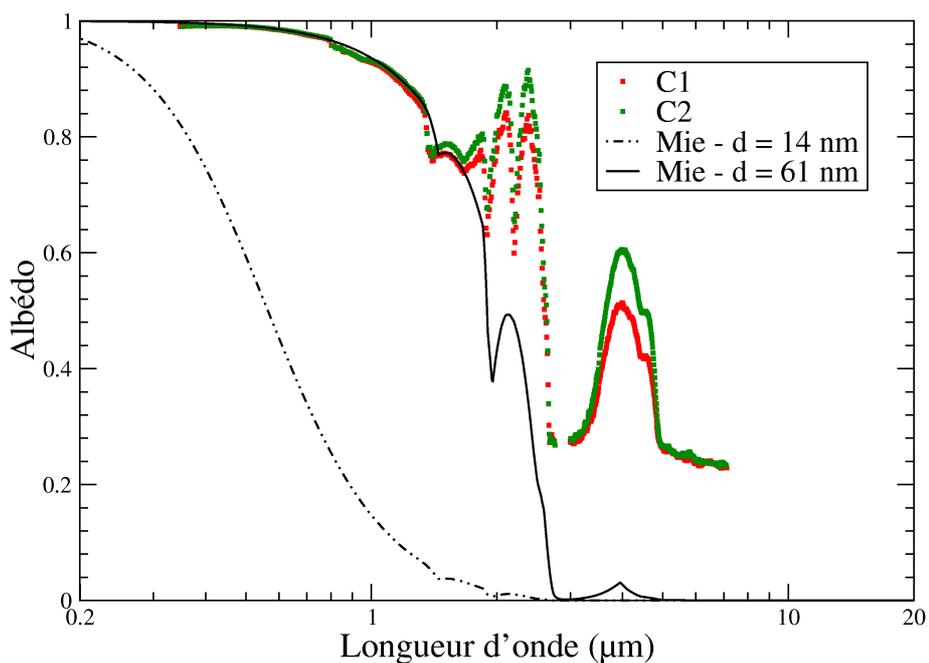


FIG. 3.22 – Spectres d'albédos de diffusion obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de AEROSIL COK84 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

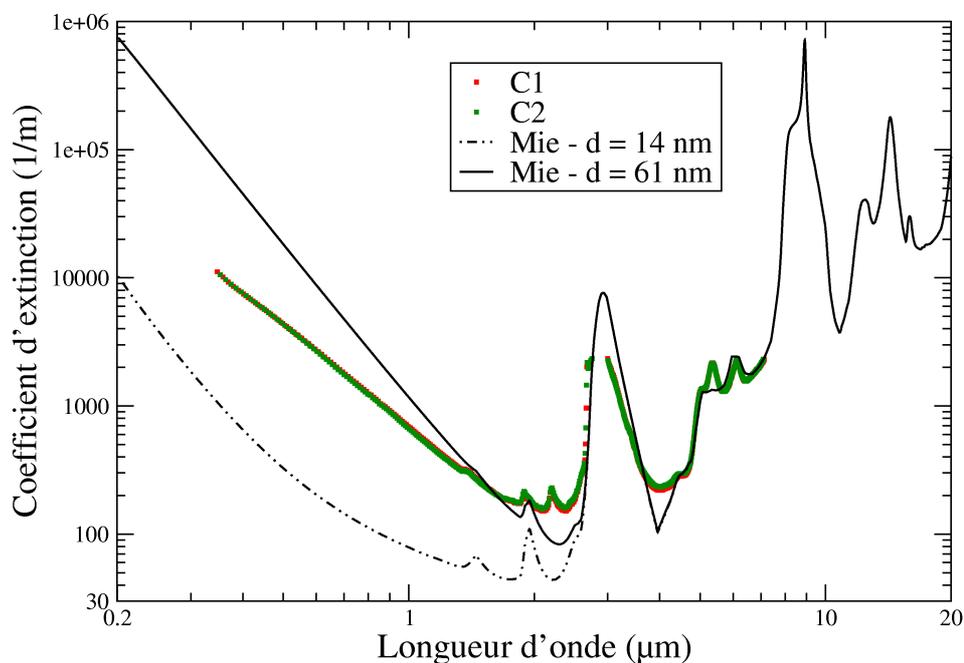


FIG. 3.23 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de AEROSIL COK84 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

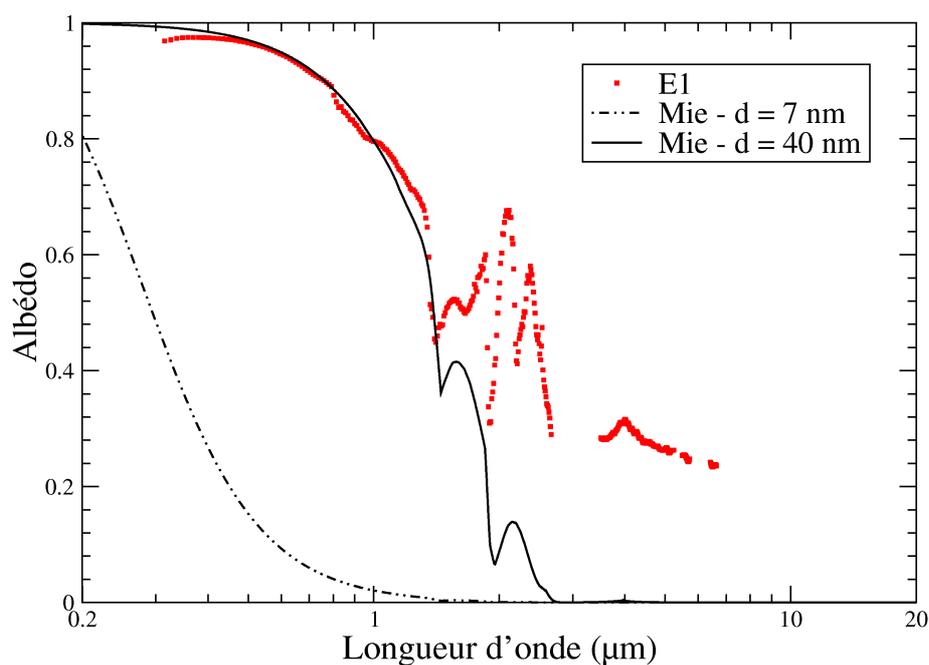


FIG. 3.24 – Spectres d'albédo de diffusion obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de CAB-O-SIL EH5 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

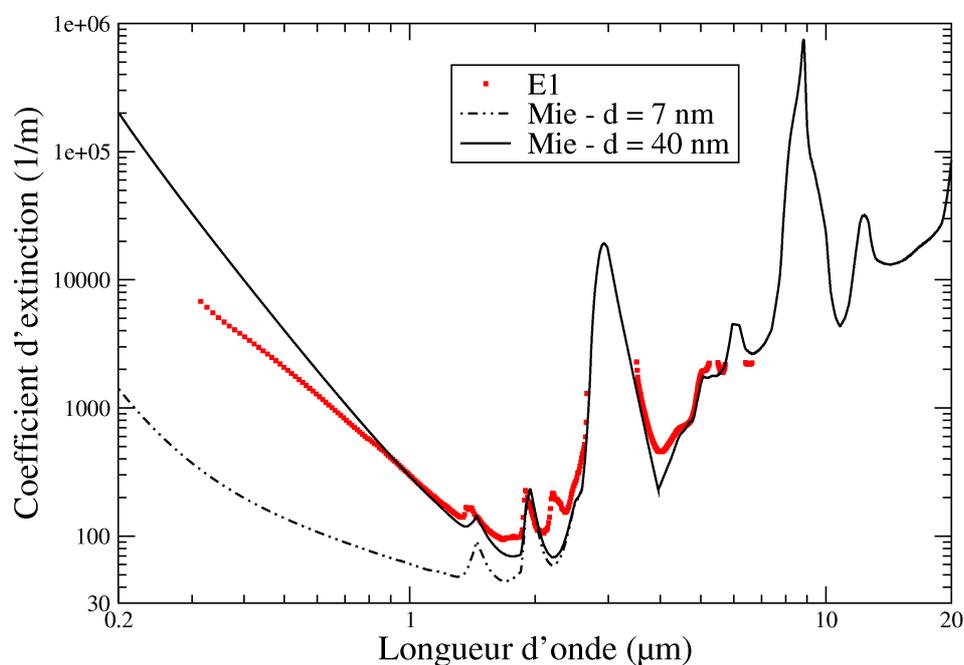


FIG. 3.25 – Spectres de coefficient d'extinction obtenus par méthode inverse à partir des échantillon de CAB-O-SIL EH5 d'une part et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs.

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’albédos, 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.

Chapitre 4

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 considérer 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 :

$$r(\theta, \phi) = r_0 [1 + \vartheta f(\theta, \phi)] \quad (4.1)$$

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 :

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

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 bibliothèques 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].

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

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

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 $t + \Delta t$, le système est donc purement explicite en temps. En terme de ressources informatiques nécessaires pour un tel 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].

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

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 ($x \leq 1$). 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.

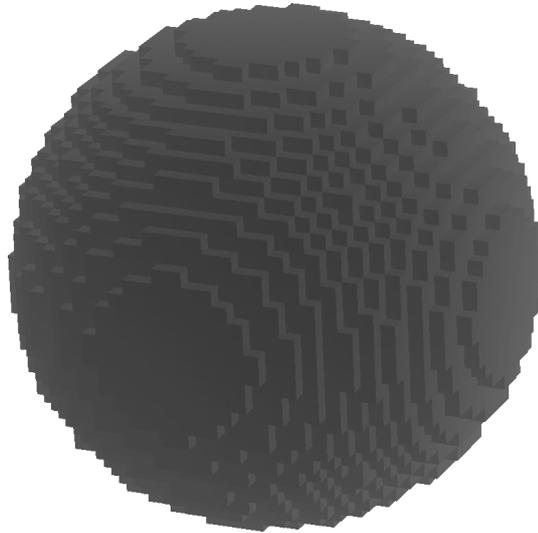


FIG. 4.1 – Exemple de discrétisation d'une particule sphérique en un ensemble de 18656 dipôles placés aux sommets d'un réseau cubique.

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 $\alpha_{j,ll}$ 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 :

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j \mathbf{E}_{\text{ext},j} \quad (4.6)$$

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

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

où $\mathbf{E}_{\text{inc},j}$ 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 ω et d'amplitude \mathbf{E}_0 :

$$\mathbf{E}_{\text{inc},j} = \mathbf{E}_0 \exp(iK \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j - i\omega t) \quad (4.8)$$

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 :

$$\mathbf{E}_{k,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(iKr_{jk})}{r_{jk}} \left\{ K^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{P}_k) \times \mathbf{n} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_k) - \mathbf{P}_k] \left(\frac{1}{r_{jk}^2} - \frac{iK}{r_{jk}} \right) \right\} \quad (4.9)$$

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 :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{k,j} = -\mathbf{A}_{jk}\mathbf{P}_k = \frac{\exp(iKr_{jk})}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}^3} & \left[\left(K^2 r_{jk}^2 + iKr_{jk} - 1 \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right. \\ & \left. + \left(3 - 3iKr_{jk} - K^2 r_{jk}^2 \right) \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_x n_y & n_y^2 & n_y n_z \\ n_x n_z & n_y n_z & n_z^2 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} P_{kx} \\ P_{ky} \\ P_{kz} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.10)$$

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 :

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

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

$$\tilde{\mathbf{A}}\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}}_{inc} \quad (4.12)$$

Cette matrice $\tilde{\mathbf{A}}$ 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}_j des N dipôles ;
- des polarisabilités α_j 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 :

$$C_{ext} = \frac{K}{\epsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^N \Im m (\mathbf{E}_{inc}^* \cdot \mathbf{P}_j) \quad (4.13)$$

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

$$C_{abs} = \frac{K}{\epsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \Im m [\mathbf{P}_j \cdot (\alpha^{-1})^* \mathbf{P}_j^*] - \frac{K^3}{6\pi\epsilon_0} \mathbf{P}_j \cdot \mathbf{P}_j^* \right\} \quad (4.14)$$

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

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

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

Pour une direction de propagation \mathbf{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 :

$$\mathcal{P}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{\left\| \sum_{j=1}^N \mathbf{n} \times \mathbf{P}_j \exp(-iK\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right\|^2}{\frac{4\pi\epsilon_0^2 E_0^2 C_{sca}}{K^4}} \quad (4.16)$$

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

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

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 éclairage 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 :

$$\mathcal{P}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{\left\| \sum_{j=1}^N \mathbf{n} \times \mathbf{P}_j^{\mathbf{e}_1} \exp(-iK \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right\|^2 + \left\| \sum_{j=1}^N \mathbf{n} \times \mathbf{P}_j^{\mathbf{e}_2} \exp(-iK \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right\|^2}{\frac{4\pi \varepsilon_0^2 E_0^2 (C_{sca}^{\mathbf{e}_1} + C_{sca}^{\mathbf{e}_2})}{K^4}} \quad (4.18)$$

où \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 sont deux polarisations orthogonales. Les grandeurs dont les exposants valent \mathbf{e}_1 (respectivement \mathbf{e}_2) sont les grandeurs déterminées pour la polarisation \mathbf{e}_1 (respectivement \mathbf{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 :

$$\alpha_j^{CM} = 3\varepsilon_0 v_j \frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2} \quad (4.19)$$

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 :

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

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 :

$$\alpha_j^{LDR} = \frac{\alpha_j^{CM}}{1 + \frac{\alpha_j^{CM}}{4\pi\epsilon_0 d^3} [b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S] (Kd)^2} \quad (4.21)$$

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 :

$$\alpha_j = \frac{\alpha_j^{CM}}{1 - \frac{i K^3 \alpha_j^{CM}}{6\pi\epsilon_j}} \quad (4.22)$$

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 :

$$\alpha_j = i \frac{6i\pi\epsilon_0 a_1}{K^3} \quad (4.23)$$

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 $\ll 1$), 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 :

$$|m|Kd \leq 1 \quad (4.24)$$

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% :

$$|m|Kd \leq 0.5 \quad (4.25)$$

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] ($|m|Kd \leq 1$) 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 Høekstra

Grandeur examinée	Modèle de polarisabilité	x	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	
$C_{\text{sca,abs,ext}}$	VIEF	9	21	0.44	1.05	0.05	[HRS98]
		9	29	0.42	$1.33 + 0.01i$	0.5	
		5	28	0.51	$2.5 + 1.4i$	4	
S_{11}	VIEF	9	21	0.44	1.05	37	[HRS98]
		9	29	0.42	$1.33 + 0.01i$	35	
		5	28	0.51	$2.5 + 1.4i$	15	
$C_{\text{sca}}, C_{\text{abs}}$	DGF	≤ 14.5	16	≤ 1	$1.1 + 0.001i$	1, 2	[DG93]
		≤ 12			$1.33 + 0.01i$	7, 5	
		≤ 9.5			$1.7 + 0.1i$	7, 2	
		≤ 7			$2 + i$	1.5, 4.5	
		≤ 3.2			$3 + 4i$	5, 35	
$C_{\text{sca}}, C_{\text{abs}}$	LDR	≤ 14.5	16	≤ 1	$1.1 + 0.001i$	0.2, 0.5	[DG93]
		≤ 12			$1.33 + 0.01i$	2, 2.6	
		≤ 9.5			$1.7 + 0.1i$	2, 2	
		≤ 7			$2 + i$	1.5, 4	
		≤ 3.2			$3 + 4i$	15, 60	
$C_{\text{sca,abs,ext}}^a$	LDR	≤ 13	5-25	≤ 1	$1.6 + 0.004i$	11	[XG99]
		≤ 10			$2.5 + 0.02i$	20	
$C_{\text{sca,abs,ext}}$	LDR			≤ 1	$1.33 + 0.01i$	4	[DF94]
					$2 + i$	6	
S_{11}					$1.33 + 0.01i$	6	[DF94]
					$2 + i$	11	
$C_{\text{sca}}, C_{\text{ext}}$	CMRR	≤ 1.6	0.6^b	≤ 4.6	$1.33 + 0.01i$	$\leq 45, \leq 34$	[Oka95]
	LDR					$> 100, > 100$	
	DGF					$> 100, > 100$	
	terme a_1					$\leq 20, \leq 25$	
C_{sca}	LDR	≤ 10	16	≤ 0.63	0.691	0.3	[Lac96]
					0.412	1	
					0.285	5	
$C_{\text{sca,abs,ext}}$	SCLDR	≤ 7.2	12	≤ 0.8	$1.33 + 0.01i$	2	[CD04]
	SCLDR	≤ 1.5			$5 + 4i$	5	
	RCB	≤ 1.5			$5 + 4i$	7	
$C_{\text{sca,abs,ext}}$	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	

^aRésultats obtenus pour 2 sphères en contact

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

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.

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 $|m|Kd \leq 1$ 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 $|m|Kd \leq 0.5$.

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 $m = 1.615 + 0.008i$ et $m = 2.5155 + 0.0213i$. Ils terminent leur étude en concluant que l'approximation dipolaire discrète reste bien adaptée tant que $|m| \leq 2$ et $|m|x \leq 10$.

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 agrégats

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'exèdera 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'après 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 rayonnement-matière 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.

1^{er} cas test

Nous avons choisi la première configuration suivante :

- diamètre de la particule : $d_p = 5 \mu\text{m}$;
- 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 :

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

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%.

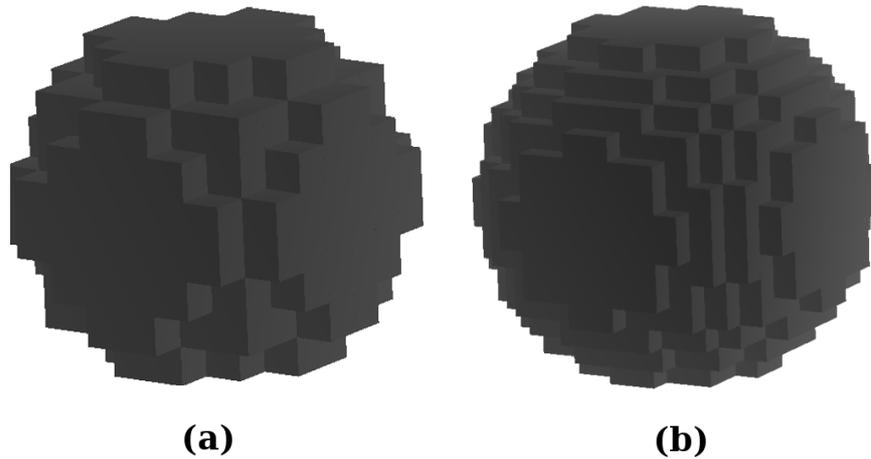


FIG. 4.2 – Discrétisations utilisées pour comparer notre code à la théorie de Mie. (a) 360 dipôles. (b) 1736 dipôles.

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,

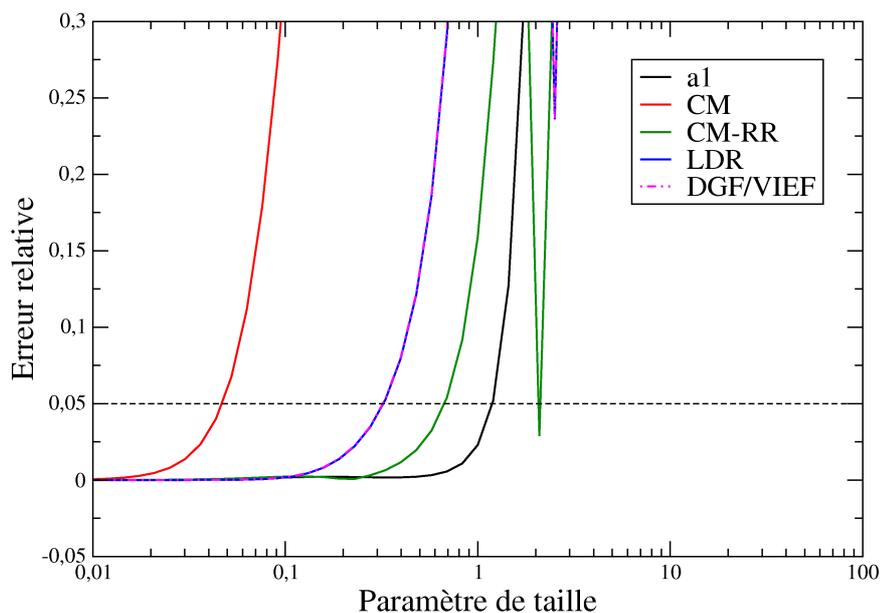


FIG. 4.3 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d’extinction à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) en un dipôle unique et en testant différents modèles de polarisabilité.

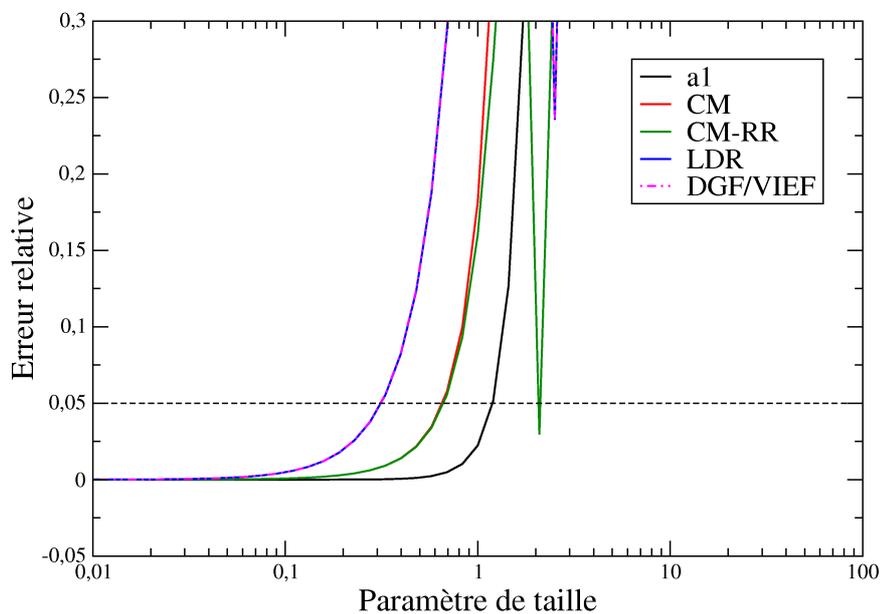


FIG. 4.4 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) en un dipôle unique et en testant différents modèles de polarisabilité.

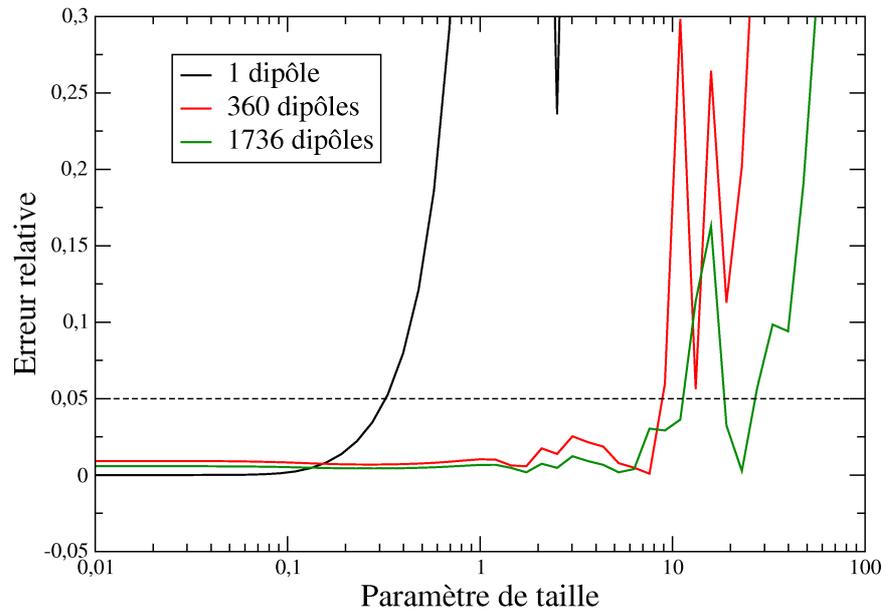


FIG. 4.5 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d’extinction à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité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

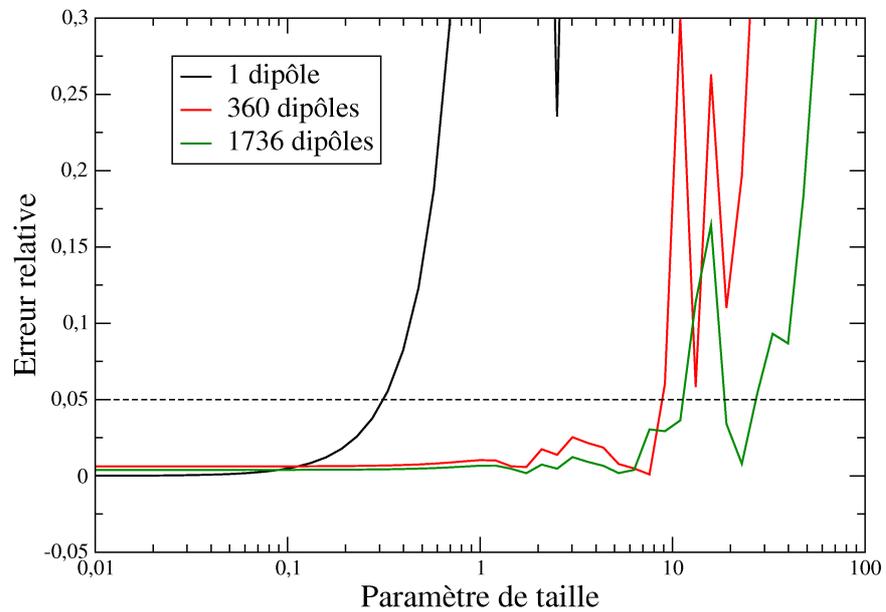


FIG. 4.6 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité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

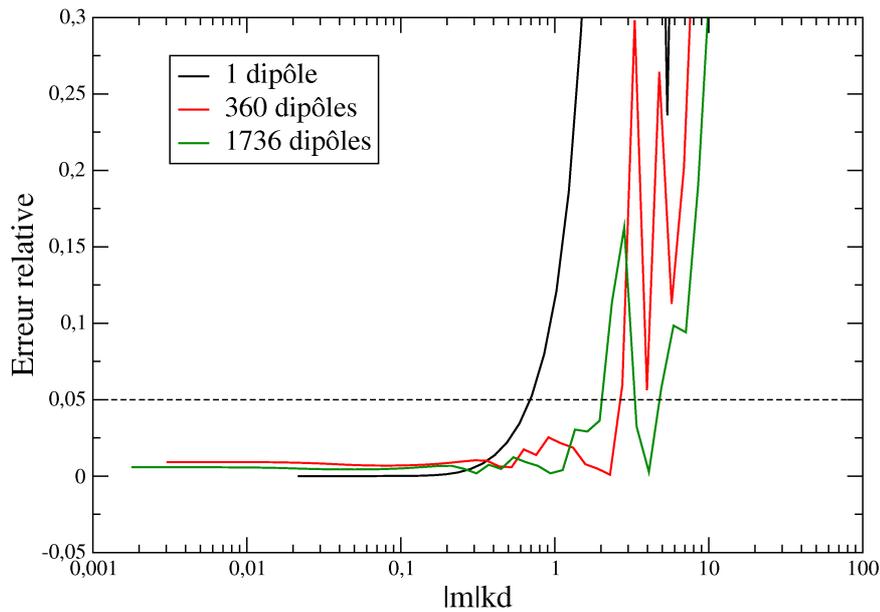


FIG. 4.7 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.33 + 10^{-4}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité 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 polarisabilité du premier terme de la série de Mie était très supérieure aux autres modèles de polarisabilité (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 polarisabilité. 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

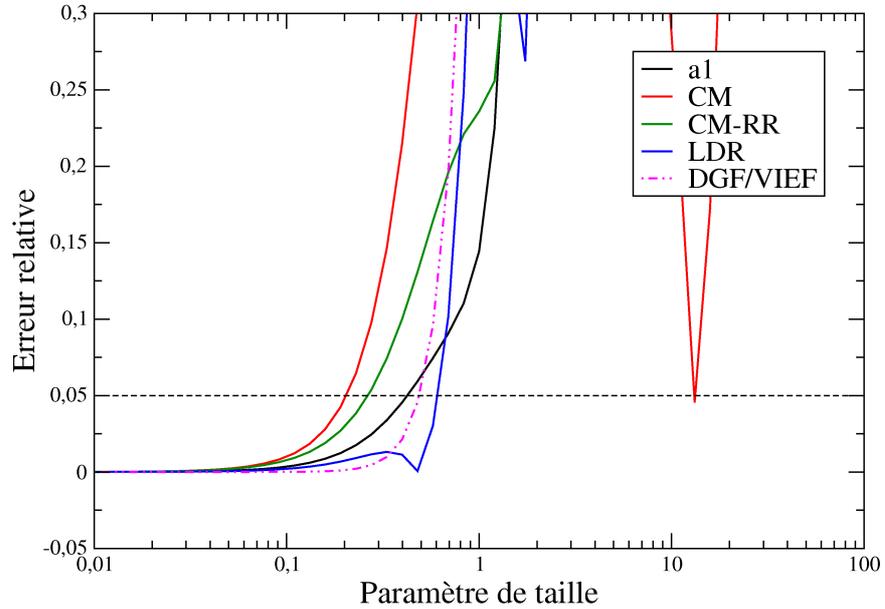


FIG. 4.8 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d’extinction à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1} i$) en un dipôle unique et en testant différents modèles de polarisabilité.

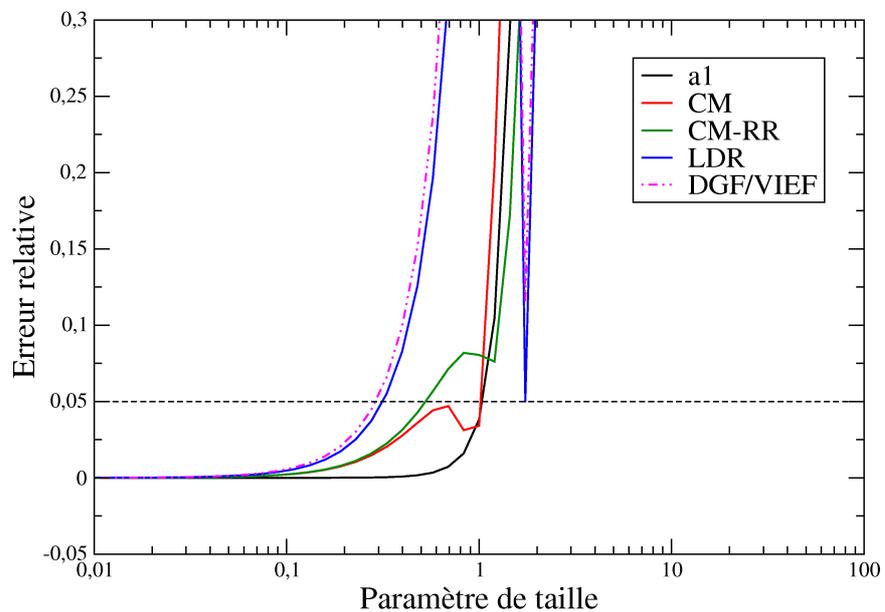


FIG. 4.9 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en discrétisant le diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1} i$) en un dipôle unique en testant différents modèles de polarisabilité.

Longueur d'onde μm	Erreurs relatives		
	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 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, défini comme le diamètre du diffuseur sphérique de volume matériel équivalent, est de $5 \mu\text{m}$. Nous avons choisi des longueurs d'onde comprises entre $1 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$. 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

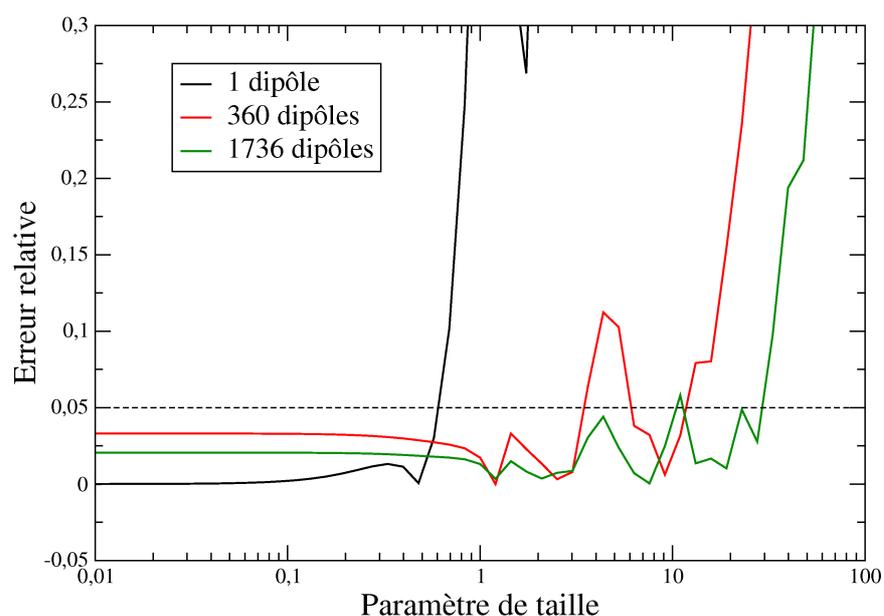


FIG. 4.10 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces d’extinction à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité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

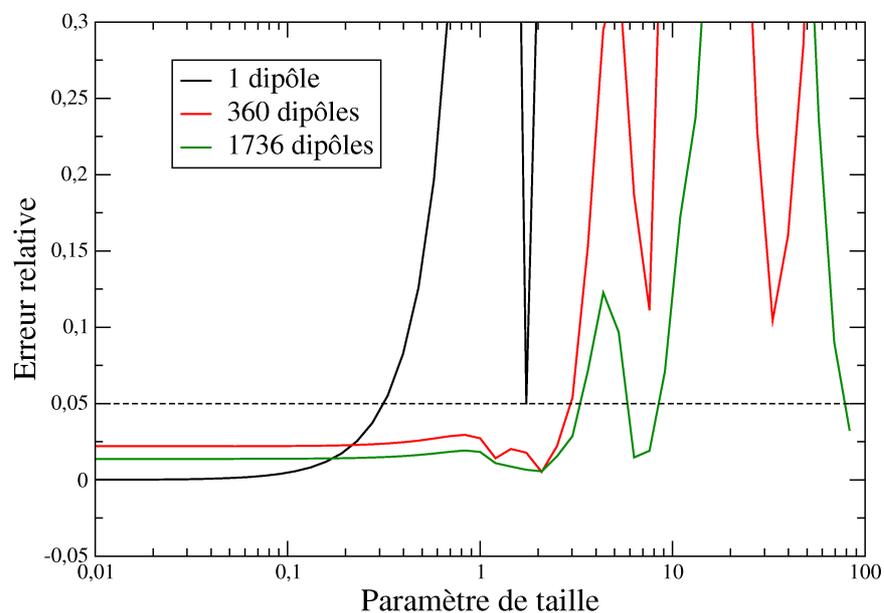


FIG. 4.11 – Erreurs relatives résultant du calcul des sections efficaces de diffusion à l’aide de l’approximation dipolaire discrète en considérant trois discrétisations différentes du diffuseur (particule sphérique d’indice optique complexe $m = 1.7 + 10^{-1}i$) et en utilisant le modèle de polarisabilité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

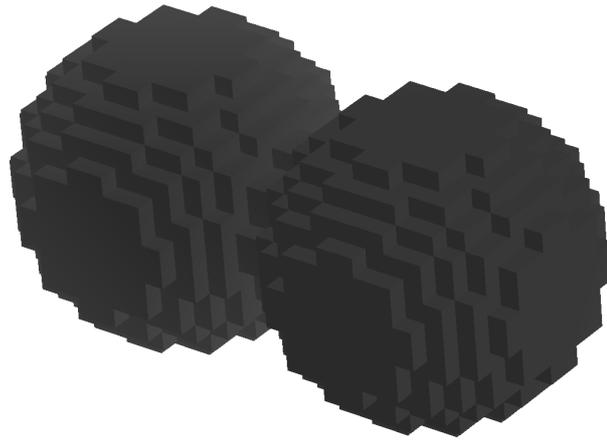


FIG. 4.12 – Discrétisation utilisation pour comparer notre code à DDSCAT ; chaque particule est discrétisée par un ensemble de 1736 dipôles.

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 μm	Erreurs relatives		
	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]).

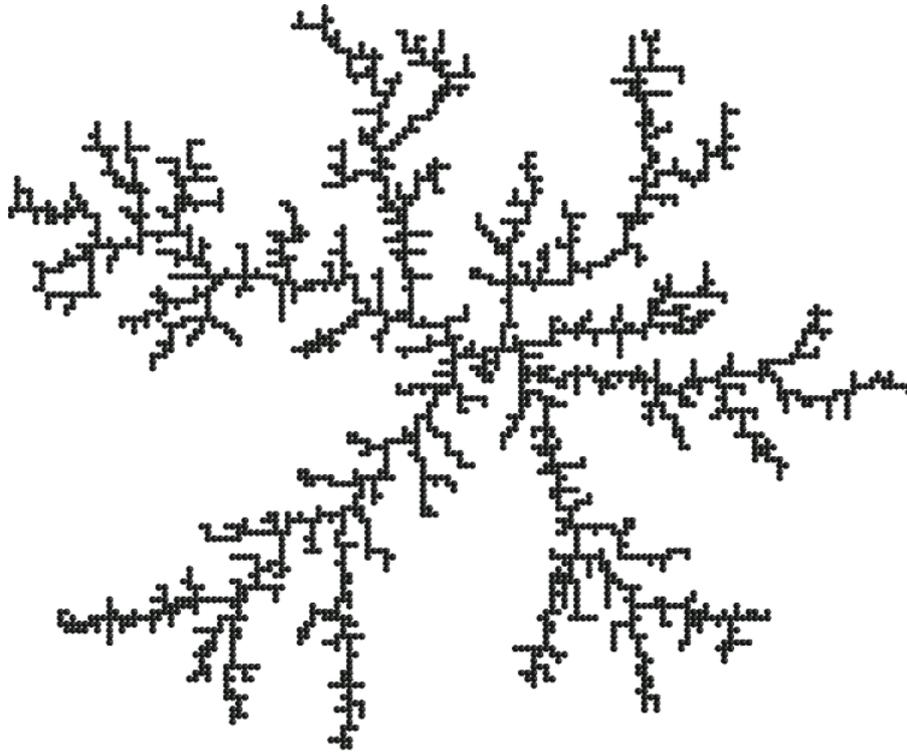


FIG. 4.13 – Agrégat 2D de 2290 particules formé par le modèle d'agrégation particule-amas limité par la diffusion (DLA).



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

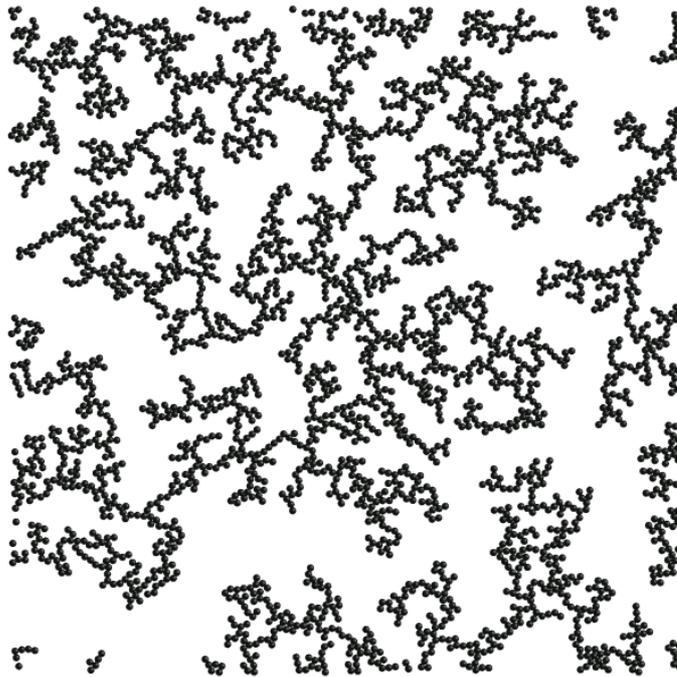


FIG. 4.15 – Agrégat 2D sans réseau sous-jacent de 2290 particules formé en utilisant le modèle d’agrégation amas-amas limité par la diffusion (DLCCA).

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 écran-tées ; 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 nais-sance au modèle d’agrégation amas-amas limité par réaction (Reaction-Limited Cluster Aggrega-tion 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 par-ticules 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 télescopes 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 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 algorithmes 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 générés 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 DLCCA 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 pourrions 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 $1 \mu\text{m}$, 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 de 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)

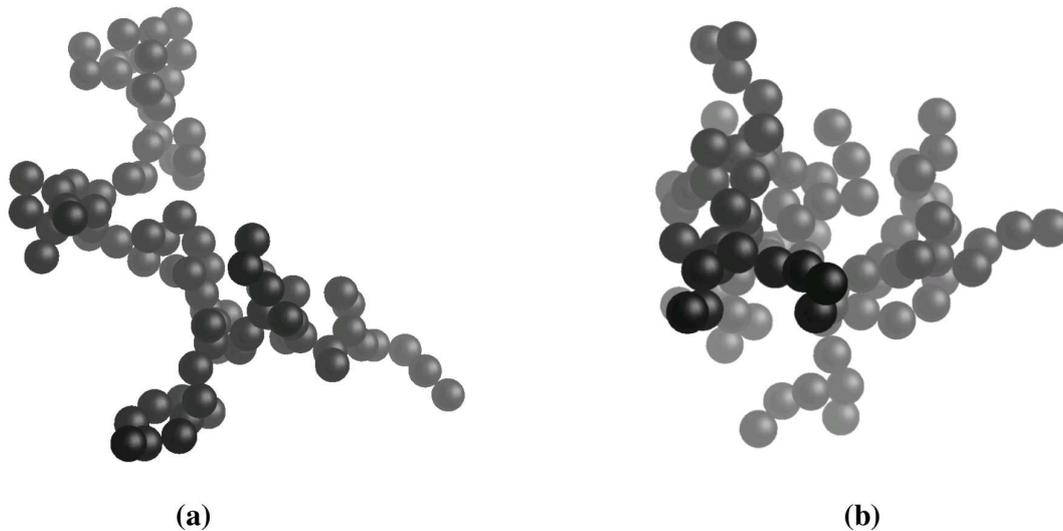


FIG. 4.16 – Agrégats de 88 particules représentatifs des agrégats de silice WACKER HDK-T30 générés en utilisant un algorithme type (a) DLCCA, (b) DLA.

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 *réels*) du milieu semi-transparent composé de tels agrégats diffusants indépendamment 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 $(\beta_\lambda^*, \omega_\lambda^*)$. 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 μm . Sur la plage de longueurs d'onde [900 nm; 20 μm], 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_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^* 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^* (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 μm 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_{λ}^* et sur la figure 4.20 pour l'albédo ω_{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 importante 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.

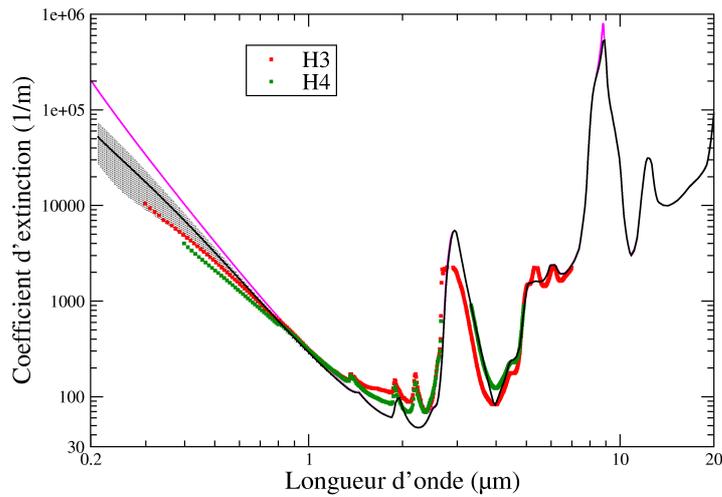


FIG. 4.17 – Spectres de coefficient d’extinction de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d’épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur 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.

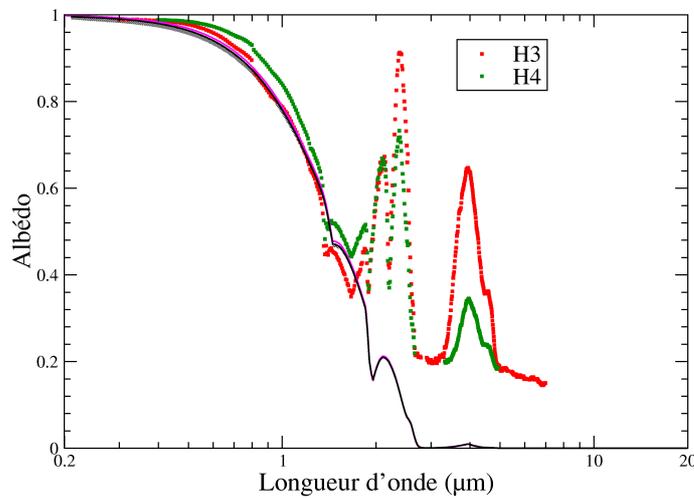


FIG. 4.18 – Spectres d’albédo de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d’épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif 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 valeurs 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 avons 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 AEROSIL COK84.

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

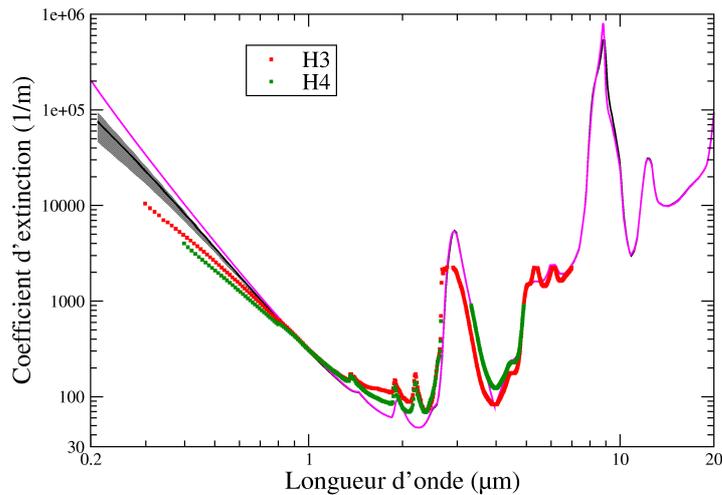


FIG. 4.19 – Spectres de coefficient d’extinction de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d’épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur 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.

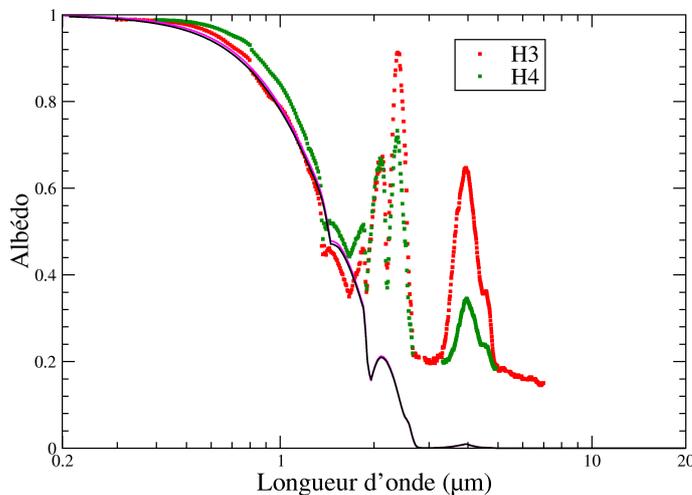


FIG. 4.20 – Spectres d’albédo de la matrice nanoporeuse de silice WACKER HDK-T30. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons H3 et H4 d’épaisseurs respectives 2.0 mm et 5.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif 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. En-dessous 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 ;

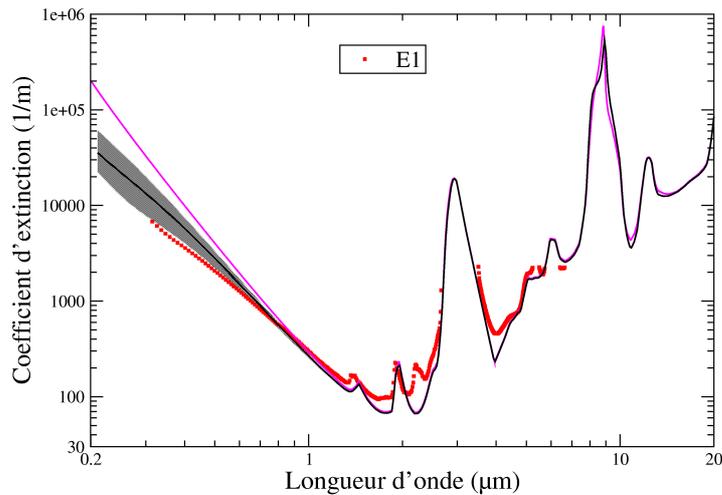


FIG. 4.21 – Spectres de coefficient d’extinction de la matrice nanoporeuse de silice CAB-O-SIL EH5. Points rouges : spectre expérimental collecté sur l’échantillons E1 d’épaisseur 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 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.

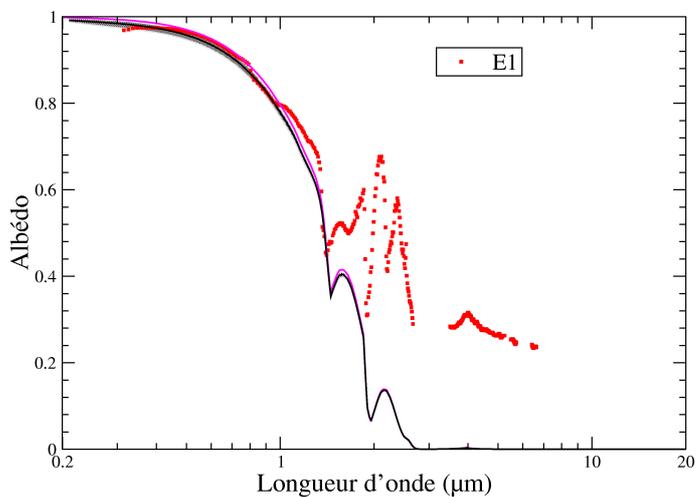


FIG. 4.22 – Spectres d’albédo de la matrice nanoporeuse de silice CAB-O-SIL EH5. Points rouges : spectre expérimental collecté sur l’échantillons E1 d’épaisseur 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 40 nm). Courbe noire et 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 avons 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-

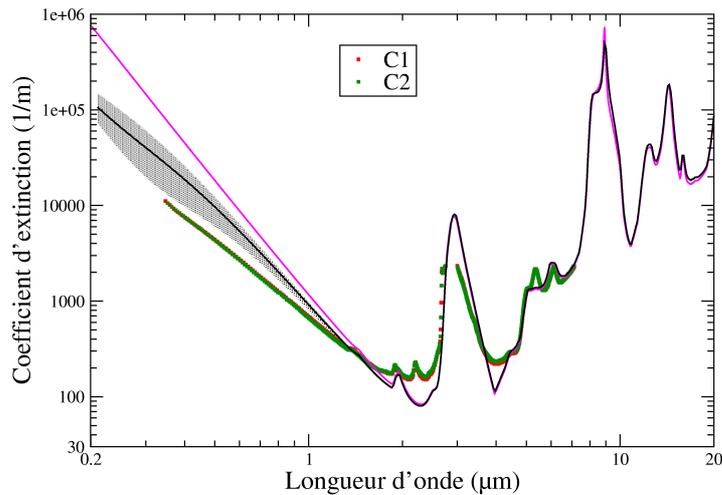


FIG. 4.23 – Spectres de coefficient d’extinction de la matrice nanoporeuse de silice AEROSIL COK84. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons C1 et C2 d’épaisseurs 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif 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.

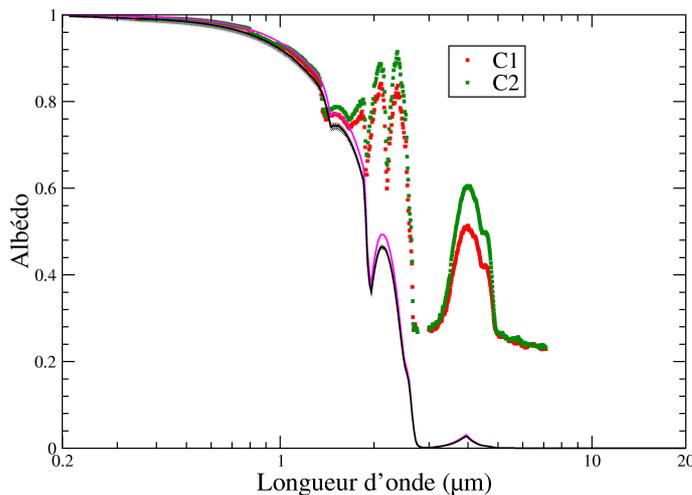


FIG. 4.24 – Spectres d’albédo de la matrice nanoporeuse de silice AEROSIL COK84. Points rouges et verts : spectres expérimentaux collectés sur les échantillons C1 et C2 d’épaisseurs 2.0 mm. Courbe magenta : spectre issu de la théorie de Mie (diamètre du diffuseur sphérique représentatif pris égal à 61 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}^* 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 : $[0.25 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}]$. 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

meilleure correspondance possible entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et ceux de Mie à la longueur d'onde de $4.7\ \mu\text{m}$, nous avons pris en compte cette eau en procédant par homogénéisation ; l'amélioration ne s'est avérée notable qu'en terme de spectre de coefficient d'extinction et ce sur un domaine de longueurs d'onde restreint, à savoir pour des longueurs d'onde au-delà de $2.5\ \mu\text{m}$. La prise en compte des effets de dépendance n'a pas été non plus un facteur bénéfique ; les quelques corrélations disponibles dans la littérature pour les paramètres de taille et les fractions volumiques auxquelles nous avons affaire ont été appliquées, mais sans amélioration de l'accord entre les spectres de Mie et les spectres expérimentaux.

Devant ce nouveau constat d'échec, nous avons décidé d'introduire la notion de diffuseur sphérique représentatif, c'est-à-dire que nous avons cherché quelle était la taille du diffuseur sphérique (connaissant la fraction massique des échantillons et la fraction volumique d'eau) qui nous permettait d'obtenir la meilleure correspondance possible entre les spectres de Mie et les spectres expérimentaux. Fort logiquement, ce sont les spectres d'albédo qui se sont révélés les plus sensibles à la taille du diffuseur ; nous nous sommes donc basés sur l'accord entre les spectres d'albédo de Mie et expérimentaux pour arriver à notre fin, à savoir l'identification du diamètre du diffuseur sphérique représentatif. L'amélioration de l'accord des spectres d'albédo s'est traduit pour l'ensemble des échantillons par une amélioration concomitante de la concordance entre les spectres de coefficient d'extinction de Mie et expérimentaux. Ainsi, pour chaque type de poudre, un diamètre effectif de diffuseur sphérique a pu être déterminé, ce diamètre étant d'ailleurs substantiellement supérieur au diamètre des nanoparticules constituant la poudre. Tous renseignements pris, il s'est avéré que les nanoparticules sous leur forme isolée n'existent pas dans les poudres que nous utilisons puisque lors du processus de fabrication, ces nanoparticules s'agrègent en des agrégats insécables. Nous sommes donc arrivés à la conclusion que le diffuseur représentatif était l'agrégat et non la nanoparticule. Ces diamètres effectifs nous ont permis d'obtenir des correspondances relativement satisfaisantes entre spectres de Mie et spectres expérimentaux, et ce sur un large domaine de la plage de longueurs d'onde étudiée. Malheureusement, il subsistait aux faibles longueurs d'onde (typiquement en deçà de $1\ \mu\text{m}$) des différences de comportement entre les spectres de coefficient d'extinction de Mie et expérimentaux, ces différences se traduisant essentiellement par une différence de pente dans l'évolution de ces spectres en fonction de la longueur d'onde. Puisque les désaccords n'apparaissaient que lorsque la longueur d'onde devenait du même ordre de grandeur que la taille des agrégats, nous avons émis l'hypothèse que ces différences devaient être imputées à la structuration matérielle des agrégats, paramètre que la théorie de Mie n'était pas à même de prendre en compte.

Pour vérifier cette interprétation, nous nous sommes mis en quête d'une technique de modélisation qui soit capable de prendre en compte une structuration quelconque pour les diffuseurs. Parmi l'arsenal de méthodes disponibles dans la littérature, notre choix s'est porté sur l'approximation dipolaire discrète. Une fois la technique codée, il nous fallait encore pouvoir générer des structures sur lesquelles appliquer cette méthode. Or, de notre matériau, la connaissance se limitait à sa porosité et sa surface spécifique ; en aucun cas ces deux seuls paramètres ne pouvaient

nous suffir pour générer informatiquement des structures réputées représentatives. C'est la notion de dimension fractale, à travers la bibliographie et les algorithmes d'agrégation disponibles dans la littérature, qui nous a permis de connaître un peu mieux la structuration de nos matériaux et de générer des structures s'en rapprochant. Il s'est avéré que l'utilisation de ces agrégats en tant que diffuseurs représentatifs a apporté une amélioration importante en terme d'accord entre les spectres de coefficient d'extinction calculés par l'approximation dipolaire discrète et expérimentaux dans le domaine de longueurs d'onde où la théorie de Mie péchait, les spectres d'extinction issus de l'approximation dipolaire discrète se superposant par ailleurs parfaitement à ceux de Mie lorsque la longueur d'onde était suffisamment grande devant la taille de l'agrégat.

Cette étude nous a amené à introduire la notion d'agrégat représentatif pour être capables de modéliser, de façon améliorée mais non encore parfaite, le comportement radiatif de nos échantillons. L'introduction de ces agrégats nous a notamment permis d'obtenir un accord relativement satisfaisant entre les spectres calculés à l'aide de l'approximation dipolaire discrète et les spectres expérimentaux, et ce notamment aux très basses longueurs d'onde, domaine dans lequel la structuration matérielle de nos échantillons a fait faillir la théorie de Mie. Néanmoins, nous avons mis en évidence que la théorie de Mie était parfaitement apte à décrire le comportement radiatif de nos matériaux d'étude aux longueurs d'onde supérieures à $2\ \mu\text{m}$. Ces matériaux étant destinés à l'isolation et les échanges radiatifs ayant lieu à des longueurs d'onde comprises typiquement entre $5\ \mu\text{m}$ et $80\ \mu\text{m}$, il est intéressant de noter que la théorie de Mie est parfaitement suffisante dans cette plage spectrale de rayonnement thermique à température ambiante, la théorie de Mie étant par ailleurs bien plus rapide en terme de calcul et nécessitant des moyens informatiques autrement plus limités que l'approximation dipolaire discrète.

A terme, il serait nécessaire de connaître parfaitement la nanostructure de nos matériaux afin d'éviter le recours, faute de mieux, à des agrégats générés informatiquement sur la base de ce qu'on sait d'un matériau qui semble être le même, mais qui n'en est que voisin puisque les conditions de stockage, la manière dont les échantillons ont été fabriqués ou encore la dispersion en solution ou non de la silice lors de la mesure de la dimension fractale sont autant de paramètres susceptibles de faire varier cette dimension fractale. A l'heure actuelle, la microtomographie commence à avoir la résolution suffisante qui nous permettra dans les années à venir de pouvoir travailler sur des agrégats qui seront à l'image du matériau réel. Une autre perspective de suite à ces travaux est le couplage des transferts conductif et radiatif à partir de la nanostructure du matériau. L'influence des ajouts de particules sphériques microniques (opacifiants) et de fibres qui assurent au matériau l'essentiel de sa tenue mécanique devront être étudiés, l'étude ayant déjà été partiellement menée par Enguehard [Eng07]. Enfin, il serait intéressant d'étendre la plage spectrale d'étude jusqu'à $50\ \mu\text{m}$ pour essayer de mieux comprendre les phénomènes et quantifier l'impact de la structuration sur le flux radiatif.

Bibliographie

- [AC86] C. Aubert and D. S. Cannell. Restructuring of colloidal silica aggregates. *Physical Review Letters*, 56(7) :738–741, 1986.
- [ACGS92] D. Asnaghi, M. Carpineti, M. Giglio, and M. Sozzi. Coagulation kinetics and aggregate morphology in the intermediate regimes between diffusion-limited and reaction-limited cluster aggregation. *Physical Review A*, 45(2) :1018–1023, 1992.
- [AP83] D. Avnir and P. Pfeifer. Fractal dimension in chemistry. an intensive characteristic of surface irregularity. *New Journal of Chemistry*, 7 :71–72, 1983.
- [AS65] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications, Inc., New York, 1965.
- [ASPN02] A. C. Andersen, J. A. Sotelo, V. N. Pustovit, and G. A. Niklasson. Extinction calculation of multi-sphere polycrystalline graphitic clusters. *Astronomy and Astrophysics*, 386 :296–307, 2002.
- [Bar95] H. Barthel. Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica. *Colloids and Surface A*, 101 :217–226, 1995.
- [BB61] W. R. Blevin and W. J. Brown. Effect of particle separation on the reflectance of semi-infinite diffusers. *Journal of the Optical Society of America*, 51(2) :129–134, 1961.
- [BB85] W. D. Brown and R. C. Ball. Computer simulation of chemically limited aggregation. *Journal of Physics A*, 18(9) :L517–521, 1985.
- [BCH⁺88] D. Büttner, R. Caps, U. Heinemann, E. Hümmer, A. Kadur, and J. Fricke. Thermal loss coefficients of low-density silica aerogel tiles. *Solar Energy*, 40(1) :13–15, 1988.
- [BdL01] J. V. L. Beckers and S. W. de Leeuw. Fractal structure and specific surface of nanoporous silica. *International Journal of Inorganic Materials*, 3 :175–178, 2001.
- [BF85] D. Büttner and J. Fricke. Thermal conductivity of evacuated highly transparent silica aerogel. *International Journal of Solar Energy*, 3(2) :89–94, 1985.
- [BGB⁺01] L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini, A. M. Rossi, P. Rivolo, M. Rocchia, E. Garrone, and G. Amato. Local environment of boron impurities in porous silicon and their interaction with NO₂ molecules. *Physical Review B*, 64(20) :205308–4, 2001.

- [BGG⁺07] E. Bugnicourt, J. Galy, J. F. Gérard, F. Boué, and H. Barthel. Structural investigation of pyrogenic silica-epoxy composites : combining small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy. *Polymer*, 48 :949–958, 2007.
- [BH83] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons ; New York, 1983.
- [Bla61] J. Van Bladel. Some remarks on green’s dyadic for infinite space. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 9(6) :563–566, 1961.
- [BLQE77] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, and C. Eyraud. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry. *Thermochimica acta*, 21(1) :59–88, 1977.
- [Bou95] F. Bourret. *Mesure de la diffusivité thermique des mousses de carbone par la méthode flash et modélisation de la conductivité thermique radiative*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1995.
- [BS00] D. Baillis and J-F. Sacadura. Thermal radiation properties of dispersed media : theoretical prediction and experimental characterization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 67 :327–363, 2000.
- [BT82] M. Q. Brewster and C. L. Tien. Radiative transfer in packed and fluidized beds : dependent versus independent scattering. *ASME Journal of Heat Transfer*, 104 :573–579, 1982.
- [BY75] P. Barber and C. Yeh. Scattering of electromagnetic waves by arbitrarily shaped dielectric bodies. *Applied Optics*, 14(12) :2864–2872, 1975.
- [Bér94] J. P. Bérenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Computational Physics*, 114 :185–200, 1994.
- [Bér96] J. P. Bérenger. A perfectly matched layer for the fdtd solution of wave structure interaction problems. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 44 :1–8, 1996.
- [cab] Cab-o-sil eh5 brochure. [http://www.cabot-corp.com/cws/product.nsf/PDSKEY/~~~EH5/\\$file/CAB-O-SIL_EH-5.pdf?OpenElement](http://www.cabot-corp.com/cws/product.nsf/PDSKEY/~~~EH5/$file/CAB-O-SIL_EH-5.pdf?OpenElement).
- [cab93] Untreated fumed silica : Properties and functions. Cabot Corporation brochure, 1993.
- [CD04] M. J. Collinge and B. T. Draine. Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry. *Journal of Optical Society of America A*, 21(10) :2023–2028, 2004.
- [CF00] R. Caps and J. Fricke. Thermal conductivity of opacified powder filler materials for vacuum insulations. *International Journal of Thermophysics*, 21(2) :445–452, 2000.

- [Che96] G. Chen. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, 118 :539–545, 1996.
- [CL68] B. G. Carlson and K. D. Lathrop. *Transport theory, The method of Discrete Ordinates*, chapter 3, pages 171–261. Computing methods of reactor physics. Gordon & Breach, New York, 1968.
- [CQ07] R. Coquard and D. Quenard. Modeling of heat transfer in nanoporous silica. Actes de 8th International Vacuum Insulation Symposium, Würzburg, Germany, 18th-19th September 2007.
- [CRB03] P. C. Chaumet, A. Rahmani, and G. W. Bryant. Generalization of the coupled dipole method to periodic structures. *Physical Review B*, 67(16) :165404, 2003.
- [CST88] H. S. Chu, A. J. Stretton, and C. L. Tien. Radiative heat transfer in ultra-fine powder insulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 31(8) :1627–1634, 1988.
- [CYT86] J. D. Cartigny, Y. Yamada, and C. L. Tien. Radiative transfer with dependent scattering by particles : part I - theoretical investigation. *ASME Journal of Heat Transfer*, 108 :608–613, 1986.
- [Dav69] J. V. Dave. Scattering of electromagnetic radiation by a large, absorbing sphere. *IBM Journal of Research and Development*, 13 :302–313, 1969.
- [DB91] C. E. Dungey and C. F. Bohren. Light scattering by nonspherical particles - a refinement to the coupled-dipole method. *Journal of Optical Society of America A*, 8 :81–87, 1991.
- [DBCS90] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, and B. Sapoval. Nmr determination of the fractal dimension in silica aerogels. *Physical Review Letters*, 65(5) :614–617, 1990.
- [DCV61] D. Deirmendjian, R. Clasen, and V. Vizee. Mie scattering with complex index of refraction. *Journal of the Optical Society of America*, 51 :620, 1961.
- [deg] Aerosil cok84 booklet. <http://www.aerosil.com/wps/portal/p9/kcxml/>.
- [DF94] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of Optical Society of America A*, 11(4) :1491–1499, 1994.
- [DF04] B. T. Draine and P. J. Flatau. User guide for the discrete dipole approximation code ddscat (version 6.1). <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0409262>, 2004.
- [DG93] B. T. Draine and J. Goodman. Beyond clausius-mosotti : wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete-dipole approximation. *The Astrophysical Journal*, 405 :685–697, 1993.
- [DKT87] B. L. Drolen, S. Kumar, and C. L. Tien. Experiments on dependent scattering of radiation. *AIAA Paper*, TP-87-210, 1987.
- [Dom96] L. A. Dombrovsky. *Radiation heat transfer in disperse systems*. Begell House, New York, 1996.

- [Doy89] W. T. Doyle. Optical properties of a suspension of metal spheres. *Physical Review B*, 39(14) :9852–9858, 1989.
- [Dra88] B. T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The Astrophysical Journal*, 333 :848–872, 1988.
- [DT87] B. L. Drolen and C. L. Tien. Independent and dependent scattering in packed-sphere systems. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1 :63–68, 1987.
- [DT96] K. M. Davis and M. Tomozawa. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210 :177–198, 1996.
- [Du04] Hong Du. Mie-scattering calculation. *Applied Optics*, 43(9) :1951–1956, 2004.
- [dV64] H. de Voe. Optical properties of molecular aggregates. I classical model of electronic absorption and refraction. *The Journal of Chemical Physics*, 41(2) :393–400, 1964.
- [dV65] H. de Voe. Optical properties of molecular aggregates. II classical theory of refraction, absorption, and optical activity of solutions and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 43(2) :3199–3208, 1965.
- [DVJG05] G. Domingues, S. Volz, K. Joulain, and J-J. Greffet. Heat transfer between two nanoparticles through near field interaction. *Physical Review Letters*, 94(8) :085901, 2005.
- [Ebe07] H. F. Eberhardt. Vacuum insulation panels (vip) in energy efficient cooling appliances for improving the environment of our children world. Actes de 8th International Vacuum Insulation Symposium, Würzburg, Germany, 18th-19th September 2007.
- [EJ88a] F. Ehrburger and R. Jullien. Determination of the fractal dimension of aggregates using the intra-aggregate pore-size distribution. In K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, and H. Kral, editors, *Characterization of porous solids I*, volume 39 of *Studies of surface science and catalysis*, pages 441–449. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [EJ88b] F. Erhburger and R. Jullien. *Characterization of porous solids I (eds. K. K. Unger and J. Rouquérol and K. S. W. Sing and H. Kral)*, volume 39, chapter Studies of surface science and catalysis, pages 441–449. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [EL07] F. Enguehard and S. Lallich. L’approximation dipolaire discrète : théorie et premiers résultats. Note interne CEA Le Ripault, 2007. LR/DMAT/SCMF/LMMO/14-08, diffusion ordinaire.
- [Eng07] F. Enguehard. Multi-scale modelling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials. *International Journal of Thermophysics*, DOI :10.1007/s10765-006-0143-1, 2007.
- [Eng08] F. Enguehard. La théorie de mie et l’approximation dipolaire discrète pour le calcul des propriétés radiatives des milieux particuliers - application aux matériaux

nanostructurés. Cargèse, France, 25-30 mai 2008. Thermique des nanosystèmes et nanomatériaux - Recueil des chapitres associés aux cours de l'Ecole thématique du CNRS organisée par le GDR 2503.

- [EP06] A. M. Efimov and V. G. Pogareva. Ir absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses : The nature of bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} region. *Chemical Geology*, 229 :198–217, 2006.
- [Erm68a] V. A. Erma. An exact solution for the scattering of electromagnetic waves from conductors of arbitrary shape. i. case of cylindrical symmetry. *Physical Review*, 173(5) :1243–1257, 1968.
- [Erm68b] V. A. Erma. An exact solution for the scattering of electromagnetic waves from conductors of arbitrary shape. ii. general case. *Physical Review*, 176(5) :1544–1553, 1968.
- [Erm69] V. A. Erma. An exact solution for the scattering of electromagnetic waves from conductors of arbitrary shape. ii. obstacles with arbitrary electromagnetic properties. *Physical Review*, 179(5) :1238–1246, 1969.
- [FaHPE08] J. Fricke and U. Heinemann and H. P. Ebert. Vacuum insulation panels - from research to market. *Vacuum*, 82 :680–690, 2008.
- [FCB⁺87] J. Fricke, R. Caps, D. Buttner, U. Heinemann, and E. Hümmer. Silica aerogel - a light-transmitting thermal superinsulator. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96 :1167–1174, 1987.
- [FCKS04] D. Fry, A. Chakrabarti, W. Kim, and C. M. Sorensen. Structural crossover in dense irreversibly aggregating particulate systems. *Physical Review E*, 69 :061401, 2004.
- [Fed88] J. Feder. *Fractals*. Plenum Press, New York, 1988.
- [FFC91] F. Ferri, B. J. Frisken, and D. S. Cannell. Structure of silica gels. *Physical Review Letters*, 67(25) :3626–3629, 1991.
- [FFM93] P. J. Flatau, K. A. Fuller, and D. W. Mackowski. Scattering by two spheres in contact : comparisons between discrete-dipole approximation and modal analysis. *Applied Optics*, 32(18) :3302–3305, 1993.
- [FHMS89] J. Fricke, E. Hümmer, H. J. Morper, and P. Scheuerpflug. Thermal properties of silica aerogels. *Revue de Physique Appliquée*, 24(4) :C487–C497, 1989.
- [FKAW93] J. L. Feldman, M. D Kluge, P. B. Allen, and F. Wooten. Thermal conductivity and localization in glasses : numerical study of a model of amorphous silicon. *Physical Review B*, 48(17) :12589–12602, 1993.
- [FKS86] T. Freltoft, J. K. Kjems, and S. K. Sinha. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Physical Review B*, 33(1) :269–275, 1986.

- [Fla97] P. J. Flatau. Improvements in the discrete-dipole approximation method for computing scattering and absorption. *Optics Letters*, 22(16) :1205–1207, 1997.
- [FR64] R. Fletcher and C. M. Reeves. Function minimization by conjugate gradients. *Computer Journal*, 7 :149–154, 1964.
- [Ful91] K. A. Fuller. Optical resonances and two-sphere systems. *Applied Optics*, 30(33) :4716–4731, 1991.
- [FW79] S. R. Forrest and T. A. Witten. Long-range correlations in smoke-particle aggregates. *Journal of Physics A*, 12(5) :109–117, 1979.
- [GCH99] B. Gorbunov, A. G. Clarke, and R. S. Hamilton. Coagulation of soot particles and fractal dimension. *Journal of Aerosol Science*, 30 :s445–s446, 1999.
- [GDF91] J. Goodman, B. T. Draine, and P. J. Flatau. Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Optics Letters*, 16 :1198–1200, 1991.
- [GGE00] J. Gilles, J-M. Goyeneche, and F. Enguehard. Modélisation du transfert thermique dans un isolant microporeux. Actes du Congrès Français de Thermique - SFT, pages 511–516, Lyon, France, 15-17 mai 2000.
- [GKF95] G. Göbel, J. Kuhn, and J. Fricke. Dependent scattering effects in latex-sphere suspensions and scattering powders. *Wave in Random Media*, 5 :413–426, 1995.
- [GO88] G. H. Goedecke and A. G. O’Brien. Scattering by irregular inhomogeneous particles via the digitized green’s function algorithm. *Applied Optics*, 27(12) :2431–2438, 1988.
- [GRL⁺72] V. L. Granatstein, M. Rhinewine, A. M. Levine, D.L. Feinstein, M.J. Mazurowski, and K. R. Piech. Multiple scattering of laser light from a turbid medium. *Applied Optics*, 11(5) :1217–1224, 1972.
- [GSH99] A. Griesinger, K. Spindler, and E. Hahne. Measurements and theoretical modelling of the effective thermal conductivity of zeolites. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42 :4363–4374, 1999.
- [GW34] N. S. Gingrich and B. E. Warren. The interpretation of x-ray diffraction patterns of a fluid at various densities. *Physical Review*, 46 :248–251, 1934.
- [Har93] R. F. Harrington. *Field computation by moment methods*. Wiley-IEEE Press, 1993.
- [HCF96] U. Heinemann, R. Caps, and J. Fricke. Radiation-conduction interaction : an investigation on silica aerogels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(10) :2115–2130, 1996.
- [HFPJ93] A. Hasmy, M. Foret, J. Pelous, and R. Jullien. Small-angle neutron-scattering investigation of short-range correlations in fractal aerogels : Simulations and experiments. *Physical Review B*, 48(13) :9345–9353, 1993.

- [HG90] J. I. Hage and J. M. Greenberg. A model for optical properties of porous grains. *The Astrophysical Journal*, 361 :251–259, 1990.
- [HGM60] R. H. Harding, B. Golding, and R. A. Morgen. Optics of light-scattering films. study of effects of pigment size and concentration. *Journal of the Optical Society of America*, 50(5) :446–455, 1960.
- [HGS98] A. G. Hoekstra, M. D. Grimminck, and P. M. A. Sloot. Large scale simulations of elastic light scattering by a fast discrete dipole approximation. *International Journal of Modern Physics C*, 9 :87–102, 1998.
- [HRS98] A. Hoekstra, J. Rahola, and P. Sloot. Accuracy of internal fields in volume integral equation simulations of light scattering. *Applied Optics*, 37(36) :8482–8497, 1998.
- [HSDV71] H. C. Hottel, A. F. Sarofim, W. H. Dalzell, and I. A. Vasalos. Optical properties of coatings : effect of pigment concentration. *AIAA Journal*, 9(10) :1895–1899, 1971.
- [HSH04] P. Hull, I. Shepherd, and A. Hunt. Modeling light scattering from diesel soot particles. *Applied Optics*, 43(17) :3433–3441, 2004.
- [HSM87] A. J. Hurd, D. W. Schaefer, and J. E. Martin. Surface and mass fractals in vapor-phase aggregates. *Physical Review A*, 35(5) :2361–2364, 1987.
- [HSPP95] M. D. Haw, M. Sievwright, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey. Structure and characteristic length scales in cluster-cluster aggregation simulation. *Physica A*, 217 :231–260, 1995.
- [IM96] Z. Ivesić and M. Pinar Mengüç. An investigation of dependent/independent scattering regimes using a discrete-dipole approximation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(4) :811–822, 1996.
- [IMK97] Ž. Ivesić, M. Pinar Mengüç, and T. G. Knauer. A procedure to determine the onset of soot agglomeration from multi-wavelength experiments. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 57(6) :859–865, 1997.
- [Jac99] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons, 3rd edition, 1999.
- [JK84] R. Jullien and M. Kolb. Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation. *Journal of Physics A*, 17(12) :L639–643, 1984.
- [Joh85] N. M. Johnson. Mechanism for hydrogen compensation of shallow-acceptor impurities in single-crystal silicon. *Physical Review B*, 31(8) :5525–5528, 1985.
- [Kag69] M. G. Kaganer. Thermal insulation in cryogenic engineering. Israel program for scientific translations, Jerusalem, 1969.
- [Kam90a] K. Kamiuto. Combined conductive and radiative heat transfer through evacuated silica aerogel layers. *International Journal of Solar Energy*, 9(1) :23–33, 1990.
- [Kam90b] K. Kamiuto. Correlated radiative transfer in packed-sphere systems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 43 :39–43, 1990.

- [Kam90c] K. Kamiuto. Study of the scattering regime diagrams. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 4 :432–435, 1990.
- [Kam92] K. Kamiuto. Radiative properties of packed-sphere systems estimated by the extended emerging-intensity fitting method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 47 :257–261, 1992.
- [Kav99] M. Kaviany. *Principles of heat transfer in porous media - Second edition*. Springer, 1999.
- [KBJ83] M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien. Scaling of kinetically growing clusters. *Physical Review Letters*, 51(13) :1123–1126, 1983.
- [Kim97] S. H. Kim. Fractal dimensions of a green broccoli and a white cauliflower, <http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:cond-mat/0411597>.
- [Kim01] H. Kimura. Light-scattering properties of fractal aggregates : numerical calculations by a superposition technique and the discrete-dipole approximation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 70 :581–594, 2001.
- [KINS91] K. Kamiuto, M. Iwamoto, T. Nishimura, and M. Sato. Albedo and asymmetry factors of the phase functions for packed-sphere systems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 46(4) :309–316, 1991.
- [KISN91] K. Kamiuto, M. Iwamoto, M. Sato, and T. Nishimura. Radiation-extinction coefficients of packed-sphere systems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 45 :93–96, 1991.
- [KKM06] M. Köhler, H. Kimura, and I. Mann. Applicability of the discrete-dipole approximation to light-scattering simulations of large cosmic dust aggregates. *Astronomy & Astrophysics*, 448 :395–399, 2006.
- [KKMC80] J. T. Kiehl, M. W. Ko, A. Mugnai, and P. Chylek. *Light scattering by irregularly shaped particles*, chapter Perturbation approach to light scattering by nonspherical particles, pages 135–140. Plenum, New York, 1980.
- [KL93] K. S. Kunz and R. J. Luebbers. *The finite difference time-domain method for electromagnetics*. CRC Press, 1993.
- [KM04] H. Kimura and I. Mann. Light scattering by large clusters of dipoles as an analog for cometary dust aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 89 :155–164, 2004.
- [KT89] S. Kumar and C. L. Tien. Effective diameter of agglomerates for radiative extinction and scattering. *Combustion Science and Technology*, 66 :199–216, 1989.
- [KT90] S. Kumar and C. L. Tien. Dependant absorption and extinction of radiation by small particles. *Journal of Heat Transfer*, 112 :178–185, 1990.
- [KTS85] T. Kunitomo, Y. Tsuboi, and H. M. Shafey. Dependent scattering and dependent absorption of light in a fine-particle dispersed medium. *Bulletin of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 28(239) :854–859, 1985.

- [KY05] K. Kamiuto and S. S. Yee. Correlated radiative transfer through a packed bed of opaque spheres. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 32 :133–139, 2005.
- [Lac96] Z. Laczik. Discrete-dipole-approximation-based light-scattering calculations for particles with a real refractive index smaller than unity. *Applied Optics*, 35(19) :3736–3745, 1996.
- [LAM07] S. Lambert, L. Autissier, and B. Morel. Modification de la microstructure de silices nanométriques induites par le vieillissement sous atmosphère humide. Note interne CEA Le Ripault, 2007. LR/DMAT/R2C-1523/DO/2007.
- [Leg98] A. P. Legrand. *The surface properties of silicas*, pages 83–143. John Wiley and Sons, New York, 1998. Chapter 2 - Fractal Characteristics of silica surfaces and aggregates.
- [Lem96] D. Lemonnier. Méthodes de résolution de l'équation de transfert radiatif, méthode de monte carlo et des ordonnées discrètes. In *Cours de l'École de printemps de Rayonnement Thermique*, 8-15 juin 1996.
- [Mac93] A. Macke. Scattering of light by polyhedral ice crystals. *Applied Optics*, 32(15) :2780–2788, 1993.
- [Mac94] D. W. Mackowski. Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(11) :2851–2861, 1994.
- [Man75] B. Mandelbrot. *Les objets fractals, forme, hasard et dimension*. Flammarion, Paris, 1975.
- [Man83] B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. Freeman, 1983.
- [Mar98] V. A. Markel. *User guide for MarCoDES - Markel's Coupled dipole Equation Solvers*. <http://atol.ucsd.edu/~pflatau/scatlib/>, 1998.
- [MB81] B. H. J. McKellar and M. A. Box. The scaling group of the radiative transfer equation. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 38 :1063–1068, 1981.
- [MC02] S. L. Manzello and M. Y. Choi. Morphology of soot collected in microgravity droplet flames. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 :1109–1116, 2002.
- [MD] M.I.Mishchenko and D.W.Mackowski. http://www.giss.nasa.gov/~crmim/t_matrix.html.
- [Mea83a] P. Meakin. Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 dimensional space. *Physical Review A*, 27(3) :1495–1507, 1983.
- [Mea83b] P. Meakin. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*, 51(13) :1119–1122, 1983.
- [Mea88] P. Meakin. Reaction-limited cluster-cluster aggregation in dimensionalities 2-10. *Physical Review A*, 38(9) :4799–4814, 1988.

- [MH86] D. F. R. Mildner and P. L. Hall. Small-angle scattering from porous solids with fractal geometry. *Journal of Physics D*, 19 :1535–1545, 1986.
- [MHT00] M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, and L.D. Travis, editors. *Light scattering by non-spherical particles*. Academic Press, 2000. Chapter 5 - The discrete-dipole approximation for light scattering by irregular targets.
- [Mie08] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien. *Annalen der Physik, Vierte Folge, Band 25, 3* :377–446, 1908.
- [MM96] D. W. Mackowski and M.I. Mishchenko. Calculation of the t matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres. *Journal of the Optical Society of America A*, 13(11) :2266–2278, 1996.
- [MMPG94] L. N. Medgyesi-Mitschang, J. M. Putnam, and M. B. Gedera. Generalized method of moments for three-dimensional penetrable scatterers. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4) :1383–1398, 1994.
- [Mod93] M. F. Modest. *Radiative heat transfer*. Mc Graw-Hill ; New York, 1993.
- [Mor08] B. Morel. *Vieillissement thermohydrique de silices nanométriques*. PhD thesis, Université de Tours, 2008.
- [Mou98] L. M. Moura. *Identification des propriétés radiatives des matériaux semi-transparents diffusants en situation de non-symétrie azimutale du champ radiatif*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N°98ISAL0059, 1998.
- [MS96] A. B. De Miranda and J. F. Sacadura. An alternative formulation of the s-n discrete ordinates for predicting radiative transfer in nongray gases. *Journal of Heat Transfer*, 118 :650–653, 1996.
- [MSH86] J. E. Martin, D. W. Schaefer, and A. J. Hurd. Fractal geometry of vapor-phase aggregates. *Physical Review A*, 33(5) :3540–3543, 1986.
- [MTL02] M.I. Mishchenko, L.D. Travis, and A.A. Lacis. *Scattering, absorption and emission of light by small particles*. Cambridge university press, <http://www.giss.nasa.gov/~crmim/books.html>, 2002.
- [MWD⁺01] C. Marlière, T. Woignier, P. Dieudonné, J. Primera, M. Lamy, and J. Phalippou. Two fractal structures in aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285 :175–180, 2001.
- [NCS90] J. A. Nelson, R. J. Crookes, and S. Simons. On obtaining the fractal dimension of a 3d cluster from its projection on a plane - application to smoke agglomerates. *Journal of Physics D*, 23 :465–468, 1990.
- [Nel89] J. Nelson. Fractality of sooty smoke : implications for the severity of nuclear winter. *Nature*, 339 :611–613, 1989.
- [Oka95] H. Okamoto. Light scattering by clusters : the a1-term method. *Optical Review*, 2(6) :407–412, 1995.

- [OSC07] J. S. Olfert, J. P. R. Symonds, and N. Collings. The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxydation catalyst. *Journal of Aerosol Science*, 38 :69–82, 2007.
- [OX98] H. Okamoto and Y. Xu. Light scattering by irregular interplanetary dust particles. *Earth Planets Space*, 50 :577–585, 1998.
- [PA83] P. Pfeifer and D. Avnir. Chemistry in non-integer dimensions between two and three - i fractal theory of heterogeneous surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 79 :3558–3565, 1983.
- [Pal91] E. D. Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Boston : Academic Press, 1991, edited by Palik, Edward D., 1991.
- [Per13] J. Perrin. *Les atomes*. Felix Alcan, Paris, 1913.
- [PP73] E. Purcell and C. R. Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The Astrophysical Journal*, 186 :705–714, 1973.
- [PPvR⁺81] W. Paul, D. K. Paul, B. von Roedern, J. Blake, and S. Oguz. Preferential attachment of h in amorphous hydrogenated binary semiconductors and onsequent inferior reduction of pseudogap state density. *Physical Review Letters*, 46(15) :1016–1020, 1981.
- [Pra07] R. Prasher. Thermal radiation in dense nano- and microparticulate media. *Journal of Applied Physics*, 102 :074316, 2007.
- [PS73] B. Peterson and S. Ström. *T* matrix for electromagnetic scattering from an arbitrary number of scatterers and representations of $e(3)$. *Physical Review D*, 8(10) :3661–3678, 1973.
- [PS74] B. Peterson and S. Ström. *T*-matrix formulation of electromagnetic scattering from multilayered scatterers. *Physical Review D*, 10(8) :2670–2684, 1974.
- [PS75] V. A. Petrov and S. V. Stepanov. Radiation characteristics of quartz glasses spectral radiating power. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 13(2) :335–345, 1975.
- [PZL⁺07] A. Penttilä, E. Zubko, K. Lumme, K. Muinonen, M. A. Yurkin, B. Draine, J. Rahola, A. G. Hoekstra, and Y. Shkuratov. Comparison between discrete dipole implementations and exact techniques. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106 :417–436, 2007.
- [PZML85] J. I. Pankove, P. J. Zanzucchi, C. W. Magee, and G. Lucovsky. Hydrogen localization near boron in silicon. *Applied Physics Letters*, 46(4) :421–423, 1985.
- [QS05] D. Quenard and H. Sallée. Micro-nano porous materails for high performance thermal insulation. Actes de 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain, 13th-16th November 2005.
- [Rah] Rahmani.

- [Ran06] J. Randrianalisoa. *Transfert thermique par rayonnement et conduction dans les matériaux poreux micro et nanostructurés. Analogie transfert de phonons et photons*. PhD thesis, Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique de Lyon, 2006.
- [RDE05] D. Rochais, G. Domingues, and F. Enguehard. Numerical simulation of thermal conduction and diffusion through nanoporous superinsulating materials. Actes de European Conference on Thermophysical Properties, Bratislava, Slovak Republic, 5-8 September 2005.
- [RHB⁺86] D. Rojanski, D. Huppert, H. D. Bale, X. Dacai, P. W. Schmidt, D. Farin, A. Seri-Levy, and D. Avnir. Integrated fractal analysis of silica : adsorption, electronic energy transfer, and small-angle x-ray scattering. *Physical Review Letters*, 56(23) :2505–2508, 1986.
- [RSKF95] Th. Rettelbach, J. Säuberlich, S. Korder, and J. Fricke. Thermal conductivity of ir-opacified silica aerogel powders between 10 k and 275 k. *Journal of Physics D*, 28 :581–587, 1995.
- [Sap01] B. Sapoval. *Universalités et fractales*. Flammarion, 2001.
- [Sch88] D. W. Schaefer. Fractal models of the structure of materials. *Material Research Society Bulletin*, 13 :22–27, 1988.
- [Sch90] R. Schiffer. Perturbation approach for light scattering by an ensemble of irregular particles of arbitrary material. *Applied Optics*, 29(10) :1536–1550, 1990.
- [SCL92] C. M. Sorensen, J. Cai, and N. Lu. Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames. *Applied Optics*, 31(30) :6547–6557, 1992.
- [SHF92] P. Scheuerpflug, M. Hauck, and J. Fricke. Thermal properties of silica aerogels between 1.4 and 333 k. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145 :196–201, 1992.
- [Shi51] K. S. Shifrin. *Scattering of light in a turbid medium*. Gostehteorizdat, Moscow, 1951.
- [SK84] D. W. Schaefer and K. D. Keefer. Fractal geometry of silica condensation polymer. *Physical Review Letters*, 53(14) :1383–1386, 1984.
- [SK86] D. W. Schaefer and K. D. Keefer. Structure of random porous materials : Silica aerogel. *Physical Review Letters*, 56(20) :2199–2202, 1986.
- [SK92] B. P. Singh and M. Kaviany. Modelling radiative transfer in packed beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(6) :1397–1406, 1992.
- [SKB⁺98] G. Skillas, S. Künzel, H. Burtscher, U. Baltensperger, and K. Siegmann. High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 29(4) :411–419, 1998.
- [SMNF91] P. Scheuerpflug, H-J. Morper, G. Neubert, and J. Fricke. Low-temperature thermal transport in silica aerogels. *Journal of Physics D*, 24 :1395–1403, 1991.

- [SMWC84] Dale W. Schaefer, James E. Martin, Pierre Wiltzius, and David S. Cannell. Fractal geometry of colloidal aggregates. *Physical Review Letters*, 52(26) :2371–2374, 1984.
- [SOSR98] C. M. Sorensen, C. Oh, P. W. Schmidt, and T. P. Rieker. Scaling description of the structure factor of fractal soot composites. *Physical Review E*, 58(4) :4666–4672, 1998.
- [SS93] K. Starchev and S. Stoylov. Structure of silica determined by use of light-scattering method. *Physical Review B*, 47(18) :11725–11729, 1993.
- [TB49] S. G. Tinsley and A. Bowman. Rutile type titanium pigments. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 32 :233–270, 1949.
- [TD87] C. L. Tien and B. L. Drolen. Thermal radiation in particulate media with dependent and independent scattering. In *Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer*, volume 1, pages 1–32. Hemisphere, New York, 1987.
- [TP95] J. Taine and J.-P. Petit. *Transferts thermiques - Mécanique des fluides anisotherme, 2nd édition*. Dunod, 1995.
- [TTL⁺06] K. Tian, K. A. Thomson, F. Liu, D. R. Snelling, G. J. Smallwood, and D. Wang. Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of tem images. *Combustion and Flame*, 144 :782–791, 2006.
- [VCK94] J. L. Volakis, A. Chatterjee, and L. C. Kempel. Review of the finite-element method for three-dimensional electromagnetic scattering. *Journal of Optical Society of America A*, 11(4) :1422–1433, 1994.
- [vdH57] H. C. van de Hulst. *Light scattering by small particles*. John Wiley & Sons ; New York, 1957.
- [VDR04] D. R. Vollet, D. A. Donatti, and A. I. Ruiz. Comparative study using small-angle x-ray scattering and nitrogen adsorption in the characterization of silica xerogels and aerogels. *Physical Review B*, 69(6) :64202, 2004.
- [Vic83] T. Vicsek. Fractal models for diffusion controlled aggregation. *Journal of Physics A*, 16 :L647–L652, 1983.
- [VWPC88] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, and E. Courtens. Structure and self-similarity of silica aerogels. *Physical Review B*, 37(11) :6500–6503, 1988.
- [wac] Wacker's booklet. http://www.wacker.com/internet/webcache/de_DE/_Downloads/Basis_en.p
- [Wat71] P. C. Waterman. Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering. *Physical Review D*, 3(4) :825–839, 1971.
- [Wat95] G. N. Watson. *A treatise on the theory of Bessel functions*. Cambridge University Press, 2nd edition edition, 1995.

- [WB79] D. S. Wang and P. W. Barber. Scattering by inhomogeneous nonspherical objects. *Applied Optics*, 18(8) :1190–1197, 1979.
- [Web] Web. www.t-matrix.de.
- [WHLS85] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung. Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids. *Physical Review Letters*, 54(13) :1416–1419, 1985.
- [Wis80] W. J. Wiscombe. Improved mie scattering algorithms. *Applied Optics*, 19(9) :1505–1509, 1980.
- [WM80] W. Wiscombe and A. Mugnai. *Scattering by irregularly shaped particles*, chapter Exact calculations of scattering from moderately nonspherical T_n particles : comparisons with equivalent spheres, pages 201–206. Plenum, New York, 1980.
- [WO84] D. A. Weitz and M. Oliveria. Fractal structure formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical Review Letters*, 52(16) :1433–1436, 1984.
- [WS81] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical Review Letters*, 47(19) :1400–1403, 1981.
- [XG99] Y.-L. Xu and Å. S. Gustafson. Comparison between multisphere light-scattering calculations : rigorous solution and discrete-dipole approximation. *The Astrophysical Journal*, 513 :894–909, 1999.
- [Xu95] Y.-L. Xu. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres. *Applied Optics*, 34(21) :4573–4588, 1995.
- [Xu97] Y.-L. Xu. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres : far field. *Applied Optics*, 36(36) :9496–9508, 1997.
- [Xu98] Y.-L. Xu. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres : asymmetry parameter. *Physics Letters A*, 249 :30–36, 1998.
- [YCT86] Y. Yamada, J. D. Cartigny, and C. L. Tien. Radiative transfer with dependent scattering by particles : part II - experimental investigation. *ASME Journal of Heat Transfer*, 108 :614–618, 1986.
- [Yee66] K. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14 :302–307, 1966.
- [Yeh64] C. Yeh. Perturbation approach to the diffraction of electromagnetic waves by arbitrarily shaped dielectric obstacles. *Physical Review*, 135(5A) :1193–1201, 1964.
- [YH07] M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra. The discrete dipole approximation : An overview and recent developments. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106 :558–589, 2007.
- [YHBL06] M. A. Yurkin, A. G. Hoekstra, R. S. Brock, and J. Q. Lu. Systematic comparison of the discrete dipole approximation and the finite difference time domain method. *Electromagnetic Light Scattering X*, Bodrum, Turquie, 17-22 juin 2006.

- [YMH07] M. A. Yurkin, V. P. Maltsev, and A. G. Hoekstra. The discrete dipole approximation for simulation of light scattering by particles much larger than the wavelength. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106 :546–557, 2007.
- [ZHCG94] S. Q. Zeng, A. J. Hunt, W. Cao, and R. Greif. Pore size distribution and gas-phase thermal conductivity of silica aerogel. *ASME Journal of Heat Transfer*, 116 :756–759, 1994.
- [ZHG95] S. Q. Zeng, A. Hunt, and R. Greif. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel. *ASME Journal of Heat Transfer*, 117 :1055–1058, 1995.
- [ZHGC95] S. Q. Zeng, A. Hunt, R. Greif, and W. Cao. Approximate formulation for coupled conduction and radiation through a medium with arbitrary optical thickness. *ASME Journal of Heat Transfer*, 117 :797–799, 1995.
- [Zhu00] L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids and Surfaces*, 173 :1–38, 2000.

Annexe A

Propriétés des poudres commerciales utilisées dans ce document

A.1 WACKER HDK-T30

La silice référencée HDK-T30 est une silice pyrogénée hydrophile. La réaction d'hydrolyse nécessaire à la fabrication de la silice pyrogénée a lieu dans une flamme dans laquelle on introduit des molécules de chlorosilanes (volatile). En début de flamme on a la présence des particules primaires (dont la taille varie entre 5 et 30 nm) sphériques et non poreuses. En se rapprochant du

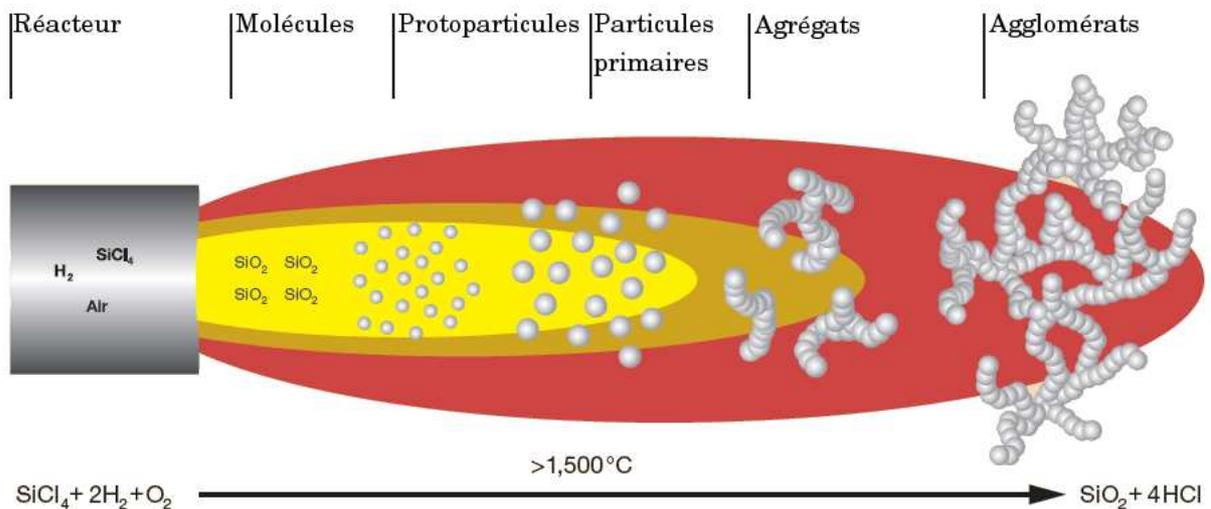


FIG. A.1 – Principe de fabrication de la silice pyrogénée

front de flamme, les particules se combinent pour former des unités plus grosses indissociables appelées agrégats dont la taille est comprise entre 100 nm et 1 μm . Il est important de noter que les particules primaires n'existent que dans la zone où la réaction d'hydrolyse a lieu.

Lors du refroidissement enfin, les agrégats s'enchevêtrent pour former des agglomérats dont la taille oscille entre 1 et 250 μm .

Diamètre des nanoparticules primaires	9 nm
Diamètre hydrodynamique des agrégats	120 nm
Surface spécifique BET	$300 \pm 30 \text{m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$
Nombre de groupements silanols	5nm^{-2}

TAB. A.1 – Propriétés de la poudre de silice pyrogénée HDK-T30

A.2 AEROSIL COK84

La silice AEROSIL COK84 est fournie par la société Degussa. C'est une silice de pyrogénée hydrophile dont le mode de fabrication est le même que celui présenté pour la silice WACKER HDK-T30.

Diamètre des nanoparticules primaires	$\approx 15 \text{nm}$
Surface spécifique BET	$180 \pm 30 \text{m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$
% SiO_2 en masse	82 – 86
% Al_2O_3 en masse	14 – 18
Perte de masse après séchage	$\leq 1.5 \%$

TAB. A.2 – Propriétés de la poudre de silice pyrogénée AEROSIL COK84

A.3 CAB-O-SIL EH-5

La silice de type CAB-O-SIL EH-5 est fournie par la société Cabot. Cette silice amorphe est, elle aussi, une silice pyrogénée hydrophile fabriquée par un procédé semblable à celui utilisé pour la fabrication de la silice HDK-T30 (voir figure A.1). Le tableau A.3 synthétise les principales caractéristiques de CAB-O-SIL EH-5 :

La figure A.2 montre la quantité fraction massique d'eau absorbée par cette silice en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle elle se trouve. On constate que la fraction massique d'eau peut être supérieure à 20% lorsque l'humidité est au-delà de 85%.

Diamètre des nanoparticules primaires	7 nm
Diamètre des agrégats	200 – 300 nm
Surface spécifique BET	380 m ² .gr ⁻¹
Pureté (% SiO ₂)	≥ 99.8
Perte de masse après séchage	≤ 1.5 %
Nombre de groupements silanols	3.5 – 4.5 nm ⁻²

TAB. A.3 – Propriétés de la poudre de silice pyrogénée CAB-O-SIL EH-5

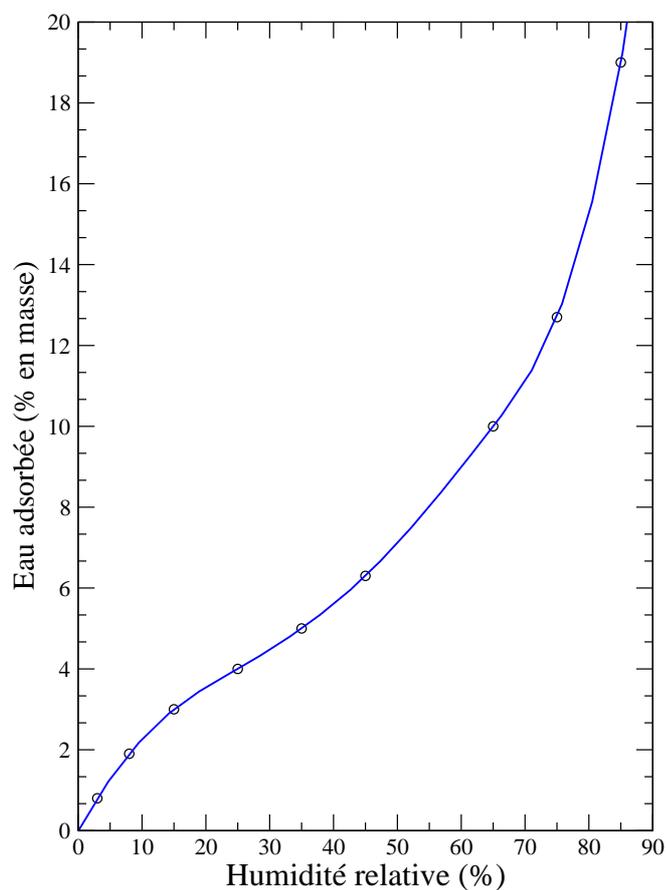


FIG. A.2 – Quantité d'eau adsorbée par la poudre CAB-O-SIL EH-5 à 23.5°C en fonction de l'humidité relative de l'air

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : LALLICH
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 11 février 2009

Prénoms : Sylvain

TITRE : DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DES PROPRIÉTÉS RADIATIVES DE MATRICES
NANOPOREUSES DE SILICE

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 05 ISAL

Ecole doctorale : MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE

Spécialité : Thermique & Énergétique

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

RESUME :

Les superisolants thermiques sont largement étudiés car il permettraient de réduire les émissions de CO_2 . Nous voulons modéliser les propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice qui sont les composants majeurs de ces matériaux. Des échantillons ont été fabriqués puis caractérisés sur la plage de longueur d'onde [250 nm ; 20 μm]. Nous avons ensuite calculé leurs propriétés radiatives avec une méthode inverse. Les échantillons étant constitués de particules quasisphériques, nous avons modélisé leurs propriétés radiatives avec la théorie de Mie. La notion de diffuseur représentatif nous permet d'obtenir un accord satisfaisant sur l'ensemble de la plage de longueurs d'onde étudié, sauf aux petites longueurs d'onde ($\lambda < 1 \mu\text{m}$) car la théorie de Mie ne peut pas prendre en compte la structure des agrégats. Nous avons donc développé un code basé sur l'approximation dipolaire discrète qui améliore les résultats, les calculs se basant sur des agrégats générés avec différents algorithmes.

MOTS-CLES : SUPERISOLANTS THERMIQUES, MATRICES NANOPOREUSES DE SILICE, PROPRIÉTÉS RADIATIVES, THÉORIE DE MIE, APPROXIMATION DIPOLAIRE DISCRÈTE

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire des Matériaux Magnétiques et Optiques (CEA Le Ripault)
Laboratoire Microstructure et Comportement (CEA Le Ripault)
Centre de Thermique de Lyon (CETHIL, INSA de Lyon)

Directeur de thèse: D. Baillis (CETHIL) et F. Enguehard (CEA Le Ripault)

Président de jury :

Composition du jury : D. Baillis (CETHIL)
F. Enguehard (CEA Le Ripault)
A. COPPALLE (INSA, Rouen)
G. JEANDEL (ESSTIN, Nancy)
P. ECHEGUT (CNRS, Orléans)
S. KHERROUF (ADEME, Sophia Antipolis)
J. TAINÉ (École Centrale, Paris)