



Effets du couplage électromagnétique sur l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour des agrégats fractals

Clément Argentin

► To cite this version:

Clément Argentin. Effets du couplage électromagnétique sur l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour des agrégats fractals. Physique [physics]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMIR20 . tel-04008406

HAL Id: tel-04008406

<https://theses.hal.science/tel-04008406>

Submitted on 28 Feb 2023

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

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'INSA de Rouen Normandie

Effets du couplage électromagnétique sur l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour des agrégats fractals

Présentée et soutenue par

Clément ARGENTIN

**Thèse soutenue publiquement le 07/10/2022
devant le jury composé de**

M. FABRICE ONOFRI	Directeur de recherche à l'IUSTI de Marseille, France	Rapporteur
M. MICHEL DEVEL	Professeur à Supmicrotech-ENSMM de Besançon, France	Rapporteur
M. ROBERT BOTET	Directeur de recherche émérite à l'université Paris-Saclay, France	Examineur
Mme MOUNA EL HAFI	Professeure à IMT Mines Albi Carmaux, France	Examinatrice
M. CLAUDE ROZÉ	Professeur à l'Université de Rouen Normandie, France	Examineur
M. GÉRARD GOUESBET	Professeur émérite à l'INSA de Rouen Normandie, France	Invité
M. MAREK MAZUR	Maître de conférences à l'INSA de Rouen Normandie, France	Co-encadrant de thèse
M. JÉRÔME YON	Maître de conférences à l'INSA de Rouen Normandie, France	Directeur de thèse

Thèse dirigée par JÉRÔME YON, CORIA (UMR 6614 CNRS)

Les particules de suie jouent un rôle dans le forçage radiatif Terrestre, dans la fonte des neiges, et dans de nombreux procédés industriels mettant en jeu le rayonnement des flammes. A cet effet, il convient de considérer leurs propriétés radiatives dans les différents modèles climatiques et de rayonnements, ainsi que pour l'interprétation des signaux issus de mesures optiques. Pour définir leurs propriétés radiatives, il est courant d'utiliser un modèle analytique reposant sur l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans (RDG). Celle-ci est une approche simplifiée des équations de Maxwell ne considérant pas le couplage interne au sein d'une particule, ce qui n'est valable que pour des particules quasiment transparentes. Malheureusement, les particules de suie sont très absorbantes et ont des morphologies complexes. Il s'agit d'agrégats de sphérules primaires qui ont une structure fractale. Les sphérules, également appelées monomères, peuvent notamment être polydisperses en diamètre et se recouvrir partiellement. Il a été établi que l'application de cette approximation pour ces agrégats fractals, appelée RDG-FA (FA pour "Fractal Aggregates"), pouvait conduire à des erreurs significatives en ce qui concerne l'évaluation de leurs propriétés radiatives (sections efficaces). Afin d'améliorer la précision de cette approximation, il convient donc d'y apporter des corrections. Dans la littérature, ces corrections sont notées A pour la diffusion avant et h pour l'absorption. Bien que des corrections soient parfois considérées, leur origine physique n'est pas bien comprise.

L'objectif de cette thèse est de comprendre cette origine et de modéliser ces correctifs au moyen d'une analyse du champ électrique interne des particules. À partir d'une approche phaseurienne, nous montrons que le champ électrique interne considéré uniforme dans le cas de la RDG, présente des non-uniformités induites par le couplage électromagnétique entre les monomères. Ce couplage est particulièrement intense au niveau du contact entre les monomères. Par ailleurs, nous mettons en évidence un phénomène d'auto-absorption au sein des agrégats. Ces observations nous permettent de proposer un modèle semi-empirique décrivant la dépendance des deux termes correctifs A et h à la taille des agrégats, à leur indice optique, et à la longueur d'onde.

L'impact du couplage interne sur la modélisation de la dépendance angulaire de la diffusion, le facteur de structure, est également investigué. Nous montrons par un développement mathématique que la détermination du facteur de structure sur la base d'un calcul de transformée de Fourier de l'autocorrélation doit, afin de prendre en compte le couplage électromagnétique, considérer la non-uniformité du champ électrique interne. Ceci a pour conséquence de systématiquement diminuer l'intensité de la diffusion modélisée par la RDG-FA, en particulier aux grands angles de diffusion.

Enfin, nous montrons à l'aide d'une modélisation fine de la morphologie des agrégats que le couplage optique est fortement impacté, notamment lorsqu'un taux de recouvrement entre les monomères est considéré.

Mots-Clés : Suie, Diffusion et Absorption, RDG-FA, Couplage Electromagnétique.

Soot particles play a role in terrestrial radiative forcing, in snowmelt, and in many industrial processes involving flame radiation. For this purpose, it is necessary to consider their radiative properties in various climate and radiation models, as well as in the interpretation of signals from optical measurements. To define their radiative properties, an analytical model based on the Rayleigh-Debye-Gans (RDG) approximation is commonly used. This model is based on a simplified approach to Maxwell's equations that does not consider the internal coupling within a particle, which is only valid for nearly transparent particles. Unfortunately, soot particles are very absorbent and have complex morphologies. They are aggregates of primary spherules that have a fractal structure. The spherules, also called monomers, can in particular be polydisperse in diameter and partially overlapping. It has been established that the application of this approximation for these fractal aggregates, called RDG-FA (FA for Fractal Aggregates) could lead to significant errors in the evaluation of their radiative properties (cross sections). In order to improve the accuracy of this approximation, it is necessary to make corrections. In the literature, these corrections are noted A for forward scattering and h for absorption. Although corrections are sometimes considered, their physical origin is not well understood.

The objective of this thesis is to understand this origin and to model these corrections by means of an analysis of the internal electric field of the particles. From a phasor approach, we show that the internal electric field, considered uniform in the case of RDG, presents non-uniformities induced by the electromagnetic coupling between the monomers. This coupling is particularly intense at the level of the contact between the monomers. Moreover, we highlight a phenomenon of self-absorption within the aggregates. These observations allow us to propose a semi-empirical model describing the dependence of the two corrective terms A and h on the size of the aggregates, on their optical index and on the wavelength.

The impact of the internal coupling on the modeling of the angular scattering dependence of the structure factor is also investigated. We show by a mathematical development that the determination of the structure factor on the basis of a Fourier transform calculation of the autocorrelation must, in order to take into account the electromagnetic coupling, consider the non-uniformity of the internal electric field. This results in a systematic decrease of the scattering intensity modeled by the RDG-FA, in particular at large scattering angles.

Finally, we show by means of a fine modeling of the morphology of the aggregates that the optical coupling is strongly impacted, in particular when an overlap rate between the monomers is considered.

Keywords : Soot, Scattering and Absorption, RDG-FA, Electromagnetic coupling.

1	Introduction	1
2	Définitions et état de l'art	5
2.1	Equations de Maxwell	5
2.1.1	Equation d'onde	6
2.1.2	"Volume Integral Equation"	7
2.1.3	Diffusion en champ lointain	7
2.1.4	Règle d'invariance d'échelle	8
2.2	Propriétés radiatives	9
2.2.1	Vecteur de Poynting	9
2.2.2	L'extinction et le théorème optique	9
2.2.3	Diffusion angulaire et totale	10
2.2.4	Conservation de l'énergie et absorption	11
2.2.5	Lien entre sections efficaces et mesures expérimentales	11
2.3	Polarisation de la lumière	12
2.4	Modèles analytiques de sections efficaces	13
2.4.1	Petites particules : Diffusion de Rayleigh	13
2.4.2	Hypothèse de champ uniforme	13
2.4.3	Particules transparentes : Approximation de Rayleigh-Debye-Gans	14
2.4.4	Particules sphériques : Théorie de Mie	17
2.5	Approche microscopique de la diffusion et de l'absorption : Phaseurs	18
2.6	Modèles numériques de sections efficaces	21
2.6.1	T-Matrix	21
2.6.2	Approximation dipolaire discrète (DDA)	21
2.7	Particules de suie	23
2.7.1	Propriétés morphologiques	24
2.7.2	Morphologies réalistes	26
2.7.3	Indices optiques	28
2.8	Régimes de diffusion pour des agrégats fractals	29
2.9	Approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour des agrégats fractals	31
2.9.1	Sections efficaces de diffusion angulaire	31
2.9.2	Approche électrostatique	31
2.9.3	Expressions analytiques du facteur de structure	32
2.9.4	Diffusion totale et absorption	32
2.9.5	Erreurs commises par la RDG-FA	33
2.10	Conclusion	35

3 Outils numériques	37
3.1 Utilisation de DDSCAT	37
3.1.1 Configuration	37
3.1.2 Gestion de l'orientation de l'objet	39
3.1.3 Interprétation des résultats	41
3.2 Obtention du champ électrique interne	41
3.3 Gestion des données	42
3.4 Calcul intensif sur serveur Myria	43
3.5 Conclusion	44
4 Analyse phaseurielle d'une bisphère	45
4.1 Configuration numérique	46
4.2 Approche macroscopique des correctifs RDG-FA	46
4.3 Approche microscopique : Phaseur	49
4.3.1 Développement mathématique	49
4.3.2 Représentation graphique des phaseurs	51
4.3.3 Effets de l'orientation et de l'indice	52
4.3.4 Effets de l'écartement sur $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$	54
4.3.5 Effets de la longueur d'onde	55
4.4 Représentation spatiale	56
4.4.1 Cas de la diffusion avant	56
4.4.2 Cas de l'absorption	59
4.4.3 Effet de la densité dipolaire	60
4.5 Conclusion	62
5 Analyse phaseurielle d'agrégats fractals pour l'absorption et la diffusion avant	63
5.1 Représentations des phaseurs d'un agrégat fractal	64
5.2 Approche "en tranches" des phaseurs	66
5.2.1 Effet du nombre de monomères N_m	68
5.2.2 Effet du paramètre de taille x_m	70
5.3 Unification des tendances	71
5.4 Proposition d'un modèle semi-empirique	73
5.4.1 Répartition volumique d'un agrégat fractal	74
5.4.2 Correction en diffusion avant	75
5.4.3 Correction en absorption et en diffusion totale	77
5.5 Conclusion	78
6 Détermination du facteur de structure d'agrégats fractals	79
6.1 Développement mathématique	79
6.1.1 Autocorrélation optique	79
6.1.2 Propriétés de la fonction d'autocorrélation optique	80
6.1.3 Couplage interne et facteur de structure	81
6.2 Résultats	83
6.2.1 Autocorrelation optique	83
6.2.2 Facteur de structure	85
6.2.3 Interprétation de la dépendance angulaire du facteur de structure	86
6.2.4 Effet d'auto-absorption interne	88
6.3 Conclusion	91

7	Application à des agrégats à morphologies réalistes	93
7.1	Bisphère : Effets de la gangue	93
7.1.1	Coupes spatiales	94
7.1.2	Effet global	94
7.1.3	Représentation phaseurielle	98
7.2	Agrégats à morphologies réalistes	99
7.3	Conclusion	104
8	Conclusion et Perspectives	107
A	Correction à la diffusion avant	113

Table des figures

1.1	Collage illustrant l'émission des particules de suie et leurs effets sur le forçage radiatif [Bond et al., 2013] et les poumons [Prasad and Bella, 2010]. La photo de l'usine Lubrizol est issue du [Paris-Normandie., 2019].	2
2.1	Schéma représentant la diffusion en champ lointain [Mishchenko, 2006a].	8
2.2	Schéma représentant la règle d'invariance d'échelle [Mishchenko, 2006b].	9
2.3	Configuration typique de mesures de diffusion et d'extinction de la lumière par un objet [D'Alessio, 1981].	12
2.4	Schéma représentant l'interférence entre les ondelettes issues des points A et B [Kerker, 1969].	15
2.5	Facteur de structure d'une sphère en fonction de qa , dans l'approximation de RDG.	16
2.6	Représentation de l'autocorrelation [Guinier et al., 1955].	16
2.7	La figure (a) représente le facteur de structure en fonction de θ , pour des sphères d'indice $m = 1.50$, pour différents paramètres de taille. La figure (b) représente le facteur de structure en fonction de qa [Sorensen et al., 2011].	18
2.8	Explication phénoménologique du facteur de structure d'une sphère par une approche phaseurielle [Berg, 2012].	19
2.9	Analyse phaseurielle du champ électrique interne d'une sphère [Berg, 2012].	20
2.10	Explication phénoménologique du facteur de structure d'une sphère d'indice $m \neq 1$ par une approche phaseurielle [Berg, 2012].	20
2.11	Effet de la position du détecteur sur la prise en compte des ondelettes. Analyse en "q-regions" [Berg, 2012].	21
2.12	Schéma représentant la formation de suie et son évolution dans une flamme [Michelsen, 2017].	23
2.13	Image TEM d'un échantillon de particules issues d'une grille placée à une hauteur de 20 mm au dessus du brûleur pour une flamme de diffusion laminaire d'éthylène [Dobbins, 2007].	24
2.14	Illustration de l'invariance d'échelle par [Jullien, 1987].	24
2.15	Illustration de la loi de puissance liant le nombre de particule en fonction du rayon de l'agrégat [Samson et al., 1987].	25
2.16	Illustration de cliché TEM d'agrégat de suie [Teng et al., 2019].	27
2.17	Illustration des propriétés géométriques caractéristiques d'agrégats de suie [Teng et al., 2019].	27
2.18	Schéma représentant les différents régimes de diffusion en traçant le facteur de structure, noté $I(q)$ ici, en fonction de q [Sorensen, 2001].	30
2.19	Terme correctif à la RDG-FA en diffusion avant A , noté " $I(0)$ Rayleigh Normalized" ici, en fonction du nombre de particules dans l'agrégat et pour différents indices optiques [Sorensen et al., 2018].	33

2.20	Terme correctif à la RDG-FA en diffusion avant A , noté “ $I(0)$ Rayleigh Normalized” ici, en fonction du nombre adimensionnel ρ'_{agg} [Sorensen et al., 2018].	34
2.21	Comparaison entre le facteur de structure réelle issu d’un code numérique, et celui de la RDG-FA [Yon et al., 2014].	35
3.1	Orientation de l’objet dans le référentiel du laboratoire [Draine and Flatau, 2013].	39
3.2	Illustration du principe d’interpolation lié à l’autocorrelation de paire en 2D. . .	43
4.1	Dispositif de diffusion constitué de deux monomères sphériques identiques éclairés par une onde plane polarisée linéairement. L’onde se propage le long de l’axe x et est polarisée le long de l’axe y . Chaque monomère a un même rayon a et une séparation centre à centre d_{ij} . Le détecteur positionné en $\mathbf{r}$ se trouve dans le plan de diffusion horizontal x - z , et $\mathbf{r}$ se trouve dans le champ lointain de la bisphère, comme défini par [Mishchenko, 2006a].	45
4.2	Evolution du critère de validité de la DDA $ m kd$ en fonction de l’indice optique m pour une distance inter-dipolaire $d = 1.77$ nm et $\lambda = 532$ nm.	46
4.3	Evolution de la correction à apporter à la RDG en diffusion avant pour une bisphère. Les graphiques (a) et (b), montrent A en fonction de l’écartement entre les deux centres de sphère d_{ij} normalisé par le diamètre des sphères $2a$ avec $a = 21.1$ nm, pour $F(m)$ ou $E(m)$ constant et $\lambda = 532$ nm. Les graphiques (c) et (d) montrent (en couleur) respectivement la dépendance de A à l’indice m pour une sphère ($d_{ij}/2a = 0$) et pour une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$. Les symboles représentent les indices utilisés dans les graphiques (a) et (b). Le triangle noir représente le domaine d’indice de particules de suie délimité par leurs compositions, organiques, graphitiques, ou amorphes (voir Tableau 1 [Sorensen et al., 2018]).	47
4.4	Évolution de la correction à apporter à la RDG pour la diffusion avant A , pour une bisphère. Les graphiques (a) et (b) montrent A , pour les trois indices du graphique (b) de la figure 4.3, à deux longueurs d’ondes différentes $\lambda = 266$ nm et $\lambda = 1064$ nm, en fonction de l’écartement entre les deux centres de sphère d_{ij} normalisé par le diamètre des sphères $2a$ avec $a = 21.1$ nm.	48
4.5	Diagramme des phaseurs pour une sphère (a), et une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$ orientée horizontalement (b), ou verticalement (c) par rapport à la propagation de l’onde incidente $\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}$. Les sphères ont un rayon $a = 21.1$ nm et un indice optique $m = 1.17 + i0.77$ pour $\lambda = 532$ nm.	52
4.6	Analyse phaseurielle des effets de l’orientation Ψ et de l’indice m . Le graphique (a) montre les phaseurs moyens $\overline{z_{y,i}}$ (symboles creux) pour différentes orientations Ψ de la bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$. La paire de sphère grise verticale ou horizontale indique l’orientation de la bisphère par rapport à $\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}$. Trois différents indices optiques ayant une même fonction de diffusion $F(m) = 0.30$, mais différentes fonctions d’absorption $E(m)$ sont considérés : $E(m) = 0.50$ avec $m = 1.17 + i0.77$ (symboles carrés verts), $E(m) = 0.35$ avec $m = 1.53 + i0.75$ (symboles diamants rouges), et $E(m) = 0.20$ avec $m = 1.90 + i0.57$ (symboles ronds bleus). Les symboles pleins correspondent aux phaseurs moyens moyennés sur les orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$. Le graphique (b) montre le décalage de phase Φ (en degrés) du champ électrique interne, par rapport à celui prévu par la RDG. Le triangle noir correspond au domaine contenant les indices de suie délimité par sa composition : organique, graphitique, et amorphe, à $\lambda = 532$ nm (voir le tableau 1 de [Sorensen et al., 2018]).	53
4.7	Analyse phaseurielle des effets de l’écartement pour $m = 1.17 + i0.77$ et $\lambda = 532$ nm. Les symboles creux correspondent aux phaseurs moyens pour chaque orientations $\overline{z_{ij}}(\Psi)$, pour différentes valeurs d’écartements $d_{ij}/2a$	54

4.8	Analyse phaseurielle d'une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$ pour un indice $m = 1.17 + i0.77$ et différentes longueurs d'ondes. Les symboles vides représentent les $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$ et les symboles pleins leur moyenne sur les orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_\Psi$. Le cercle rouge représente les phaseurs où $ \langle \overline{z_{y,i}} \rangle_\Psi $ donne une valeur de $A = 0.963$	55
4.9	Représentation de la correction locale à apporter à la RDG, en coupe de sphère de rayon $a = 21.1$ nm pour différents indices, $m = 1.17 + i0.77$ graphiques (a) et (b), $m = 1.53 + i0.75$ graphiques (c) et (d), et $m = 1.90 + i0.57$ graphiques (e) et (f), à $\lambda = 532$ nm. La première colonne représente la contribution locale $A_{vv,i}(\Psi)$ et la seconde représente le terme de dispersion de l'équation 4.15.	57
4.10	Représentation de la correction locale à apporter à la RDG en coupes de sphère pour la première ligne, de bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$ orientée horizontalement en deuxième ligne, et verticalement en troisième ligne, pour $m = 1.17 + i0.77$ à $\lambda = 532$ nm. La première colonne représente la contribution locale $A_{vv,i}(\Psi)$ et la seconde représente le terme de dispersion de l'équation 4.15.	58
4.11	Corrections locales à la section efficace d'absorption de la RDG pour une bisphère orientée horizontalement ou verticalement avec $d_{ij}/2a = 0.8$. Chaque ligne montrent $ z_{x,i} ^2$, $ z_{y,i} ^2$, ou $ z_{z,i} ^2$, en tranche à travers la bisphère composée de sphères de rayon $a = 21.1$ nm avec un indice $m = 1.17 + i0.77$ à $\lambda = 532$ nm.	61
4.12	Effet de la densité dipolaire, i.e. le nombre de dipôles par unité de volume, sur la représentation spatiale de la correction à apporter à la RDG en diffusion avant pour une bisphère ayant une orientation verticale par rapport à la polarisation du champ électrique incident $\hat{y}$, avec $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm et $d_{ij}/2a = 0.8$	62
5.1	Distributions de phaseurs et analyse du champ électrique interne d'un agrégat composé de $N_m = 284$ monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm pour un matériau organique. La colonne de gauche correspond à $\lambda = 1064$ nm avec $m = 1.83 + i0.26$ tandis que la colonne de droite correspond à $\lambda = 266$ nm avec $m = 0.94 + i0.96$. Les distributions des phaseurs $z_{y,i}$ dans le plan complexe sont illustrées en figures (a) et (b) où le demi-cercle (ou le cercle) représente l'amplitude unitaire du phaseur. Chaque phaseur est représenté par un point. L'étoile rouge dans chaque tracé représente la moyenne de tous les vecteurs de phase représentés, c'est-à-dire $\overline{z_{y,i}}$. Les tracés (c) et (d) montrent l'amplitude du champ proche et du champ interne dans le plan $x-y$ passant par l'origine. Enfin, les graphiques (e) et (f) montrent la moyenne du champ proche pris dans le plan $y-z$ pour un x donné.	65
5.2	Corrélation entre le facteur exact de correction à la diffusion avant A et le facteur nouvellement introduit basé sur le phasor "tranché" et moyenné sur les orientations A_{vv}^{slice} où l'indice "slice" définit l'approche en tranche (en anglais). Une régression linéaire est affichée en ligne noire continue.	67
5.3	Impact du nombre de monomères sur la dépendance du phaseur "tranché" en fonction de la position dans les agrégats ou les sphères de volume équivalent. Le graphique (a) représente l'amplitude $\Lambda(x)$, le graphique (b) la phase $\Theta(x)$ et le graphique (c), le nombre moyen de dipôles par tranche $\langle N_d(x) \rangle_\Psi$. Le rayon des monomères des agrégats DLCA est maintenu constant $R_m = 15$ nm ainsi que la longueur d'onde $\lambda = 266$ nm et l'indice de réfraction $m = 1.75 + i1.03$ [Williams et al., 2007]. L'intervalle gris continu entourant la courbe $N_m = 284$ (symboles + en gris) correspond à un intervalle de confiance à 95%.	69
5.4	Impact de la normalisation de x par R_g ou R_m sur l'amplitude du phaseur tranché $\Lambda(x)$	70

5.5	Représentations de l'amplitude $\Lambda(x)$ (graphique (a)) et de la phase $\Theta(x)$ (graphique (b)) en fonction de l'axe normalisé de la propagation de la lumière x/R_m d'un agrégat DLCA composé de 284 monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm et un indice de réfraction $m = 1.75 + i1.03$ pour différents paramètres de taille $x_m = kR_m$. Les lignes noires continues correspondent à un ajustement empirique de l'amplitude du phaseur par $\Lambda(x) = \Lambda(0)e^{-\gamma\left(\frac{x}{R_m}\right)^{0.4}}$ (a) et sa phase par $\Theta(x) = \Theta(0) \left[1 - e^{-\left(\frac{x}{R_m}\right)^{0.4}}\right]$ (b).	71
5.6	Evolution des paramètres de l'amplitude modélisée du phaseur ($\Lambda_i(0)$ et γ) et de sa phase ($\Theta_i(0)$). Le symbole * dans la légende fait référence aux indices optiques du tableau 2.2 qui varient avec la longueur d'onde.	72
5.7	Représentation de la méthode de découpage en tranches pour le volume de la sphère englobante de rayon $R_{\max}$	74
5.8	Répartition volumique normalisée de la sphère englobante.	74
5.9	Comparaison entre la correction RDG-FA modélisée pour la diffusion avant polarisée verticalement-verticalement A_M et la correction exacte A . Les indices et longueurs d'onde correspondent aux matériaux organiques, graphitiques et amorphes de la suie (tableau 2.2). Le nombre de monomères varie comme indiqué et le rayon des monomères est $R_m = 15$ nm. Une régression linéaire est représentée par une ligne noire continue.	76
5.10	Comparaison du modèle de correction proposé A_{EM} (lignes en tirets) et de la correction exacte A (symboles) issue de [Yon et al., 2014] pour les indices du tableau 2.1.	76
5.11	Corrélation entre le facteur de correction d'absorption h et notre propre modèle A_M . Une régression linéaire est représentée par une ligne noire continue.	77
6.1	Coupes transversales de la fonction d'autocorrélation optique moyennée sur 500 orientations de l'agrégat ($N_m = 284$, $R_m = 15$ nm) dans le plan $x-z$ pour $m = 1, 1 + i0, 8$ à $\lambda = 266$ nm. Les graphiques (a) et (b) montrent la partie réelle g_{re} tandis que les graphiques (c) et (d) montrent la partie imaginaire g_{im}	83
6.2	Comparaison de la fonction d'autocorrélation conventionnelle (ligne pointillée noire) avec celle corrigée par le terme de correction de la diffusion avant A (symbole cercle rouge) et la partie réelle de la fonction de corrélation de la paire après moyenne sur les orientations (ligne continue bleue). L'image est obtenue pour le même agrégat que sur la figure 6.1.	85
6.3	Comparaison des différents facteurs de structure calculés pour un agrégat DLCA composé de 284 monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm pour $m = 1, 1 + i0, 8$ à $\lambda = 266$ nm. Les lignes correspondent respectivement à la fonction morphologique f (ligne continue noir), celle générée par les phaseurs f^{IC} (symbole cercle rouge), celle de f_{re} (symbole "x" rouge), f_{im} (trait pointillé rouge), et celle générée par DDSCAT.	86
6.4	Coupes transversales de $g_{re}(\mathbf{u}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})$ dans les graphiques (a), (c), (e) et $g_{im}(\mathbf{u}) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})$ dans les graphiques (b), (d), (f) pour trois angles de diffusion différents θ pour $m = 1.1 + i0.8$ à $\lambda = 266$ nm.	87
6.5	Fonction de densité de probabilité de la phase du phaseur (a) et de son amplitude (b) pour trois indices de réfraction, $m = 1, 1 + i0, 01$, $m = 1, 1 + i0, 4$, et $m = 1, 1 + i0, 8$	88
6.6	Dans le graphique (a) est représenté le facteur de structure pour les indices de réfraction, $m = 1, 1 + i0, 01$ (symbole cercle), $m = 1, 1 + i0, 4$ (symbole étoile), $m = 1, 1 + i0, 8$ (symbole carré), et $m = 1$ (ligne pointillée noire). En (b) est représenté l'écart relatif par rapport à f , c'est-à-dire par rapport au cas idéal de $m = 1$ en RDG-FA.	89
6.7	Écart relatif de f_{im} par rapport à f pour plusieurs indices (tableau 6.1).	90

6.8	Écart relatif de f_{im} par rapport à f pour $m = 1,9 + i0,8$ et $m = 1,1 + i0,8$ à $\lambda = 266$ nm. Le comportement individuel est montré dans des courbes à traits pleins. Le résultat moyen basé sur de nombreux agrégats DLCA est indiqué par des lignes en tirets. Les zones ombrées en couleur indiquent l'intervalle de confiance de 95%.	91
7.1	Représentation en coupes de l'amplitude des phaseurs avec ajout progressif de gangue au niveau du contact entre les monomères pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, et $\text{cov} = 0\%$	95
7.2	Représentation en coupes de la dispersion spatiale des phaseurs avec ajout progressif de gangue au niveau du contact entre les sphérules pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, et $\text{cov} = 0\%$	96
7.3	Représentation en coupes de l'amplitude des phaseurs avec ajout progressif de gangue au niveau du contact entre les sphérules pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, $\text{cov} = 20\%$	97
7.4	$\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, $\text{cov} = 0\%$ et $\text{cov} = 20\%$	98
7.5	Représentation phaseurielle de la bisphère sans recouvrement ($\text{cov} = 0\%$) pour différents paramètres de gangue α pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$ et $a = 21.1$ nm. Les symboles creux correspondent à $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$ et les symboles pleins à $<\overline{z_{y,i}}>\Psi$	98
7.6	Simulation de la formation des agrégats à l'aide du couplage de codes MCAC et COFLAME (figure issue de [Morán, 2021]).	99
7.7	Impact de la prise en compte d'une morphologie réaliste (recouvrement des sphérules), $\lambda = 266$ nm, $m = 1.16 + i0.71$. Le cas DLCA (Yon et al.) correspond aux données de la figure 3 de [Yon et al., 2014].	100
7.8	Impact de la prise en compte d'une morphologie réaliste (recouvrement des sphérules et ajout d'une gangue), $\lambda = 266$ nm, $m = 1.16 + i0.71$. Le cas DLCA (Yon et al.) correspond aux données de la figure 3 de [Yon et al., 2014].	101
7.9	Relation liant les correctifs A et h pour des agrégats présentant un recouvrement de sphérules pour $\lambda = 266$ nm et $m = 1.16 + i0.71$. Le CAS DLCA de référence est issu de de la figure 7 de [Yon et al., 2014].	102
7.10	Relation liant les correctifs A et h pour des agrégats présentant un recouvrement de sphérules et une gangue au niveau du contact entre sphérules pour $\lambda = 266$ nm et $m = 1.16 + i0.71$. Le CAS DLCA de référence est issu de de la figure 7 de [Yon et al., 2014].	102
7.11	Impact de l'ajout d'une gangue sur le facteur de structure. Calcul effectué pour deux agrégats "réalistes" pour $\lambda = 266$ nm, pour $m = 1$ et $m = 1.16 + i0.71$	103
7.12	Impact de l'ajout d'une gangue sur le couplage optique et sur le facteur de structure. Calcul effectué pour un agrégat "réaliste" pour $\lambda = 266$ nm, pour $m = 1$ et $m = 1.16 + i0.71$	103
7.13	Impact de l'ajout d'une gangue sur le couplage optique et sur le facteur de structure. Calcul effectué pour un second agrégat "réaliste" pour $\lambda = 266$ nm, pour $m = 1$ et $m = 1.16 + i0.71$	104
8.1	Terme correctif à la RDG-FA en diffusion avant A , noté " $I(0)$ Rayleigh Normalized" ici, en fonction du nombre adimensionnel ρ'_{agg} [Sorensen et al., 2018].	108
8.2	Approche phaseurielle de la section efficace d'extinction $C_v^{\text{ext}}/3kV$ en polarisation incidente verticale.	110
A.1	Dependance de A à l'indice m pour une sphère de rayon $a = 21.1$ nm à $\lambda = 532$ nm, où les symboles correspondent à ceux de la figure 4.3.	113

Liste des tableaux

2.1	Variation spectrale de l'indice optique pour des particules de suie issues de flammes de gazole et de diester [Yon et al., 2011].	28
2.2	Variation spectrale de l'indice optique pour trois types de particules de suie différentes [Sorensen et al., 2018].	29
6.1	Erreurs induites par le couplage interne sur l'évaluation de la dimension fractale D_f et sur le facteur de structure dans la configuration de rétrodiffusion pour différents indices de réfraction à $\lambda = 266$ nm.	90

Abréviations

abs	absorption
ext	extinction
h	polarisation horizontale
hh	polarisation horizontale-horizontale
hv	polarisation horizontale-verticale
IC	internal coupling
inc	incident
int	internal
opt	optique
sca	scattering
v	polarisation verticale
vh	polarisation verticale-horizontale
vv	polarisation verticale-verticale

Acronymes

BLCA	Ballistic-Limited Cluster-Cluster Agglomeration
CM	Clausius-Mosotti
DDA	Discrete Dipole Approximation
DLCA	Diffusion-Limited Cluster-Cluster Agglomeration
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
MCAC	Monte Carlo Aggregation Code
PDF	Probability Density Function
PDI	Point Dipole Interaction
RDG	Rayleigh-Debye-Gans
RDG-FA	Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Aggregates
RLCA	Reaction-Limited Cluster-Cluster Agglomeration
SIR	Scale Invariant Rule
T-Matrix	Transition Matrix Method

TCCA Tunable Cluster-Cluster Aggregation

TEM Transmission Electron Microscopy

VIE Volume Integral Equation

Variables et symboles

α	polarisabilité	$[\text{C m}^2 \text{V}^{-1}]$
α	taux de gangue (chapitre 7)	
χ	susceptibilité électrique	
ϵ	permittivité électrique	$[\text{F m}^{-1}]$
ϵ_0	permittivité du vide	$[\text{F m}^{-1}]$
$\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega}$	section efficace de diffusion angulaire	$[\text{m}^2]$
$\hat{\mathbf{e}}_0$	vecteur unitaire dans la direction de polarisation de l'onde incidente	
$\hat{\mathbf{n}}_{\text{inc}}$	vecteur unitaire dans la direction de propagation de l'onde	
$\hat{\mathbf{r}}$	vecteur unitaire dans la direction $\mathbf{r}$	
λ	longueur d'onde	$[\text{m}]$
$\langle \dots \rangle_{\Psi}$	Moyenne sur les orientations de la particule	
μ_0	perméabilité du vide	$[\text{m kg s}^{-2} \text{A}^{-2}]$
Ω	Angle solide	
ω	pulsation	$[\text{s}^{-1}]$
$\otimes$	produit dyadique	
Ψ	Orientation de la particule	
ρ	paramètre de décalage de phase	
ρ', ρ'_{m}	paramètre du couplage interne d'un monomère	
ρ'_{agg}	paramètre du couplage interne d'un agrégat	
$\leftrightarrow$		
$\mathbf{G}_{\text{e}}$	fonction électrique de Green	
$\leftrightarrow$		
$\mathbf{I}$	Matrice identité 3×3	
$\mathbf{B}(\mathbf{r})$	Champ magnétique	$[\text{T}]$

$\mathbf{D}(\mathbf{r})$	Déplacement électrique	$[\text{C m}^{-2}]$	$E(m)$	Fonction d'absorption en RDG	
$\mathbf{E}(\mathbf{r})$	champ électrique	$[\text{kg m s}^{-3} \text{A}^{-1}]$	$f(\mathbf{q})$	facteur de structure	
$\mathbf{H}(\mathbf{r})$	Intensité magnétique	$[\text{A m}^{-1}]$	$F(m)$	Fonction de diffusion en RDG	
$\mathbf{J}(\mathbf{r})$	densité de courant		$g(\mathbf{u})$	autocorrélation de paire	
$\mathbf{P}_i$	polarisation induite	$[\text{C m}^{-2}]$	h	Correction à l'absorption en RDG	
$\mathbf{q}$	vecteur d'onde diffusée		I	densité du flux énergétique	$[\text{W m}^{-2}]$
$\mathbf{r}$	vecteur de l'origine jusqu'au point d'observation	$[\text{m}]$	$k = \frac{2\pi}{\lambda}$	nombre d'onde	$[\text{m}^{-1}]$
$\mathbf{r}_i, \mathbf{r}', \mathbf{r}''$	position de l'élément de volume	$[\text{m}]$	k_f	préfacteur fractal	
$\mathbf{S}(\mathbf{r})$	Vecteur de Poynting	$[\text{W m}^{-2}]$	$m = n + i\kappa$	indice optique	
$\mathbf{u}$	vecteur de translation	$[\text{m}]$	$n(\mathbf{r})$	fonction de densité	
cov	taux de recouvrement		n_c	nombre de coordinance	
θ	angle de diffusion dans un plan		N_m	nombre de monomères	
φ	Compacité		R_g	rayon de gyration	$[\text{m}]$
A	Correction à la diffusion avant en RDG		R_m	rayon d'un monomère	$[\text{m}]$
$C_{\dots}$	section efficace	$[\text{m}^2]$	R_v ou a_{eff}	rayon de volume équivalent	$[\text{m}]$
d	distance inter-dipolaire	$[\text{m}]$	W	puissance	$[\text{W}]$
D_f	dimension fractale		$x_m = kR_m$	paramètre de taille d'un monomère	
d_{ij}	distance entre deux centres de sphère		$z_{x,i}, z_{y,i}, z_{z,i}$	phaseurs	

CHAPITRE 1

Introduction

Depuis la révolution industrielle, la suie est malheureusement devenue encore plus présente dans notre vie quotidienne. Ces particules, issues de la combustion incomplète de matières hydrocarbonées, ont des effets néfastes tant sur l'environnement que sur la santé humaine. En raison de leur petite taille ($< 1\mu\text{m}$), les particules de suie pénètrent profondément dans les poumons (voir figure 1.1), ce qui augmente considérablement le risque de cancers [Dockery and Pope, 1994] et de problèmes respiratoires, en particulier chez les enfants [Pope III and Dockery, 1992]. En outre, il apparaît qu'une grande partie de la population mondiale vit dans des endroits où la pollution atmosphérique, provenant des émissions des véhicules, de l'industrie, et des brûleurs domestiques (voir figure 1.1), dépasse largement les critères définis par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [Turner et al., 2020]. Des événements marquants tels que l'incendie des usines Lubrizol et Normandie Logistique ont amené d'autant plus la problématique du rabattement de la suie, tant sur les habitations, que sur les champs et les élevages, dans la conscience collective (voir figure 1.1). Sur le long terme, leur dépôt sur les murs dégrade également l'architecture [Highwood and Kinnersley, 2006].

Les particules de suie sont considérées comme la seconde cause anthropique la plus importante du réchauffement climatique après le dioxyde de carbone [Bond et al., 2013]. En effet, ces particules ont de fortes propriétés d'absorption de la lumière. Ainsi, lorsqu'elles sont libérées dans l'atmosphère, elles contribuent directement au réchauffement climatique. En outre, lors de leur dépôt, elles participent à la fonte des neiges en modifiant ses propriétés d'albedo [Beres et al., 2020].

L'identification et la caractérisation expérimentale des particules de suie dans les processus de combustion est importante pour la compréhension des mécanismes contrôlant la formation, la croissance, et l'oxydation de ces particules. De nombreuses techniques de mesure existent pour caractériser leurs propriétés granulométriques et morphologiques [Sorensen et al., 2011]. Elles reposent notamment sur des prélèvements, par exemple sur des analyses d'images provenant de microscopes électroniques à transmission (TEM en anglais, de nombreux anglicismes seront utilisés dans ce manuscrit par souci de conformité avec la littérature scientifique qui est majoritairement écrite en anglais). Ces approches, malgré leur précision et leur robustesse, présentent l'inconvénient d'être intrusives, perturbant ainsi la taille ou la morphologie des particules prélevées [Ouf et al., 2010], mais aussi les processus de formation des particules eux-mêmes. De plus, ces mesures ne sont pas effectuées en temps réel. Par conséquent, seules des techniques de mesure impliquant une interaction lumière-particules peuvent être considérées comme non intrusives. À noter que certaines techniques mettant en jeu de fortes puissances lumineuses peuvent également affecter le milieu sondé.

Il existe un certain nombre de techniques de mesure basées sur la métrologie optique (voir

tableau 1 de [Michelsen, 2017]). Dans cette thèse, seuls les signaux issus des mesures de diffusion ou d'extinction de la lumière seront étudiés. L'exploitation de ces signaux repose sur ce que l'on appelle l'inversion optique. C'est par cette approche que l'on peut espérer remonter à la taille ou à la forme des particules ainsi sondées, ce qui n'est possible que si l'on dispose de modèles d'interaction lumière-particules adaptés. Autrement dit, des modèles de quantification de sections efficaces prenant en considération, entre autres, la morphologie des particules. Il se pose ensuite la question de l'unicité de la solution et de sa sensibilité aux bruits de mesure. Il existe de nombreux modèles capables de produire des sections efficaces, mais à ce jour, en dehors de l'holographie numérique [Berg et al., 2017], aucune relation générale non-ambiguë permettant de lier ces mesures et les caractéristiques physiques d'une particule, n'a pu être définie.

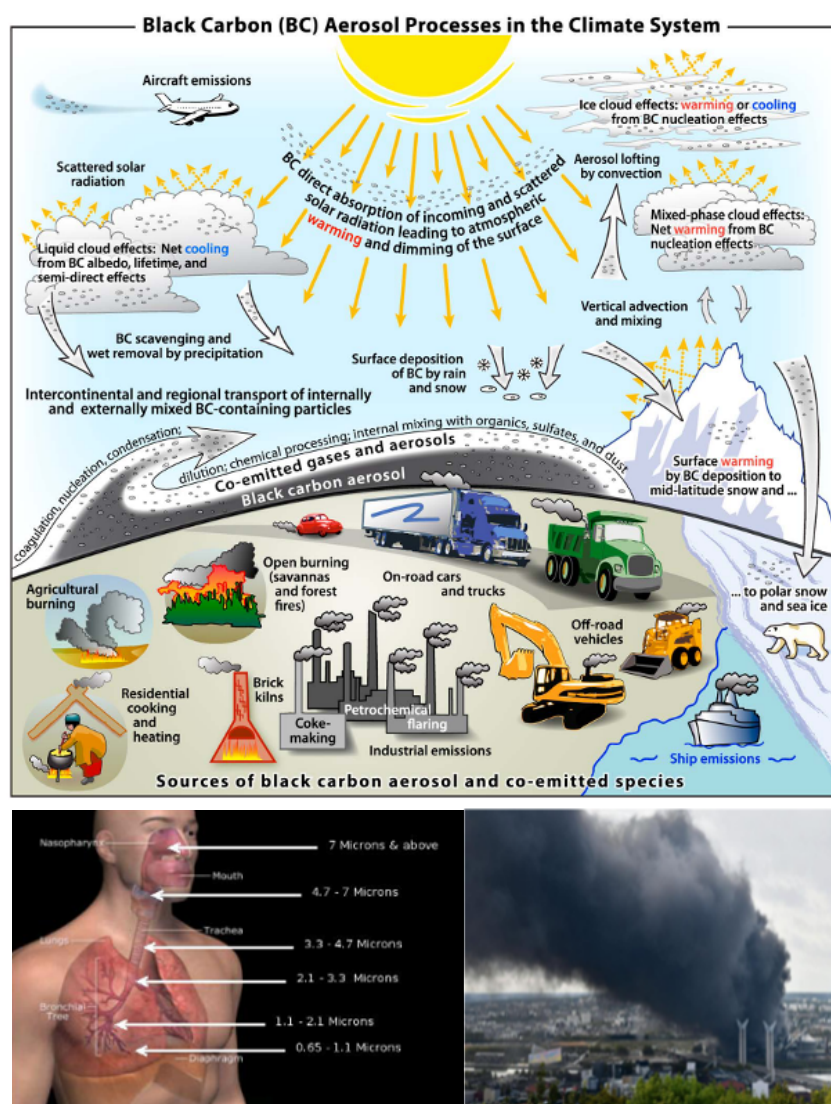


FIGURE 1.1 – Collage illustrant l'émission des particules de suie et leurs effets sur le forçage radiatif [Bond et al., 2013] et les poumons [Prasad and Bella, 2010]. La photo de l'usine Lubrizol est issue du [Paris-Normandie., 2019].

L'interprétation de la lumière absorbée et diffusée est basée sur les lois fondamentales de Maxwell [Maxwell, 1865]. Gustav Mie a manipulé ces lois et a obtenu une formalisation analytique rigoureuse pour les particules sphériques exposées à une onde plane. Depuis, de nombreux travaux se sont consacrés à étendre cette théorie à des morphologies plus complexes. Néanmoins, à ce jour, il n'existe de théories analytiques que pour des morphologies relativement simples (ellipsoïdes, cylindres, etc.). La suie présente quant à elle une structure complexe dite quasi-fractale,

si bien que toutes les lois analytiques permettant une interprétation des signaux de diffusion et d'absorption sont faites d'approximations. La plus connue étant l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour les Agrégats Fractals (RDG-FA). Même imparfaits, [Köylü and Faeth, 1993] et [Dobbins et al., 1994] ont montré que les résultats obtenus à partir de la RDG-FA étaient plus précis que ceux issus de la théorie de Mie appliquée à une sphère de volume équivalent à celui de l'agrégat. Néanmoins, bien que couramment utilisée, la validité de la RDG-FA pour la suie est discutable. En effet, de nombreuses études ont montré des erreurs sur l'évaluation des sections efficaces pouvant atteindre 30%.

Certains considéreront que l'usage de la théorie de Mie, qui ne prend pas en compte la morphologie spécifique des particules, ou de la RDG-FA reste acceptable en comparaison des incertitudes issues des mesures expérimentales. D'autres préféreront avoir recours à des méthodes numériques permettant une évaluation plus fine des sections efficaces telles que l'approximation dipolaire discrète (DDA en anglais) ou encore la méthode T-Matrix (en anglais). Ces méthodes, bien que précises, présentent également des inconvénients : un temps de calcul conséquent pour la DDA, la limitation à des morphologies simplifiées pour la T-Matrix, telles que des agrégats de sphères uniquement en contact ponctuel. En outre, l'usage de tels approches nécessite une étape préalable de génération virtuelle d'objets et requiert des connaissances sur l'utilisation de ces différents codes numériques.

Certains groupes de recherche ambitionnent un recours massif à ces techniques numériques afin d'élaborer des bases de données qui pourrait être utilisées par la suite pour assurer l'inversion optique [Mroczka et al., 2012]. En raison du grand nombre de paramètres définissant la taille et la morphologie ou encore les propriétés optiques des particules de suie, une telle base de données serait extrêmement coûteuse en temps et en énergie pour être constituée et nécessiterait d'importantes ressources pour le stockage des résultats. L'avènement de l'apprentissage profond et de l'intelligence artificielle ouvre néanmoins des perspectives intéressantes pour l'exploitation de telles bases de données [Luo et al., 2018, Luo et al., 2021]. Cependant, ces algorithmes sont des "boîtes noires" qui ne permettent a priori pas une interprétation physique des phénomènes sous-jacents. Au contraire, la RDG-FA permet une manipulation analytique aisée des grandeurs physiques. Elle permet, par exemple, de savoir quelles variables sont à considérer et lesquelles sont à négliger. Elle permet également de développer des stratégies de mesure expérimentales ou de coupler des techniques de manière simple et efficace. En revanche, il convient d'améliorer ce modèle pour une interprétation plus fine des résultats. Des facteurs correctifs ont déjà été proposés dans la littérature [Yon et al., 2008, Liu et al., 2016, Sorensen et al., 2018]. Cependant, l'origine physique de ces correctifs n'est pas bien comprise et toutes les tentatives de proposition d'un modèle d'interaction lumière-particules unifié et applicable aux agrégats fractals ont jusqu'à présent échoué.

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'origine des erreurs commises par la RDG-FA et de proposer une modélisation des paramètres correctifs permettant d'améliorer significativement ses performances pour les particules de suie. Ces travaux font suite à ceux réalisés par José Morán sur la simulation numérique d'agrégats de suie à morphologies réalistes [Morán, 2021]. Plus généralement, ces deux thèses, menées au sein du laboratoire CORIA à Rouen s'inscrivent dans un projet ANR (*Agence Nationale de Recherche*) nommé ASTORIA (ANR-18-CE05-0015-04, "Accounting for soot particle morphology in flame thermal radiation and optical diagnostics in complex systems"), en collaboration avec les laboratoires CERFACS (Toulouse), ONERA (Paris), RAPSODEE (Albi), et a pour but d'améliorer la simulation de la formation des particules de suie au sein des flammes, de leur pouvoir radiatif ainsi que de rendre possible la simulation de certaines expériences de mesures optiques. Ces deux derniers volets reposent sur la résolution des équations du transfert radiatif [Sans et al., 2021] dans des milieux complexes (flammes), ce qui requiert l'emploi de sections efficaces les plus précises possibles, justifiant naturellement le travail réalisé et reporté dans ce manuscrit.

Le champ électrique interne, approximé dans le cas de la RDG-FA par un champ uniforme, va être comparé à celui issu d'une méthode numérique (DDA) basée sur les équations de Maxwell.

Cette comparaison va mettre en avant des effets de couplages électromagnétiques négligés dans le cas de la RDG-FA. Ces effets seront discutés à deux échelles : à l'échelle locale au travers d'une étude détaillée pour une bisphère dans le chapitre 4, à l'échelle de l'agrégat de suie dans le chapitre 5. Ces deux chapitres se focaliseront sur les sections efficaces de diffusion avant, donc dans le sens de propagation de la source lumineuse, et d'absorption. L'effet du couplage interne sur la diffusion angulaire sera étudié dans le chapitre 6. Enfin, un dernier chapitre mettra à l'épreuve les résultats précédemment obtenus pour la modélisation d'expériences se faisant au sein d'une flamme de diffusion d'éthylène (brûleur Gülder) en prenant en compte la morphologie réaliste d'agrégats fractals.

L'interaction lumière-particules, et plus particulièrement la diffusion de la lumière, relève de l'électromagnétisme. Ce phénomène est présent tout autour de nous, un exemple étant le bleu du ciel. L'électromagnétisme étant vaste et touchant un grand nombre d'applications, il est nécessaire de définir les hypothèses faites dans ce travail de thèse. Pour la modélisation des propriétés radiatives des particules de suie l'électromagnétisme dit *classique* est considéré, autrement dit il n'est pas tenu compte de la nature quantique du champ électromagnétique, ni des aspects quantiques et statistiques de son interaction avec la matière. Les hypothèses formulées ici, seront les mêmes que celles présentes dans le livre [Mishchenko, 2014], à savoir :

- Les particules étudiées sont considérées comme stationnaires, ce qui est valable tant que le mouvement desdites particules se produit sur une période de temps bien plus courte que celle nécessaire pour effectuer la mesure.
- La suie est considérée comme un matériau non magnétique.
- Seules les ondes électromagnétiques monochromatiques et les interactions élastiques sont prises en compte.
- Les particules sont considérées dans le vide. Cela est justifié par le fait que les propriétés électromagnétiques de l'air dans la gamme de fréquences optiques sont beaucoup plus proches de celles du vide que de celles des matériaux typiques des particules.
- La particule est traitée comme un objet macroscopique défini par un indice de réfraction et non comme un ensemble de charges.

Ce chapitre vise à fournir au lecteur les outils et les définitions nécessaires à la compréhension du travail effectué dans cette thèse, en donnant, tout d'abord, une brève description de la théorie de l'électromagnétisme classique, et la manière dont les propriétés radiatives des particules en sont dérivées.

2.1 Equations de Maxwell

La théorie de l'électromagnétisme a été proposée en 1865 par [Maxwell, 1865]. Les équations différentielles de Maxwell résument toutes les lois connues de l'électricité et du magnétisme, et sont formulées à partir de quatre vecteurs de champs macroscopiques : le champ électrique $\mathbf{E}$ (V/m), le champ magnétique $\mathbf{B}$ (T), le déplacement électrique $\mathbf{D}$ (C/m^2), et l'intensité magnétique $\mathbf{H}$ (A/m). Les sources de ces champs sont la densité volumique de charge électrique ρ , et la densité surfacique de courant $\mathbf{J}$. A une position $\mathbf{r}$ et à un temps t donnés, ces équations s'écrivent

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.4)$$

avec l'équation locale de conservation de la charge déduite des équations 2.2 et 2.3

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t). \quad (2.5)$$

La forme locale de l'équation 2.1 est appelée “loi de Faraday”, l'équation 2.2 “loi de Maxwell-Ampere”, l'équation 2.3 “loi de Gauss”, et l'équation 2.4 “loi magnétique de Gauss”.

2.1.1 Equation d'onde

Nous traitons ici de solutions périodiques, ou harmoniques en temps, des équations de Maxwell. La dépendance en temps est donc de la forme $\cos(\omega t)$ ou $\sin(\omega t)$. On parle de solutions stationnaires de la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t), \quad (2.7)$$

où $\omega = 2\pi/T$ est la pulsation et $i = (-1)^{1/2}$. En considérant maintenant un objet diffusant, statique, placé dans un milieu infini supposé homogène, isotrope, non-magnétique et non-absorbant, il est possible de résoudre les équations de Maxwell précédentes sous la forme [Mishchenko, 2014]

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}) \\ \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= -i\omega \mu_0 \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \mathbf{r} \in V^{\text{ext}} \quad (2.8)$$

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}) \\ \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= -i\omega \mu_0 \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \mathbf{r} \in V^{\text{int}} \quad (2.9)$$

où μ_0 , ϵ_0 et ϵ représentent respectivement, la perméabilité du vide, la permittivité électrique du vide et la permittivité de l'objet diffusant. V^{int} représente le volume de l'objet et V^{ext} le volume infini de la région extérieure.

En prenant le rotationnel des équations 2.8 et 2.9 et en les exprimant uniquement en fonction du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, on peut écrire

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad \mathbf{r} \in V^{\text{ext}} \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - m^2 k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad \mathbf{r} \in V^{\text{int}} \quad (2.11)$$

avec $k = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} = 2\pi/\lambda$ le nombre d'onde, et $m = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0} = n + i\kappa$ l'indice de réfraction (complexe). En faisant l'hypothèse que la particule soit constituée d'un milieu électromagnétique homogène, m devient constant à l'intérieur de la particule et égale à 1 à l'extérieur de celle-ci

$$\tilde{m}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in V^{\text{ext}} \\ m & \mathbf{r} \in V^{\text{int}} \end{cases} \quad (2.12)$$

On peut donc combiner les équations 2.10 et 2.11 de sorte à former l'équation d'onde en régime harmonique

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{r} \in V^{\text{ext}} \cup V^{\text{int}} \quad (2.13)$$

où $V^{\text{ext}} \cup V^{\text{int}}$ représente l'ensemble du domaine, et

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = k^2 [\tilde{m}(\mathbf{r}) - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

est appelé fonction de forçage, qui agit comme un terme source pour l'équation d'onde.

2.1.2 “Volume Integral Equation”

En s'intéressant aux solutions de l'équation 2.13, deux cas apparaissent. Le premier correspond au cas où il n'y a pas de particule. Dans ce cas, le détecteur ne va mesurer que le champ incident et donc $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r})$ (l'exposant “inc” veut dire “incident”). En revanche, si une particule est présente, le champ mesuré par le détecteur sera différent du champ incident. Ces solutions s'écrivent sous la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Le champ incident n'est pas influencé par la présence ou non de la particule. Par conséquent, la perturbation du champ total due à la diffusion et l'absorption de la particule est contenue dans le second terme. Cette perturbation est définie comme la différence entre le champ mesuré en présence de la particule et celui mesuré en son absence, elle est appelée champ diffusé $\mathbf{E}^{\text{sca}}$ (où “sca” veut dire “scattering” en anglais). C'est la définition de la diffusion en électromagnétisme classique. A noter que c'est une approche purement *mathématique*.

Il est possible de résoudre l'équation 2.13 dans les deux cas mentionnés, c'est-à-dire avec et sans particule, en utilisant les fonctions de Green. Comme il s'agit d'un développement assez long et qui implique certaines notions, nous préférons dans cette section nous concentrer directement sur l'équation d'intérêt. Les lecteurs intéressés par le développement mathématique de cette solution peuvent se référer au chapitre 4 du livre [Mishchenko, 2014]. Ce développement mathématique conduit à

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) + k^2(m^2 - 1) \int_{V^{\text{int}}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad \mathbf{r} \in V^{\text{ext}} \cup V^{\text{int}} \quad (2.16)$$

où $\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}')$ représente le champ électrique du volume élémentaire à la position $\mathbf{r}'$ et $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{G}}_e$ la fonction électrique de Green [Mishchenko, 2014]. L'équation 2.16 est communément appelée en anglais “Volume Integral Equation” (VIE).

En comparant avec l'équation 2.15, on peut identifier le second terme correspondant au champ électrique diffusé $\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r})$. A noter que la VIE n'est pas une solution de l'équation d'onde car le champ électrique interne est toujours inconnu. Un moyen permettant de le définir est de discrétiser le volume de sorte à former un système d'équations linéaires résolu par itérations numériques. Cette méthode est appelée, approximation dipolaire discrète (DDA en anglais), et sera discutée en section 2.6.2

2.1.3 Diffusion en champ lointain

Dans le cas d'une onde incidente plane monochromatique polarisée linéairement, définie par son champ électrique d'amplitude E_0

$$\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 e^{ik\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}}, \quad (2.17)$$

où $\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}$ et $\hat{\mathbf{e}}_0$ représentent respectivement la direction de propagation de l'onde et sa polarisation. Si $\mathbf{r}$, qui représente le point d'observation, est placé suffisamment loin, l'onde diffusée pourra être simplifiée à l'aide de l'approximation en champ lointain (voir figure 2.1) valide dans le cas où les trois critères suivants sont respectés :

$$k(r - a) \gg 1 \quad (2.18)$$

$$r \gg a \quad (2.19)$$

$$r \gg \frac{ka^2}{2} \quad (2.20)$$

où a représente le rayon de la sphère imaginaire contenant l'objet diffusant et r la distance entre cette sphère et le point d'observation.

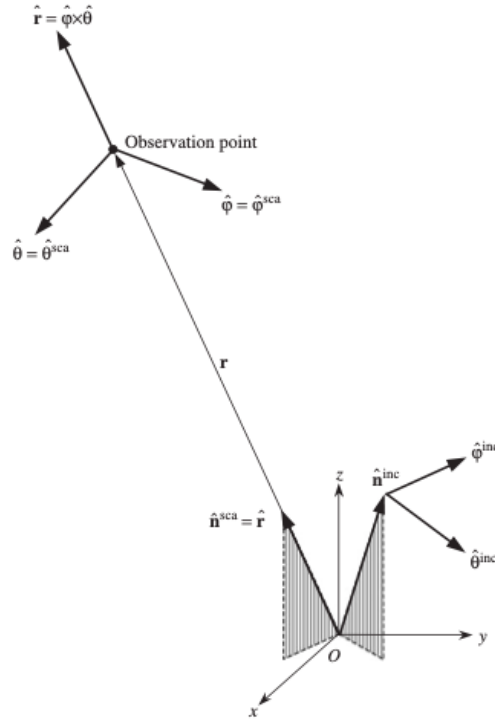


FIGURE 2.1 – Schéma représentant la diffusion en champ lointain [Mishchenko, 2006a].

L'inégalité 2.18 indique que la distance r doit être bien plus grande que la longueur d'onde incidente λ . Cela permet d'assimiler chaque ondelette diffusée depuis n'importe quel élément de l'objet diffusant à une onde sphérique au point d'observation.

L'inégalité 2.19 indique que r doit être bien plus grand que la taille de l'objet diffusant a . Cela permet de s'assurer que chaque ondelette diffusée par les sous-éléments partage la même direction jusqu'au point d'observation.

L'inégalité 2.20 est la plus contraignante. Elle implique que la distance r soit si grande que la différence de phase entre les ondelettes devienne indépendante de r .

Ces trois inégalités permettent d'écrire le champ électrique diffusé issu de la VIE (voir équation 2.16) sous la forme simplifiée suivante

$$\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \frac{\exp(ikr)}{r} \frac{k^2}{4\pi} (m^2 - 1) \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} \right) \cdot \int_{V^{\text{int}}} \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}') \exp(-ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.21)$$

où $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ est une matrice identité (3×3), $\hat{\mathbf{r}}$ le vecteur de diffusion unitaire (orienté dans la direction du point d'observation) et $\otimes$ le produit dyadique. Une description plus détaillée de ce produit est présente dans l'annexe A du livre [Mishchenko, 2014]. Cette équation est le résultat de l'approximation en champ lointain et démontre que le champ électrique diffusé se comporte comme une onde sphérique transverse. En effet, son amplitude est inversement proportionnelle à la distance r et peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \frac{\exp(ikr)}{r} \mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.22)$$

où $\mathbf{E}_1^{\text{sca}}$ ne dépend que de la direction $\hat{\mathbf{r}}$ et pas de la distance jusqu'au point d'observation r . Ce champ décrit la distribution angulaire en champ lointain.

2.1.4 Règle d'invariance d'échelle

Une propriété fondamentale de la diffusion de la lumière est la règle dite d'invariance d'échelle (SIR en anglais) [Mishchenko, 2006b]. Celle-ci stipule que : "Si l'on multiplie toutes les dimensions linéaires de l'objet diffusant par un facteur constant f , ce qui ne change ni la forme ni la

morphologie de l'objet ni son orientation par rapport aux coordonnées du laboratoire, et que l'on multiplie le nombre d'onde k par un facteur $1/f$, le dyadique de diffusion et la matrice de diffusion d'amplitude adimensionnelle de l'objet ne changent pas." (voir figure 2.2). Par conséquent, cela implique que les caractéristiques adimensionnelles de diffusion de l'objet ne sont pas dépendantes d'une longueur a ou de k , mais plutôt de leur produit appelé paramètre de taille $x_m = ka$.

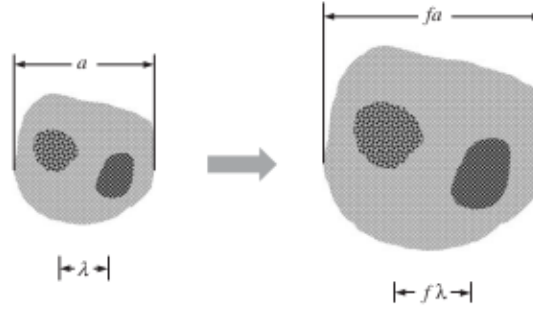


FIGURE 2.2 – Schéma représentant la règle d'invariance d'échelle [Mishchenko, 2006b].

Cette règle est particulièrement utile numériquement car elle permet de transposer des résultats obtenus, pour un couplet a et k donné, à toutes les tailles et longueurs d'ondes donnant le même produit ka . Il faut cependant mentionner que cette règle n'est valide que pour un indice optique constant. Nous verrons dans les prochaines sections que, pour les particules de suie, les indices sont dispersifs (indice variable avec la longueur d'onde).

2.2 Propriétés radiatives

2.2.1 Vecteur de Poynting

En général, les détecteurs réagissent au flux d'énergie de l'onde électromagnétique monochromatique, c'est-à-dire à l'énergie qui leur parvient. Cela est donné par le vecteur de Poynting

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}(\mathbf{r})]^* \} \quad (2.23)$$

où $\langle \dots \rangle_t$ représente la moyenne temporelle et l'étoile $*$ le conjugué du complexe. À partir de l'équation 2.15, on peut montrer que l'expression ci-dessus résulte de la somme de trois termes :

$$\langle \mathbf{S}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \{ \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{inc}}(\mathbf{r})]^* \}, \quad (2.24)$$

$$\langle \mathbf{S}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \{ \mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{sca}}(\mathbf{r})]^* \}, \quad (2.25)$$

$$\langle \mathbf{S}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \{ \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{sca}}(\mathbf{r})]^* + \mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{inc}}(\mathbf{r})]^* \}. \quad (2.26)$$

Les équations 2.24 et 2.25 décrivent les flux d'énergie au détecteur dus respectivement à l'onde incidente et diffusée. En revanche, l'équation 2.26 fait intervenir les termes croisés du champ incident et diffusé, ce qui décrit le flux d'énergie induit par l'interférence de ces deux ondes, et est appelé "extinction" (représentée par l'exposant "ext").

2.2.2 L'extinction et le théorème optique

En considérant une sphère imaginaire englobant la particule, on peut montrer que la puissance perdue ou éteinte W^{ext} (en W), par rapport à l'éclairement incident I^{inc} (en W/m^2),

conduit à la définition appelée section efficace d'extinction C^{ext} , qui a la dimension d'une surface (en m^2), et qui représente la surface effective interceptant un flux de lumière égal à celui qui est ôté à la lumière incidente après son interaction avec la particule. Ce nombre est calculé à partir du vecteur de Poynting (équation 2.26) traversant cette sphère imaginaire

$$C^{\text{ext}} = \frac{W^{\text{ext}}}{I^{\text{inc}}} = -\frac{1}{2\mu_0 I^{\text{inc}}} \text{Re} \oint_{S_{\text{en}}} \left\{ \mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{sca}}(\mathbf{r})]^* + \mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{inc}}(\mathbf{r})]^* \right\} \cdot \hat{\mathbf{r}} dS_{\text{en}} \quad (2.27)$$

avec $I^{\text{inc}} = 1/2\sqrt{\epsilon_0/\mu_0}E_0^2$, et S_{en} la surface de la sphère imaginaire englobant la particule diffusante. Bien que l'on parle d'atténuation de l'énergie incidente, il est néanmoins possible que C^{ext} ait une dimension supérieur à la taille géométrique de la particule $C^{\text{géo}}$. Notamment à cause des interférences du champ incident et diffusé. Un cas limite, pour les particules de grands diamètres devant la longueur d'onde incidente, est le "paradoxe d'extinction" [Berg et al., 2011] correspondant à $C^{\text{ext}} = 2C^{\text{géo}}$.

A partir de l'équation 2.27, on peut voir que l'extinction est dépendante de toutes les directions de diffusion à travers $\hat{\mathbf{r}}$. Cependant, l'équation redécouverte par [Hulst, 1958]

$$C^{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k |\mathbf{E}_1^{\text{inc}}|^2} \text{Im} \left\{ \mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}) \cdot \mathbf{E}_1^{\text{inc}*} \right\} \quad (2.28)$$

appelée théorème optique permet d'évaluer la section efficace d'extinction en ne tenant compte que de la diffusion avant $\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}$, avec $\mathbf{E}_1^{\text{inc}}$ représentant l'amplitude (sous forme de vecteur) du champ incident. Cette dépendance unique à la diffusion avant peut paraître perturbante et a fait très longtemps débat, néanmoins, elle est explicable. En effet, l'équation 2.28 est une *approximation* de l'équation 2.27 dans le cas où le détecteur est placé à l'infini $kr \rightarrow \infty$, et pour une onde incidente plane. De plus, [Berg et al., 2008a, Berg et al., 2008b] ont montré que, hormis pour cette direction, les interférences entre le champ incident et diffusé sont destructives, menant à une diffusion négligeable pour les autres directions au regard de la direction incidente.

L'expression du théorème optique reste néanmoins perturbante. Physiquement, deux phénomènes apparaissent lors de l'interaction entre l'onde incidente et la particule, l'absorption, et la diffusion de l'énergie. Par conséquent, la puissance non transmise par l'onde incidente doit dépendre de ces deux phénomènes. Là où la diffusion apparaît clairement dans l'équation 2.28, l'absorption est plus difficile à percevoir. Paradoxalement, celle-ci est incluse dans l'amplitude du champ diffusé $\mathbf{E}_1^{\text{sca}}$, et ce de deux manières différentes. En effet, l'absorption est souvent liée à $\kappa = \text{Im}\{m\}$. Par conséquent, une augmentation de l'absorption ($\text{Im}\{m\}$) se traduit par une augmentation de $\mathbf{E}_1^{\text{sca}}$ (voir équation 2.21), et donc de C^{ext} . En outre, l'absorption est dépendante des propriétés de la particule, qui se retranscrivent dans son champ électrique interne $\mathbf{E}^{\text{int}}$. De ce fait, l'absorption est bien considérée par le théorème optique. Une synthèse sur l'histoire de ce théorème a été réalisée par [Newton, 1976].

2.2.3 Diffusion angulaire et totale

Similairement à l'extinction, il est possible, à partir du vecteur de Poynting et du flux d'énergie sortant de la sphère imaginaire, de déterminer la section efficace de diffusion totale. Comme celle-ci est définie à partir du flux d'énergie sortant, seuls les champs diffusés sont pris en compte

$$C^{\text{sca}} = \frac{W^{\text{sca}}}{I^{\text{inc}}} = \frac{1}{2\mu_0 I^{\text{inc}}} \text{Re} \oint \left\{ \mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) \times [\mathbf{B}^{\text{sca}}(\mathbf{r})]^* \right\} \cdot \hat{\mathbf{r}} dS_{\text{en}}, \quad (2.29)$$

avec W^{sca} la puissance diffusée (en W). Il est possible d'écrire cette expression directement à partir de $\mathbf{E}_1^{\text{sca}}$

$$C^{\text{sca}} = \frac{1}{|E_0|^2} \int |\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}})|^2 d\hat{\mathbf{r}}, \quad (2.30)$$

où l'intégrale couvre tous les angles solides Ω de détection. Si l'on considère uniquement une surface de collection des photons diffusés, on aura recours à la section efficace de diffusion angulaire définie comme

$$\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega}(\theta) = \frac{|\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}})|^2}{|E_0|^2}, \quad (2.31)$$

où l'angle θ représente l'angle de diffusion dans un plan.

2.2.4 Conservation de l'énergie et absorption

La conservation de l'énergie impose que “la puissance perdue par l'onde incidente est soit absorbée soit diffusée par la particule” [Bohren and Huffman, 1983], il arrive donc naturellement que

$$C^{\text{ext}} = C^{\text{sca}} + C^{\text{abs}}. \quad (2.32)$$

Les lecteurs intéressés par le développement mathématique menant aux expressions des sections efficaces définies dans les sections précédentes peuvent se référer aux livres de [Bohren and Huffman, 1983] et [Mishchenko, 2014].

2.2.5 Lien entre sections efficaces et mesures expérimentales

Il est difficile de mesurer expérimentalement un signal en lien à la section efficace de diffusion totale. En effet, hormis en ayant recours à une sphère intégrante, le plus souvent, les mesures sont associées à des sections efficaces de diffusion angulaire décrivant la puissance diffusée dW^{sca} dans un angle solide $d\Omega$ pour un éclaircissement incident I^{inc}

$$\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega}(\theta) = \frac{1}{I^{\text{inc}}} \frac{dW^{\text{sca}}}{d\Omega}. \quad (2.33)$$

L'angle solide au détecteur situé à une distance r de l'objet est

$$d\Omega = dA/r^2, \quad (2.34)$$

où dA représente la surface de détection. On peut donc définir la densité de flux diffusé jusqu'au détecteur I^{sca} (en W/m^2), pour un angle θ donné, comme

$$I^{\text{sca}} = I^{\text{inc}} \frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega} \frac{1}{r^2}. \quad (2.35)$$

On retrouve dans cette expression la dépendance à l'inverse de la distance au carré $1/r^2$. On peut aussi voir le lien étroit entre luminance énergétique et section efficace de diffusion angulaire.

La section efficace de diffusion varie avec la position angulaire du détecteur dans le plan de diffusion. Celle-ci est souvent exprimée après normalisation par sa valeur en diffusion avant ($\theta = 0^\circ$)

$$f(\theta) = \frac{\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega}(\theta)}{\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega}(0^\circ)} \quad (2.36)$$

La fonction $f(\theta)$ ainsi définie, est souvent rencontrée dans la littérature sous le nom de facteur de structure (“structure factor” en anglais). En effet, comme on le verra par la suite, cette fonction permet l'interprétation des mesures de diffusion en fonction de paramètres de taille et de forme des particules mesurées.

Les sections efficaces de diffusion angulaires sont nécessaires à l'interprétation de mesures expérimentales. A partir de la section efficace de diffusion angulaire, on peut modéliser la densité de flux d'énergie diffusée par des particules I^{sca} ayant une concentration en nombre ou densité n (égale N/V_m avec N le nombre de particules présentes dans le volume de mesure V_m)

$$I^{\text{sca}} = V_m n \frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega} I^{\text{inc}} \frac{1}{r^2}. \quad (2.37)$$

Par ailleurs, dans un milieu homogène et uniforme, l'extinction est liée à la transmission de l'intensité incidente à $\theta = 0^\circ$ par la loi de Beer-Lambert

$$\frac{I}{I_{\text{inc}}} = \exp(-LK^{\text{ext}}), \quad (2.38)$$

avec L l'épaisseur du milieu traversé et K^{ext} le coefficient d'extinction (en m^{-1}). Ce coefficient est lié à la taille et morphologie de la particule à travers sa section efficace

$$K^{\text{ext}} = nC^{\text{ext}} = n(C^{\text{sca}} + C^{\text{abs}}). \quad (2.39)$$

Les grandeurs définies dans cette section ont été définies indépendamment de l'état de polarisation de la lumière, autrement dit de la direction de son champ électrique. Celle-ci est l'un des éléments fondamentaux à prendre en considération lors de mesures d'interaction lumière-particules, que ce soit la polarisation de la lumière incidente ou de la lumière diffusée.

2.3 Polarisation de la lumière

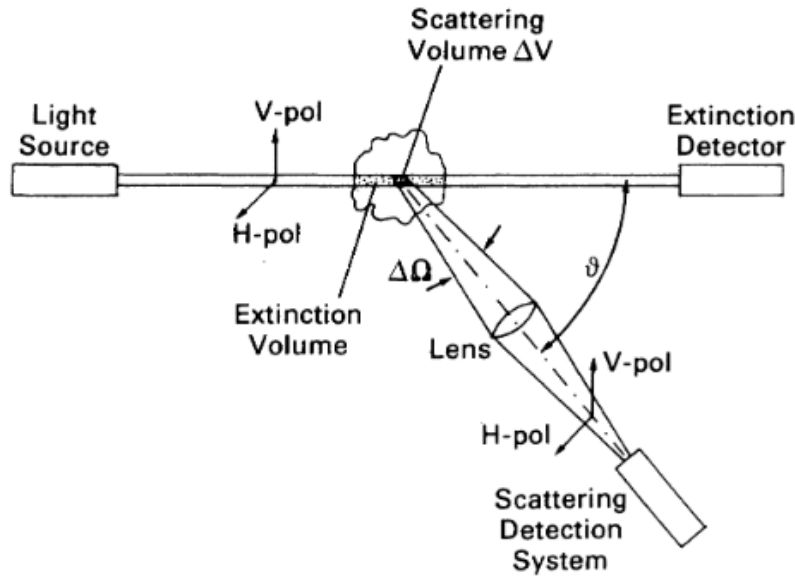


FIGURE 2.3 – Configuration typique de mesures de diffusion et d'extinction de la lumière par un objet [D'Alessio, 1981].

La direction de polarisation de la lumière est toujours parallèle à son champ électrique, qui lui-même est toujours perpendiculaire à la direction de propagation. Il existe deux types d'ondes lumineuses rectilignes, les non-polarisées comme celles émises par le soleil, et les polarisées comme celles issues de dispositifs de laboratoires (lasers). Prenons la configuration de diffusion de la figure 2.3 qui est l'une des plus utilisées. Le détecteur est placé dans un plan de diffusion, et défini dans l'espace par l'angle de diffusion θ . Ici, deux cas de polarisation de la lumière incidente ou diffusée sont considérés. La lumière est polarisée perpendiculairement au plan de diffusion, la polarisation est dite verticale “v” (notée V dans la figure), ou bien parallèlement au plan de diffusion, la polarisation est dite horizontale “h” (notée H dans la figure).

De façon similaire, la lumière diffusée est polarisée horizontalement ou verticalement par rapport au plan de diffusion. Par conséquent, quatre combinaisons de polarisations sont possibles

$$I_{\text{vv}}^{\text{sca}}, I_{\text{vh}}^{\text{sca}}, I_{\text{hv}}^{\text{sca}}, \text{ et } I_{\text{hh}}^{\text{sca}}. \quad (2.40)$$

Le premier indice représente la polarisation incidente et le second la polarisation de la lumière diffusée par rapport au plan de diffusion. Les grandeurs I_{vh}^{sca} et I_{hv}^{sca} représentent les termes de dépolarisation. La configuration expérimentale la plus utilisée en diffusion angulaire de la lumière est la polarisation verticale-verticale I_{vv}^{sca} .

2.4 Modèles analytiques de sections efficaces

Il existe de nombreuses théories et approximations permettant de calculer les sections efficaces. Nous détaillerons ici certains modèles analytiques pouvant être trouvés dans la littérature.

2.4.1 Petites particules : Diffusion de Rayleigh

Le régime de Rayleigh correspond aux particules très petites devant la longueur d'onde $x_m \ll 1$, avec x_m le paramètre de taille. Dans le cas d'une sphère $x_m = ka$, avec a le rayon de la sphère, et $k = 2\pi/\lambda$ le nombre d'onde. Pour ce type d'interaction lumière-particules, [Rayleigh, 1871] a montré dans un premier temps par une analyse dimensionnelle que la diffusion de la lumière par ces particules devait être proportionnelle au volume au carré V^2 et à λ^{-4} [Kerker, 1969, Young, 1982]

$$I^{sca} \propto V^2 \lambda^{-4} I^{inc}. \quad (2.41)$$

De façon similaire, il peut être montré que l'absorption doit être proportionnelle au volume V et inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ . Les lecteurs souhaitant plus de détails peuvent se référer au travail de [Moosmüller and Arnott, 2009] qui ont donné une explication de la dépendance en V^2 et λ^{-4} de la diffusion, et V et λ^{-1} de l'absorption par une analyse dimensionnelle et par la règle d'invariance d'échelle [Mishchenko, 2006b].

Dans la prochaine section nous verrons que pour des particules de petites dimensions devant la longueur d'onde, le champ électrique extérieur est uniforme, polarisant ainsi la particule dans la même direction que ce champ. Cela est équivalent à un dipôle oscillant de manière synchrone et dans la même direction que le champ incident. Par conséquent, la polarisation de l'onde diffusée et incidente est la même, et donc la dépolarisation est nulle

$$I_{vh}^{sca} = I_{hv}^{sca} = 0, \quad (2.42)$$

En outre, dans ce régime de diffusion, la relation suivante permet de passer d'une configuration de polarisation à une autre

$$I_{hh}^{sca} = I_{vv}^{sca} \cos^2(\theta). \quad (2.43)$$

Dans la prochaine section, nous montrerons comment, à l'aide de l'électromagnétisme, des expressions analytiques de sections efficaces ont été trouvées.

2.4.2 Hypothèse de champ uniforme

Pour une sphère petite devant la longueur d'onde, le champ électrique qu'elle perçoit est uniforme. Cela revient à considérer le problème électrostatique d'une sphère diélectrique, homogène et isotrope dans un champ uniforme. Dès lors, [Rayleigh, 1881, Rayleigh, 1899] a défini, à partir des équations de Maxwell, des expressions de sections efficaces respectant les relations précédemment établies en section 2.4.1. En effet, dans le cas d'une onde incidente plane polarisée perpendiculairement par rapport au plan de diffusion (x - z)

$$\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{y}} E_0 \exp(ik\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{x}}), \quad (2.44)$$

avec $\hat{\mathbf{y}}$ la direction de polarisation et $\hat{\mathbf{x}}$ la direction de propagation, le champ à l'intérieur de la sphère peut être approximé par

$$\mathbf{E}^{int}(\mathbf{r}') = \frac{3}{m^2 + 2} \hat{\mathbf{y}} E_0 \exp(ik\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{x}}), \quad (2.45)$$

or, comme $ka \ll 1$, l'exponentielle $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{x}}) \approx 1$ [Stratton, 1941]. Par conséquent, en combinant les équations 2.45, 2.21 et 2.22, on montre que

$$\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} \right) \cdot \hat{\mathbf{y}} \frac{3k^2}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} E_0 V^{\text{int}}. \quad (2.46)$$

Le produit scalaire $\left(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} \right) \cdot \hat{\mathbf{y}}$ dépend de la configuration du dispositif de diffusion. Dans le cas d'un plan de diffusion x - z , le vecteur unitaire de diffusion est

$$\hat{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ 0 \\ \sin(\theta) \end{pmatrix}, \quad (2.47)$$

avec θ l'angle de diffusion. On peut donc montrer que

$$\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{y}} \frac{3k^2}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} E_0 V. \quad (2.48)$$

Par conséquent, en utilisant l'équation 2.30 et 2.31, la section de diffusion angulaire devient

$$\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega} = k^4 a^6 F(m), \quad (2.49)$$

avec $F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$ représentant la fonction de diffusion et son intégrale, donnant la section efficace de diffusion totale, conduit à

$$C^{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 F(m), \quad (2.50)$$

Similairement, en utilisant le théorème optique (équation 2.28), et l'équation 2.48 on montre que

$$C^{\text{ext}} = 4\pi k a^3 E(m), \quad (2.51)$$

où $E(m) = \text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}$ représente la fonction d'absorption. Cette expression est généralement plutôt attribuée à la section efficace d'absorption. En effet, comme les particules sont très petites devant la longueur d'onde, celles-ci diffusent faiblement par rapport à ce qu'elles absorbent $a/\lambda \gg a/\lambda^4$. De ce fait, il est souvent écrit

$$C^{\text{abs}} = 4\pi k a^3 E(m). \quad (2.52)$$

Cette expression n'est admissible que si le matériau absorbe la lumière, autrement dit si $\kappa \neq 0$.

Ce cas limite montre comment les sections efficaces de Rayleigh sont obtenues à partir des équations de Maxwell.

2.4.3 Particules transparentes : Approximation de Rayleigh-Debye-Gans

Dans le cas de particules transparentes, des approximations analytiques de sections efficaces existent. La diffusion de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) est présentée en figure 2.4 en se focalisant sur le rôle joué par deux éléments de volume A et B de la particule de forme quelconque. Ces deux volumes sont traités comme des sphères ou dipôles diffusant dans le régime de Rayleigh, excitées uniquement par le champ électrique incident. On considère donc qu'il n'y a pas d'interaction entre ces deux volumes (absence de couplage électromagnétique). La RDG est basée sur les hypothèses suivantes

$$|m - 1| \ll 1, \quad (2.53)$$

$$\rho = 2kd|m - 1| \ll 1, \quad (2.54)$$

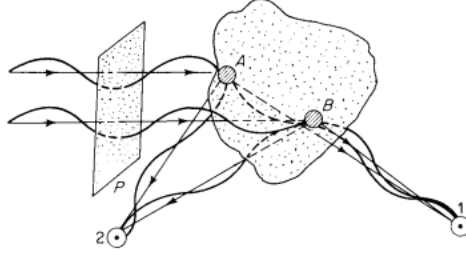


FIGURE 2.4 – Schéma représentant l'interférence entre les ondelettes issues des points A et B [Kerker, 1969].

où d représente la dimension caractéristique de la particule. Là où l'équation 2.53 implique une contrainte sur l'indice, $m \rightarrow 1$, représentant un matériau quasiment transparent, le critère ρ donné par l'équation 2.54, implique un décalage de phase entre l'onde incidente perçue aux points A et B négligeable. Par conséquent, ni l'indice, ni la taille de la particule ne doit être trop important, bien que la taille de la particule peut être plus grande que dans le cas de la diffusion de Rayleigh.

Chaque élément de volume diffuse une ondelette jusqu'au détecteur (voir figure 2.4) dépendante de la position de l'élément de volume, mais aussi de la position du détecteur. Dès lors, l'amplitude du champ diffusé au détecteur E^{sca} est définie par l'interférence de ces ondelettes, ce qui conduit à une expression intégrale de la forme

$$E^{\text{sca}} \propto \int_V e^{i\delta} dV, \quad (2.55)$$

où δ représente la contribution interférentielle de chaque élément de volume. En introduisant dans cette expression le vecteur d'onde diffusée $\mathbf{q} = k(\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}} - \hat{\mathbf{r}})$ ainsi que la notion d'intensité d'onde diffusée ($I = |E|^2$), cela donne

$$I(q) = \left| \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right|^2, \quad (2.56)$$

avec q la norme du vecteur $\mathbf{q}$, et $\mathbf{r}'$ la position des éléments de volume. La normalisation de l'équation 2.56 par le volume de la particule donne le facteur de structure mentionné en section 2.2.5

$$f(q) = \left| \frac{1}{V} \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right|^2. \quad (2.57)$$

Considérons les deux exemples d'interférences illustrés par la figure 2.4. Lorsque le détecteur est placé au point 1 dans la figure 2.4, celui-ci est proche de la direction de propagation de l'onde incidente. Par conséquent, il perçoit les ondelettes provenant des volumes A et B en phase, ce sont des interférences constructives. En effet, comme le critère ρ implique un décalage négligeable de la phase entre l'onde incidente perçue aux points A et B, il n'y a pas de décalage de marche entre les deux positions A et B. Mathématiquement, $\mathbf{q} \approx 0$, et $f(q) \rightarrow 1$, il n'y a pas d'interférences destructives en diffusion avant.

En revanche, lorsque le détecteur est placé au point 2 dans la figure 2.4, un décalage de marche causé par la position des éléments de volume A et B est perçu par celui-ci, entraînant des interférences destructives, autrement dit $f(q) < 1$. Cette explication qualitative permet de comprendre pourquoi le facteur de structure dépend de la forme et de la taille de la particule.

Puisque tous les éléments de volume formant la particule diffusent dans le régime de Rayleigh, et que leurs interférences sont prises en compte par le facteur de structure, il est possible d'écrire la relation suivante donnant la section efficace de diffusion angulaire de l'objet

$$\frac{dC_{\text{RDG}}^{\text{sca}}}{d\Omega} = \frac{dC_{\text{R}}^{\text{sca}}}{d\Omega} f(q), \quad (2.58)$$

où $\frac{dC_R^{sca}}{d\Omega}$ représente la section efficace de diffusion angulaire de Rayleigh (voir équation 2.49) appliquée au volume de l'objet étudié, même si celui-ci ne respecte pas la condition $a \ll \lambda$.

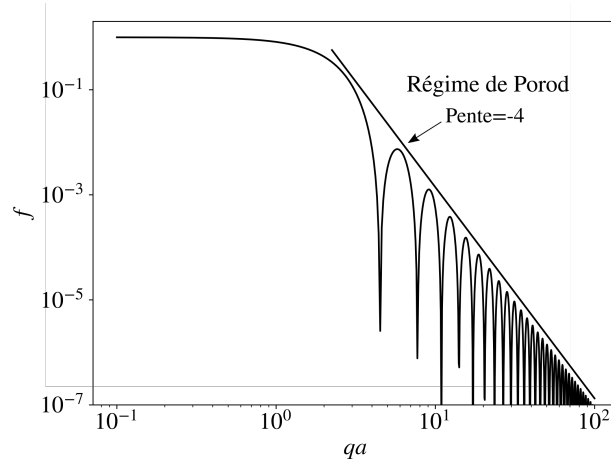


FIGURE 2.5 – Facteur de structure d'une sphère en fonction de qa , dans l'approximation de RDG.

Le facteur de structure pour une particule de forme quelconque peut être déterminé numériquement. Néanmoins, pour certains types de forme, notamment pour une sphère, il est possible d'obtenir une forme analytique. Ainsi, pour une sphère dans le régime RDG, le facteur de structure est

$$f(u) = \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2, \quad (2.59)$$

avec $2u = x_p \sin \frac{\theta}{2}$ ou encore $u = qa$ avec a le rayon de l'objet et q la norme du vecteur d'onde diffusée $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$.

La figure 2.5 illustre le facteur de structure pour une sphère. Comme on peut le voir, pour $qa \leq 1$ le facteur de structure est quasiment constant. Cela correspond au régime de Rayleigh. La décroissance observée par la suite, marquée par des rebonds, correspondant au régime de "Porod". Ces rebonds ont une enveloppe qui présente, en représentation loglog, une pente égale à -4 . Plus généralement, cette pente correspond à $-D - 1$, où D est la dimension de la sphère, autrement dit $D = 3$. Il est établi que cette pente varie avec la non-sphéricité de la particule. Par conséquent, la mesure de cette pente renseigne sur la forme de celle-ci ou sur son irrégularité de surface.

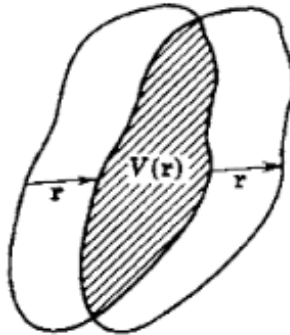


FIGURE 2.6 – Représentation de l'autocorrelation [Guinier et al., 1955].

En introduisant la fonction de densité $n(\mathbf{r})$, qui vaut 1 à l'intérieur de l'objet et 0 en dehors, dans l'équation 2.57 et en faisant un changement de variables, on peut montrer mathématiquement que le facteur de structure est défini comme la transformée de Fourier de l'autocorrelation

de paire [Sorensen, 2001]

$$f(\mathbf{q}) = \int_V g(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}, \quad (2.60)$$

avec $g(\mathbf{u})$ la fonction d'autocorrelation et $\mathbf{u}$ représentant la translation de l'objet (noté $\mathbf{r}$ dans la figure 2.6 avec $V(\mathbf{r})$ le volume corrélé, autrement dit l'autocorrelation)

$$g(\mathbf{u}) = \int_V n(\mathbf{r})n(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d\mathbf{r}. \quad (2.61)$$

Ce terme à été introduit en premier par [Porod, 1951] et correspond à la probabilité de trouver de la matière à une position $\mathbf{u}$ à partir de n'importe quel point $\mathbf{r}$ de la particule. De ce fait, expérimentalement, à partir d'une mesure de diffusion, il est possible, par transformée de Fourier inverse, de remonter à la fonction d'autocorrelation et donc d'accéder à des informations sur la taille et sur la forme de l'objet. En effet, il est possible de démontrer que l'on peut calculer le volume de l'objet V et son rayon de gyration R_g à partir de l'autocorrélation [Yon et al., 2021b, Sorensen, 2001]

$$V = \int 4\pi u^2 g(u) du, \quad (2.62)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int u^4 g(u) du}{\int u^2 g(u) du}. \quad (2.63)$$

La rayon de gyration est un paramètre purement géométrique qui résulte du calcul du tenseur d'inertie de la particule [Heinson et al., 2012].

Considérons de nouveau le cas particulier d'une sphère. Comme la sphère est isotrope, l'autocorrélation sera aussi isotrope $g(\mathbf{u}) = g(u)$. De plus, son intervalle de valeurs est forcément inclus pour une distance maximale de deux fois le rayon de la sphère $g(u) \in [0, 2a]$, au delà, la translation conduira à une intersection nulle des objets. Par géométrie, on montre pour une sphère que

$$g(u) = V \left(1 + \frac{u}{4a}\right) \left(1 - \frac{u}{2a}\right)^2. \quad (2.64)$$

En incorporant cette autocorrélation dans l'équation 2.60, l'équation 2.59 est retrouvée.

L'application de la RDG pour des agrégats de suie sera discutée en section 2.9.

2.4.4 Particules sphériques : Théorie de Mie

Dans son article [Mie, 1908], Gustav Mie donne une solution analytique des équations de Maxwell pour la diffusion d'une onde électromagnétique plane par une particule sphérique homogène et isotrope. Cette solution est couramment appelé théorie de Mie ou encore théorie de Lorenz-Mie dû aux travaux antérieurs et similaires effectués par Lorentz. Les lecteurs intéressés par l'histoire de cette théorie peuvent se référer au livre [Kerker, 1969] ou à l'article [Mishchenko and Travis, 2008].

La théorie de Mie est basée sur l'expansion du champ incident interne et diffusé en fonctions d'ondes sphériques vectorielles. Cela donne les sections efficaces

$$C^{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\}, \quad (2.65)$$

$$C^{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} \{a_n + b_n\}. \quad (2.66)$$

Dans le cas d'une particule sphérique très petite devant la longueur d'onde ($a \ll \lambda$), les sections efficaces de Rayleigh peuvent être retrouvées [Bohren and Huffman, 1983]. Les lecteurs intéressés par le développement rigoureux de cette théorie peuvent se référer aux livres [Kerker, 1969] et [Bohren and Huffman, 1983].

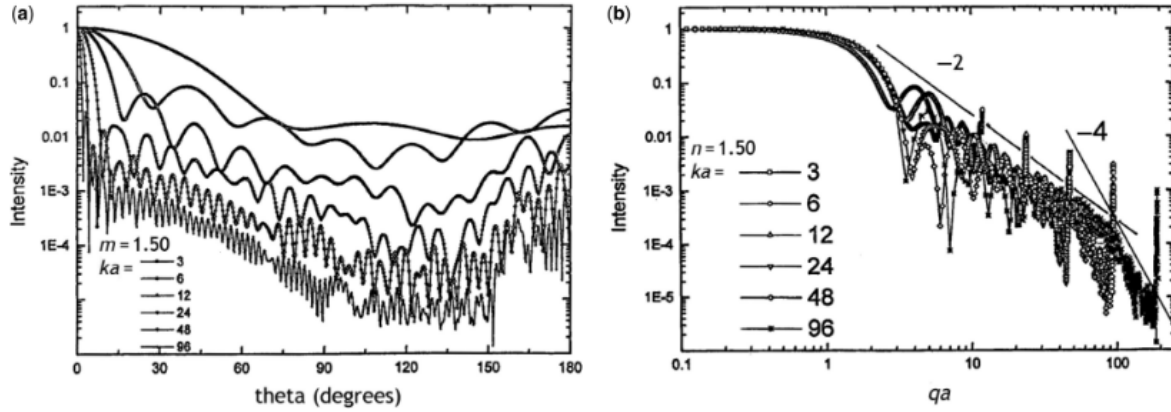


FIGURE 2.7 – La figure (a) représente le facteur de structure en fonction de θ , pour des sphères d'indice $m = 1.50$, pour différents paramètres de taille. La figure (b) représente le facteur de structure en fonction de qa [Sorensen et al., 2011].

Dans le cas de la diffusion angulaire, comme la théorie n'est pas limitée par la taille ou l'indice optique de la sphère, le facteur de structure est différent de celui vu en figure 2.5 pour la RDG. Par exemple, la figure 2.7 montre les facteurs de structure, $f(\theta)$ en (a), et $f(qa)$ en (b), pour des sphères d'indices optiques $m = 1.50$ de différents diamètres. On peut noter l'apparition de comportements asymptotiques lorsqu'elles sont représentées en fonction de qa (graphique (b)). Ce comportement asymptotique s'explique par une analyse de régions en phase “q-space analysis” telle que proposée par [Oh and Sorensen, 1999, Sorensen, 2013].

Deux régimes de puissance apparaissent, l'un avec une pente égale à -2 , et l'autre à -4 . Le dernier régime correspond au régime de Porod précédemment présenté. La sphère n'étant pas transparente, autrement dit m ne tend pas vers 1, on peut voir apparaître un second régime de puissance de pente -2 . Il est montré dans la section 2.5 que ce régime de puissance est lié à la non-uniformité du champ électrique interne. De même, son étude pour le cas d'agrégats fractals sera montrée en section 2.8. Dans celle-ci, il sera montré que la valeur de la pente -2 dépend de la dimension fractale de l'objet diffusant.

2.5 Approche microscopique de la diffusion et de l'absorption : Phaseurs

La diffusion angulaire, représentée avec le facteur de structure, est définie par les interférences des ondelettes diffusées au détecteur par chaque élément de volume (voir équation 2.57). Ces différents régimes de diffusion, ont été observés pour une sphère d'indice ($m \approx 1$) avec l'approximation RDG (figure 2.5), et $m = 1.50$ avec la théorie de Mie (figure 2.7). Il en a résulté, l'apparition d'un nouveau régime de puissance de pente -2 pour le cas $m = 1.50$.

[Berg et al., 2010] se sont intéressés à ces ondelettes en proposant une expression de la VIE (équation 2.21) sous forme de somme discrète

$$\mathbf{E}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{\exp(ikr)}{r} \sum_{i=1}^N z_i(\hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{x}}, \quad (2.67)$$

où i représente un élément de volume et la grandeur z_i , appelée phaseur, l'ondelette diffusée par cet élément. Ils ont montré que, dans le cas d'une sphère d'indice optique $|m| > 1$ (Mie), le phaseur est

$$z_i(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{k^2}{4\pi} (m^2 - 1) E_x^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) \exp(-ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_i) \Delta V, \quad (2.68)$$

et dans le cas d'un indice optique quasiment transparent $|m| \approx 1$ (cas RDG)

$$z_i(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{k^2}{4\pi} (m^2 - 1) E_0^{\text{inc}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \Delta V, \quad (2.69)$$

où E_x^{int} représente la composante x du champ électrique interne local. A l'exception du cas traité en section 2.4.2, c'est-à-dire d'une sphère très petite devant la longueur d'onde, le champ électrique interne est jusque-là inconnu. Son obtention, sera discutée dans les sections suivantes traitant des modèles numériques.

Le phaseur étant un nombre complexe, il est possible de le représenter dans un plan complexe, où sa phase est pilotée par sa position et l'angle de diffusion θ , et son amplitude par le champ électrique interne local. A partir d'une certaine distance entre deux positions $\mathbf{r}_i$ et pour un angle de diffusion donné, il est possible que deux phaseurs se retrouvent en opposition de phase (un décalage de π entre eux). Cela se traduit par une interférence de phase destructive diminuant l'amplitude du signal de diffusion. Cela est illustré en figure 2.8, où le facteur de structure est représenté à gauche, et les graphiques des phaseurs à droite. On peut voir que, pour des angles de diffusions petits (qR faible), la diffusion est constante, cela s'explique par des interférences constructives des phaseurs dans le graphique (a). Le graphique (b) nous indique une rotation des phaseurs dans le plan complexe conduisant à un début d'interférences destructives. Cela traduit donc une légère diminution du facteur de structure. Finalement, aux grands angles, les phaseurs occupent l'ensemble du cercle et présentent de nombreuses oppositions de phase qui diminuent fortement le signal diffusé. De ce fait, par une approche d'interférences d'ondelettes, l'origine des différents régimes du facteur de structure discutés en section 2.4.3, c'est-à-dire le Régime de Rayleigh et de Porod, est expliquée.

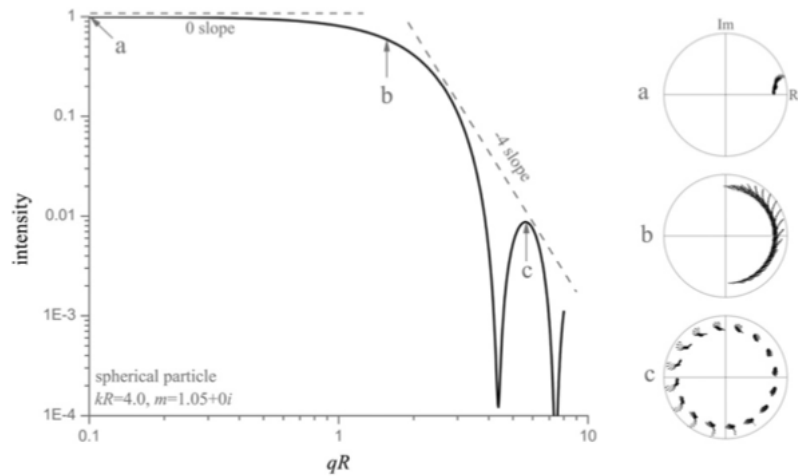


FIGURE 2.8 – Explication phénoménologique du facteur de structure d'une sphère par une approche phaseurielle [Berg, 2012].

De façon similaire, si on s'intéresse maintenant à des sphères dont l'indice optique diffère de $m = 1$, le champ électrique devient différent de celui prévu par l'hypothèse de champ uniforme discutée en section 2.4.2. Par conséquent, l'équation 2.68 remplace l'équation 2.69. La figure 2.9 montre dans le graphique (a) une coupe de l'amplitude des phaseurs dans la sphère et leur répartition dans le plan complexe en (b). On peut voir qu'à la différence de la figure 2.8, l'amplitude et la dispersion des phaseurs sont variables. Ce qui s'explique par le fait que l'amplitude du champ électrique interne n'est pas uniforme à l'intérieur de la sphère. En effet, on peut observer en (a) grâce à un code couleur la présence de "points chauds", c'est-à-dire d'endroits où l'amplitude du champ électrique est importante. Au contraire, les zones sombres sont à l'origine de phaseurs situés au centre du disque complexe.

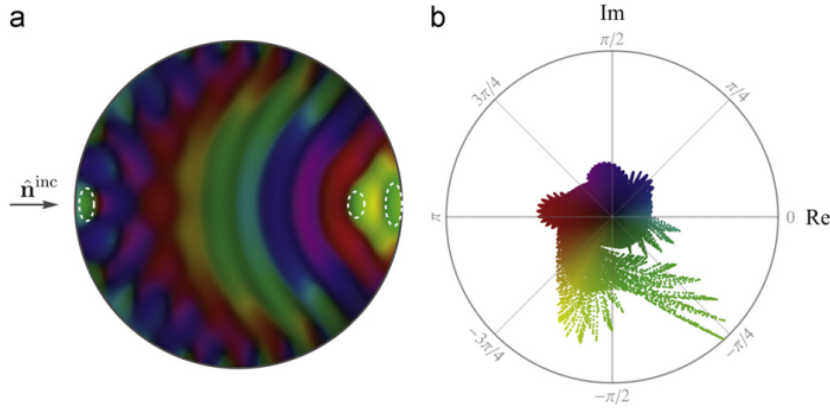


FIGURE 2.9 – Analyse phaseurielle du champ électrique interne d’une sphère [Berg, 2012].

Cette approche d’analyse phaseurielle permet en figure 2.10 de mettre en avant les effets du champ électrique interne sur la diffusion angulaire et d’expliquer les différents régimes observés dans la figure 2.7. Cette approche sera reprise et développée dans le chapitre 4.

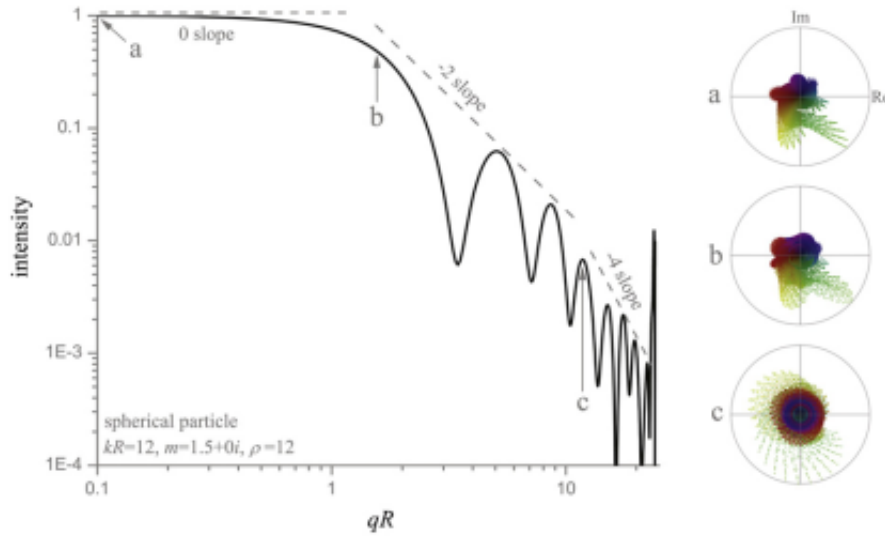


FIGURE 2.10 – Explication phénoménologique du facteur de structure d’une sphère d’indice $m \neq 1$ par une approche phaseurielle [Berg, 2012].

Ces mêmes auteurs ont fait le lien avec l’analyse en “q-regions” [Sorensen, 2001] en montrant que ces interférences dépendent des régions de la particule. En effet, il apparaît que l’on peut “découper” la sphère en tranches correspondant à des ondelettes en phase où l’épaisseur et la position des tranches évoluent avec l’angle de diffusion, et donc avec q (voir figure 2.11) En effet, la manière de trancher l’objet provient de l’exponentielle dans l’équation 2.69.

Un nombre élevé de tranches implique davantage d’interférences destructives des phaseurs. Puisque l’épaisseur des tranches est proportionnelle à q^{-1} , on comprend donc la décroissance du signal diffusé au fur et à mesure que l’on augmente l’angle de diffusion ($q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$). Cette approche de tranches sera reprise et développée avec l’analyse de l’autocorrelation dans le chapitre 6.

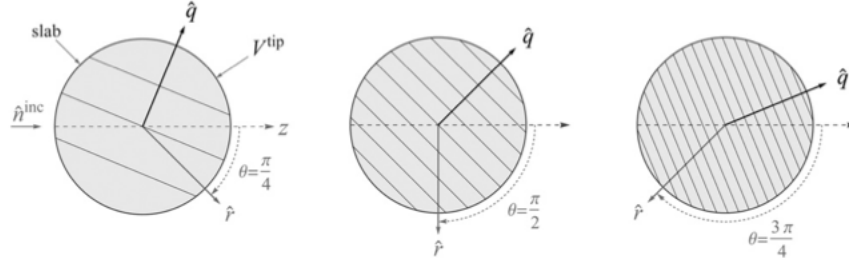


FIGURE 2.11 – Effet de la position du détecteur sur la prise en compte des ondelettes. Analyse en “q-regions” [Berg, 2012].

2.6 Modèles numériques de sections efficaces

Des efforts considérables ont été déployés pour résoudre les équations de Maxwell pour différentes formes de particules. Ici, seules les deux méthodes numériques les plus couramment utilisées seront abordées, à savoir, la méthode T-Matrix et l’approximation dipolaire discrète (DDA). Cette dernière, qui est à la base des résultats de cette thèse, sera discutée plus en détails dans la section 2.6.2. Les lecteurs souhaitant en apprendre davantage sur les méthodes numériques pouvant être utilisées pour résoudre les équations de Maxwell pour des particules non-sphériques pourront se référer à la revue [Kahnert, 2016].

2.6.1 T-Matrix

La méthode T-Matrix, originellement créée par Peter Waterman [Mishchenko and Martin, 2013], a ensuite été développée notamment par [Mackowski and Mishchenko, 1996] et [Travis and Mackowski, 2010] pour résoudre les problèmes de diffusion de la lumière par des ensembles de sphères (“superposition T-Matrix”). Cette dernière est basée sur la résolution des équations de Maxwell pour le calcul de la diffusion électromagnétique par des particules homogènes à orientation fixe ou aléatoire. Ces limitations posées, elle permet des calculs rapides pour des ensembles de sphères et sans limitations de tailles des particules. Elle est notamment utilisée pour des applications ayant un large ensemble de particules sphériques comme l’étude des aérosols atmosphériques. Néanmoins, comme nous le verrons en section 2.7.2, les particules de suie à morphologies réalistes présentent des caractéristiques non sphériques telles que le recouvrement des monomères. Par conséquent, la méthode “superposition T-Matrix” utilisant une approche sphérique n’est pas adaptée à la modélisation des propriétés radiatives de ces agrégats. Il est à noter cependant que d’autres développements mathématiques de la méthode T-Matrix de P. Waterman existent, ce qui étend cette méthode à bien d’autres formes de particules. Une revue référençant toutes ces méthodes et leurs applications a été faite par [Mishchenko et al., 2004].

2.6.2 Approximation dipolaire discrète (DDA)

La DDA est une méthode basée sur l’approche volumique des équations de Maxwell, pour n’importe quelles formes de particules, d’irrégularités et d’inhomogénéités. Introduite par [Purcell and Pennypacker, 1973] et étendue par [Draine, 1988] avec le code DDSCAT, la DDA remplace la particule diffusante par un ensemble de dipôles. Ces dipôles, soumis à la lumière incidente, vont ensuite interagir entre eux et avec celle-ci pour donner la polarisation induite $\mathbf{P}_i$ de chaque dipôle i

$$\mathbf{P}_i = (4\pi\epsilon_0)\alpha\mathbf{E}_i^{\text{exc}}, \quad (2.70)$$

où $\mathbf{E}^{\text{exc}}(\mathbf{r}_i)$ représente le champ électrique excité dû au champ incident et aux champs diffusés par les autres dipôles et α la polarisabilité. Le champ excité $\mathbf{E}_i^{\text{exc}}$ est la somme du champ électrique

incident $\mathbf{E}_i^{\text{inc}}$ et de la contribution de tous les autres dipôles

$$\mathbf{E}_i^{\text{other}} = - \sum_{i \neq j} \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j, \quad (2.71)$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{inc}} = \alpha^{-1} \mathbf{P}_i + \sum_{i \neq j} \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j, \quad (2.72)$$

où $\mathbf{A}_{ij}$ est la matrice contenant toutes les interactions des dipôles selon leurs distances respectives. Dans notre cas, l'onde incidente est une onde plane. De ce fait, cette équation peut être résolue par itérations, en commençant par une valeur initiale présupposée de $\mathbf{P}_i$.

La relation entre la polarisabilité et l'indice optique est donnée par Clausius-Mosotti (CM)

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = \frac{3\Delta V}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right), \quad (2.73)$$

où ΔV représente le volume d'un dipôle. Dans le but, de corriger la polarisabilité de CM pour prendre en compte la réaction radiative et les effets de discrétisation du volume en dipôles, [Draine and Flatau, 1994] ont proposé la relation

$$\alpha = \alpha^{\text{CM}} \left[1 - \frac{i}{2\pi} (k\Delta V) \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^{-1}, \quad (2.74)$$

où α^{CM} représente la polarisabilité de Clausius-Mosotti définie par l'équation 2.73.

Il est à noter que le champ excité est différent du champ électrique interne utilisé dans la VIE (voir équation 2.16). [Yurkin and Hoekstra, 2007] montre que l'on peut les lier par la relation

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) \Delta V, \quad (2.75)$$

où χ est la susceptibilité électrique donnée par la relation $\chi = (m^2 - 1)$ [Goedecke and O'Brien, 1988]. Cette relation est valide tant que les dipôles sont suffisamment petits pour supposer que le champ électrique interne et la susceptibilité sont constants en leur sein.

A partir du théorème optique, [Draine and Flatau, 1994] ont fourni une expression pour la section efficace d'absorption à partir des polarisations des dipôles

$$C^{\text{abs}} = \frac{4\pi k}{(4\pi\epsilon_0)^2 |\mathbf{E}^{\text{inc}}|^2} \sum_{i=1}^N \left[\text{Im} \left\{ \mathbf{P}_i \cdot \left(\frac{\alpha^{-1}}{4\pi\epsilon_0} \mathbf{P}_i \right)^* \right\} - \frac{2k^3}{3} \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_i^* \right]. \quad (2.76)$$

En combinant cette équation avec l'équation 2.75 et en notant que $|\mathbf{E}^{\text{inc}}|^2 = E_0^2$, il est possible d'exprimer la section efficace d'absorption à partir du champ électrique interne

$$C^{\text{abs}} = \frac{k}{4\pi} \frac{|m^2 - 1|^2}{E_0^2} \left[\text{Im} \left\{ \frac{4\pi\epsilon_0}{\alpha^*} \right\} - \frac{2k^3}{3} \right] (\Delta V)^2 \sum_{i=1}^N \left\{ \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) \cdot [\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i)]^* \right\}. \quad (2.77)$$

Cette hypothèse de taille de dipôles suffisamment petite est le critère de validité principal de la DDA. En effet, la décomposition de la particule en dipôles de taille finie fait de la DDA une approximation des équations de Maxwell. [Draine and Flatau, 1994] ont établi que pour obtenir une convergence correcte des résultats, le critère suivant devait être respecté

$$|m| kd < 0.5, \quad (2.78)$$

avec d la distance inter-dipolaire. Pour les lecteurs intéressés, une synthèse sur la DDA à été proposée par [Yurkin and Hoekstra, 2007].

La DDA est généralement utilisée pour des particules aux morphologies irrégulières et complexes comme les particules de suie ou les poussières. L'inconvénient majeur de cette méthode

est son temps de calcul. Par conséquent, elle est, à ce jour, non applicable pour des paramètres de taille atteignant le régime de l'optique géométrique ($x_m \gg \lambda$).

Une méthode similaire à la DDA est le modèle “point dipole interaction” (PDI) [Applequist et al., 1972, Moulin et al., 2008]. L'avantage de ce dernier est qu'il est utilisé à l'échelle nano avec des polarisations dynamiques atomiques. De ce fait, à partir des caractéristiques optiques de l'objet étudié, il peut être utilisé pour extraire une information à l'échelle atomique. Un exemple de cette application pour la section efficace d'absorption (équation 2.76) est donné par [García Fernández et al., 2015].

2.7 Particules de suie

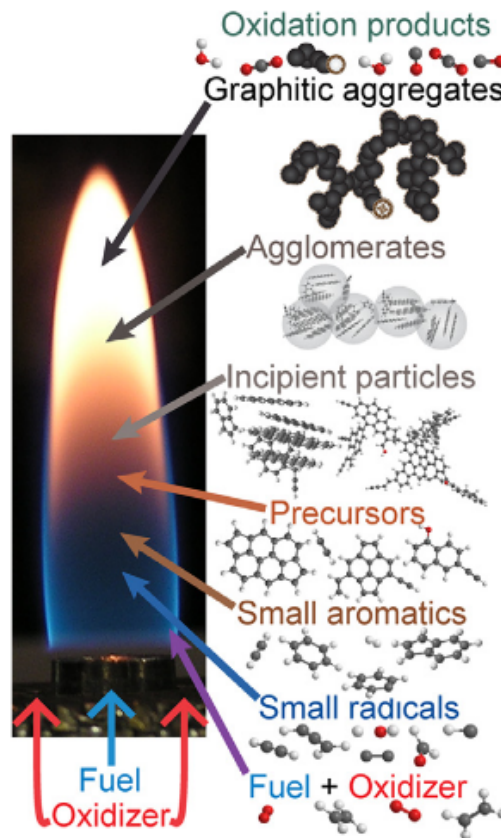


FIGURE 2.12 – Schéma représentant la formation de suie et son évolution dans une flamme [Michelsen, 2017].

Comme mentionné en chapitre 1, il est important d'étudier les propriétés des particules de suie, que ce soit leur taille, leur morphologie, ou leur composition chimique. La figure 2.12 illustre la formation et l'évolution des suies dans une flamme. Tout commence avec la réaction de petits radicaux tels que OH, CH, etc, qui vont former des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces HAP conduisent à la formation de particules de suie [Calcote, 1981] et peuvent montrer une forte toxicité. Ils font d'ailleurs partie de la liste des polluants prioritaires de l'OMS (Organisation mondiale de la santé) car ils peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN, et provoquer des dysfonctionnements cellulaires.

Ces HAP vont ensuite se combiner et grossir par coalescence et croissance de surface pour former des particules primaires, également appelées monomères, pouvant atteindre des diamètres allant de 10-50 nm [Dobbins and Megaridis, 1987]. Ces monomères, composés de couches amorphes

ou cristallines de carbone, semblent présenter une forme sphérique lorsqu'on les observe à partir d'un microscope électronique en transmission (voir figure 2.13).

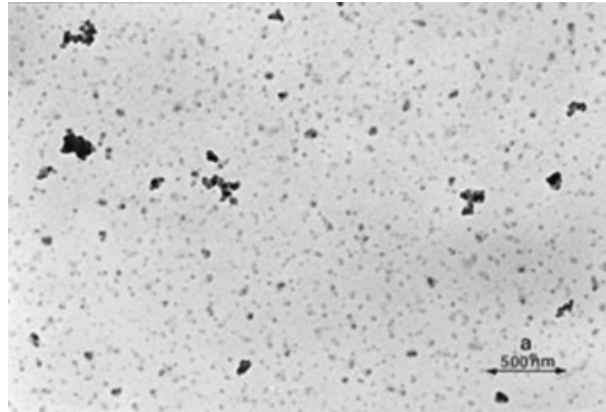


FIGURE 2.13 – Image TEM d'un échantillon de particules issues d'une grille placée à une hauteur de 20 mm au dessus du brûleur pour une flamme de diffusion laminaire d'éthylène [Dobbins, 2007].

Ces particules vont ensuite s'agglomérer par collision Brownienne pour former des agrégats. Les agrégats ainsi formés présentent une morphologie fractale qui sera discutée en section 2.7.1. Pour finir, le dernier processus entrant en jeu est l'oxydation. Celui-ci est en compétition avec la croissance de surface. Pendant l'oxydation, la taille des particules et la fraction de volume diminuent [Puri et al., 1993]. Bien sûr, tous ces phénomènes dépendent, du type de carburant et des conditions de combustion. Par exemple, le taux d'oxydation augmente avec la température du milieu [Stanmore et al., 2001].

2.7.1 Propriétés morphologiques

[Mandelbrot, 1967] a introduit pour des objets présentant une même structure quelle que soit l'échelle observée (voir figure 2.14(a)), la théorie fractale. On dit dès lors que ces objets sont "auto-similaires". Cette théorie a ensuite été utilisée par [Forrest and Witten, 1979] pour des aérosols métalliques et adaptée par [Jullien, 1987, Jullien and Botet, 1987] pour des particules de suie.

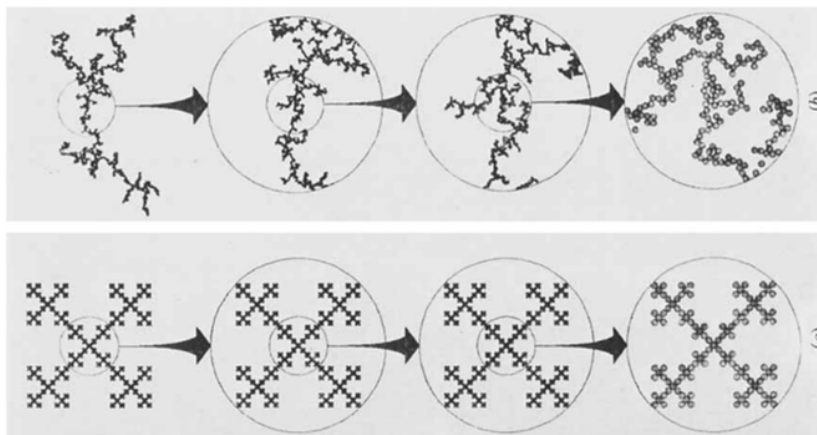


FIGURE 2.14 – Illustration de l'invariance d'échelle par [Jullien, 1987].

Comme on peut le voir en figure 2.14(b), pour une particule de dimension finie, cette approche est forcément limitée. En effet, à partir d'une certaine échelle liée à la taille des agrégats, l'auto-similarité est rompue. On parle donc d'agrégats quasi-fractals.

L'une des caractéristiques fondamentales de ces agrégats apparaît lorsque l'on représente le nombre de monomères N_m au sein d'un agrégat en fonction d'un rayon caractéristique de l'agrégat. Dès lors, comme on peut le voir en figure 2.15 en représentation loglog, un ajustement empirique linéaire modélise le comportement observé. Le coefficient de la pente représente la dimension fractale D_f des agrégats, aussi connue comme la dimension d'Hausdorff. Dans la littérature, cette loi de puissance appelée loi fractale, est souvent donnée sous la forme suivante

$$N_p = k_f \left(\frac{R_g}{\overline{R}_p} \right)^{D_{f,p}} \quad (2.79)$$

avec R_g le rayon de gyration de l'agrégat, k_f le préfacteur fractal et $\overline{R}_p$ le rayon moyen des monomères. Cette loi traduit un comportement statistique d'une population d'agrégats (dimension fractale de population $D_{f,p}$).

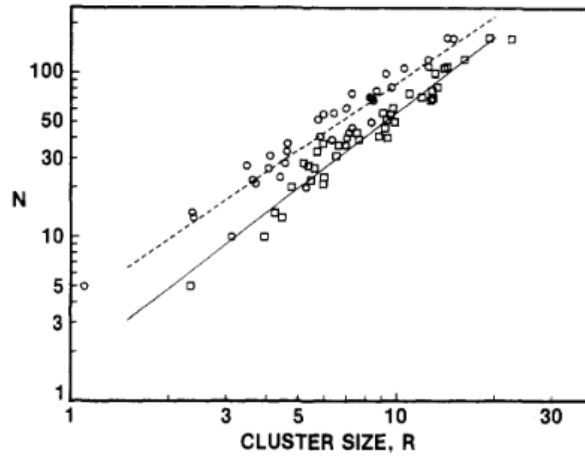


FIGURE 2.15 – Illustration de la loi de puissance liant le nombre de particule en fonction du rayon de l'agrégat [Samson et al., 1987].

Le caractère fractal des agrégats se reflète également au travers d'une loi de puissance de la fonction d'autocorrélation des agrégats fractals [Nicolai et al., 1994]

$$g(u) \propto r^{D_{f,i}-3}, \quad (2.80)$$

avec $D_{f,i}$ la dimension fractale d'un agrégat (le "i" signifie un agrégat individuel).

A cause de la taille finie de l'agrégat, l'autocorrélation doit aussi être finie. En effet, dans le cas d'une sphère, la fonction $g(u)$ devient nulle lorsque $u = 2R$, avec R le rayon de la sphère. Il est donc nécessaire d'introduire une fonction de coupure relative au diamètre de l'agrégat représenté ici par $\xi_{\max}$

$$g(u) \propto r^{D_{f,i}-3} \exp \left(- \left(\frac{u}{\xi_{\max}} \right)^\beta \right), \quad (2.81)$$

β caractérise la raideur de cette fonction de coupure, pilotée par l'anisotropie des particules.

[Yon et al., 2021b] ont dissocié l'effet des particules primaires de celui de l'agrégat dans le calcul de l'autocorrélation en décomposant $g(u)$ en deux termes distincts $g(u) = g_{pp}(u) + g_{agg}(u)$, où $g_{pp}(u)$ est la contribution des particules primaires dans le calcul de l'autocorrélation et $g_{agg}(u)$ celle de l'agrégat

$$g_{pp}(u) = \left(1 + \frac{u}{4\overline{R}_p} \right) \left(1 - \frac{u}{2\overline{R}_p} \right)^2 \quad u \in [0, 2\overline{R}_p] \quad (2.82)$$

$$g_{agg}(u) = \frac{\varphi D_{f,i}}{3} \left(\frac{u}{\overline{R}_p} \right)^{D_{f,i}-3} \left[\exp \left(- \left(\frac{u}{\xi_{\max}} \right)^\beta \right) - \exp \left(- \left(\frac{u}{\xi} \right)^\beta \right) \right] \quad u > \overline{R}_p \quad (2.83)$$

Dans l'équation 2.83, φ est le “packing factor” [Heinson et al., 2012]. Ce paramètre quantifie la compacité locale liée à l'arrangement local des particules primaires. Ce modèle à l'avantage d'incorporer les petites échelles qui deviennent prédominantes dans la fonction d'autocorrélation dans le cas de petits agrégats $N_m \rightarrow 1$.

Il est à noter que, récemment, [Yon et al., 2021b] ont observé que la dimension fractale d'un agrégat individuel $D_{f,i}$ était inférieure (1.64 dans leur cas) à celle établie pour une population d'agrégat $D_{f,p}$ (1.77 dans leur cas où l'agrégation est purement diffusionnelle).

Il est possible de générer numériquement des agrégats fractals. Il existe différentes méthodes pour cela. Les plus connues étant basées sur des processus d'agrégations physiques différents. Les modèles basés sur un mouvement Brownien des monomères sont appelés “Diffusion-Limited Aggregation” (DLA) [Witten and Sander, 1983] pour le cas d'un cluster et une sphère, et “Diffusion-Limited Cluster-cluster Aggregation” (DLCA) [Kolb et al., 1983] dans le cas où l'agrégation se produit entre deux agglomérats.

Une variation des méthodes DLCA est la méthode “Reaction-Limited Cluster Cluster Aggregation (RLCA)”. A l'inverse des codes DLCA qui considèrent une probabilité totale d'agrégation lorsque les clusters se rencontrent, les codes RLCA vont introduire une probabilité de collage plus faible [Meakin, 1983]. Cela produit des objets plus denses (dimension fractale de l'ordre de 2) caractéristiques des interactions se produisant en présence de répulsions électromagnétiques de type Van der Waals.

Certains modèles utilisent un mouvement balistique, c'est-à-dire un mouvement rectiligne des monomères ou des clusters. Ces codes sont connues comme “Ballistic Aggregation” (BA) [Jullien, 1987] ou “Ballistic Cluster-Cluster Aggregation” (BCA) [Ramanlal and Sander, 1985].

Ces différentes méthodes vont entraîner des différences de compacités structurales (dimension fractale) ou locales (préfacteur ou “packing factor”). Les méthodes DLCA donnent des valeurs proches de $D_f = 1.8$ et $k_f = 1.3$, alors que les méthodes RLCA $D_f = 2.1$ et $k_f = 0.94$ [Sorensen, 2011]. Dans ce mémoire, la plupart des agrégats auront été générés par des codes DLCA donnant une dimension fractale de 1.78 et un préfacteur 1.4.

Pour finir, il existe des méthodes “Tunable Cluster-Cluster Aggregation (TCCA)” permettant la génération d'agrégats fractals conservant la dimension fractale [Thouy and Jullien, 1994] définie par l'utilisateur. Cela est aussi possible pour le préfacteur [Filippov et al., 2000].

Bien que toutes ces méthodes soient largement utilisées dans la littérature, elles ne tiennent pas compte de toutes les caractéristiques physiques d'un agrégat réaliste de suie.

2.7.2 Morphologies réalistes

Comme on peut le voir en figure 2.16, les agrégats de suie sont des structures fractales imparfaites. Il existe 5 propriétés géométriques qui impactent la structure de l'agrégat à l'échelle des monomères (voir figure 2.17). La première est la polydispersité en diamètre des monomères. En effet, à partir d'échantillons prélevés, on peut observer une variabilité des diamètres pouvant aller de 10 nm à 100 nm [Chakrabarty et al., 2006, Bescond et al., 2014]. Une distribution log-normale permet une bonne représentation de la polydispersité des monomères [Köylü and Faeth, 1994]. La deuxième est liée aux irrégularités de surface des monomères qui sont parfois prises en compte pour l'évaluation des propriétés radiatives des agrégats de suie présents dans l'atmosphère [Kahnert et al., 2012]. La troisième est associée à la présence d'une gangue (“necking” en anglais) de matière entre monomères qui résulte de la croissance de surface autour des points de contacts [Bescond et al., 2013, Al Zaitone et al., 2009]. La quatrième propriété est associée au taux de recouvrement entre les sphérules [Brasil et al., 1999]. Pour finir, lorsque les particules fraîchement émises dans l'atmosphère interagissent avec les composés qui s'y trouvent, un revêtement d'un autre matériau peut se former autour des particules [China et al., 2013]. Il a été observé dans de nombreuses études que le processus de formation d'un revêtement tend à restructurer les particules fraîchement émises pour former un agrégat plus compact. [Heinson et al., 2017] ont montré que la dimension fractale d'un agrégat généré à partir d'un code DLCA n'est pas impactée par l'ajout d'un revêtement. A l'inverse, le préfacteur fractal, qui est par ailleurs

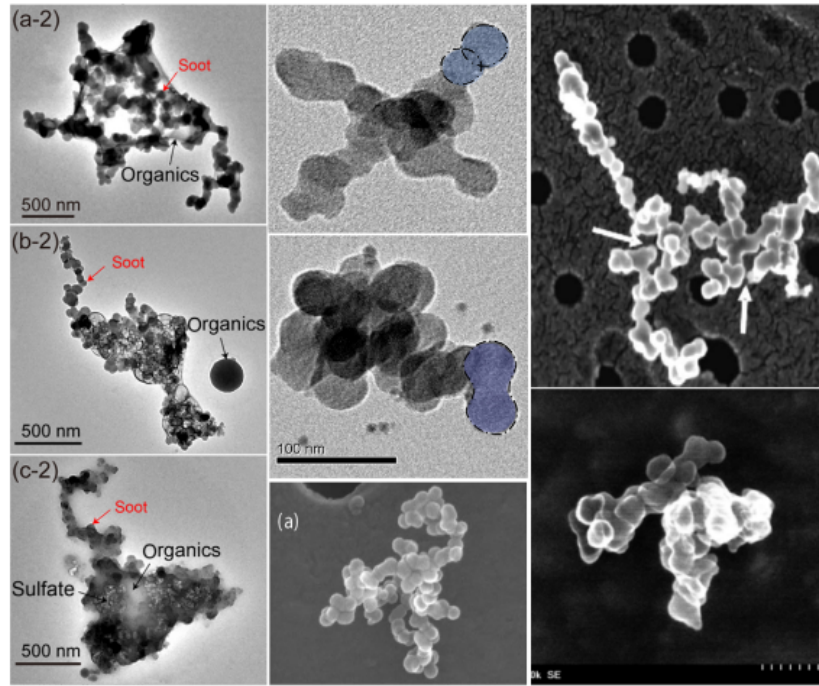


FIGURE 2.16 – Illustration de cliché TEM d'agrégat de suie [Teng et al., 2019].

également lié à l'anisotropie de la particule [Heinson et al., 2012, Liu and Chakrabarty, 2016], augmente avec l'épaisseur de revêtement. Tout ceci impacte fortement les propriétés radiatives des agrégats [Lefevre et al., 2019]. Récemment, [Liu et al., 2022] ont d'ailleurs montré l'effet de différents types de revêtement sur les propriétés radiatives des particules de suie.

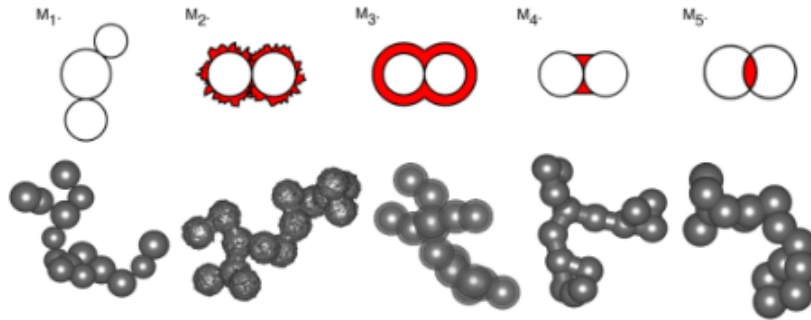


FIGURE 2.17 – Illustration des propriétés géométriques caractéristiques d'agrégats de suie [Teng et al., 2019].

Il est très difficile de simuler numériquement de telles morphologies. Récemment, au sein de notre groupe de recherche, un code basé sur une approche Monte Carlo a été développé [Morán et al., 2020a, Morán et al., 2020b, Morán et al., 2021]. Ce code présente l'avantage de considérer tous les mécanismes de formation des particules de suie, comme la nucléation, la croissance de surface, l'oxydation, ou encore l'agrégation. De plus, à l'inverse de codes "tunable" [Morán et al., 2019] qui forcent les agrégats générés à avoir une dimension et un préfacteur fractals imposés, ce code laisse libres ces paramètres qui sont finalement imposés par les processus physiques mis en jeu. Un certain nombre d'agrégats générés par ce code seront utilisés dans le chapitre 6 pour évaluer les propriétés radiatives de particules de suie produites dans une flamme.

2.7.3 Indices optiques

Dans le cas où l'objet est absorbant, comme c'est le cas pour les particules de suie, l'indice optique devient complexe

$$m(\lambda) = n(\lambda) \pm i\kappa(\lambda), \quad (2.84)$$

la partie imaginaire κ est relative à la capacité du milieu à atténuer l'amplitude de l'onde lorsque cette dernière se propage dans le matériau. Le signe $\pm$ est lié à la manière dont a été défini la dépendance temporelle harmonique $\text{Re}[\exp(-i\omega t)]$. De ce fait, on peut trouver dans la littérature des cas où l'indice de réfraction est donné avec un signe $-$ et d'autres avec le signe $+$. Dans ce manuscrit, l'indice optique sera toujours défini avec un signe $+$.

L'indice optique de la suie est particulièrement difficile à déterminer. Il a pourtant un impact considérable sur les interprétation de mesures optiques telles que la mesure d'extinction de la lumière [Snelling et al., 1999], de rayonnement de flammes [Snelling et al., 2002] ou encore d'incandescence induite par laser [Michelsen et al., 2015] (LII en anglais). Pour cette raison, l'indice optique de la suie fait encore aujourd'hui l'objet de nombreux travaux. Ici, nous faisons une sélection non exhaustive des indices les plus connus ou les plus souvent rencontrés dans la littérature.

[Chang and Charalampopoulos, 1990] ont déterminé un modèle basé sur les relations de Kramers-Krönig donnant la variation spectrale de l'indice optique de particules de suie issues d'une flamme prémélangée de propane et d'oxygène

$$n(\lambda) = 1.811 + 0.1263 \ln(\lambda) + 0.027 \ln^2(\lambda) + 0.0417 \ln^3(\lambda), \quad (2.85)$$

$$\kappa(\lambda) = 0.5821 + 0.1213 \ln(\lambda) + 0.2309 \ln^2(\lambda) - 0.01 \ln^3(\lambda). \quad (2.86)$$

Selon les auteurs, ces relations sont valides pour l'intervalle de longueur d'onde $0.4 \leq \lambda \leq 30 \mu\text{m}$.

Bien que sujette à débat, la valeur $m = 1.57 + i0.56$ [Smyth and Shaddix, 1996] est encore utilisée dans la communauté travaillant sur la combustion. Les indices de [Bond and Bergstrom, 2006], et plus particulièrement $m = 1.95 + i0.79$, sont également couramment utilisés pour les modèles climatiques. L'indice proposé par [Williams et al., 2007] $m = 1.75 + i1.03$ est également souvent utilisé pour des flammes de méthane et éthylène.

[Yon et al., 2011] ont couplé des mesures *in-situ* et *ex-situ* pour proposer des indices optiques de particules de suie issues de la combustion de gazole et du diester (tableau 2.1).

Longueur d'onde	Indice optique
$\lambda = 266 \text{ nm}$	$m=1.16+i0.71$
$\lambda = 354 \text{ nm}$	$m=1.36+i0.75$
$\lambda = 442 \text{ nm}$	$m=1.51+i0.75$
$\lambda = 532 \text{ nm}$	$m=1.61+i0.74$
$\lambda = 632 \text{ nm}$	$m=1.68+i0.73$
$\lambda = 848 \text{ nm}$	$m=1.73+i0.71$
$\lambda = 1064 \text{ nm}$	$m=1.81+i0.76$

TABLE 2.1 – Variation spectrale de l'indice optique pour des particules de suie issues de flammes de gazole et de diester [Yon et al., 2011].

Comme les particules de suie évoluent au sein de la flamme, selon la hauteur de la flamme à laquelle on les analyse et des conditions thermodynamiques locales, leurs propriétés seront différentes et donc leurs indices optiques. [Bescond et al., 2016] ont proposé des dépendances spectrales propres à trois sources d'aérosols différentes (miniCAST, PALAS et une flamme d'éthylène) considérées représentatives de suies respectivement organiques, amorphes ou graphitiques reportées dans le tableau 2.2.

Une synthèse faite par [Liu et al., 2020] sur la validité des indices optiques rencontrés dans la littérature remet en cause l'utilisation de certains indices pour modéliser des particules de

Longueur d'onde	Graphitique	Amorphe	Organique
$\lambda = 266 \text{ nm}$	$m=1.02+i0.64$	$m=1.06+i0.46$	$m=0.94+i0.96$
$\lambda = 354 \text{ nm}$	$m=1.21+i0.75$	$m=1.22+i0.48$	$m=1.54+i1.01$
$\lambda = 442 \text{ nm}$	$m=1.35+i0.80$	$m=1.32+i0.46$	$m=1.83+i0.75$
$\lambda = 532 \text{ nm}$	$m=1.45+i0.82$	$m=1.37+i0.44$	$m=1.89+i0.55$
$\lambda = 632 \text{ nm}$	$m=1.53+i0.84$	$m=1.41+i0.42$	$m=1.89+i0.42$
$\lambda = 848 \text{ nm}$	$m=1.64+i0.90$	$m=1.45+i0.42$	$m=1.86+i0.30$
$\lambda = 1064 \text{ nm}$	$m=1.73+i0.98$	$m=1.47+i0.44$	$m=1.83+i0.26$

TABLE 2.2 – Variation spectrale de l'indice optique pour trois types de particules de suie différentes [Sorensen et al., 2018].

suie matures (carbone noir), notamment celui de [Bond and Bergstrom, 2006] $m = 1.95 + i0.79$. Selon ces mêmes auteurs, la validité d'un indice de suie mature, pour de la lumière visible et proche infra-rouge, tient dans les intervalles de valeurs $1.5 < n < 1.86$ et $0.68 < \kappa < 1$.

Ainsi, un grand nombre d'indices optiques sont utilisés dans la littérature, toutes entachées d'importantes incertitudes liées au cumul de techniques de mesures nécessaires à leur détermination ainsi qu'aux méthodes d'inversion utilisées et enfin aux modèles d'interaction lumière-particule adoptées. Comme expliqué dans ce chapitre, une approche sphérique (théorie de Mie) peut conduire à d'importantes erreurs, de même que la RDG souffre d'importantes erreurs du fait de sa non prise en compte du couplage interne (voir section 2.4.3).

2.8 Régimes de diffusion pour des agrégats fractals

Comme vu précédemment, l'autocorrelation n'est définissable analytiquement que pour une sphère ou des géométries simples. De nombreux travaux ont cherché des formes analytiques de cette fonction pour des agrégats fractals, notamment [Beaucage, 1995]. Pour un agrégat quasi-fractal, l'autocorrelation est supposée prendre la forme d'une loi de puissance pilotée par la dimension fractale [Teixeira, 1988]. Cependant, comme les particules de suie présentent des particularités morphologiques, il est nécessaire, afin d'observer ce comportement, de travailler sur des ensembles statistiques d'agrégats permettant, notamment, d'introduire l'hypothèse d'isotropie ($g(\mathbf{u}) = g(u)$) qui justifie l'emploi de l'équation de Debye [Gelasio and Scardi, 2016]

$$f(q) = 4\pi \int g(u) \frac{\sin qu}{qu} u^2 du. \quad (2.87)$$

Contrairement à une représentation en fonction de θ , plusieurs régimes sont observables lorsque cette fonction est représentée en fonction de q ou qR_g (voir figure 2.18) [Sorensen, 2013]. Le premier régime $qR_g \ll 1$ correspond au régime de Rayleigh. Dans ce régime, la diffusion est presque indépendante de l'angle de diffusion.

La légère décroissance de l'intensité diffusée qui en suit présente un comportement asymptotique de la forme

$$\frac{I(q)}{I(0)} = f(q) = \left(1 - \frac{1}{3}q^2 R_g^2\right), \quad (2.88)$$

où $I(q)$ est l'intensité diffusée. Cette relation, communément appelée équation de Guinier [Guinier et al., 1955], est valide pour n'importe quels indices optiques, tailles et formes des particules pour peu que $\rho < 1$ et que $qR_g < 1$. Par conséquent, quand le facteur de structure est représenté en fonction de q^2 , une relation linéaire apparaît avec pour pente le coefficient $R_g^2/3$. La mesure de cette pente nous renseigne donc sur le rayon de gyration des particules. Cette expression est aussi souvent représentée sous forme exponentielle $\exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$.

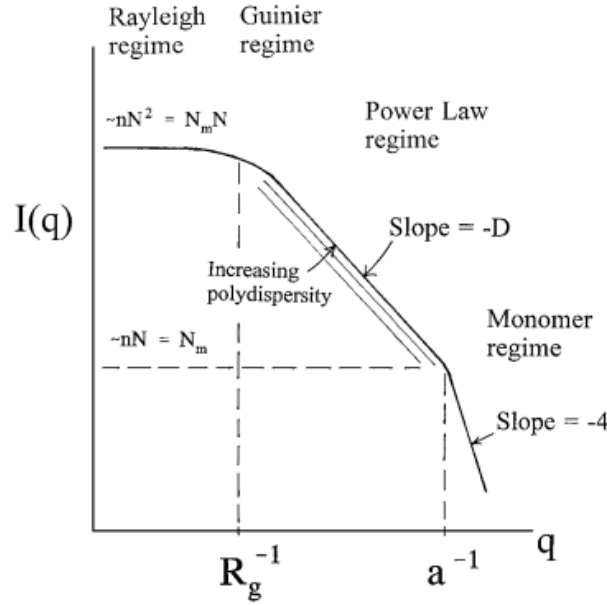


FIGURE 2.18 – Schéma représentant les différents régimes de diffusion en traçant le facteur de structure, noté $I(q)$ ici, en fonction de q [Sorensen, 2001].

Au plus grand angles, un régime en loi de puissance apparaît. Ce comportement asymptotique où la pente en représentation log-log est l'opposée de la dimension fractale [Jullien, 1987, Schaefer et al., 1984, Martin and Hurd, 1987, Teixeira, 1988] provient du fait que la fonction d'autocorrélation est proportionnelle à $g(u) \propto r^{D_f-3}$. Dès lors, dans ce régime, la diffusion est de la forme

$$f(qR_g \gg 1) = C(qR_g)^{-D_f}, \quad (2.89)$$

où C est une constante dépendante des paramètres de l'autocorrélation définie par l'équation 2.80. Ce régime est particulièrement intéressant car il renseigne sur la forme de l'agrégat au travers de sa dimension fractale. Usuellement, un agrégat de suie à une dimension fractale de l'ordre de 1.8 (en régime diffusionnel).

Aux grands qR_g , la diffusion commence à réagir aux monomères, avec une pente $-D - 1$ discutée plus haut dans ce chapitre. Comme dans le cas des monomères supposés sphériques $D = 3$, la pente est égale à -4 (régime de Porod). Pour les particules de suie, ce régime est expérimentalement accessible à l'aide de rayons X. En effet, plus la longueur d'onde est petite, plus q est élevé.

Comme mentionné dans la section 2.5, [Oh and Sorensen, 1999, Sorensen, 2001] ont proposé une approche phénoménologique permettant de comprendre comment les ondes diffusées par une particule interfèrent. Ils ont proposé une approche d'échelle basée sur la comparaison entre la longueur inhérente à la diffusion, q^{-1} et les échelles de longueur de l'objet. Cette comparaison détermine si les ondes interféreront en phase ou non. Le lecteur intéressé pourra se référer aux papiers [Oh and Sorensen, 1999, Sorensen, 2001].

[Schaefer et al., 1984] ont été les premiers à utiliser la diffusion de la lumière pour caractériser la dimension fractale d'un agrégat jusque là déterminée par des méthodes *ex situ* [Forrest and Witten, 1979]. Ils ont combiné la diffusion de la lumière avec des mesures de rayons X aux petits angles (SAXS en anglais), et ont mesuré une dimension fractale $D_f = 2.12$. [Teixeira, 1988] a trouvé une valeur similaire en utilisant des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS en anglais) sur des échantillons préalablement prélevés.

2.9 Approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour des agrégats fractals

2.9.1 Sections efficaces de diffusion angulaire

La section précédente a montré la spécificité des diagrammes de diffusion associée aux agrégats fractals en mettant en évidence différents régimes appelés Guinier, Puissance ou Porod. [Dobbins et al., 1994] et [Köylü and Faeth, 1993] ont montré que les sections efficaces de diffusion évaluées par la théorie de Mie à l'aide de sphères équivalentes pouvait conduire à d'importantes erreurs (facteur 2 pour C^{ext}). Il est donc nécessaire d'avoir recours à un moyen alternatif à la théorie de Mie pour quantifier les sections efficaces des agrégats de nanoparticules. Nous avons mentionné un certain nombre de méthodes numériques permettant de résoudre les équations de Maxwell (voir section 2.6), cependant, ces dernières sont, comme nous l'avons vu, coûteuses en temps et en moyens de calcul. Une approche analytique, même simplifiée, a l'avantage de pouvoir être rapidement et facilement implémentée dans des modèles radiatifs ou pour interpréter des signaux mesurés expérimentalement. Dans cette section, nous introduisons l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour les Agrégats Fractal (RDG-FA, avec FA pour “fractal aggregates”). Il s'agit d'une approximation analytique reprenant la théorie RDG en prenant en compte la structure fractale des objets diffusant dans l'expression du facteur de structure. De ce fait, la RDG-FA reprend les hypothèses fondatrices de la RDG, à savoir des monomères petits devant la longueur d'onde, dont on négligera l'interaction (pas de couplage interne). De ce fait, en diffusion avant ($q = 0$), c'est l'ensemble des dipôles de l'agrégat qui interagissent en phase pour contribuer au signal diffusé. La section efficace de diffusion est donc, dans la direction de propagation de la lumière, proportionnelle au carré du volume de l'agrégat. Cela est équivalent à postuler que la section efficace est proportionnelle à celle d'un monomère multipliée par le carré du nombre de monomères au sein de l'agrégat

$$\frac{dC_{\text{agg}}^{\text{sca}}}{d\Omega}(0^\circ) = N_m^2 \frac{dC_m^{\text{sca}}}{d\Omega}. \quad (2.90)$$

Nous avons vu que ceci est respecté pour des indices optiques de matériau proche de 1, permettant au champ électrique d'être uniforme au sein du matériau et de négliger tout décalage de phase au sein des monomères.

Pour décrire la diffusion à d'autres angles, il convient d'introduire le facteur de structure qui, par définition, tends vers 1 dans la direction de propagation de la lumière et qui permettra de tenir compte des changements de régimes discutés dans la section précédente

$$\frac{dC_{\text{agg}}^{\text{sca}}}{d\Omega}(q) = N_m^2 \frac{dC_m^{\text{sca}}}{d\Omega} f(q). \quad (2.91)$$

2.9.2 Approche électrostatique

[Saxon, 1955] a montré que l'on pouvait obtenir l'approximation de RDG à partir d'un développement rigoureux de la VIE, en considérant un champ électrique uniforme à l'intérieur des monomères. En effet, en partant du champ électrostatique d'une sphère placée dans un champ électrique uniforme, induit par une onde plane incidente, le champ électrique interne au sein d'un monomère i est

$$\mathbf{E}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{y}} \left(\frac{3}{m^2 + 2} \right) E_0 e^{ik\mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{x}}}, \quad (2.92)$$

avec $\hat{\mathbf{y}}$ et $\hat{\mathbf{x}}$ représentant respectivement, la direction de polarisation et de propagation du champ incident et $\mathbf{r}_i$ la position du monomère. En combinant l'équation 2.92 et la VIE en champ lointain (équation 2.21) on parvient à exprimer

$$\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{3k^2}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) E_0 \sum_{i=1}^N e^{ik\mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{x}}} e^{-ik\mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}} V_m, \quad (2.93)$$

avec V_m le volume d'un monomère. Introduisons maintenant le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = k(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{r}})$ dans cette expression

$$\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{3k^2}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) E_0 \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} V_m. \quad (2.94)$$

On peut donc montrer, à l'aide de la définition de la section efficace de diffusion angulaire (équation 2.31), que

$$\frac{dC^{\text{sca}}}{d\Omega} = \frac{dC_m^{\text{sca}}}{d\Omega} \left| \sum_i^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2. \quad (2.95)$$

Cela permet de définir le facteur de structure comme

$$f(q) = N^{-2} \left| \sum_i^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2, \quad (2.96)$$

Cette expression est équivalente à la transformée de Fourier de l'autocorrélation de paire mentionnée plus haut pour la RDG (section 2.4.3), obtenue ici par une approche discrète où chaque monomère est associé à un unique dipôle.

2.9.3 Expressions analytiques du facteur de structure

Nous avons montré que la fonction f permet de considérer les interférences destructives pouvant se produire lorsque des ondelettes diffusées par différents monomères interagissent. Pour déterminer cette fonction, il convient d'appliquer la transformée de Fourier (équation 2.60) à la fonction d'autocorrélation de paire pour des agrégats fractals (équation 2.81). Une hypothèse implicite à ce calcul est que le champ électrique est supposé uniforme au sein de l'ensemble des monomères. Dès lors, chaque monomère est exposé de façon égale à la source lumineuse, et le couplage électromagnétique entre eux est négligé.

Bien entendu, cette approche peut conduire à autant de formulations du facteur de structure que de modèles d'autocorrélation. Le lecteur retrouvera un certain nombre d'expressions analytiques dans la revue de [Sorensen, 2001]. Notre groupe a également proposé récemment une nouvelle expression valable pour des agrégats présentant un faible nombre de monomères [Yon et al., 2021b]. Cependant, par simplicité d'usage, nous retiendrons ici la fonction proposée par [Dobbins and Megaridis, 1991]

$$f(q^2 R_g^2) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right); & q^2 R_g^2 \leq 1.5 D_f \\ \left(\frac{3 D_f}{2 e q^2 R_g^2}\right)^{D_f/2}; & q^2 R_g^2 > 1.5 D_f \end{cases} \quad (2.97)$$

Cette expression permet une transition continue entre le régime de Guinier [Guinier et al., 1955] observé aux petits angles de diffusion et le régime de puissance piloté par la structure fractale de l'agrégat. Ces auteurs, ont comparé ce modèle avec des simulations numériques [Mountain and Mulholland, 1988]. On note cependant que, pour l'application aux particules de suie, ce modèle est limité à la gamme visible de la lumière, puisqu'il ne modélise pas le régime de Porod accessible par la diffusion des rayons X. Les usagers du rayonnement synchrotrons préféreront donc d'autres modèles comme ceux proposés par [Beaucage, 1995].

2.9.4 Diffusion totale et absorption

L'intégration dans toutes les directions du signal diffusé permet l'évaluation de la section efficace de diffusion totale. Malheureusement, la formulation précédente (équation 2.97), ne permet pas l'obtention d'une forme analytique. [Dobbins and Megaridis, 1991] ont cependant proposé une expression simple qui semble convenir pour corriger C^{sca}

$$g(k^2 R_g^2) = \left(1 + \frac{4}{3 D_f} k^2 R_g^2\right)^{-D_f/2} \quad (2.98)$$

Pour l'absorption de la lumière, celle-ci est définie comme proportionnelle au nombre de monomères au sein de l'agrégat

$$C_{\text{agg}}^{\text{abs}} = N_{\text{m}} C_{\text{m}}^{\text{abs}}. \quad (2.99)$$

2.9.5 Erreurs commises par la RDG-FA

De par sa grande simplicité, la RDG-FA est largement utilisée pour la métrologie des particules de suie, que ce soit pour interpréter la diffusion, l'émission propre, ou l'incandescence induite par laser (LII en anglais). Cependant, les hypothèses de construction de cette modélisation sont mises à rude épreuve pour les particules de suie dont l'indice s'éloigne de 1, en particulier du fait de leur nature absorbante. [Farias et al., 1996] ont montré que la RDG-FA donnait des résultats acceptables pour $x_{\text{m}} < 0.3$. De nombreuses études ont été menées afin de quantifier l'erreur commise par la RDG-FA. Des facteurs correctifs ont ainsi été introduits pour la diffusion avant A et pour l'absorption h

$$A = \frac{\frac{dC^{\text{sca}}(0^\circ)}{d\Omega}}{\frac{dC_{\text{RDG}}^{\text{sca}}(0^\circ)}{d\Omega}}, \quad h = \frac{C^{\text{abs}}}{C_{\text{RDG}}^{\text{abs}}}. \quad (2.100)$$

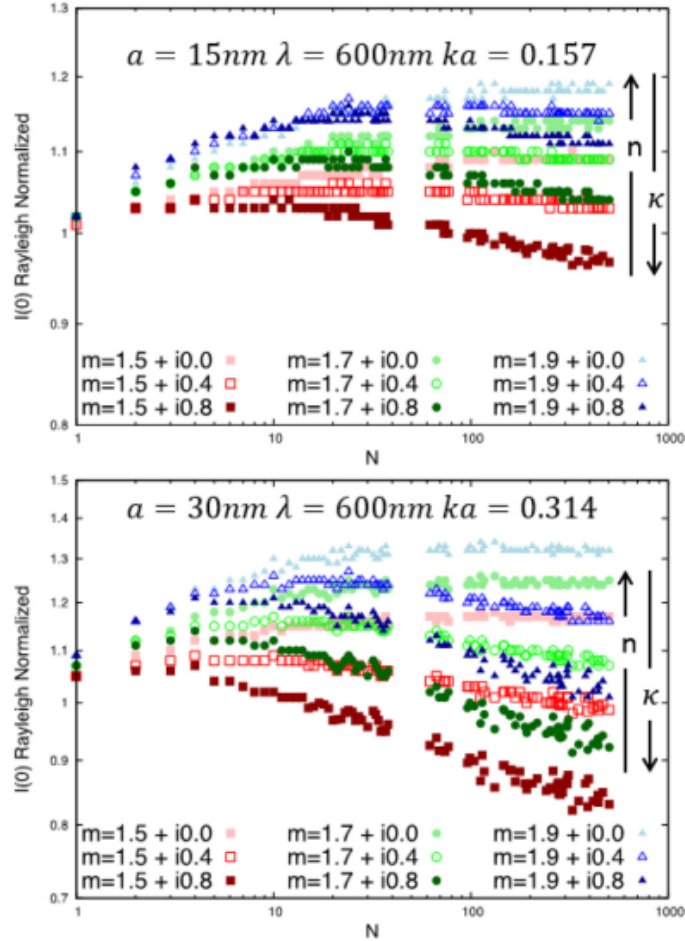


FIGURE 2.19 – Terme correctif à la RDG-FA en diffusion avant A , noté “ $I(0)$ Rayleigh Normalized” ici, en fonction du nombre de particules dans l'agrégat et pour différents indices optiques [Sorensen et al., 2018].

Ces correctifs ont été obtenus en évaluant au numérateur les sections efficaces réelles, calculées à l'aide de méthodes numériques, et en les rapportant aux sections efficaces calculées par la RDG (dénominateur). Par exemple, la figure 2.19 reporte des valeurs de A en fonction du nombre de

particules primaires pour différents indices optiques du matériau [Sorensen et al., 2018]. On peut voir que la RDG peut commettre des erreurs pouvant atteindre 30%. Ces auteurs ont observé le rôle joué par l'indice optique (n et k) sur l'erreur ainsi commise sans toutefois donner une explication physique à ce phénomène.

En 2008, [Yon et al., 2008] ont montré une corrélation affine entre les corrections A et h . Cette corrélation semble robuste [Yon et al., 2015a, Liu et al., 2016, Sorensen et al., 2018] sans pour autant que les auteurs puissent l'expliquer.

Une tentative d'unification des erreurs induites par l'approche RDG a été menée par [Heinson et al., 2015]. En effet, conscients que l'erreur commise par la RDG est induite par l'éloignement de l'indice optique de la valeur unitaire, ces auteurs ont proposé un paramètre appelé *paramètre de couplage interne*, plus adapté que le paramètre de taille pour une sphère

$$\rho' = 2ka \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|. \quad (2.101)$$

[Sorensen et al., 2018] ont proposé une adaptation de cette approche aux agrégats fractals. Leur développement théorique a abouti à un nouveau paramètre de couplage $\rho'_{\text{agg}} = N_m^{0.08} \rho'_m$, avec $\rho'_m = \rho'$ pour un monomère et N_m le nombre de ces monomères présents dans l'agrégat. Cependant, ce paramètre n'a pas permis l'unification de la correction de la RDG-FA pour la diffusion avant, en particulier pour les matériaux absorbants. En effet, ces derniers s'éloignent de la droite d'unification (ligne en tirets dans la figure 2.20).

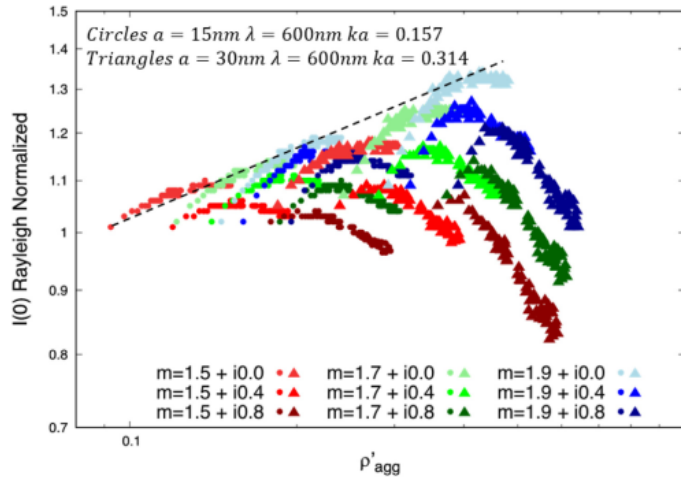


FIGURE 2.20 – Terme correctif à la RDG-FA en diffusion avant A , noté “ $I(0)$ Rayleigh Normalized” ici, en fonction du nombre adimensionnel ρ'_{agg} [Sorensen et al., 2018].

Cette tentative d'unification ayant échoué, il n'existe pas, à notre connaissance et à ce jour, de correctifs à la RDG-FA permettant d'améliorer la prédiction de la diffusion avant et de l'absorption par des méthodes analytiques simples.

Au delà, de la diffusion avant et de l'absorption, [Yon et al., 2014] ont montré que la diffusion angulaire pouvait aussi être impactée, notamment aux grands qR_g . En effet, dans la figure 2.21, ces auteurs ont reporté en symboles, les calculs rigoureux de sections efficaces de diffusion normalisés par $N_m^2 \frac{dC_m^{\text{sca}}}{d\Omega}$ pour des agrégats DLCA, et en rouge le facteur de structure correspondant (équation 2.97) avec la dimension fractale de population associée à ces agrégats. On observe une déviation dans le régime de puissance qui peut affecter l'interprétation des mesures de diffusion angulaire en termes de dimension fractale. Les auteurs évaluent une erreur pouvant atteindre 10%. Bien entendu, cette déviation peut également affecter l'exploitation de mesures en rétro-diffusion (LIDAR). De plus, ces mêmes auteurs ont aussi montré que la prise en compte de la morphologie réaliste à travers la présence d'une gangue ou d'un recouvrement des monomères pouvait impacter la diffusion angulaire aux grands qR_g [Yon et al., 2015a].

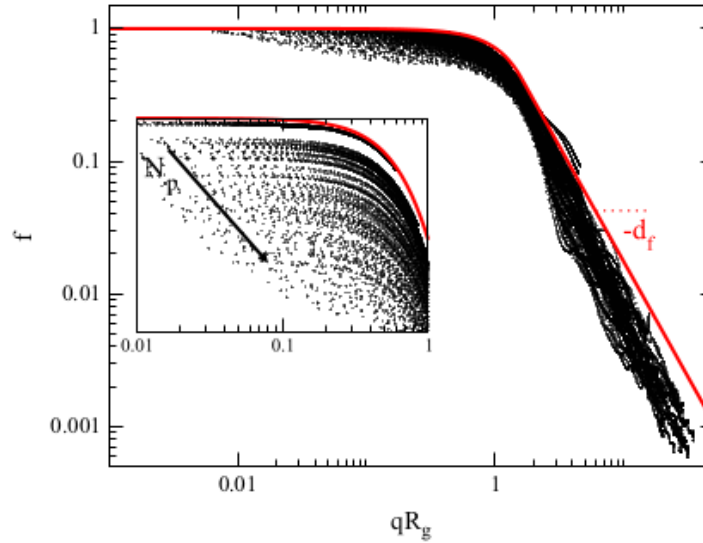


FIGURE 2.21 – Comparaison entre le facteur de structure réelle issu d’un code numérique, et celui de la RDG-FA [Yon et al., 2014].

Comme observé en section 2.7.2, les particules de suie présentent une polydispersion en taille de monomères qui peut impacter la diffusion de la lumière par ces particules [Liu et al., 2015]. Cependant, [Yon et al., 2019] ont montré que la RDG-FA est valable lorsque qu’un diamètre équivalent volumique est considéré, l’effet de la polydispersion étant de second ordre en comparaison de l’effet de l’indice optique.

2.10 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence la complexité des propriétés morphologiques et radiatives des particules de suie. L’approximation de Rayleigh-Debye-Gans pour les agrégats fractals a montré ses atouts, une approche analytique simple permettant une exploitation en temps réelle de signaux, et ses inconvénients, des erreurs pouvant atteindre 30 à 40% pour l’évaluation des sections efficaces de diffusion et d’absorption. Ces limitations reposent sur des hypothèses fortes de la RDG-FA, principalement mises en défaut par l’indice optique des particules de suie. En effet, la RDG-FA repose sur l’hypothèse que chaque monomère perçoit l’onde incidente, et que ces derniers n’interagissent pas. Autrement dit, le couplage électromagnétique est négligé. Il en découle des facteurs correctifs A et h des sections efficaces de diffusion avant et d’absorption que la littérature peine à expliquer, et encore plus à modéliser. En effet, de nombreuses études ont été menées afin d’étudier les limites de la RDG-FA : nombre de monomères et longueur d’onde [Yon et al., 2014], indice optique [Sorensen et al., 2018], gangue et recouvrement [Yon et al., 2015a], revêtement [Liu et al., 2016], irrégularité de surface [Teng et al., 2019], dimension fractale [Liu et al., 2013], et préfacteur fractal [Liu et al., 2009]). Les erreurs ont ainsi été quantifiées, mais jamais réellement comprises ou modélisées.

Nous avons montré que la RDG-FA découle de la VIE moyennant l’hypothèse de champ électrique uniforme au sein des sphérules, ce qui est mis à mal par les hypothèses susmentionnées. Nous avons également abordé l’approche phaseurielle qui permet une analyse graphique de la non uniformité du champ électrique au sein des particules exposées à un rayonnement.

L’objectif de ce travail de thèse est de mieux comprendre les mécanismes à l’origine des facteurs correctif A et h et d’en proposer une modélisation. La principale originalité de ce travail repose sur le recours systématique à l’outil phaseuriel qui permettra la quantification de la non uniformité du champ électrique et son lien avec les facteurs correctifs recherchés.

Ainsi, le chapitre 4 reprendra l'approche phaseurielle décrite en section 2.5 et l'appliquera dans le cas d'un couplage interne le plus simple possible, à savoir, entre deux monomères voisins. Nous mettrons ainsi en évidence le phénomène de “points chauds” se produisant au niveau du contact entre les monomères. Le chapitre 5 étendra ces observations aux cas d'agrégats afin notamment de mettre en évidence que l'auto-absorption est à l'origine de la dépendance à la taille des agrégats des facteurs A et h . Le chapitre 6 s'intéressera quant à lui à l'impact du couplage interne sur le facteur de structure. Pour finir, le chapitre 7 évaluera l'impact de la considération d'une morphologie réaliste des agrégats de suie.

Cette thèse étant purement numérique, l’objectif de ce chapitre est de donner les outils nécessaires au lecteur pour comprendre comment les simulations présentées dans les chapitres suivants ont été réalisées et, le cas échéant, pouvoir les refaire. Un des objectifs de cette thèse étant d’apporter des correctifs à la RDG-FA, il est nécessaire de pouvoir déterminer des propriétés radiatives précises. Pour ce faire, nous avons choisi le code **DDSCAT** de [Draine and Flatau, 2013]. Ce code, basé sur un modèle DDA (voir section 2.6.2), présente l’avantage de pouvoir prendre en compte des particules à morphologies complexes, telles que les particules de suie. En outre, ses développeurs ont fait le choix de le rendre libre d’accès. La majorité des travaux réalisés dans cette thèse sont associés au traitement et à l’analyse de données fournies par ce code de calcul. Néanmoins, pour le chapitre 6, un code de calcul de l’autocorrélation “optique” a été développé, impliquant des interpolations 3D et du calcul parallèle. Par ailleurs, comme la charge de calcul était conséquente, nous avons eu recours au serveur “myria” du **CRIANN** (Centre Régional Informatique et d’Applications Numériques de Normandie).

3.1 Utilisation de DDSCAT

Dans cette section, nous allons voir comment configurer DDSCAT et interpréter les résultats ainsi calculés pour nos cas d’études. Cette section est donc un court résumé du guide du code DDSCAT [Draine and Flatau, 2013].

3.1.1 Configuration

DDSCAT propose selon la forme de l’objet étudié plusieurs modules. Dans cette thèse, le module “SPHERES N” a été utilisé dans le chapitre 4 pour modéliser les propriétés radiatives de deux sphères, et le module “FROM FILE” a été utilisé pour les autres chapitres traitant des agrégats. Le module “SPHERES N”, comme son nom l’indique, n’est utilisable que pour un ensemble de sphères. Par conséquent, l’utilisateur ne peut considérer l’ajout d’une gangue ou encore d’irrégularités à la surface des sphères. Dans ce module, l’utilisateur doit renseigner les coordonnées 3D des centres des sphères et leurs rayons dans le fichier “BAM2.13.1.targ”

x(j)	y(j)	z(j)	a(j)
0.0000	0.0000	0.0000	0.5000
0.0000	1.0000	0.0000	0.5000

Dans l’exemple ci-dessus, deux sphères en contact le long de l’axe x sont considérées. A noter,

que ces grandeurs sont adimensionnelles. En effet, la gestion de la taille et du volume est gérée dans un autre fichier.

Par la suite, DDSCAT va de lui même discrétiser les sphères en dipôles selon la finesse de discrétisation souhaitée et spécifiée par l'utilisateur dans la ligne suivante du fichier de configuration "ddscat.par"

```
24 1 'BAM2.16.1.targ' = SHPAR1 filename
```

A l'inverse, le module "FROM FILE" laisse le soin à l'utilisateur de discrétiser l'objet lui même. Dans ce cas, il convient de lui indiquer le fichier décrivant cette discrétisation "shape.dat". Ce dernier contient la position des dipôles. Généralement, ce module est préféré car il permet de considérer n'importe quel type d'objet. Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un code assurant la génération d'un tel fichier à partir des restitutions du code de génération des agrégats (MCAC).

Le fichier "ddscat.par" ci-dessous permet à l'utilisateur de configurer les variables d'entrées nécessaires au fonctionnement de DDSCAT.

```
' ===== Parameter file for v7.3 ===== '
'**** Preliminaries ****'
'NOTORQ' = CMTORQ*6 (DOTORQ, NOTORQ) -- either do or skip torque calculations
'PBCGS2' = CMDSQL*6 (PBCGS2, PBCGST, GPBICG, QMRCCG, PETRKP) -- CCG method
'GPFAFT' = CMETHD*6 (GPFAFT, FFTMKL) -- FFT method
'GKDLDR' = CALPHA*6 (GKDLDR, LATTD, FLTRCD) -- DDA method
'NOTBIN' = CBINFLAG (ALLBIN, ORIBIN, NOTBIN)
'**** Initial Memory Allocation ****'
100 100 100 = dimensioning allowance for target generation
'**** Target Geometry and Composition ****'
'SPHERES_N' = CSHAPE*9 shape directive
24 1 'BAM2.16.1.targ' = SHPAR1 filename
1      = NCOMP = number of dielectric materials
'../diel/m1.33_0.01'
'**** Additional Nearfield calculation? ****'
0 = NRFLD (=0 to skip nearfield calc., =1 to calculate nearfield E)
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 (fract. extens. of calc. vol. in -x,+x,-y,+y,-z,+z)
'**** Error tolerance ****'
1.00e-5 = TOL = MAX ALLOWED (NORM OF |G>=AC|E>-ACA|X>)/(NORM OF AC|E>)
'**** maximum number of iterations allowed ****'
300      = MXITER
'**** Interaction cutoff parameter for PBC calculations ****'
1.00e-2 = GAMMA (1e-2 is normal, 3e-3 for greater accuracy)
'**** Angular resolution for calculation of <cos>, etc. ****'
0.5      = ETASCA (number of angles is proportional to [(3+x)/ETASCA]^2 )
'**** Wavelengths (micron) ****'
0.6 0.6 1 'LIN' = wavelengths (first, last, how many, how=LIN,INV,LOG,TAB)
'**** Refractive index of ambient medium '
1.000 = NAMBIENT
'**** Effective Radii (micron) **** '
0.25198 0.25198 1 'LIN' = eff. radii (first, last, how many, how=LIN,INV,LOG)
'**** Define Incident Polarizations ****'
(0,0) (1.,0.) (0.,0.) = Polarization state e01 (k along x axis)
2 = IORTH (=1 to do only pol. state e01; =2 to also do orth. pol. state)
'**** Specify which output files to write ****'
1 = IWRKSC (=0 to suppress, =1 to write ".sca" file for each target orient.
'**** Specify Target Rotations ****'
0. 0 1 = BETAMI, BETAMX, NBETA (beta=rotation around a1)
0. 0 1 = THETMI, THETMX, NTHETA (theta=angle between a1 and k)
0. 0. 1 = PHIMIN, PHIMAX, NPHI (phi=rotation angle of a1 around k)
```

```
'**** Specify first IWAV, IRAD, IORI (normally 0 0 0) ****'
0 0 0 = first IWAV, first IRAD, first IORI (0 0 0 to begin fresh)
'**** Select Elements of S_ij Matrix to Print ****'
6 = NSMELTS = number of elements of S_ij to print (not more than 9)
11 12 21 22 31 41 = indices ij of elements to print
'**** Specify Scattered Directions ****'
'LFRAME' = CMDFRM (LFRAME, TFRAME for Lab Frame or Target Frame)
2 = NPLANES = number of scattering planes
0. 0. 180. 5 = phi, thetan_min, thetan_max, dtheta (in degrees) for plane 1
90. 0. 180. 5 = phi, ... for plane 2
```

Ce fichier permet notamment de choisir, l'indice du matériaux (ici $m = 1.33 + i0.01$)

```
'../diel/m1.33_0.01'
```

la longueur d'onde ($\lambda = 600$ nm)

```
0.6 0.6 1 'LIN' = wavelengths (first, last, how many, how=LIN,INV,LOG,TAB)
```

et la taille de l'objet ($a_{\text{eff}} = 251.98$ nm représentant le rayon de volume équivalent)

```
0.25198 0.25198 1 'LIN' = eff. radii (first, last, how many, how=LIN,INV,LOG)
```

DDSCAT offre la possibilité à l'utilisateur de faire varier la longueur d'onde et la taille de l'objet dans un intervalle de valeurs. Par exemple, dans la ligne ci-dessous, 10 longueurs d'onde linéairement réparties (variable "LIN"), de 200 nm jusqu'à 800 nm sont considérées.

```
0.200 0.800 10 'LIN' = wavelengths (first, last, how many, how=LIN,INV,LOG,TAB)
```

3.1.2 Gestion de l'orientation de l'objet

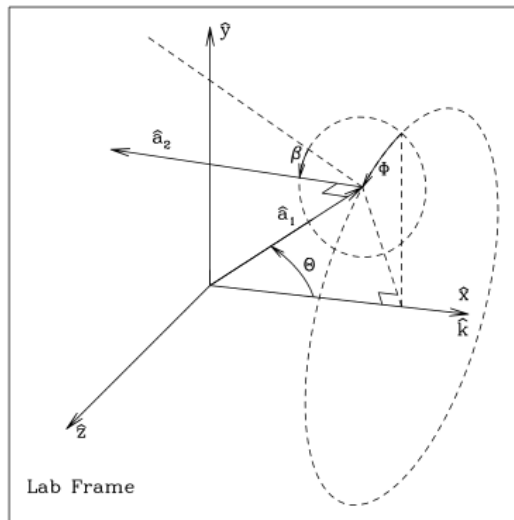


FIGURE 3.1 – Orientation de l'objet dans le référentiel du laboratoire [Draine and Flatau, 2013].

Une des caractéristiques fondamentales de ce code est la prise en compte de l'orientation de l'objet. En effet, hormis pour une sphère, l'orientation joue un rôle dans l'évaluation des propriétés radiatives de l'objet. Par conséquent, les propriétés radiatives sont généralement moyennées sur les orientations en fonction de trois angles Θ , Φ , et β (voir figure 3.1). Pour une grandeur quelconque Q , la moyenne indiquée par $\langle \dots \rangle$ est

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\beta \int_{-1}^1 d\cos(\Theta) \int_0^{2\pi} d\Phi Q(\beta, \Theta, \Phi). \quad (3.1)$$

Le choix des orientations est renseigné par l'utilisateur dans le fichier “ddscat.par” avec les lignes

```
'**** Specify Target Rotations ****'
0. 360 10 = BETAMI, BETAMX, NBETA (beta=rotation around a1)
0. 180 10 = THETMI, THETMX, NTHETA (theta=angle between a1 and k)
0. 360 10 = PHIMIN, PHIMAX, NPHI (phi=rotation angle of a1 around k)
```

où ici, 1000 orientations sont considérées pour des intervalles $\beta \in [0, 360]$, $\Theta \in [0, 180]$, et $\Phi \in [0, 360]$.

La prise en compte de plusieurs orientations allonge significativement le temps de calcul. A cet effet, DDSCAT laisse à l'utilisateur la possibilité d'utiliser la programmation parallèle. En effet, chaque orientation peut être considérée indépendamment des autres. Par conséquent, il est possible de faire du multitraitement avec les interfaces de programmation OpenMP (“Open Multi-Processing”) et MPI (“Message Passing Interface”). Pour ce faire, les lignes suivantes du fichier “Makefile” doivent être modifiées en conséquence (voir pages 17-18 de [DDSCAT](#))

```
PRECISION      = sp
CXFFTMKL.f     = cxfft3_mkl_fake.f90
CXFFTMKL.o     = cxfft3_mkl_fake.o
MKLM           =
DOMP           =
OPENMP         =
MPI.f          = mpi_fake.f90
MPI.o          = mpi_fake.o
DMPI           =
FC             = gfortran
FFLAGS         = -O2
LFLAGS         =
```

L'utilisateur doit garder à l'esprit que, à l'inverse de l'interface MPI, l'interface de programmation OpenMP est utilisé pour le calcul parallèle sur des architectures à mémoire partagée.

Pour nos travaux, comme nous le verrons en section 3.2, DDSCAT ne doit considérer qu'une seule orientation à la fois. Le fichier “Makefile” est donc configuré pour un lancement en processus seul (exemple ci-dessus), et le fichier “ddscat.par”

```
'**** Specify Target Rotations ****'
0. 0 1 = BETAMI, BETAMX, NBETA (beta=rotation around a1)
0. 0 1 = THETMI, THETMX, NTHETA (theta=angle between a1 and k)
0. 0. 1 = PHIMIN, PHIMAX, NPHI (phi=rotation angle of a1 around k)
```

Comme ce n'est pas DDSCAT qui gère l'orientation de l'objet, nous devons configurer nous-mêmes le changement d'orientation. Afin de considérer des orientations distribuées de manière isotrope, nous avons adopté la méthode utilisée par DDSCAT rappelée ici

$$\hat{\mathbf{x}} = \hat{\mathbf{a}}_1 \cos(\Theta) - \hat{\mathbf{a}}_2 \sin(\Theta) \cos(\beta) + \hat{\mathbf{a}}_3 \sin(\Theta) \sin(\beta), \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{y}} = & \hat{\mathbf{a}}_1 \sin(\Theta) \cos(\Phi) + \hat{\mathbf{a}}_2 [\cos(\Theta) \cos(\beta) \cos(\Phi) - \sin(\beta) \sin(\Phi)] \\ & - \hat{\mathbf{a}}_3 [\cos(\Theta) \sin(\beta) \cos(\Phi) + \cos(\beta) \sin(\Phi)],\end{aligned}\quad (3.3)$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{z}} = & \hat{\mathbf{a}}_1 \sin(\Theta) \sin(\Phi) + \hat{\mathbf{a}}_2 [\cos(\Theta) \cos(\beta) \sin(\Phi) + \sin(\beta) \cos(\Phi)] \\ & - \hat{\mathbf{a}}_3 [\cos(\Theta) \sin(\beta) \sin(\Phi) - \cos(\beta) \cos(\Phi)].\end{aligned}\quad (3.4)$$

Considérons un ensemble de sphères définies spatialement par les coordonnées de ses centres dans le repère d'espace lié à leur génération (u_{x0}, u_{y0}, u_{z0}) . Après orientation, leurs nouvelles coordonnées (u_{x1}, u_{y1}, u_{z1}) seront données par le système d'équations ci-dessus, en remplaçant $(\hat{\mathbf{a}}_1, \hat{\mathbf{a}}_2, \hat{\mathbf{a}}_3)$ par (u_{x0}, u_{y0}, u_{z0}) et $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ par (u_{x1}, u_{y1}, u_{z1}) . Les angles doivent être échantillonnés de manière uniforme pour les intervalles de β , Φ , et $\cos(\Theta)$.

3.1.3 Interprétation des résultats

Dans les fichiers de sortie produits par DDSCAT, on trouve les facteurs d'efficacité d'absorption Q^{abs} , de diffusion Q^{sca} , et d'extinction Q^{ext} . Ces grandeurs sont liées aux section efficaces

$$Q^{\text{abs}} = C^{\text{abs}} / (\pi a_{\text{eff}}^2), \quad (3.5)$$

$$Q^{\text{sca}} = C^{\text{sca}} / (\pi a_{\text{eff}}^2), \quad (3.6)$$

$$Q^{\text{ext}} = C^{\text{ext}} / (\pi a_{\text{eff}}^2), \quad (3.7)$$

où a_{eff} est le rayon effectif ou rayon de volume équivalent de l'objet. Dans le cas d'un agrégat composé de N_m sphères monodisperses $a_{\text{eff}} = N_m^{1/3} R_m$.

DDSCAT calcule la diffusion angulaire à partir de la matrice d'amplitude de diffusion S (nombre complexe) [Bohren and Huffman, 1983]

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1,h}^{\text{sca}} \\ \mathbf{E}_{1,v}^{\text{sca}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1,h}^{\text{inc}} \\ \mathbf{E}_{1,v}^{\text{inc}} \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

A partir des grandeurs de cette matrice, et selon la configuration de diffusion, la section efficace de diffusion angulaire peut être définie. Par exemple, pour une polarisation verticale-verticale, on obtient

$$\frac{dC_{\text{vv}}^{\text{sca}}}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} |S_1|^2. \quad (3.9)$$

Il est donc possible de calculer à l'aide de l'équation 2.100 les termes correctifs à la RDG-FA en normalisant les équations 3.5 et 3.9 par celles prévues par la RDG-FA.

3.2 Obtention du champ électrique interne

Comme on le verra dans les prochains chapitres, nos travaux sont basés sur l'étude du phaseur qui représente la contribution de chaque dipôle dans l'onde diffusée jusqu'au détecteur (voir section 2.5). Le phaseur lié au dipôle "i" est dépendant du champ électrique interne (voir équation 2.68). Par conséquent, le champ électrique interne de l'objet est nécessaire. Les développeurs de DDSCAT proposent à l'utilisateur de le calculer en configurant la variable "NRFLD" à 1 dans le fichier "ddscat.par" et en exploitant les fichiers de sortie "wxxxryyykzzz.En" (voir section 29.3 de DDSCAT).

0 = NRFLD (=0 to skip nearfield calc., =1 to calculate nearfield E)

Afin de nous assurer de notre manipulation des grandeurs au regard de leur position dans l'espace, nous avons préféré modifier DDSCAT de sorte à obtenir le champ électrique interne et la position des dipôles dans des fichiers de sortie définis par nos soins. Pour ce faire, le fichier "DDPOSTPROCESS.f90" a été modifié de sorte à obtenir le champ électrique défini par la somme des deux variables "CXEINC" et "CXESCA" (voir équation 2.15).

```

!===== Add code below here as desired =====
! Following arrays are available for use in additional calculations or output:

! CXEINC(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3)= E_macro due to incident wave
!                               = [3/(CXEPS+2)]*(E_micro of incident wave)
! CXESCA(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3)= E_macro radiated by dipoles
!                               = [3/(CXEPS+2)]*(E_micro radiated by dipoles)
!                               total E = E_inc + E_sca
! CXPOL(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3) = P/d^3 at lattice sites
!                               = 0 at unoccupied lattice sites
! CXEPS(1:NCOMP)              = complex dielectric function for
!                               compositions 1-NCOMP
! CXADIA(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3)= diagonal elements of A matrix
!                               = d^3/polarizability at occupied sites
!                               = 1 at unoccupied sites (where ICOMP(jx,jy,jz,k)=0)
! ICOMP(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3) = composition identifier at each site
!                               = 0 at unoccupied sites
!                               where refractive index = NAMBIENT
! if original calculation was done with NRFLDB=1, then following
! arrays are also available:
! CXBINC(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3)= B due to incident wave
! CXBSCA(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3)= B radiated by dipoles
!                               total B = B_inc + B_sca
! S(1:NX,1:NY,1:NZ,1:3)      = time-averaged Poynting vector, normalized
!                               by Poynting flux in incident wave

```

A cet effet, l'espace contenant l'objet (NX, NY, NZ) doit être investigué à l'aide de la variable "ICOMP" donnant la composition de l'espace 3D. Si celle-ci est égale à 1, nous sommes dans l'objet. De façon similaire, le fichier contenant la position des dipôles est obtenu à partir de la variable "SCRRSS1" du fichier "scat.f90".

Cette modification du programme ne nous permet d'obtenir le champ électrique interne que pour une orientation donnée de la particule. C'est la raison pour laquelle on exécute DDSCAT pour chaque orientation de l'objet, cette dernière étant configurée à chaque lancement de code (voir section 3.1.2).

3.3 Gestion des données

Les phaseurs sont calculés à partir des données du champ électrique interne $\mathbf{E}^{\text{int}}$ et de la position des dipôles $\mathbf{r}_i$ (voir équation 2.68). Il est à noter que, dans les chapitres suivants, cette équation sera légèrement modifiée. Ce post-traitement des données a été assuré par des programmes sous Python.

L'exploitation des résultats (décrits dans le chapitre 5) a donné lieu à un programme rendu libre d'accès <https://gitlab.coria-cfd.fr/c-rdgfa/C-RDGFA>.

Le chapitre 6 utilise la notion d'autocorrelation (voir équation 2.61) étendue à la prise en compte du champ électrique interne à la particule. A cet effet, nous avons développé un code dédié à ce calcul. En effet, par essence même de l'approche DDA, l'objet est discrétisé et le calcul d'autocorrelation ne devient possible que pour certains déplacements discrets. De ce fait, des calculs d'interpolations 3D des champs électriques sont requis. En effet, lors de sa translation quelconque, les deux grilles contenant les dipôles de l'objet et de l'objet translaté peuvent ne pas se superposer (voir figure 3.2 pour un exemple 2D). Une interpolation des champs électriques est alors nécessaire pour prédire la valeur en ces points. A cet effet, la fonction python [interp_like](#) de la bibliothèque "xarray" est utilisée. En outre, comme le temps de calcul de ces fonctions pour des agrégats est particulièrement long, nous avons eu recours à la programmation parallèle avec la bibliothèque MPI de Python, sur le serveur "myria" du CRIANN.

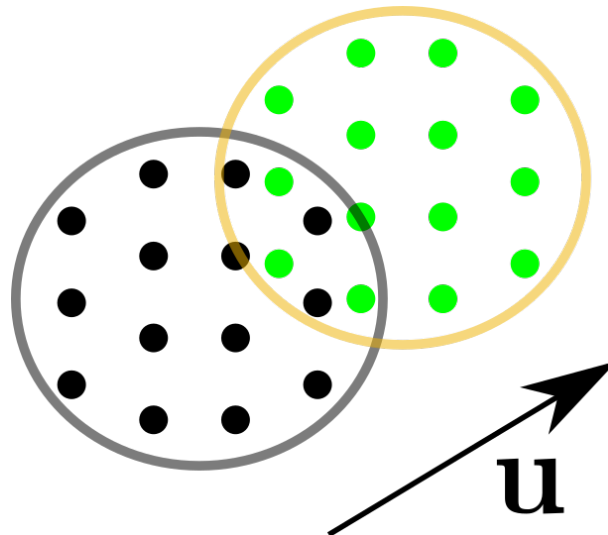


FIGURE 3.2 – Illustration du principe d’interpolation lié à l’autocorrelation de paire en 2D.

3.4 Calcul intensif sur serveur Myria

Cette section explique comment les lancements de processus sont gérés sur le serveur de calcul au CRIANN. L’ordonnancement des tâches informatiques est géré par [SLURM](#) (“Simple Linux Utility for Resource Management”). Pour choisir la configuration MPI de lancement voulue, le fichier suivant doit être rempli

```
#!/bin/bash
# Slurm submission script, MPI job
# CRIANN v 2.00 - Feb 2020
# support@criann.fr
# Not shared resources
#SBATCH --exclusive
# Job name
#SBATCH -J "ddscat"
# Batch output file
#SBATCH --output mpi.run.o%J
# Batch error file
#SBATCH --error mpi.run.e%J
# Partition (submission class)
#SBATCH --partition long
# Job time (hh:mm:ss)
#SBATCH --time 00:00:00

# -----
# MPI tasks number
#SBATCH --ntasks 28
# Maximum memory per compute node (MB)
#SBATCH --mem 120000
# -----

# MPI tasks per compute node
# (on Myria if a MPI task needs > 4300MB of memory)
#SBATCH --ntasks-per-node 28
#SBATCH --mail-type ALL
# User e-mail address
##SBATCH --mail-user
```

Dans ce fichier, 3 lignes importantes sont à modifier

```
#SBATCH --partition long
```

```
#SBATCH --ntasks 28
```

```
#SBATCH --ntasks-per-node 28
```

Selon le temps de calcul prévu, une “partition” particulière doit être choisie. Par exemple, la partition “long” est prévue pour des calculs atteignant 100 heures maximum. De ce fait, si le calcul excède ce temps, le serveur va arrêter notre programme. Il est donc important d’évaluer en amont le temps de calcul nécessaire.

Les deux autres variables “ntasks” et “ntasks-per-node” permettent de gérer le nombre de processus et la mémoire vive nécessaire. Dans cet exemple, 28 processus parallèles sont demandés. Pour reprendre le cas de DDSCAT, ces 28 processus peuvent correspondre à 28 orientations différentes de l’objet. Sur ce serveur, un noeud contient 28 coeurs. Par conséquent chaque tâche/orientation sera lancée sur un coeur, et toute la mémoire vive du noeud sera allouée à ces processus. Un facteur de temps d’environ 28 est alors gagné par rapport à un lancement en processus seul.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, tous les outils numériques utilisés dans cette thèse ont été commentés, qu’il s’agisse de l’utilisation de DDSCAT et de la prise en compte des différentes orientations, ou de l’obtention du champ électrique interne nécessaire au calcul des phaseurs. Cela permet de comprendre ou reproduire les résultats présentés dans les prochains chapitres. Par la suite, seuls les choix d’indice, de longueur d’onde, de taille de l’objet et de finesse de discrétisations seront donnés.

Analyse phaseurielle d'une bisphère¹

Comme mentionné dans le chapitre 2, malgré toutes les études traitant de la validité de la RDG, les termes correctifs A et h ne donnent pas d'expressions analytiques simples et universellement applicables pour améliorer la précision des mesures expérimentales de diffusion et d'extinction. Cela s'explique par la complexité des couplages électromagnétiques entre les monomères. De ce fait, dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à ce couplage pour l'interaction entre particules la plus simple possible, à savoir une bisphère. Pour ce faire, nous revisiterons le phaseur développé par [Berg et al., 2010], dans le but d'exprimer A et h et d'évaluer leur lien avec le champ électrique interne.

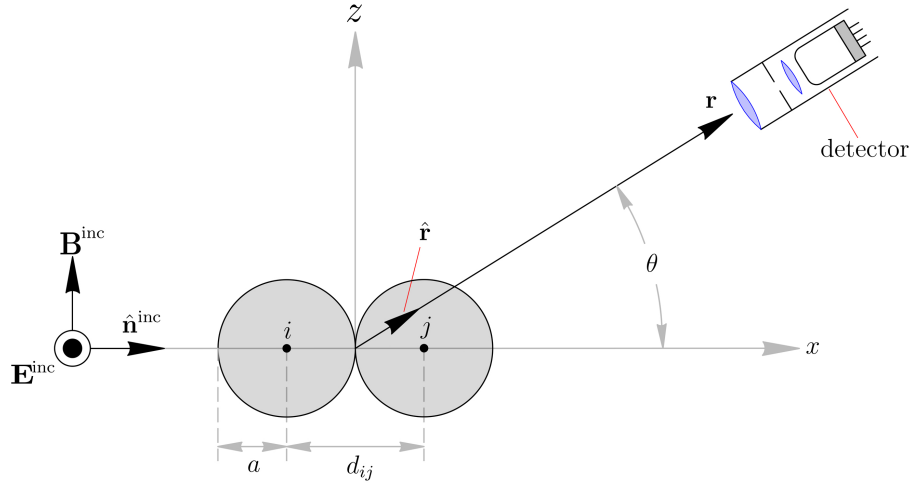


FIGURE 4.1 – Dispositif de diffusion constitué de deux monomères sphériques identiques éclairés par une onde plane polarisée linéairement. L'onde se propage le long de l'axe x et est polarisée le long de l'axe y . Chaque monomère a un même rayon a et une séparation centre à centre d_{ij} . Le détecteur positionné en $\mathbf{r}$ se trouve dans le plan de diffusion horizontal x - z , et $\mathbf{r}$ se trouve dans le champ lointain de la bisphère, comme défini par [Mishchenko, 2006a].

Expérimentalement, la polarisation des champs électriques incidents et diffusés sont souvent contrôlés à l'aide de polariseurs. On parle de polarisation verticale, dénotée v dans le cas où celle-ci est perpendiculaire au plan de diffusion dans lequel la mesure est effectuée, et horizontale, dénotée h lorsqu'elle est parallèle à ce plan. Dans notre cas, nous allons nous focaliser sur une configuration de polarisation incidente verticale. L'onde se propage dans un repère cartésien,

1. Certains des résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans : [Argentin et al., 2021]

où $\hat{\mathbf{n}}_{\text{inc}} = \hat{\mathbf{x}}$ est la direction de propagation, et $\hat{\mathbf{e}}_0 = \hat{\mathbf{y}}$ la direction de polarisation. Le champ électrique incident est donc

$$\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{y}} E_0 \exp(ik\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{r}). \quad (4.1)$$

Le détecteur situé à un point d'observation $\mathbf{r}$, en champ lointain, est astreint à se déplacer dans un plan de diffusion x - z avec un angle θ (voir figure 4.1).

4.1 Configuration numérique

Comme on s'intéresse à des objets en recouvrement, nous utilisons la DDA, et plus particulièrement le module "SPHERES N" du code DDSCAT. On considère 2 sphères de même rayon $a = 21.1$ nm, ayant une distance centre à centre d_{ij} variable. La majorité des calculs a été effectuée à une longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, excepté lors de l'étude de l'effet de la longueur d'onde $\lambda = [266, 354, 442, 532, 632, 848, 1064]$ nm. Dans ce chapitre, une large gamme d'indices optiques a été explorée $E(m) < 0.6$ et $F(m) < 0.6$.

Dans le but de respecter le critère de validité de la DDA $|m|kd < 0.5$, la distance interdipolaire est fixée à $d = 1.77$ nm. Comme le lecteur peut le voir avec le code couleur en figure 4.2,

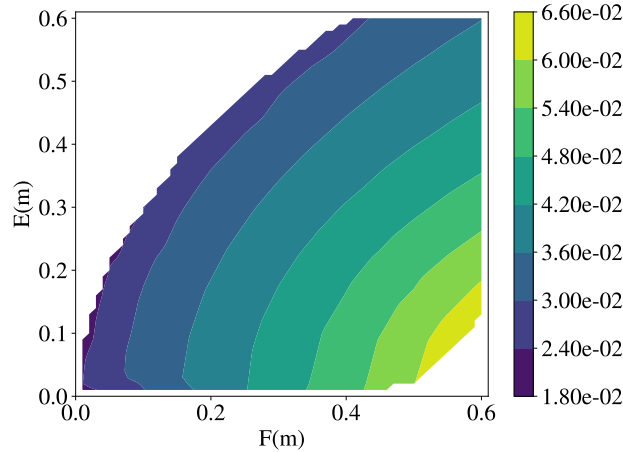


FIGURE 4.2 – Evolution du critère de validité de la DDA $|m|kd$ en fonction de l'indice optique m pour une distance interdipolaire $d = 1.77$ nm et $\lambda = 532$ nm.

le critère de validité est largement respecté.

Pour les figures où une coupe du comportement interne des bispères est représentée, la distance interdipolaire a été abaissée à $d = 0.44$ nm, dans le but d'obtenir une meilleure résolution d'image. Comme on le verra en figure 4.12, cela n'affecte pas les résultats. Pour finir, le champ électrique interne a été évalué pour 400 orientations de la bispère distribuées de manière isotrope. Une telle distribution est jugée suffisante pour simuler une particule présentant une symétrie centrale.

4.2 Approche macroscopique des correctifs RDG-FA

Comme mentionné en section 2.9, des termes correctifs à la RDG-FA, pour la diffusion avant A , et l'absorption h , ont été introduits dans le but de quantifier ces écarts (voir équation 2.100).

La figure 4.3(a) et (b) montre l'évolution du terme correctif à la RDG pour la diffusion avant A , en fonction de l'écartement entre deux sphères d_{ij} (voir Schéma 4.1), où l'abscisse correspond à deux sphères : en recouvrement $d_{ij}/2a < 1$, en point de contact $d_{ij}/2a = 1$, éloignées $d_{ij}/2a > 1$. Chaque sphère a un rayon $a = 21.1$ nm, la longueur d'onde est fixée à $\lambda = 532$ nm, et l'indice optique varie, de sorte qu'en (a), la fonction de diffusion soit fixe

$F(m) = 0.30$, et la fonction d'absorption $E(m)$ varie, et inversement en (b). Les valeurs reportées ici incluent des barres d'erreurs correspondant à l'écart-type des A pour chaque orientation Ψ de la bisphère, autrement dit c'est la dispersion due à l'effet de l'orientation. Pour différencier le cas de la moyenne sur les orientations, de celui en orientation fixe, on notera par la suite $A = \langle A_{vv} \rangle_{\Psi}$, où $A_{vv}(\Psi)$ correspond à la correction à apporter à la RDG pour une orientation Ψ de l'objet diffusant dans le cas d'une polarisation verticale-verticale. On peut faire plusieurs

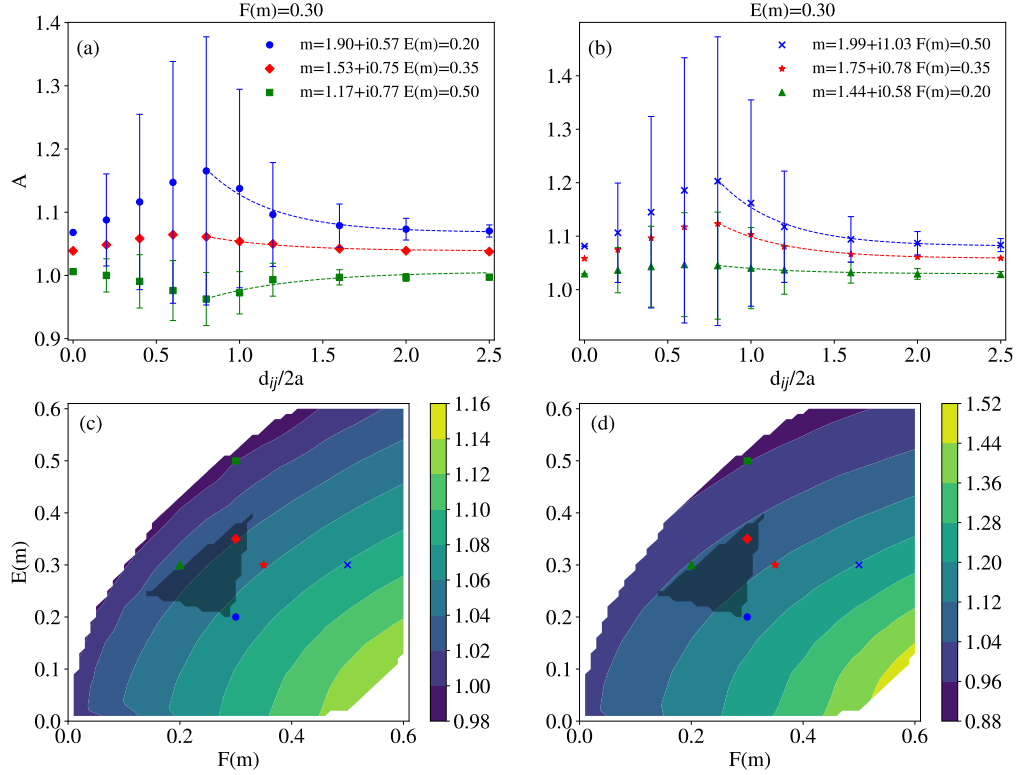


FIGURE 4.3 – Evolution de la correction à apporter à la RDG en diffusion avant pour une bisphère. Les graphiques (a) et (b), montrent A en fonction de l'écartement entre les deux centres de sphère d_{ij} normalisé par le diamètre des sphères $2a$ avec $a = 21.1$ nm, pour $F(m)$ ou $E(m)$ constant et $\lambda = 532$ nm. Les graphiques (c) et (d) montrent (en couleur) respectivement la dépendance de A à l'indice m pour une sphère ($d_{ij}/2a = 0$) et pour une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$. Les symboles représentent les indices utilisés dans les graphiques (a) et (b). Le triangle noir représente le domaine d'indice de particules de suie délimité par leurs compositions, organiques, graphitiques, ou amorphes (voir Tableau 1 [Sorensen et al., 2018]).

remarques sur la figure 4.3(a) et (b). Premièrement, même pour une sphère ($d_{ij}/2a = 0$), des écarts à la RDG sont possibles. On note pour ces indices un facteur maximum de 1.07 pour la sphère, indiquant une sous-estimation de la RDG. Cette erreur reste néanmoins faible, et s'explique par le petit paramètre de taille $x_m = ka = 0.249$ respectant les critères de validité de la RDG. A noter que, comme la sphère est isotrope, son écart-type est nul. Le graphique (c), présentant la dépendance du terme A à l'indice pour une sphère, montre que A peut atteindre des valeurs non-négligeables quand $m \neq 1$. En effet, l'effet global semble être une sous-estimation de la RDG menant à de hautes valeurs $A > 1$, favorisées par une forte valeur de la fonction de diffusion $F(m)$, et une faible fonction d'absorption $E(m)$. Ces résultats sont conformes aux observations faites par [Sorensen et al., 2018] qui ont montré qu'une augmentation de la partie réelle de l'indice n liée à la diffusion, entraînait une augmentation de A , et qu'une augmentation

de la partie imaginaire κ liée à l'absorption, entraînait une diminution de A . Ici, nous choisissons de montrer l'effet de l'indice en termes de $F(m)$ et $E(m)$, plutôt que n et κ , car ils représentent directement la capacité d'absorption et de diffusion en RDG. De plus, comme on peut le voir en Annexe A, l'effet de l'absorption sur A semble moindre quand on le représente en fonction de κ .

Concernant l'effet de l'écartement de la bisphère $d_{ij}/2a$, deux cas sont à différencier. Le premier cas, où la bisphère part d'un recouvrement complet ($d_{ij}/2a = 0$) jusqu'à un recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$, montre une augmentation ou diminution linéaire de A selon l'indice optique m (voir figure 4.3(a) et (b)), jusqu'à atteindre l'écart maximal à la RDG en $d_{ij}/2a = 0.8$, et ce quel que soit l'indice m . Cet écart correspond à un recouvrement de 20% entre les deux sphères. Il est intéressant de noter que cette valeur de recouvrement est souvent observée pour des particules de suie issues de flamme [Brasil et al., 1999, Ouf et al., 2010]. On peut aussi voir que les valeurs de A sont plus grandes pour cette distance que pour celle d'une sphère isolée (graphique (c)), autrement dit la correction à apporter à la RDG est plus importante pour une bisphère. Cependant, la dépendance à l'indice optique est similaire. En effet, la dépendance à l'indice optique pour la bisphère, à cette distance, est montrée dans la figure 4.3 (d), montrant une tendance similaire par rapport à la figure 4.3 (c). On peut également observer, en augmentant l'écartement jusqu'à $d_{ij}/2a = 0.8$, une augmentation de l'amplitude des barres d'erreurs, indiquant une augmentation de la dispersion liée à l'orientation de la particule. Cela peut s'expliquer par une augmentation de l'anisotropie de la particule.

Pour le cas $d_{ij}/2a > 0.8$, l'écart du facteur de correction par rapport à $A = 1$ diminue en même temps que les barres d'écart-type. Comme on peut le voir avec les lignes pointillées de la figure 4.3 (a) et (b), selon la valeur de m , l'écart suit une décroissance ou croissance exponentielle avec d_{ij} . À noter que les tendances semblent converger vers une valeur asymptotique correspondant à celle de A pour une sphère isolée, c'est-à-dire lorsque $d_{ij} = 0$. Plusieurs conclusions peuvent être faites à partir de ces observations. Premièrement, la RDG donne de bons résultats, $< 10\%$ d'erreur si les sphères composant la bisphère sont séparées par $d_{ij}/2a > 2$. Cette courte distance de couplage a été observée par [Romero et al., 2006], où des valeurs similaires sont rapportées pour des sphères métalliques. Deuxièmement, le comportement asymptotique implique que le couplage électromagnétique entre les deux sphères n'est pas affecté par le champ électrique interne expérimenté par chaque sphère lorsqu'il est traité dans l'approximation de diffusion indépendante. Il est intéressant de noter la taille relativement petite des barres d'erreurs lorsque d_{ij} augmente, tout en notant également que l'anisotropie de la bisphère à sphères séparées augmente avec d_{ij} .

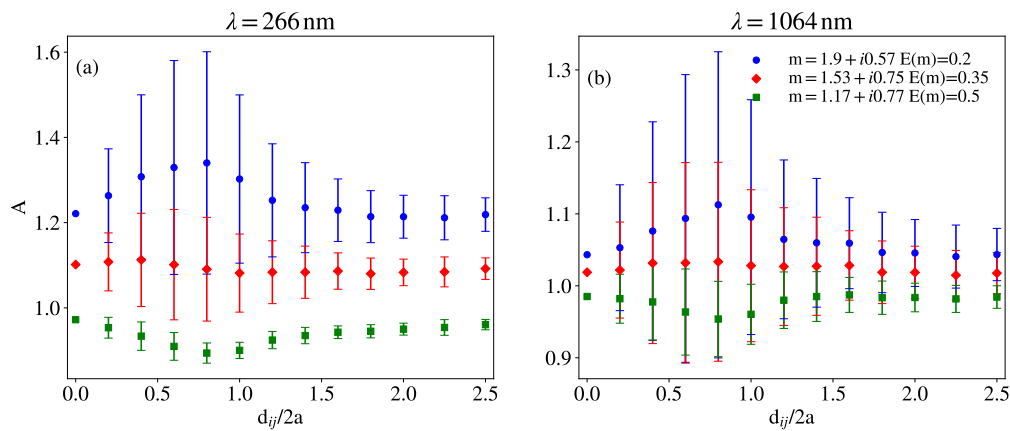


FIGURE 4.4 – Évolution de la correction à apporter à la RDG pour la diffusion avant A , pour une bisphère. Les graphiques (a) et (b) montrent A , pour les trois indices du graphique (b) de la figure 4.3, à deux longueurs d'ondes différentes $\lambda = 266$ nm et $\lambda = 1064$ nm, en fonction de l'écartement entre les deux centres de sphère d_{ij} normalisé par le diamètre des sphères $2a$ avec $a = 21.1$ nm.

Il apparaît en figure 4.4 que cette déviation maximale atteinte pour $d_{ij}/2a = 0.8$ reste toujours valable quelle que soit la longueur d'onde. En effet, que ce soit pour $\lambda = 266$ nm ou $\lambda = 532$ nm, pour les trois indices à $F(m)$ constant et $E(m)$ variable, le maximum de A est atteint pour ce recouvrement précis de la bisphère. En faisant l'hypothèse que ce comportement est valable quel que soit l'indice, on peut en conclure que cet effet de résonance est purement géométrique et est amplifié pour cette courbure de la bisphère. La figure 4.4 montre aussi l'effet de la longueur d'onde sur la correction A et sur les barres d'erreurs. Pour $\lambda = 266$ nm, elles sont plus importantes qu'à 1064 nm, spécialement pour l'indice $E(m) = 0.2$, autrement dit pour une faible absorption. En effet, plus la longueur d'onde sera faible plus le paramètre de taille x_m sera important, s'éloignant donc du régime de Rayleigh. L'effet de la longueur d'onde sera discuté plus en détail dans la section 4.3.5.

Pour conclure, cette section a montré que l'orientation de la bisphère est liée à un équilibre entre anisotropie et couplage électromagnétique, et avait un impact crucial dans la détermination de A . Ce couplage étant favorisé pour des grandes valeurs de $F(m)$ et petites de $E(m)$, et pour un recouvrement de la bisphère de 20%. De plus, il apparaît que le couplage entre deux sphères devient négligeable dès lors que la distance entre les deux centres est supérieur à 2 diamètres de sphère. A cette distance le champ électrique interne dans chaque sphère est le même que celui présent dans le cas d'une sphère isolée, menant à une même correction de la RDG.

La prochaine section investiguera, à l'aide de l'approche phaseurielle décrite en section 2.5, les phénomènes observés ici. A cet effet, un développement mathématique de la VIE est nécessaire.

4.3 Approche microscopique : Phaseur

Contrairement à l'approche macroscopique utilisée dans la section précédente, qui analyse la section efficace de diffusion d'un objet à partir de l'onde totale diffusée, l'approche microscopique permet, par une analyse locale du champ électrique interne, d'observer la contribution jouée par chaque ondelette émise par un élément de volume de l'objet, dans l'onde totale diffusée. Une compréhension approfondie des valeurs des sections efficaces obtenues est alors possible.

4.3.1 Développement mathématique

Comme mentionné en section 2.9.2, dans le cas de la RDG, le champ électrique interne de l'objet diffusant devient proportionnel au champ électrique incident, à travers l'approche électrostatique (voir équation 2.92). Dans cette configuration, la diffusion en champ lointain est définie par la VIE (voir équation 2.21). Dans notre configuration de diffusion avec onde incidente polarisée verticalement $\theta \in [x, z]$, on peut écrire

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ 0 \\ \sin(\theta) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ 0 \\ \sin(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin^2(\theta) & 0 & -\cos(\theta) \sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta) \cos(\theta) & 0 & \cos^2(\theta) \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

En introduisant la matrice précédente dans la VIE (équation 2.21), cela donne l'amplitude du champ diffusé pour une onde incidente polarisée verticalement

$$\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{4\pi} (m^2 - 1) \int_{V^{\text{int}}} \begin{pmatrix} E_x^{\text{int}} \sin^2(\theta) - E_z^{\text{int}} \cos(\theta) \sin(\theta) \\ E_y^{\text{int}} \\ -E_x^{\text{int}} \sin(\theta) \cos(\theta) + E_z^{\text{int}} \cos^2(\theta) \end{pmatrix} \exp(-ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4.3)$$

avec $\mathbf{E}^{\text{int}} = [E_x^{\text{int}} \cdot \hat{\mathbf{x}} + E_y^{\text{int}} \cdot \hat{\mathbf{y}} + E_z^{\text{int}} \cdot \hat{\mathbf{z}}]$ (complexe). Notre objectif est d'observer l'erreur comise par la RDG-FA au travers de la non uniformité du champ électrique interne. L'amplitude

du champ électrique au sein d'une particule dans les limites de la RDG est $\frac{3}{m^2+2}E_0$ (voir équation 2.92). Nous définissons donc un phaseur (nombre complexe) de façon à ce que son module vaille 1 si les hypothèses de validité de la RDG sont respectées

$$z_{\nu,i}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{m^2 + 2}{3E_0} E_{\nu}^{\text{int}} \exp(-ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (4.4)$$

où $\nu = x, y, z$ selon l'état de polarisation incidente. Dans le cadre de ce chapitre consacré à la polarisation incidente verticale $\nu = y$. On note que cette expression du phaseur diffère légèrement de celle introduite par [Berg, 2012] et rappelée le chapitre 2 (équation 2.68).

Cependant, dans le cas général (hors RDG) les champs E_x^{int} , E_z^{int} sont non nuls et nous leur associons des phaseurs faisant appel aux composantes associées du champ électrique interne en respect de l'équation 4.4. En substituant les amplitudes des champs électriques par leurs phaseurs respectifs dans l'équation 4.3 en forme discrète, on obtient

$$\mathbf{E}_1^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \frac{3k^2}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) E_0 \sum_{i=1}^N \begin{pmatrix} z_{x,i}(\hat{\mathbf{r}}) \sin^2(\theta) - z_{z,i}(\hat{\mathbf{r}}) \cos(\theta) \sin(\theta) \\ z_{y,i}(\hat{\mathbf{r}}) \\ -z_{x,i}(\hat{\mathbf{r}}) \sin(\theta) \cos(\theta) + z_{z,i}(\hat{\mathbf{r}}) \cos^2(\theta) \end{pmatrix} \Delta V. \quad (4.5)$$

si la polarisation du capteur est verticale au plan de diffusion (vv), seule la composante y du champ électrique diffusé $\mathbf{E}_1^{\text{sca}}$ est à considérer

$$\mathbf{E}_{1,\text{vv}}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{y}} \frac{3k^2}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) E_0 \sum_{i=1}^N z_{y,i}(\hat{\mathbf{r}}) \Delta V, \quad (4.6)$$

Ici, le phaseur dépend de l'angle de diffusion (dépendance à $\hat{\mathbf{r}}$). Il est intéressant de voir que dans le cas particulier de la diffusion avant $\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{x}}$, le phaseur impliqué dans le calcul du champ diffusé en polarisation verticale-verticale s'écrit

$$z_{y,i}(\hat{\mathbf{x}}) = \frac{m^2 + 2}{3E_0} E_y^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) \exp(-ikx_i). \quad (4.7)$$

Reprenons maintenant le calcul de la section efficace à partir du champ électrique diffusé (équation 2.31) adapté en configuration vv

$$\frac{dC_{\text{vv}}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{|\mathbf{E}_{1,\text{vv}}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}})|^2}{E_0^2}, \quad (4.8)$$

En substituant dans cette équation le champ diffusé donné par l'équation 4.6 on obtient

$$\frac{dC_{\text{vv}}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \left| \sum_{i=1}^N z_{y,i}(\hat{\mathbf{r}}) \right|^2 \Delta V^2. \quad (4.9)$$

En normalisant cette section efficace par celle donnée par la RDG (avec $z_{\text{RDG}}(\hat{\mathbf{x}}) = 1 + i0$ en respect de la définition même du phaseur), on parvient à exprimer la correction à apporter à la RDG en diffusion avant ($\hat{\mathbf{x}}$), en configuration vv

$$A_{\text{vv}}(\Psi) = \frac{\left| \sum_{i=1}^N z_{y,i}(\hat{\mathbf{x}}) \right|^2}{\left| \sum_{i=1}^N z_{\text{RDG}}(\hat{\mathbf{x}}) \right|^2} \equiv |z_{y,i}|^2. \quad (4.10)$$

Ici, l'expression A_{vv} diffère de celle donnée par A car elle est exprimée pour une orientation Ψ donnée de la bisphère relativement à la propagation de l'onde incidente. On rappelle que $A = \langle A_{\text{vv}} \rangle_{\psi}$.

On note qu'en polarisation vh, comme le détecteur est placé dans le plan x - z , le champ diffusé en polarisation horizontale dépend de x et de z . Par conséquent, il convient de projeter le champ diffusé (équation 4.5) dans ce plan

$$E_{1,vh}^{sca}(\hat{\mathbf{r}}) = \mathbf{E}_1^{sca}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \begin{pmatrix} -\sin(\theta) \\ 0 \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

L'expression de la section efficace de diffusion vh devient alors

$$\frac{dC_{vh}^{sca}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \left| \sum_{i=1}^N [z_{x,i}(\hat{\mathbf{r}}) \sin(\theta) + z_{z,i}(\hat{\mathbf{r}}) \cos(\theta)] \right|^2 \Delta V^2. \quad (4.12)$$

On voit que ce terme de polarisation croisée sera non nul dès lors que les composantes $z_{x,i}$ et $z_{z,i}$ sont elles-mêmes non nulles. Ceci explique pourquoi la RDG stipule des sections efficaces vh nulles. En effet, en RDG seule la composante y du champ électrique interne est considérée.

Pour les polarisations hh et hv, l'approche est similaire. Cependant, il convient de revoir le calcul du terme de la VIE développé plus haut en équation 4.3.1 pour une onde incidence polarisée verticalement. Le lecteur pourra reprendre les calculs de [Berg et al., 2008c] (équations 20-22 avec $\phi = 0^\circ$, et les composantes du champ électrique adaptées à notre configuration de diffusion). Par cette approche, on peut exprimer les expressions des sections efficaces de diffusion angulaire en polarisations hh et hv en fonction des phaseurs

$$\frac{dC_{hh}^{sca}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \left| \sum_{i=1}^N [z_{y,i}(\hat{\mathbf{r}}) \cos(\theta) - z_{x,i}(\hat{\mathbf{r}}) \sin(\theta)] \right|^2 \Delta V^2, \quad (4.13)$$

et

$$\frac{dC_{hv}^{sca}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \left| \sum_{i=1}^N [z_{z,i}(\hat{\mathbf{r}}) \cos^2(\theta) - z_{x,i}(\hat{\mathbf{r}}) \sin(\theta) \cos(\theta)] \right|^2 \Delta V^2, \quad (4.14)$$

Pour cet état de polarisation incidente, dans la limite de la RDG, nous aurons $z_{x,i} = z_{z,i} = 0$. De cette manière, en RDG, les équations précédentes mènent à $\frac{dC_{hv}^{sca}}{d\Omega} = 0$ et $\frac{dC_{hh}^{sca}}{d\Omega} = \frac{dC_{vv}^{sca}}{d\Omega} \cos^2(\theta)$. La dépendance au $\cos^2(\theta)$ est bien retrouvée dans le cas de particules très petites devant la longueur d'onde (voir section 2.4.1).

4.3.2 Représentation graphique des phaseurs

La figure 4.5(a) montre les phaseurs en diffusion avant (équation 4.7) dans un plan complexe, pour une sphère (a), une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a$ orientée horizontalement par rapport à $\hat{\mathbf{n}}^{inc}$ (b), et orientée verticalement (c). Le rayon de chaque sphère est constant $a = 21.1$ nm et l'indice optique est fixé à $m = 1.17 + i0.77$ pour $\lambda = 532$ nm. Les points verts représentent les phaseurs $z_{y,i}$ et les points jaunes leur moyenne $\overline{z_{y,i}}$.

On peut voir que pour une sphère, une dispersion des phaseurs est présente autour de la valeur théorique prévu par la RDG $z_{RDG} = 1 + i0$ (point noir). Néanmoins, le phaseur moyen en (a) reste proche de la valeur en RDG. Comme A_{vv} est le module au carré de ce phaseur moyen, cela signifie (équation 4.10) que la correction à la RDG est proche de 1, $A_{vv} = 1.006$. La dispersion des points est due à la non-uniformité du champ électrique interne. Cependant, cette non-uniformité des points est répartie de manière équilibrée autour de la valeur RDG. De ce fait, un phénomène de compensation apparaît. Cette conclusion reste plus ou moins valide pour la bisphère horizontale en (b).

En (c), où la bisphère est verticalement orientée, la dispersion des phaseurs est plus marquée, en particulier à l'extérieur du cercle de module 1, provoquant une correction à la RDG $A_{vv}(\Psi) > 1$. A l'inverse, en (b) la dispersion des phaseurs donne une correction inférieur à 1. Le champ

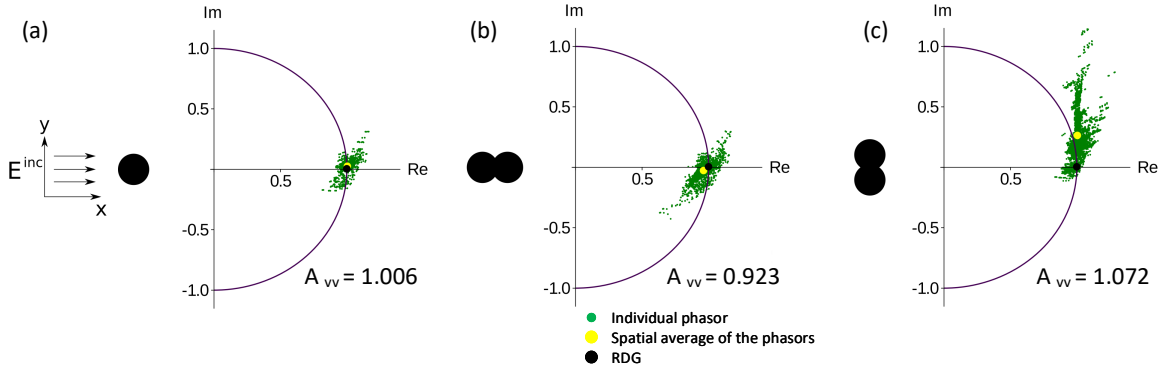


FIGURE 4.5 – Diagramme des phaseurs pour une sphère (a), et une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$ orientée horizontalement (b), ou verticalement (c) par rapport à la propagation de l'onde incidente $\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}$. Les sphères ont un rayon $a = 21.1$ nm et un indice optique $m = 1.17 + i0.77$ pour $\lambda = 532$ nm.

électrique interne est donc dépendant de l'orientation de la bisphère, et cette dépendance se traduit par une dispersion des phaseurs vers l'extérieur ou l'intérieur du cercle de module 1, menant à des valeurs de A supérieures ou inférieures à 1. Cela explique les barres d'erreurs dans la figure 4.3.

Finalement, cette section nous montre que c'est la non-uniformité du champ électrique interne qui est la raison des écarts à la RDG. En effet, celle-ci prévoit un champ constant, décrit ici par z_{RDG} , néanmoins, comme on peut le voir en figure 4.5(a), même pour une sphère diffusant dans le Régime de Rayleigh, cette hypothèse peut être trop contraignante. De plus, selon l'indice et l'orientation de l'objet, cette non-uniformité peut être très variée. Par conséquent, la prochaine section étudiera leurs effets pour plusieurs indices différents.

4.3.3 Effets de l'orientation et de l'indice

La dépendance des phaseurs à l'orientation est examinée plus en détail en figure 4.6. Le graphique (a) montre les phaseurs moyennés pour chaque orientation de la bisphère $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$ (en symboles creux), pour différentes valeurs de fonctions d'absorptions $E(m)$. L'orientation horizontale et verticale de la bisphère sont respectivement, situés au début (en bas à gauche) et à la fin (en haut à droite) des symboles creux pour une fonction d'absorption donnée, et sont représentées pour le cas $E(m) = 0.50$ par deux sphères grises. L'arc de cercle de module égale à 1, représenté par une ligne noire, montre que pour certaines orientations de la bisphère $|\overline{z_{y,i}}| < 1$, donc $A_{\text{vv}}(\Psi) < 1$. Néanmoins, pour la majorité des points $A_{\text{vv}}(\Psi) > 1$. A noter que la diffusion avant en RDG est définie par $z_{\text{RDG}} = 1 + i0$ et est représentée par l'arc de cercle noir.

Les symboles remplis représentent les phaseurs moyennés sur les orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$ pour un $E(m)$ donné. Attention, ce terme $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$, n'est pas directement relié à A , car $|\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}|^2 \neq \langle |\overline{z_{y,i}}|^2 \rangle_{\Psi} = A$ (voir équation 4.10). Cependant, puisque notre objectif est de faire une analyse phaseurielle, nous avons besoin d'un complexe pour le représenter graphiquement. Par conséquent, nous faisons la moyenne avant la norme au carré $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$. En réalité, comme la dispersion des phaseurs $z_{y,i}$ pour chaque orientation est suffisamment faible, écrire $|\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}|^2 \approx \langle |\overline{z_{y,i}}|^2 \rangle_{\Psi}$ ne cause pas d'erreurs significatives. En outre, ce terme $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$ est uniquement utilisé dans le but d'illustrer graphiquement le lien à A .

Pour le cas $E(m) = 0.50$, on peut voir en regardant les $|\overline{z_{y,i}}|$ que A peut être inférieur à 1, indiquant que la RDG surestime la diffusion avant. A l'inverse, pour les valeurs 0.20 et 0.35 de $E(m)$, on peut voir que A augmente avec $E(m)$, dépassant ainsi 1, indiquant que la RDG sous-estime la diffusion avant. De plus, la dispersion des phaseurs moyens due à l'orientation

augmente elle aussi. Cela est consistant avec le comportement des barres d'erreurs représentant l'écart-type observés en figure 4.3. Finalement, on peut conclure que, plus un objet est absorbant, moins il sera dépendant de l'orientation de la bisphère. En effet, sa dispersion sera plus faible due à une plus faible non-uniformité du champ électrique interne, autrement dit, augmenter l'absorption tend à uniformiser le champ électrique interne.

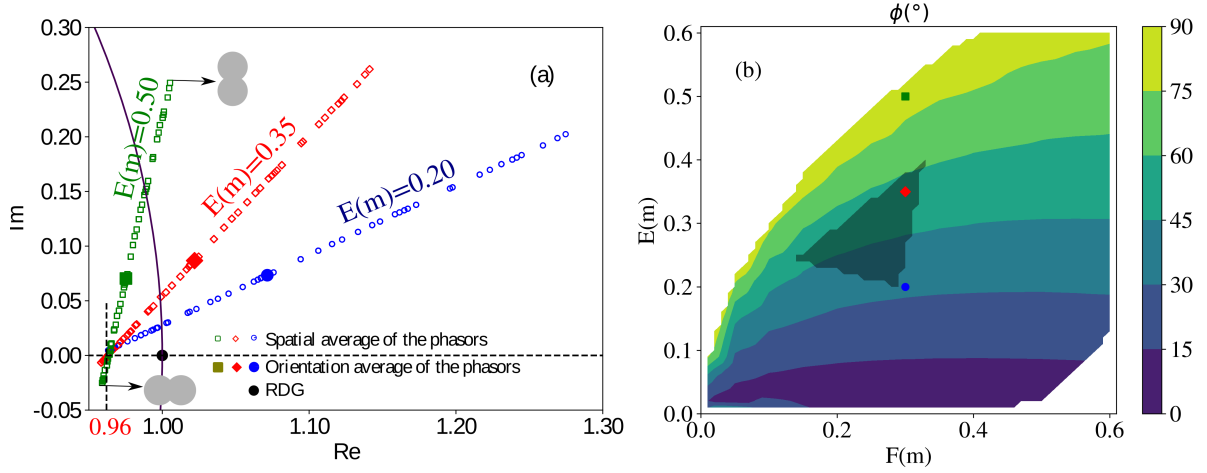


FIGURE 4.6 – Analyse phaseurielle des effets de l'orientation Ψ et de l'indice m . Le graphique (a) montre les phaseurs moyens $\overline{z_{y,i}}$ (symboles creux) pour différentes orientations Ψ de la bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$. La paire de sphère grise verticale ou horizontale indique l'orientation de la bisphère par rapport à $\hat{\mathbf{n}}^{\text{inc}}$. Trois différents indices optiques ayant une même fonction de diffusion $F(m) = 0.30$, mais différentes fonctions d'absorption $E(m)$ sont considérés : $E(m) = 0.50$ avec $m = 1.17 + i0.77$ (symboles carrés verts), $E(m) = 0.35$ avec $m = 1.53 + i0.75$ (symboles diamants rouges), et $E(m) = 0.20$ avec $m = 1.90 + i0.57$ (symboles ronds bleus). Les symboles pleins correspondent aux phaseurs moyens moyennés sur les orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$. Le graphique (b) montre le décalage de phase Φ (en degrés) du champ électrique interne, par rapport à celui prévu par la RDG. Le triangle noir correspond au domaine contenant les indices de suie délimité par sa composition : organique, graphitique, et amorphe, à $\lambda = 532$ nm (voir le tableau 1 de [Sorensen et al., 2018]).

Une autre caractéristique du graphique (a) est que pour chaque $E(m)$ considéré, les phaseurs se dispersent dans le plan complexe selon un motif linéaire lorsque l'orientation de la bisphère évolue de l'horizontale à la verticale. On obtient ainsi 3 droites de dispersion dépendante de l'indice. Ces trois lignes du motif des phaseurs se croisent non loin de $\overline{z_{y,i}} \approx 0.96 + i0$. Une valeur proche, mais pas égale, à l'approximation RDG ($z_{\text{RDG}} = 1 + i0$). Le décalage observé de ce point d'intersection par rapport à z_{RDG} est dominé par l'exponentielle dans la définition du phaseur (voir équation 4.7). Cette exponentielle est dominée par le paramètre de taille de la particule, et exprime l'écart causé par le non-respect de la condition $x_p \ll 1$ entre la diffusion vers l'avant réelle et celle en RDG.

L'indice de réfraction m affecte la pente du motif linéaire des phaseurs. Cela indique que pour un matériau donné, et pour toutes les orientations de la bisphère, en moyenne, un déphasage constant du champ électrique interne par rapport à celui prévu par RDG est observé. Le graphique (b) montre ce déphasage Φ pour différents m en termes de $F(m)$ et $E(m)$. Nous observons que Φ est faible lorsque $E(m)$ est faible. Cela est en accord avec le graphique (a) et la seconde hypothèse de la RDG $\rho = 2x_p |m - 1| < 1$. L'augmentation de $E(m)$ a pour résultat de rendre le champ électrique interne uniforme, et donc plus conforme à l'approximation de la RDG. Néanmoins, la phase s'écarte de celle prévue par la RDG. En effet, nous voyons que Φ peut atteindre 90° pour les plus grands $E(m)$ et $F(m)$ considérés. Cependant, comme on peut le voir pour les particules de suie (domaine du triangle noir), la phase est restreinte dans une

plage allant de 30° à 60° , ce qui correspond globalement aux lignes droites entre $E(m) = 0.20$ et $E(m) = 0.35$ du graphique (a).

La figure 4.3 a montré que selon l'écartement entre les deux sphères, les barres d'erreurs liées à l'orientation, étaient plus ou moins importantes. La prochaine section cherche à comprendre ce phénomène en observant, comme pour la figure 4.6(a), les phaseurs moyens pour chaque orientation, non plus en faisant varier l'indice, mais l'écartement.

4.3.4 Effets de l'écartement sur $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$

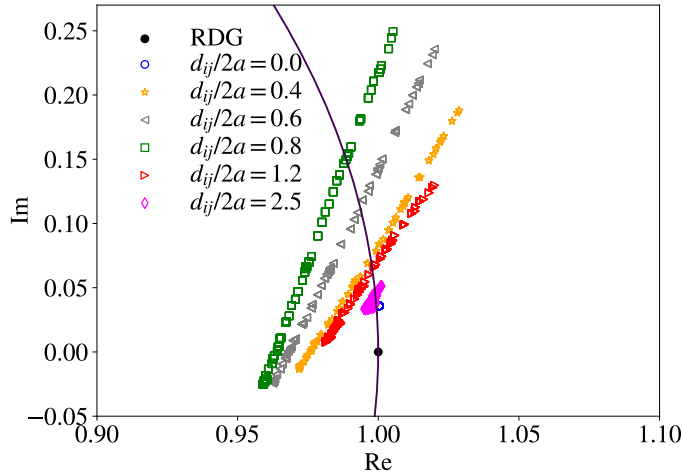


FIGURE 4.7 – Analyse phaseurielle des effets de l'écartement pour $m = 1.17 + i0.77$ et $\lambda = 532$ nm. Les symboles creux correspondent aux phaseurs moyens pour chaque orientations $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$, pour différentes valeurs d'écartements $d_{ij}/2a$.

La figure 4.7 montre la moyenne des phaseurs pour chaque orientation de la bisphère $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$, pour un indice $m = 1.17 + i0.77$, une longueur d'onde incidente $\lambda = 532$ nm, et pour différents écartements $d_{ij}/2a$. On retrouve les symboles carrés verts observés en figure 4.6 pour l'écartement $d_{ij}/2a = 0.8$. On peut voir que quel que soit l'écartement, la linéarité entre les différentes orientations est toujours présente, excepté de manière logique, le cas $d_{ij}/2a = 0$ représentant une sphère. En effet, pour une sphère, l'orientation n'a pas d'importance car elle est centrosymétrique et le volume est uniformément distribué.

Comme on a pu le voir dans la figure 4.3, avec les barres d'erreurs représentant l'écart-type, la dispersion linéaire des points grandit avec l'écartement, jusqu'à atteindre son maximum pour $d_{ij}/2a = 0.8$, autrement dit pour un recouvrement de 20%. La phase augmente elle aussi, à l'inverse de l'amplitude qui diminue. À partir de cet écartement, augmenter la distance entre les sphères ne fera que diminuer la dispersion et donc se rapprocher du cas d'une unique sphère. C'est une des conclusions de la figure 4.3, une fois la distance de couplage dépassée, le champ électrique interne dans chaque sphère est quasiment le même que celui présent dans la cas d'une seule sphère. Dans la figure 4.7, cela est observable avec les symboles diamants en magenta correspondant au cas $d_{ij}/2a = 2.5$. En effet, les symboles sont proches du cercle bleu correspondant au cas $d_{ij}/2a = 0$, et très peu dispersés, indiquant une faible dépendance à l'orientation et un terme correctif A similaire à celui d'une sphère unique.

Une explication possible de la dispersion linéaire des phaseurs moyens pour chaque orientation est l'anisotropie. En effet, comme on le verra par la suite, dans le cas de larges agrégats plus compacts, la dispersion des phaseurs moyens due à l'orientation est faible. Se rapprochant donc d'un cas d'une particule sphérique. À l'inverse, pour des agrégats plutôt petits présentant une certaine anisotropie, la linéarité est toujours présente. Cette observation est intéressante car si

en effet, la dispersion est faible, il pourrait être possible d'évaluer les propriétés radiatives sans moyenne sur plusieurs orientations. Cela permettrait de réduire considérablement le temps de calcul des propriétés radiatives des agrégats fractals de grandes tailles.

Dans les sections précédentes, les effets liés à, l'indice optique, l'orientation, et l'écartement ont été étudiés. La prochaine section s'intéressera cette fois, aux effets de la longueur d'onde.

4.3.5 Effets de la longueur d'onde

La figure 4.8 illustre l'impact de la longueur d'onde pour un certain intervalle ($\lambda \in [266 - 1064]$ nm), sur la distribution des phaseurs moyens d'une bisphère pour $m = 1.17 + i0.77$ et $d_{ij}/2a = 0.8$. Dans le but d'étudier uniquement l'effet de la longueur d'onde, on suppose ici qu'il n'y a pas de dispersion spectrale de l'indice. De plus, cet intervalle de longueur d'onde est choisi car considéré comme représentatif des techniques laser utilisées pour la caractérisation des particules de suie. Une fois encore, les symboles creux représentent les $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$ et les symboles pleins leurs moyennes sur les orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$.

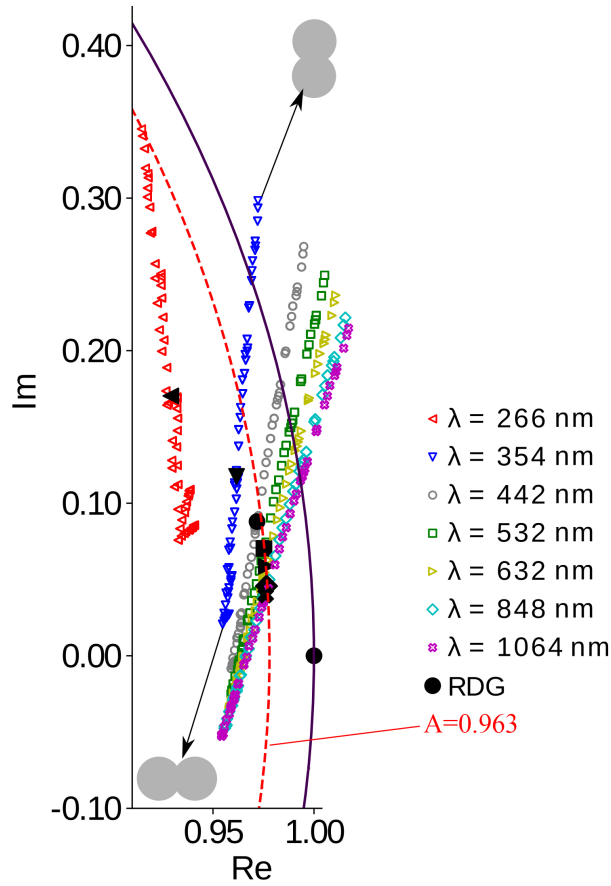


FIGURE 4.8 – Analyse phaseurielle d'une bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$ pour un indice $m = 1.17 + i0.77$ et différentes longueurs d'ondes. Les symboles vides représentent les $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$ et les symboles pleins leur moyenne sur les orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$. Le cercle rouge représente les phaseurs où $|\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}|$ donne une valeur de $A = 0.963$.

Nous retrouvons la dispersion linéaire dans le plan complexe des phaseurs pour différentes orientations. Cependant, la pente et la position des points varient avec λ . À noter que, à l'inverse, de l'effet de l'indice et de l'écartement observé en section 4.3.4 et 4.3.3, la longueur des droites ne semble pas vraiment impactée par la variation en λ . L'alignement des points semble globalement conservé mais la phase est affectée. Diminuer λ revient à augmenter le paramètre de taille x_m et donc, produire un décalage de phase. Ce phénomène est expliqué par l'exponentielle présente

dans l'équation 4.7. De plus, un changement en amplitude apparaît, qui peut être piloté par une variation du champ électrique interne. Hormis les variations de la distribution des phaseurs, on peut voir qu'une valeur de $|\langle \overline{z_{y,i}} \rangle|^2 = 0.963 \pm 0.004$, indiquée par le cercle rouge, est présente pour un intervalle de longueur d'onde $\lambda \in [442 - 1064]$ nm. En outre, l'écart par rapport à cette valeur pour $\lambda = 266$ nm n'est que de 7%. Par conséquent, la longueur d'onde à un effet important sur la phase et la pente des phaseurs, cependant, la valeur moyenne 0.963 semble plutôt robuste pour une large gamme de λ , indiquant une faible dépendance de l'amplitude à λ .

En supposant qu'il n'y a pas de dispersion spectrale de l'indice, à l'aide de la règle d'invariance d'échelle (voir section 2.1.4), on peut étendre ces résultats à d'autres paramètres de tailles x_m . Par exemple, les résultats obtenus ici, peuvent être transposés au cas d'une longueur d'onde fixe $\lambda = 532$ nm, et d'une bisphère présentant des rayons de sphère a allant de 10 à 40 nm.

4.4 Représentation spatiale

Les sections précédentes montrent que les corrections les plus importantes pour amener la RDG en accord avec la véritable diffusion vers l'avant sont principalement dues à la non-uniformité du champ électrique interne, qui lui-même dépend fortement de l'orientation de la bisphère. Cette section vise à déterminer spatialement où réside cette non-uniformité.

4.4.1 Cas de la diffusion avant

En notant $z_{y,i} = a_{y,i} + ib_{y,i}$, et en utilisant l'équation 4.10, il est possible de définir une correction locale à apporter à la RDG pour la diffusion avant

$$A_{vv,i}(\Psi) = \underbrace{a_{y,i}^2 + b_{y,i}^2}_{\text{amplitude}} - \underbrace{\left[(a_{y,i} - \overline{a_{y,i}})^2 + (b_{y,i} - \overline{b_{y,i}})^2 \right]}_{\text{dispersion}}. \quad (4.15)$$

La contribution locale de chaque dipôle $\mathbf{r}_i$ est donc liée à la différence de l'amplitude du phaseur avec un terme de dispersion. Cette équation vérifie que $A_{vv}(\Psi) = \overline{A_{vv,i}(\Psi)}$.

La figure 4.9 montre des coupes dans le plan x - y en $z = 0$ d'une sphère, pour les trois indices étudiés dans la figure 4.6 à $\lambda = 532$ nm. La lumière incidente est polarisée verticalement le long de l'axe y et se propage le long de l'axe x . La seconde colonne nous montre que dans le cas d'une sphère, la dispersion (second terme de l'équation 4.15) est négligeable. En effet, comme on a pu le voir en figure 4.5(a), la répartition des phaseurs est plutôt bien centrée autour de sa moyenne (voir équation 4.15). En revanche, la colonne de gauche nous montre une légère non-uniformité. Un gradient est observable le long de l'axe de propagation de la lumière, montrant une diminution du champ électrique interne local dans cette direction. Ce gradient, mène à une sur-estimation de la RDG car celle-ci suppose un champ constant. En observant les différentes coupes (a,c,e) correspondants à différents $E(m)$. On peut voir que, l'absorption diminue le gradient observé (graphique (a), $E(m) = 0.50$). En effet, l'absorption a pour effet de rendre le champ électrique plus uniforme. Cela était l'une des conclusions de la figure 4.6. Bien que l'absorption rend le champ électrique plus uniforme, celui-ci peut toutefois être différent du champ uniforme prévu par la RDG.

La figure 4.10 reprend la même configuration de coupes pour un indice $m = 1.17 + i0.77$ à $\lambda = 532$ nm, mais pour une bisphère orientée horizontalement puis verticalement, avec $d_{ij}/2a = 0.8$ et $a = 21.1$ nm. Contrairement à la sphère, pour la bisphère, le terme de dispersion et les $A_{vv,i}$ présentent de forts gradients aux points de recouvrement. Cet effet rappelle les augmentations de champ trouvées à proximité des intersections de conducteurs parfaits [Jackson, 1975]. Bien sûr, ces sphères ne sont pas des conducteurs parfaits et le comportement du champ près de l'intersection sphère-sphère est un domaine à étudier plus en détails. Certains travaux liés à cette situation existent, montrant des preuves de l'augmentation du champ à ces endroits [Wang et al., 2003].

La figure 4.10 explique également pourquoi la dispersion est plus grande pour la bisphère que pour une sphère isolée. La forme particulière de la bisphère entraîne des contributions plus

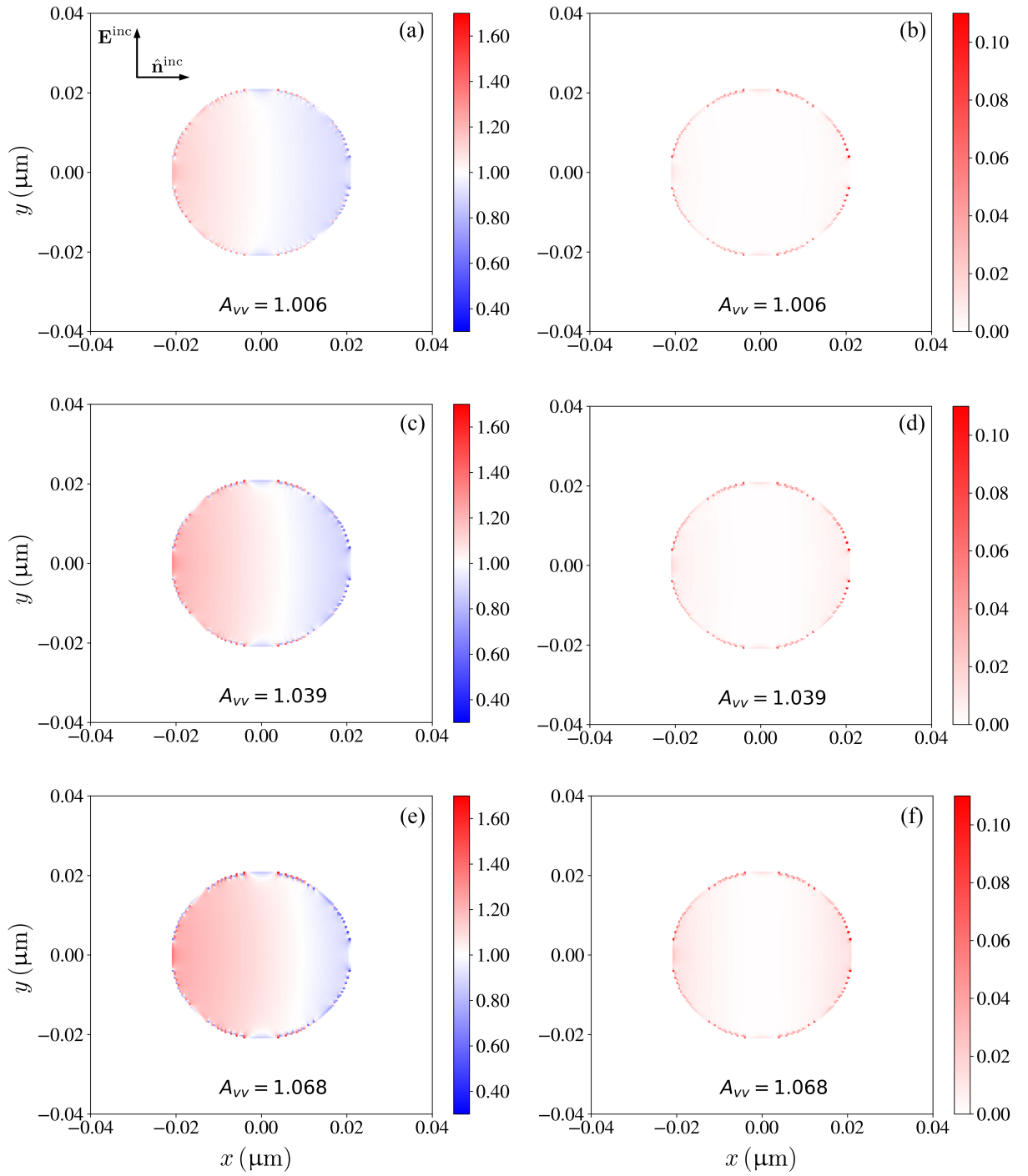


FIGURE 4.9 – Représentation de la correction locale à apporter à la RDG, en coupe de sphère de rayon $a = 21.1$ nm pour différents indices, $m = 1.17 + i0.77$ graphiques (a) et (b), $m = 1.53 + i0.75$ graphiques (c) et (d), et $m = 1.90 + i0.57$ graphiques (e) et (f), à $\lambda = 532$ nm. La première colonne représente la contribution locale $A_{vv,i}(\Psi)$ et la seconde représente le terme de dispersion de l'équation 4.15.

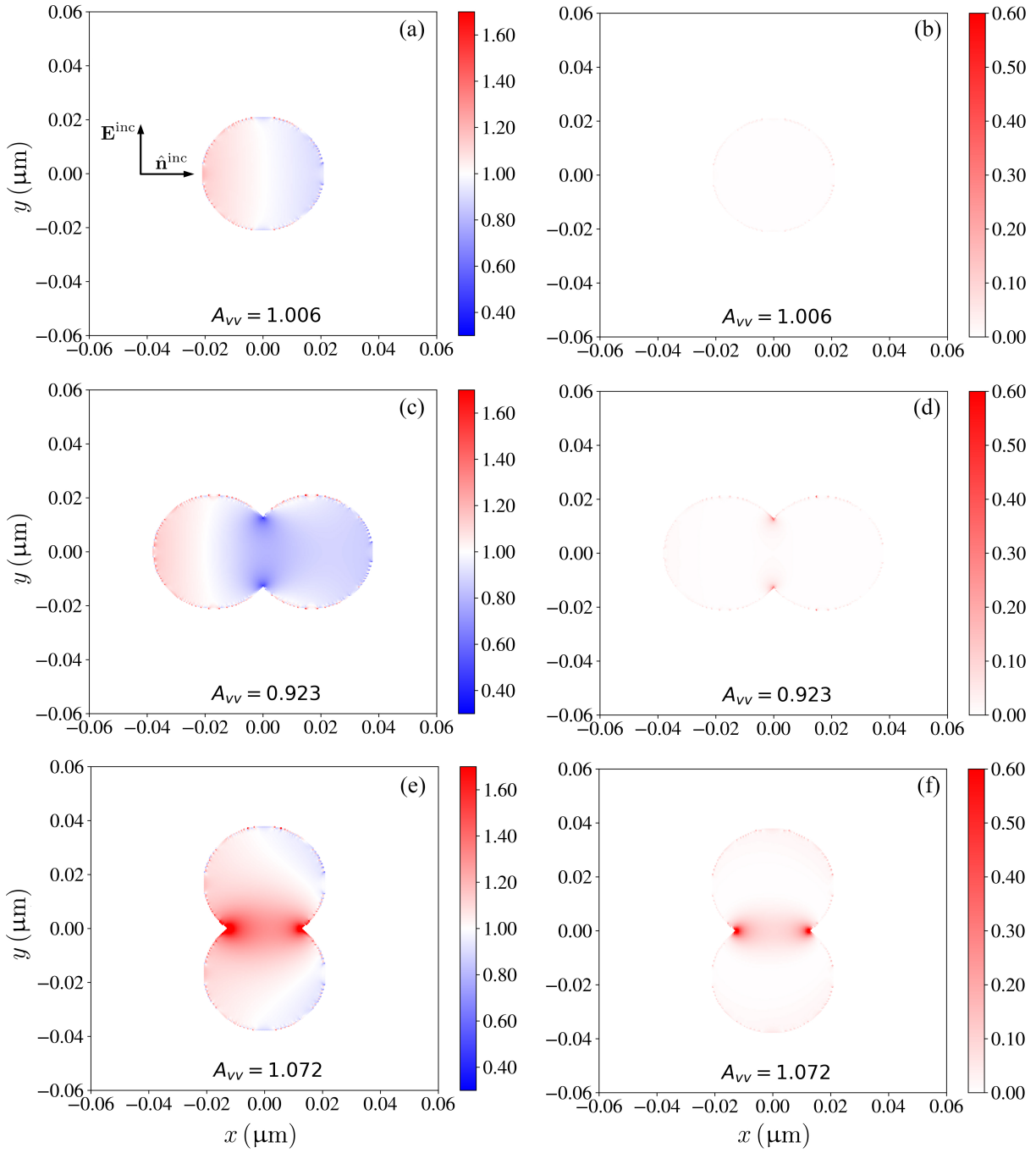


FIGURE 4.10 – Représentation de la correction locale à apporter à la RDG en coupes de sphère pour la première ligne, de bisphère en recouvrement $d_{ij}/2a = 0.8$ orientée horizontalement en deuxième ligne, et verticalement en troisième ligne, pour $m = 1.17 + i0.77$ à $\lambda = 532$ nm. La première colonne représente la contribution locale $A_{vv,i}(\Psi)$ et la seconde représente le terme de dispersion de l'équation 4.15.

importantes du terme de dispersion aux points d'intersections. De même, dans ces régions les valeurs des $A_{vv,i}$ présentent une tendance opposée selon l'orientation de la bisphère. Pour une orientation horizontale, les $A_{vv,i}$ sont inférieurs à 1 menant à une surestimation de la RDG. A l'inverse, pour une orientation verticale, les $A_{vv,i}$ sont supérieurs à 1 menant à une sous-estimation de la RDG.

L'analyse confirme ce que l'on attendait, à savoir que l'orientation de la bisphère a un impact sur l'intensité diffusée dans la direction avant [Zywietz et al., 2015]. La distribution interne de la correction à apporter à l'approximation RDG permet de mettre en évidence les causes des dispersions des phaseurs observées en figures 4.6 et 4.8. Les fortes courbures de la bisphère en recouvrement, produisent de grands gradients du champ électrique interne, et donc une sur ou sous-estimation significative de la RDG selon l'orientation de la bisphère.

4.4.2 Cas de l'absorption

Il est également possible de lier le phaseur et le terme correctif à la RDG pour l'absorption h . En exprimant le champ électrique interne comme

$$\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) = \frac{3E_0}{m^2 + 2} [z_{x,i}(\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{x}} + z_{y,i}(\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{y}} + z_{z,i}(\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{z}}] \exp(ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (4.16)$$

et en introduisant cette expression dans l'équation 2.77 donnant la section efficace d'absorption en DDA, on obtient

$$C_v^{\text{abs}} = \frac{9k}{4\pi}(\Delta V)^2 F(m) \left[\text{Im} \left\{ \frac{4\pi\epsilon_0}{\alpha^*} \right\} - \frac{2k^3}{3} \right] \sum_{i=1}^N [|z_{x,i}|^2 + |z_{y,i}|^2 + |z_{z,i}|^2]. \quad (4.17)$$

Ici, le sous-exposant v est ajouté pour préciser la polarisation du champ électrique incident qui, dans notre cas, est "verticale" au plan de diffusion (voir schéma 4.1). Dans le cas d'une autre polarisation, l'équation 4.17 ne sera pas modifiée, mais les valeurs des phaseurs $z_{x,i}$, $z_{y,i}$, $z_{z,i}$ le seront. De plus, à l'inverse de la section efficace de diffusion angulaire, un seul " v " est nécessaire dans le cas de l'absorption car celle-ci n'est pas dépendante de la polarisation du détecteur. En effet, elle dépend du champ électrique interne $\mathbf{E}^{\text{int}}$ et pas du champ diffusé $\mathbf{E}^{\text{sca}}$, autrement dit de la VIE.

Dans le régime RDG, pour une source lumineuse incidente polarisée verticalement, seule la composante y du champ électrique incident est considérée, $z_{y,i} = 1$ et $z_{x,i} = z_{z,i} = 0$. De plus, en remplaçant α par l'expression donnée par l'équation 2.74, et en supposant que la discrétisation de l'objet dans DDSCAT est suffisamment importante pour s'assurer que $k^3\Delta V \rightarrow 0$ avec $\Delta V = d^3$ (où d représente la distance inter-dipolaire), le terme $\frac{i}{2\pi}(kV)\frac{m^2-1}{m^2+2}$ dans α devient négligeable devant 1. On peut donc écrire $\alpha = \alpha^{\text{CM}}$, et

$$C_{v,\text{RDG}}^{\text{abs}} = \frac{6k^4}{4\pi} N(\Delta V)^2 F(m) \left[\frac{2\pi}{k^3\Delta V} \text{Im} \left\{ \left(\frac{m^2 + 2}{m^2 - 1} \right)^* \right\} - 1 \right]. \quad (4.18)$$

En supposant, encore une fois, que la discrétisation de l'objet par DDSCAT est suffisamment importante pour avoir $k^3\Delta V \rightarrow 0$, le terme entre crochets -1 devient négligeable. Finalement, en simplifiant les termes restants l'expression classique de la RDG pour la section efficace d'absorption est retrouvée

$$C_{v,\text{RDG}}^{\text{abs}} = \frac{6\pi V}{\lambda} E(m). \quad (4.19)$$

Le terme correctif h est le ratio de la section efficace d'absorption réelle avec celle en RDG. Cela revient à calculer le rapport entre l'équation 4.17 dans le cas réel, autrement dit avec les trois composantes du phaseur, et l'équation 4.17 dans le cas RDG, ce qui revient à ne considérer que la composante y du phaseur $z_{y,i} = z_{\text{RDG}} = 1 + i0$. Par conséquent, en RDG,

$\sum_{i=1}^N [|z_{x,i}|^2 + |z_{y,i}|^2 + |z_{z,i}|^2] = N$. Ce ratio donne le lien entre h et le phaseur

$$h_v(\Psi) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [|z_{x,i}|^2 + |z_{y,i}|^2 + |z_{z,i}|^2], \quad (4.20)$$

qui peut être écrit sous forme de moyenne

$$h_v(\Psi) = \overline{|z_{x,i}|^2} + \overline{|z_{y,i}|^2} + \overline{|z_{z,i}|^2}. \quad (4.21)$$

Similairement à A_{vv} , h_v dépend de l'orientation de l'objet par rapport au champ électrique incident. En moyennant sur les orientations, on obtient

$$h = \langle h_v \rangle_{\Psi}. \quad (4.22)$$

La figure 4.11 montre les trois composantes du phaseur sous forme vectorielle pour 2 orientations de la bisphère. Comme on peut le voir, dans les deux cas, les composantes x (première ligne) et z (deuxième ligne) sont négligeables devant y . On peut donc écrire l'approximation suivante

$$h \approx \overline{|z_{y,i}|^2}. \quad (4.23)$$

Par conséquent, comme pour la diffusion avant, l'absorption est aussi principalement dépendante de la variation des $z_{y,i}$.

En reprenant le développement $z_{y,i} = a_{y,i} + ib_{y,i}$, on peut montrer que

$$h_{v,i} \approx |z_{y,i}|^2 = a_{y,i}^2 + b_{y,i}^2, \quad \text{avec} \quad h_v = \overline{h_{v,i}}. \quad (4.24)$$

Cette équation montre donc que h_v est lié à A_{vv} à travers les $A_{vv,i}$ et du terme de dispersion de l'équation 4.15. Cela, explique la forte corrélation entre A et h observée par [Yon et al., 2008, Yon et al., 2014, Liu et al., 2016, Sorensen et al., 2018].

4.4.3 Effet de la densité dipolaire

La finesse de la discrétisation de l'objet en dipôles à un effet sur les propriétés radiatives calculées par la DDA à travers le critère $|m|kd < 0.5$. On peut voir dans les précédentes figures, montrant les coupes de la bisphère, que les dipôles formant les contours de la bisphère semblent montrer une discontinuité des valeurs. Celle-ci est liée à un effet de bord dû à la discrétisation cubique de la bisphère. En effet, dans DDSCAT, le maillage est cubique.

La figure 4.12 compare différentes densités dipolaire dans le but d'évaluer une potentielle erreur sur le calcul des termes correctifs. Elle illustre la bisphère orientée verticalement par rapport à la polarisation du champ électrique incident avec $d_{ij}/2a = 0.8$, $m = 1.17 + i0.77$ et $\lambda = 532 \text{ nm}$. Le graphique (a) est le résultat d'un calcul basé sur 14000 dipôles représentant la bisphère. Là où, les graphiques (b) et (c), ont respectivement 3 et 64 fois cette valeur. Ces résultats nous montrent que cet effet de bord existe toujours et ce quelle que soit la discrétisation. Néanmoins, il n'a pas d'impact sur le calcul des termes correctifs. En effet, comme illustré ici, $A_{vv} = 1.072$ quel que soit le nombre de dipôles représentant la bisphère tant que celui-ci est supérieur ou égale à 14000, ce qui a toujours été notre cas dans cette étude.

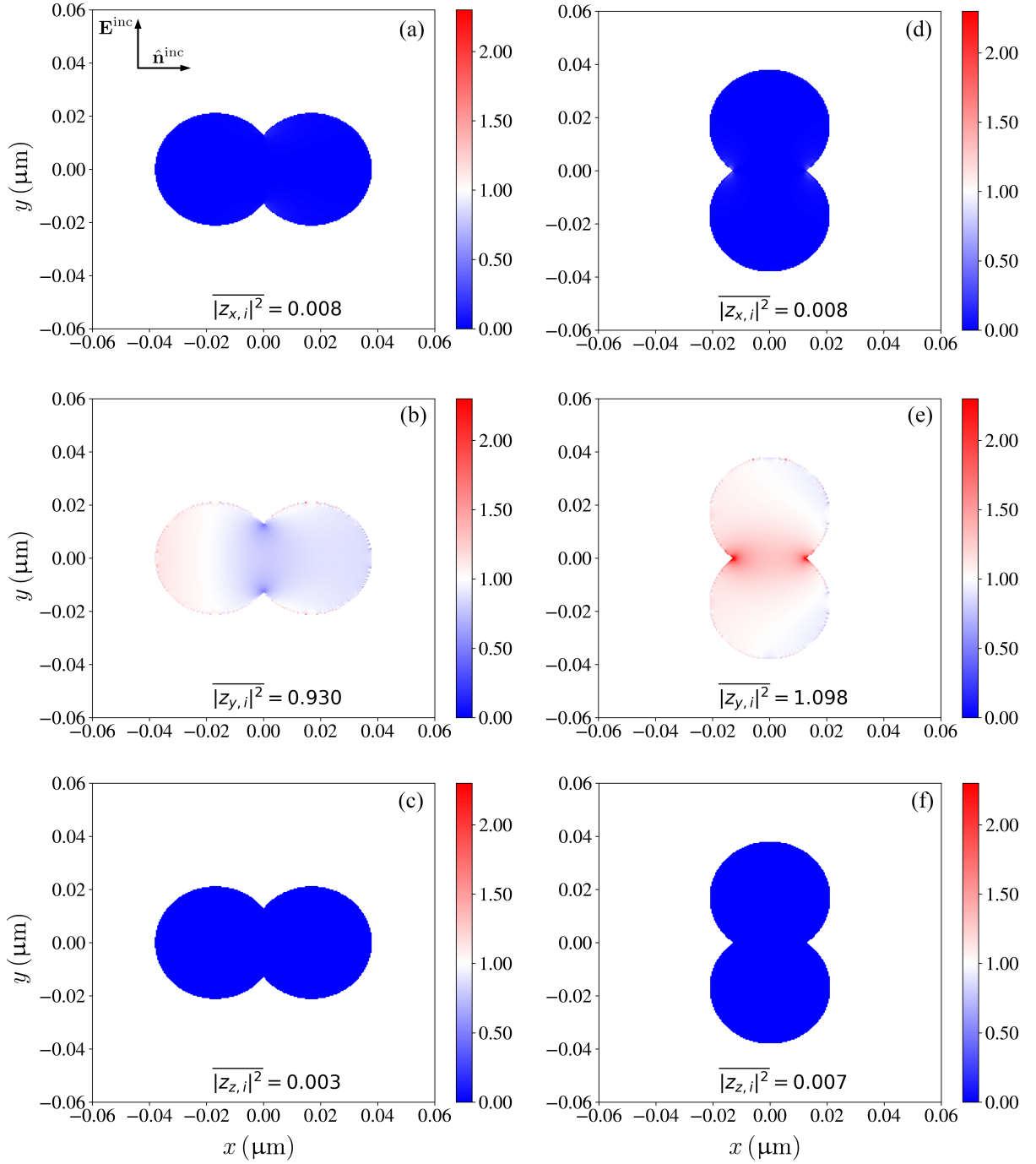


FIGURE 4.11 – Corrections locales à la section efficace d'absorption de la RDG pour une bispère orientée horizontalement ou verticalement avec $d_{ij}/2a = 0.8$. Chaque ligne montrent $|z_{x,i}|^2$, $|z_{y,i}|^2$, ou $|z_{z,i}|^2$, en tranche à travers la bispère composée de sphères de rayon $a = 21.1$ nm avec un indice $m = 1.17 + i0.77$ à $\lambda = 532$ nm.

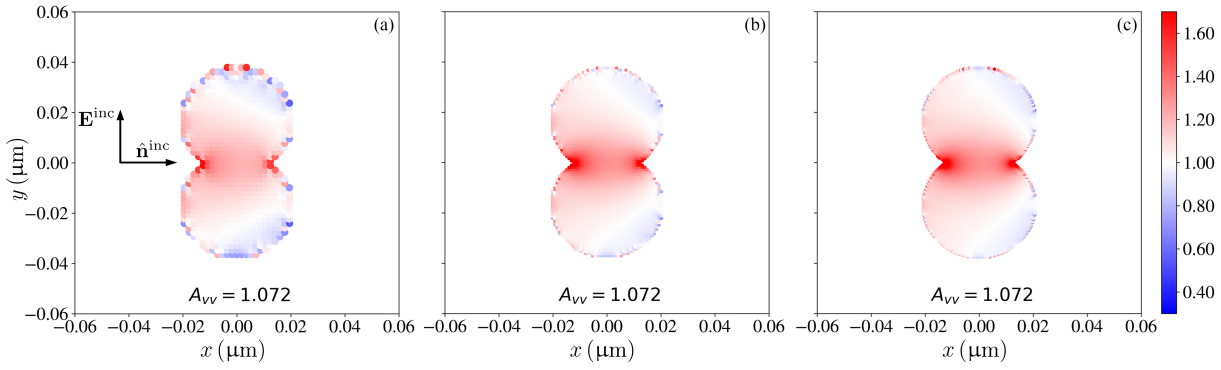


FIGURE 4.12 – Effet de la densité dipolaire, i.e. le nombre de dipôles par unité de volume, sur la représentation spatiale de la correction à apporter à la RDG en diffusion avant pour une bisphère ayant une orientation verticale par rapport à la polarisation du champ électrique incident $\hat{\mathbf{y}}$, avec $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm et $d_{ij}/2a = 0.8$.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était de mettre en évidence l'origine des écarts commis par la RDG dans le but de pouvoir par la suite mieux évaluer les sections efficaces d'aérosols composés de nanoparticules. En effet, les critères de validité de la RDG sont facilement outrepassés même dans le cas de nanoparticules. Bien que, les écarts à la RDG soient quantifiables à partir de méthodes numériques comme la DDA ou la T-matrix, une compréhension du rôle exact joué par la taille, l'indice optique, et la morphologie n'est pas si triviale.

Ici, nous avons considéré le cas d'un couplage électromagnétique le plus simple qui soit, à savoir une bisphère. Nous avons calculé les erreurs commises par la RDG par rapport à la DDA à partir d'une analyse du champ électrique interne effectuée à l'aide d'une approche phaseurielle. Cette analyse a clairement montrée que la cause des écarts de la RDG était due à la non-uniformité du champ électrique interne causée par le couplage électromagnétique que celle-ci ne prend pas en compte. Ce couplage entre les sphères est limité à une distance courte : dès 2 diamètres de sphère d'écart, celui-ci s'annule. De plus, nous proposons une interprétation du champ électrique interne en correction locale à apporter à la RDG en diffusion avant, et pour l'absorption, illustré par des coupes de l'objet. Ces dernières ont révélées une dépendance des corrections à l'orientation de la bisphère par rapport à la polarisation du champ électrique incident. Selon l'orientation, la RDG peut sur-estimer ou sous-estimer les sections efficaces. Cela étant piloté par un fort couplage aux points de contacts des sphères, et plus particulièrement quand celles-ci présentent un léger recouvrement $d_{ij} = 0.8$. L'effet de l'indice optique sur ce couplage étudié ici au moyen de $E(m)$ et $F(m)$, et du paramètre de taille, montre que les effets du $E(m)$ et l'augmentation de x_m sont similaires, à savoir une surestimation de la RDG. A l'inverse, l'augmentation du $F(m)$ et une diminution de x_m entraînent une sous-estimation de la RDG. Pour finir, une relation mathématique est trouvée entre A et h , expliquant la forte corrélation observée empiriquement auparavant.

Ce chapitre montre l'importance et l'utilité de quantifier les corrections à apporter à la RDG à partir du phaseur et motive des études à d'autres applications. Le prochain chapitre étendra cette approche pour différentes tailles d'agrégats et pour des indices optiques correspondant à différents types de particules de suie. L'approche phaseurielle sera modifiée dans le but de suivre la variation du champ électrique interne lors de son passage dans l'agrégat.

Analyse phaseurielle d'agrégats fractals pour l'absorption et la diffusion avant ¹

Dans le chapitre précédent, nous avons vu par une approche phaseurielle comment exprimer les termes correctifs à la RDG en fonction du champ électrique interne. En outre, nous avons évalué ces termes pour différents indices, longueurs d'onde et orientations d'une bisphère. Ceci nous a permis de comprendre l'origine des écarts à la RDG aux petites échelles, autrement dit les gradients intenses du champ électrique aux contacts des 2 sphères ("points chauds").

Dans ce chapitre, nous appliquons l'outil phaseuriel à des agrégats fractals pour examiner la dépendance de ces termes correctifs à la RDG-FA au nombre de monomères N_m , à la longueur d'onde λ , et à l'indice m . La dimension fractale et le préfacteur sont considérés comme constants et représentatifs de particules de suie issues d'un code DLCA. En effet, des agrégats plus compacts caractérisés par des dimensions fractales ou des préfacteurs plus grands auront certainement des interactions plus fortes entre les monomères que des structures plus ouvertes, ce qui conduira à des corrections plus fortes. Les lecteurs intéressés à comprendre le rôle joué par le préfacteur et la dimension fractale peuvent trouver des informations dans les travaux de [Liu et al., 2009, Liu et al., 2013]. Nous ne considérons pas non plus la morphologie fine entre les monomères, c'est-à-dire la gangue, le revêtement, le recouvrement, la polydispersion en diamètre ou encore les irrégularités de surface.

Les particules de suie sont très complexes et leur composition est généralement inconnue. Dans une même flamme, on peut trouver des suies naissantes, qui sont principalement constituées de composés organiques avec une matrice de carbone amorphe et des suies dites mures, qui sont constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène essentiellement avec un certain niveau de graphitisation [Yon et al., 2021a]. Pour cette raison, comme précédemment étudié [Sorensen et al., 2018], des comportements d'indices optiques extrêmes qui correspondent respectivement à des particules de suie graphitiques, amorphes et organiques (voir tableau 2.2), seront considérés. On peut noter que les indices de particules de suie organiques aux plus basses longueurs d'onde couvrent des parties imaginaires plus grandes que celles proposées par [Chang and Charalampopoulos, 1990]. Ceci peut être expliqué par la composition spécifique de ce type de particules. De plus, il faut noter que ces indices (tableau 2.2) ont été déterminés en considérant la morphologie fractale des agrégats dans leur processus d'inversion alors que [Chang and Charalampopoulos, 1990] ont traité les particules comme des sphères.

Dans ce chapitre, tous les calculs ont été effectués avec une finesse de discrétisation de la DDA assurant un minimum de 110 dipôles par monomère $N_d/N_m = 110$ qui est jugée suffisante par [Berg and Sorensen, 2013] pour faire converger les résultats et permettre de respecter le

1. Certains des résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans : [Argentin et al., 2022]

critère de validité $|m|kd < 0.5$. De plus, pour éviter les effets dus à l'orientation, une moyenne sur 500 orientations distribuées de manière isotrope a été effectuée.

5.1 Représentations des phaseurs d'un agrégat fractal

Comme pour le chapitre précédent, nous considérons une onde incidente plane se propageant le long de l'axe x et polarisée linéairement le long de l'axe y dans le référentiel du laboratoire, $\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = E_o \exp(ik\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{y}}$ où E_o est l'amplitude du champ. De même, seule la composante verticale du champ diffusé, la direction de l'axe y , est considérée. Cette configuration conduit à l'équation 4.6 exprimant l'amplitude du champ diffusé en polarisation verticale-verticale notée $\mathbf{E}_{1,\text{vv}}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}})$. Dans ce chapitre, seule la diffusion avant est considérée, donc $\mathbf{E}_{1,\text{vv}}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{x}})$ et $z_{y,i}(\hat{\mathbf{x}})$.

Les figures 5.1(a) et (b), montrent les distributions des phaseurs dans le plan complexe (axe horizontal : $\text{Re}\{z_{y,i}\}$, axe vertical : $\text{Im}\{z_{y,i}\}$) pour un agrégat fractal avec $N_m = 284$ monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15 \text{ nm}$ pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$ dans (a) et pour $\lambda = 266 \text{ nm}$ dans (b). Cet agrégat, issu d'un code DLCA, a une dimension et un préfacteur fractal de respectivement, $D_m = 1.78 \pm 0.04$ et $k_m = 1.35 \pm 0.10$. Chaque point des graphiques représente le nombre complexe $z_{y,i}$ correspondant à l'élément de volume i dans l'agrégat (voir équation 4.7). Les indices optiques des particules de suie organiques sont connus pour apporter des corrections importantes à la théorie RDG-FA [Sorensen et al., 2018]. A cet effet, nous prenons $m = 1.83 + i0.26$ pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$ et $m = 0.94 + i0.96$ pour $\lambda = 266 \text{ nm}$ (voir tableau 2.2). Dans les deux cas, $|m|$ est significatif, ce qui met en évidence une forte non-uniformité du champ électrique interne. Pour s'en rendre compte, les graphiques montrent un demi-cercle unitaire représentant l'emplacement qu'aurait les phaseurs si leur amplitude était unitaire $|z_{y,i}| = 1$, ce qui correspond à la prédiction de RDG-FA en cas de diffusion avant (voir équation 4.10). Le phaseur moyen $\overline{z_{y,i}}$ est représenté par l'étoile rouge et se trouve clairement à l'extérieur du demi-cercle pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$ dans (a) et à l'intérieur pour $\lambda = 266 \text{ nm}$ dans (b). Cela indique, respectivement, une sous-estimation de la RDG-FA, $A_{\text{vv}} > 1$, et une surestimation, $A_{\text{vv}} < 1$, en accord avec les résultats de [Yon et al., 2014, Sorensen et al., 2018]. La dispersion en amplitude de la distribution des phaseurs est plus grande pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$ avec une forme linéaire similaire au comportement observé dans le chapitre précédent pour les bisphères. A l'inverse, pour $\lambda = 266 \text{ nm}$, c'est un étalement plus prononcé en phase qui est observé.

En se référant à nouveau aux figures 5.1(a) et (b), on peut voir que les points des phaseurs sont colorés. Ces couleurs servent à exprimer la coordonnée x_i des éléments de volume dans l'équation 4.7, comme indiqué par l'échelle de couleur à côté de (b). En d'autres termes, ces couleurs marquent l'emplacement du phaseur en fonction de sa position dans la direction x de l'agrégat. Il est à noter que l'axe des x est également l'axe de propagation de l'onde incidente (direction du vecteur d'onde incident $\mathbf{k}^{\text{inc}}$). On observe en (b) que pour $\lambda = 266 \text{ nm}$, il y a une diminution globale de l'amplitude du phaseur avec l'augmentation de x_i . Ceci traduit une diminution globale de l'amplitude du champ électrique interne E_y^{int} le long de l'axe x , c'est-à-dire dans la direction dans laquelle la lumière incidente se propage à travers l'agrégat. Pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$, cet effet n'est pas observé car la gamme complète des couleurs des phaseurs est retrouvée dans toute la distribution.

Une autre manière d'observer la variation globale en amplitude du champ électrique est présentée dans les figures 5.1(c)-(d). Dans ces graphiques, l'amplitude de la composante y du champ électrique total $|E_y| = |\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{y}}|$ est représentée dans le plan x - y de l'agrégat. Pour des points se situant dans l'agrégat, le champ interne est représenté par $|E_y^{\text{int}}|$. A l'inverse, pour des points ne résidant pas dans l'agrégat, le champ représenté correspond au champ proche $|E_y| = |E_y^{\text{inc}} + E_y^{\text{sca}}|$ (voir équation 2.15). Pour obtenir ce champ proche, le développement mathématique conduisant à $\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r})$ dans l'équation 2.21 de la VIE est différent. En effet, dans cette dernière, le détecteur est placé à une grande distance de l'agrégat (champ lointain), ce qui conduit à une simplification de l'équation 2.16. Ici, le point de vue est proche, de ce fait, l'expression de la VIE est différente. En champ proche, celle-ci s'écrit (voir la section 2.1

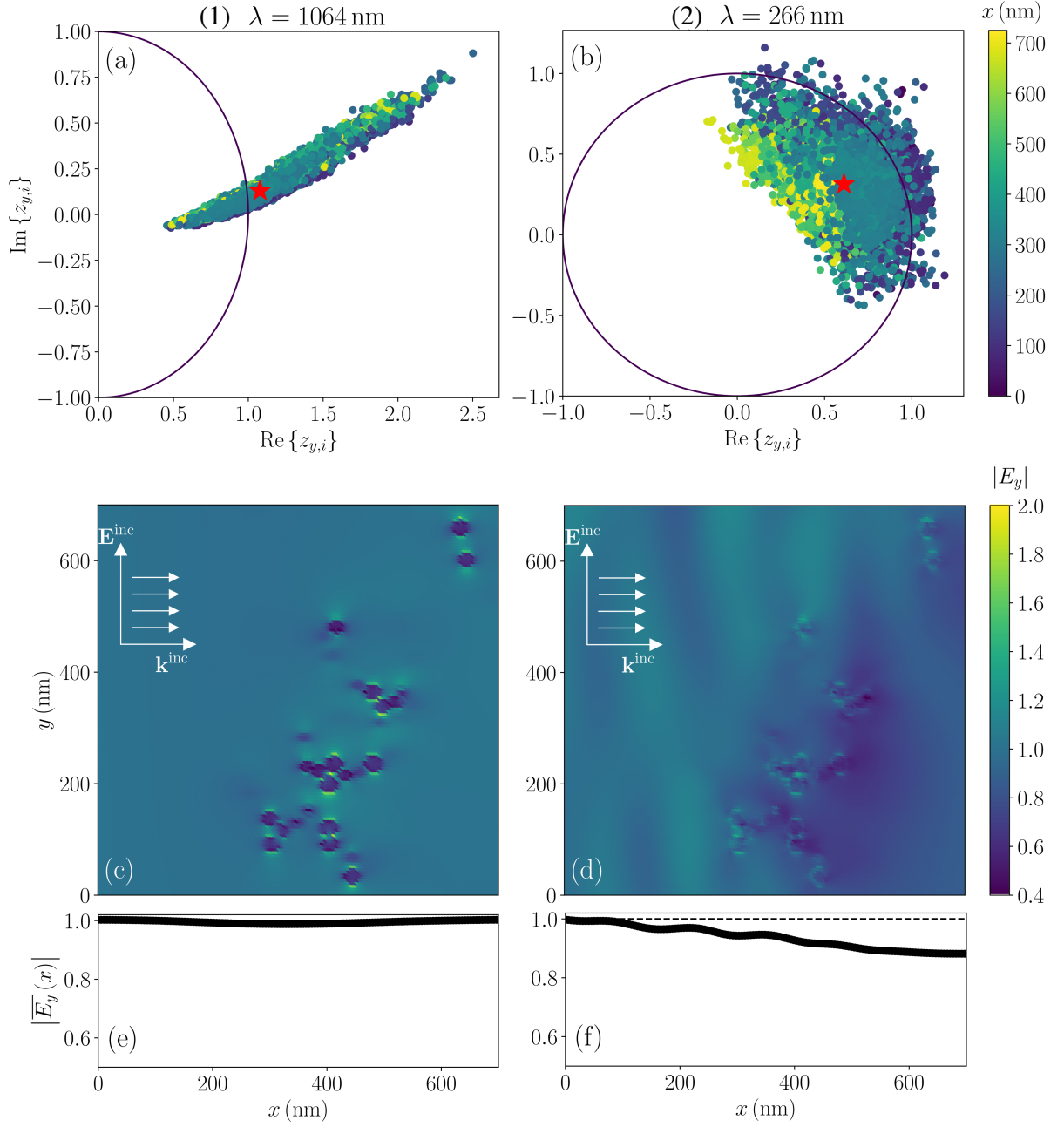


FIGURE 5.1 – Distributions de phaseurs et analyse du champ électrique interne d'un agrégat composé de $N_m = 284$ monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm pour un matériau organique. La colonne de gauche correspond à $\lambda = 1064$ nm avec $m = 1.83 + i0.26$ tandis que la colonne de droite correspond à $\lambda = 266$ nm avec $m = 0.94 + i0.96$. Les distributions des phaseurs $z_{y,i}$ dans le plan complexe sont illustrées en figures (a) et (b) où le demi-cercle (ou le cercle) représente l'amplitude unitaire du phaseur. Chaque phaseur est représenté par un point. L'étoile rouge dans chaque tracé représente la moyenne de tous les vecteurs de phase représentés, c'est-à-dire $\bar{z}_{y,i}$. Les tracés (c) et (d) montrent l'amplitude du champ proche et du champ interne dans le plan $x-y$ passant par l'origine. Enfin, les graphiques (e) et (f) montrent la moyenne du champ proche pris dans le plan $y-z$ pour un x donné.

de [Mishchenko et al., 2002])

$$\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \frac{k^2}{4\pi} (m^2 - 1) \left(\mathbf{I} + \frac{1}{k^2} \nabla \otimes \nabla \right) \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i) \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \Delta V. \quad (5.1)$$

Dans (c), $\lambda = 1064$ nm, le champ extérieur des monomères est très proche de la valeur 1 correspondant au champ incident $|E_y^{\text{int}}| = 1$. Cependant, près des monomères cette valeur est bien supérieure due au fort couplage électromagnétique aux contacts des monomères. Ceci confirme les observations faites dans le chapitre précédent. A l'intérieur des monomères, le champ est légèrement inférieur au champ incident et plutôt uniforme. A l'inverse, dans (d), $\lambda = 266$ nm, le couplage aux contacts des monomères est moins important et une structure s'étendant au delà des monomères apparaît, autrement dit le champ extérieur à l'agrégat est modifié.

Pour vérifier s'il existe une tendance générale du champ électrique, les figures 5.1(e) et (f) tracent la moyenne de $|E_y|$ dans le plan y - z situé en x . Le résultat révèle des tendances de l'amplitude du champ le long de l'axe x , c'est-à-dire le long de la direction de propagation de l'onde incidente. Dans la figure 5.1(e), le champ moyen est presque invariant par rapport à 1, ce qui révèle que le champ est proche de l'amplitude du champ incident à travers l'agrégat. La figure 5.1(f) montre cependant une nette décroissance de l'amplitude du champ le long de x . Cette décroissance peut s'expliquer par l'absorption du champ incident, un effet qui est négligé par la RDG-FA. En effet, $\text{Im}\{m\} = 0.96$ pour la figure (f), où $\lambda = 266$ nm, ce qui est nettement supérieur à la valeur correspondante pour $\lambda = 1064$ nm, c'est-à-dire, $\text{Im}\{m\} = 0.26$ en figure (e).

Pour résumer les résultats obtenus jusqu'à présent, à grande longueur d'onde, l'hypothèse d'un champ proche uniforme semble valide. De plus, le contact ponctuel entre les monomères induit des gradients locaux intenses du champ électrique interne ("points chauds") conduisant à $A_{\text{vv}} > 1$, comme le révèle l'analyse de la bisphère du chapitre précédent et la grande dispersion des phaseurs de la figure 5.1(a). Comme pour la bisphère, à une longueur d'onde plus petite, l'absorption domine, causant $A_{\text{vv}} < 1$, avec un effet devenant plus marqué ici car la taille de l'agrégat est plus importante. Ainsi, nous expliquons qualitativement les observations rapportées dans [Yon et al., 2014, Sorensen et al., 2018].

5.2 Approche "en tranches" des phaseurs

La section précédente a montré qu'un phénomène d'absorption le long de l'axe de propagation de la lumière peut apparaître (figures 5.1(f)). En outre, il est intéressant de voir (figures 5.1(a) et (b)) que ce phénomène est observable grâce au phaseur au moyen de la composante x_i de la position des dipôles présente dans sa phase (voir équation 4.7). De ce fait, pour un même x la phase des phaseurs est identique dans le plan y - z , laissant la variation en amplitude dépendre uniquement du champ électrique interne. Avec cette notion en tête, définissons un phaseur moyenné non plus sur tous les dipôles constituant l'agrégat $\overline{z_{y,i}}$, mais plutôt sur les dipôles partageant une même phase x , c'est à dire par plan y - z (en "tranches")

$$\overline{z_{y,i}(x)} = \frac{1}{N_d(x)} \sum_{i=1}^{N_d(x)} z_{y,i}(\hat{\mathbf{x}}), \quad (5.2)$$

où $\Pi(x)$ représente le plan y - z pour un x donné et $N_d(x)$ le nombre de dipôles résidant dans ce plan. De ce fait, en sommant toutes les tranches de l'agrégat

$$z_y(\Psi) = \frac{1}{N_d} \sum_x \overline{z_{y,i}(x)} N_d(x), \quad (5.3)$$

avec Ψ représentant une orientation de l'agrégat et N_d le nombre total de dipôle, on peut exprimer un phaseur moyen sur tous les dipôles en fonction des moyennes par tranches. De plus,

puisque $\sum_x N_d(x) = N_d$, on peut montrer que (voir équation 4.10)

$$|z_y(\Psi)|^2 = |\overline{z_{y,i}}|^2 = A_{vv}(\Psi). \quad (5.4)$$

Dans le but d’obtenir la correction à la diffusion avant de la RDG-FA, A , une moyenne sur toutes les orientations de l’agrégat est requise, $A = \langle A_{vv} \rangle_\Psi$. Pour ce faire, le phaseur moyenné en tranche $\overline{z_{y,i}(x)}$ (équation 5.2), doit être moyenné sur les orientations. De ce fait, pour chaque x donné $\langle \overline{z_{y,i}(x)} \rangle_\Psi$ et $\langle N_d(x) \rangle_\Psi$. Cependant, selon l’orientation de l’agrégat la position x varie, il convient donc de choisir une origine $x = 0$ commune à toutes les orientations. Puisque notre objectif est d’observer la variation des phaseurs le long de l’axe de x , nous proposons de fixer pour chaque orientation le premier dipôle rencontré comme origine $x = 0$. En outre, la distance inter-dipolaire d restant constante pour toutes les orientations, il est donc possible de moyenner les phaseurs pour chaque $x_0, x_1, \dots, x_N$

$$A_{vv}^{\text{slice}} = \left| \frac{1}{N_d} \sum_x \langle \overline{z_{y,i}(x)} \rangle_\Psi \langle N_d(x) \rangle_\Psi \right|^2, \quad (5.5)$$

avec l’exposant “slice” faisant référence à l’approche en tranches.

La moyenne sur les orientations étant effectuée avant la norme au carré, A_{vv}^{slice} n’est donc pas strictement équivalente à $\langle A_{vv} \rangle_\Psi$, et donc à A . Néanmoins, comme on peut le voir en figure 5.2, dû au faible effet de l’orientation sur les phaseurs moyennés en tranches, cette approximation est considérée acceptable. Cette figure reporte la corrélation entre le facteur exact de correction à la diffusion avant A et le facteur nouvellement introduit basé sur le phaseur “tranché” et moyenné sur les orientations A_{vv}^{slice} . La corrélation est montrée pour 4 agrégats DLCA différents, ($N_m = 10$, $N_m = 100$, $N_m = 284$, $N_m = 444$) avec un même rayon de monomère $R_m = 15$ nm, et des indices et longueurs d’onde issus du tableau 2.2. Comme on peut le voir, les deux quantités sont corrélées linéairement, le coefficient de pente est 0.994 ± 0.002 avec un coefficient de détermination linéaire de Pearson de 0,997. Ce résultat soutient donc l’idée que la correction A est uniquement déterminée par la dépendance en x du phaseur.

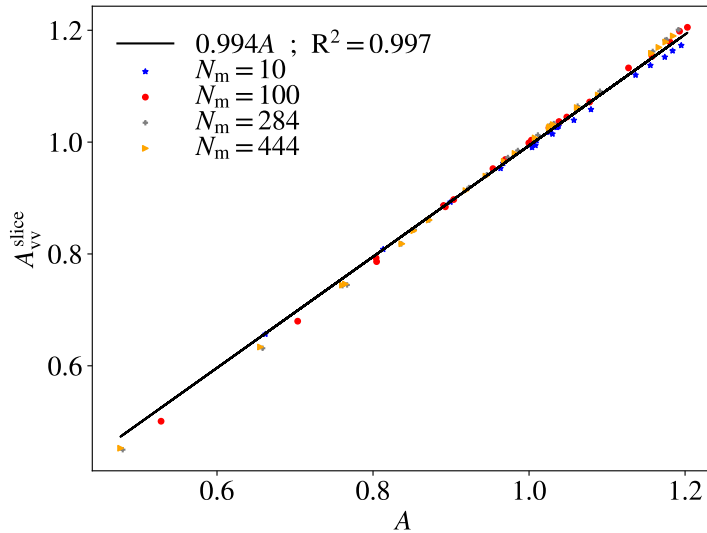


FIGURE 5.2 – Corrélation entre le facteur exact de correction à la diffusion avant A et le facteur nouvellement introduit basé sur le phaseur “tranché” et moyenné sur les orientations A_{vv}^{slice} où l’indice “slice” définit l’approche en tranche (en anglais). Une régression linéaire est affichée en ligne noire continue.

5.2.1 Effet du nombre de monomères N_m

Dans cette section, l'effet du nombre de monomères N_m sur la correction à la diffusion avant A est étudié en termes de phaseurs “tranchés” (équation 5.2). Pour ce faire, nous exprimons ce phaseur moyenné sur les orientations (nombre complexe) sous forme polaire

$$\left\langle \overline{z_{y,i}(x)} \right\rangle_{\Psi} = \Lambda(x) \exp [i\Theta(x)], \quad (5.6)$$

où Λ représente l'amplitude du phaseur $\left| \left\langle \overline{z_{y,i}(x)} \right\rangle_{\Psi} \right|$ et Θ sa phase $\tan^{-1} \left[\text{Im} \left\{ \left\langle \overline{z_{y,i}(x)} \right\rangle_{\Psi} \right\} / \text{Re} \left\{ \left\langle \overline{z_{y,i}(x)} \right\rangle_{\Psi} \right\} \right]$.

La figure 5.3 montre Λ dans le graphique (a) et la phase Θ dans le graphique (b) en fonction de la coordonnée x pour le plan $\Pi(x)$. Ici, six agrégats DLCA différents sont considérés avec différents N_m comme indiqué dans la figure. La longueur d'onde et l'indice de réfraction sont, respectivement, $\lambda = 266 \text{ nm}$ et $m = 1,75 + 1,03i$ [Williams et al., 2007]. L'indice optique choisi a été rapporté récemment comme une bonne approximation pour la suie mature à 550nm [Liu et al., 2020]. Dans le but d'étudier l'effet de la longueur d'onde seule, cet indice optique sera considéré comme constant à toute longueur d'onde, même si en théorie l'indice optique varie avec λ . Cette dépendance à la longueur d'onde sera considérée ultérieurement pour les matériaux graphitiques, organiques et amorphes (tableau 2.2). Dans le cas présent, la longueur d'onde la plus courte ($\lambda = 266 \text{ nm}$) est considérée puisqu'elle maximise les écarts à la RDG-FA. Plus la valeur de N_m augmente, plus l'agrégat est grand et plus la courbe s'étend le long de l'axe x/R_m . On remarque que les courbes pour Λ présentent globalement une tendance similaire qui semble indépendante de la taille de l'agrégat. L'amplitude, Λ en (a), décroît avec x alors que le déphasage, Θ en (b), croît avec x . Rappelons que l'onde incidente se propage le long de l'axe x , et donc, cette décroissance de Λ est sans ambiguïté, due à l'absorption dans l'agrégat en raison de la dépendance directe des phaseurs tranchés sur le champ interne. La raison pour laquelle les tendances de la figure 5.3(a) ou de la figure 5.3(b) sont similaires est que les agrégats partagent des paramètres morphologiques similaires, D_f , k_f et R_m . Sur la figure 5.3(c) est tracé le nombre moyen de dipôles $\langle N_d(x) \rangle$ dans le plan Π à x . Les courbes commencent de zéro ($x = 0$, définissant le premier dipôle rencontré) jusqu'à atteindre un maximum avec x et diminuent pour revenir à zéro lorsque plus aucun dipôle n'est rencontré en x . La comparaison entre les agrégats et les sphères de volume équivalent (rayon de volume équivalent : $R_v = N_m^{1/3} R_m$) est présentée dans les graphiques (a) et (b). Les coordonnées x des sphères sont normalisées par le rayon des monomères des agrégats ($R_m = 15 \text{ nm}$) afin de conserver la même échelle sur l'axe x . Les sphères de volumes équivalents présentent des tendances plus prononcées que les agrégats. Cela s'explique par le fait que la densité volumique d'une sphère est plus élevée que celle d'un agrégat en raison de la dimension fractale D_f . Plus le matériau est dense, plus l'absorption et le déphasage le long du volume sont prononcés.

Une conclusion générale de la figure 5.3 est que, quelle que soit la taille de l'agrégat, le comportement global d'un phaseur “tranché” dépend principalement de sa distance x dans l'agrégat. En rappelant que l'onde incidente se propage le long de x , ce comportement est similaire à la loi de Beer-Lambert. Ainsi, l'ajout d'autres monomères à un agrégat tout en maintenant constant D_f , k_f et R_m diminuera davantage l'amplitude du phaseur et augmentera le déphasage pour les plus grandes valeurs de x . En d'autres termes, il existe un effet d'ombrage qui est principalement dû à l'absorption et non à la diffusion multiple entre monomères. Ceci est cohérent avec les résultats présentés au chapitre précédent et ceux de [Romero et al., 2006] où les effets de couplage sont limités à quelques rayons monomères pour les agrégats de DLCA. L'exception à ce comportement est observée lorsque x est petit et lorsque Λ dépasse 1. Étant donné que $\lambda = 266 \text{ nm}$ et $R_m = 15 \text{ nm}$, le paramètre de taille des monomères est $x_m = kR_m = 0.35$, ce qui d'après l'analyse sur la bisphère favorise l'apparition de gradients locaux intenses (“points chauds”) au voisinage du contact ponctuel entre monomères. Néanmoins, à faible x , où la quantité de matière interagissant avec la lumière est réduite et le déphasage nul (b), l'amplitude du phaseur peut être supérieure à 1 (donc supérieure à celle de la lumière incidente

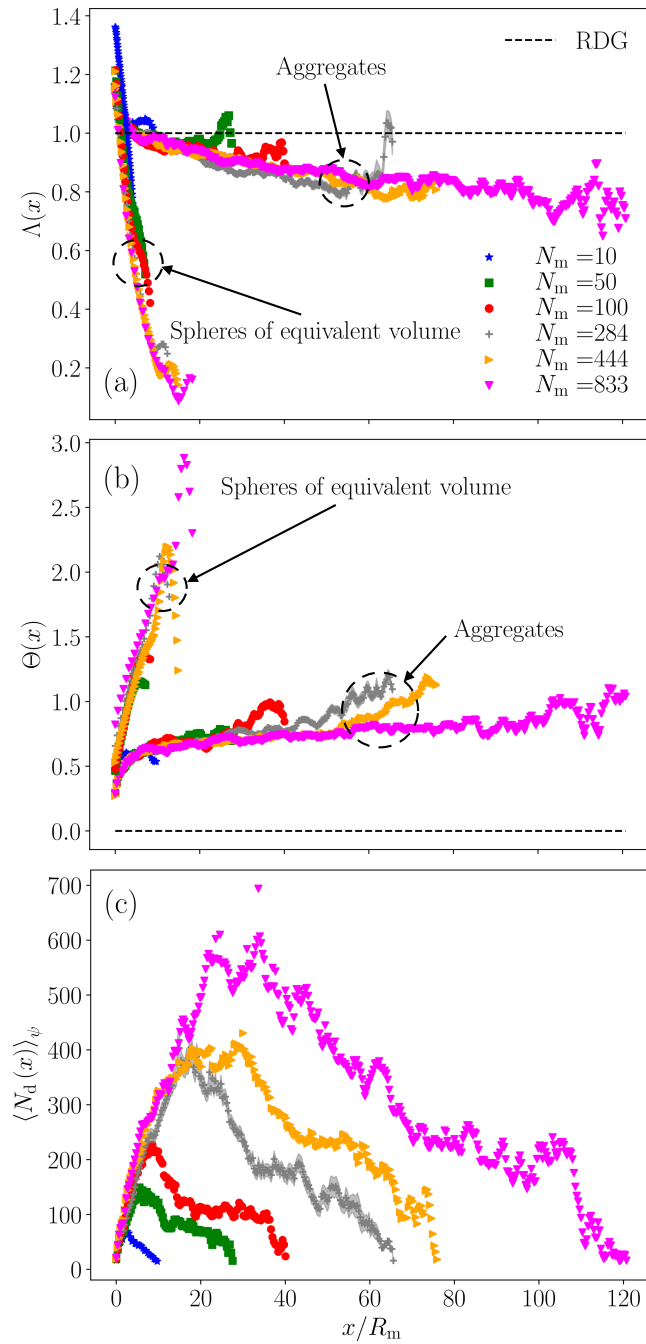


FIGURE 5.3 – Impact du nombre de monomères sur la dépendance du phaseur “tranché” en fonction de la position dans les agrégats ou les sphères de volume équivalent. Le graphique (a) représente l’amplitude $\Lambda(x)$, le graphique (b) la phase $\Theta(x)$ et le graphique (c), le nombre moyen de dipôles par tranche $\langle N_d(x) \rangle_\Psi$. Le rayon des monomères des agrégats DLCA est maintenu constant $R_m = 15$ nm ainsi que la longueur d’onde $\lambda = 266$ nm et l’indice de réfraction $m = 1.75 + i1.03$ [Williams et al., 2007]. L’intervalle gris continu entourant la courbe $N_m = 284$ (symboles + en gris) correspond à un intervalle de confiance à 95%.

$E_0 = 1$). Ceci s'explique par le couplage interne qui est renforcé par le contact entre les sphères. Ce phénomène est prédominant par rapport aux phénomènes d'auto-absorption uniquement pour de petits x .

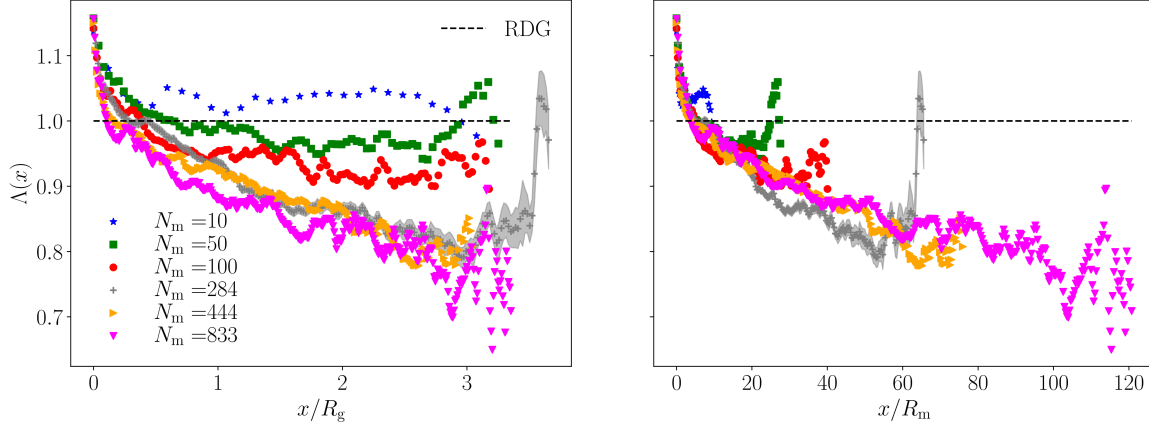


FIGURE 5.4 – Impact de la normalisation de x par R_g ou R_m sur l'amplitude du phaseur tranché $\Lambda(x)$.

Dans ce chapitre, la coordonnée x est normalisée par le rayon du monomère R_m plutôt que par le rayon de gyration R_g . Habituellement, c'est souvent ce dernier qui est privilégié, notamment pour la diffusion angulaire en qR_g . Ici, nous choisissons le rayon R_m car comme on peut le voir en figure 5.4, la normalisation par R_m produit une meilleure unification des résultats. En effet, cette figure montre l'amplitude du phaseur “tranché” à la position x en comparant la normalisation de ce paramètre de positionnement. Le graphique de gauche normalise la position x par le rayon de gyration R_g alors que le graphique de droite considère le rayon du monomère R_m . On peut voir que là où la normalisation par R_m produit la dépendance à N_m discutée plus haut, la normalisation par R_g n'en présente aucune. La raison de cette meilleure concordance est que la normalisation par R_m est représentative de la quantité de matériau traversée par la source lumineuse entrante quelle que soit la taille de l'agrégat.

5.2.2 Effet du paramètre de taille x_m

La section précédente a montré l'effet de l'ajout de matière avec le paramètre N_m sur Λ et Θ . En considérant D_f et k_f constants, quelle que soit la taille de l'agrégat (N_m), le comportement global d'un phaseur “tranché” dépend principalement de sa distance x dans l'agrégat. Pour étudier maintenant l'effet de la taille des monomères sur le comportement du phaseur “tranché”, nous faisons varier le paramètre de taille des monomères $x_m = kR_m$ en figure 5.5, pour le même agrégat $N_m = 284$, pour $\lambda = 266$ nm et $m = 1,75 + 1,03i$. Il s'agit donc d'une dilatation des objets qui conservent alors leur morphologie (N_m , D_f et k_f). L'augmentation de R_m modifie le couplage interne (dipôle-dipôle) au sein des monomères, ce qui entraîne généralement un écart plus important du champ interne par rapport à la prédiction de la RDG-FA. L'augmentation de R_m signifie également que l'absorption diminue davantage les amplitudes des phaseurs Λ tout en augmentant leur phase Θ . Pour les petits $x_m < 0,20$, l'impact de l'absorption est négligeable, $\Lambda \sim 1$, et la phase est faible, $\Theta \ll 1$. Ainsi, $\langle z_y(x) \rangle_\psi \approx 1$ et $A \approx 1$, ce qui signifie que la RDG-FA est valide. Lorsque R_m augmente, l'absorption se produit sur un plus grand volume expliquant ainsi l'écart progressif de $\langle z_y(x) \rangle_\psi$ et de A par rapport à 1, révélant l'inexactitude de la théorie RDG-FA. En effet, [Farias et al., 1996] montre que la RDG-FA est une approximation raisonnable à 10% près si $x_m < 0,3$.

A partir des figures 5.1-5.5, on peut voir la compétition entre les effets des gradients locaux intenses du champ interne, qui augmentent les amplitudes des phaseurs, et l'absorption, qui di-

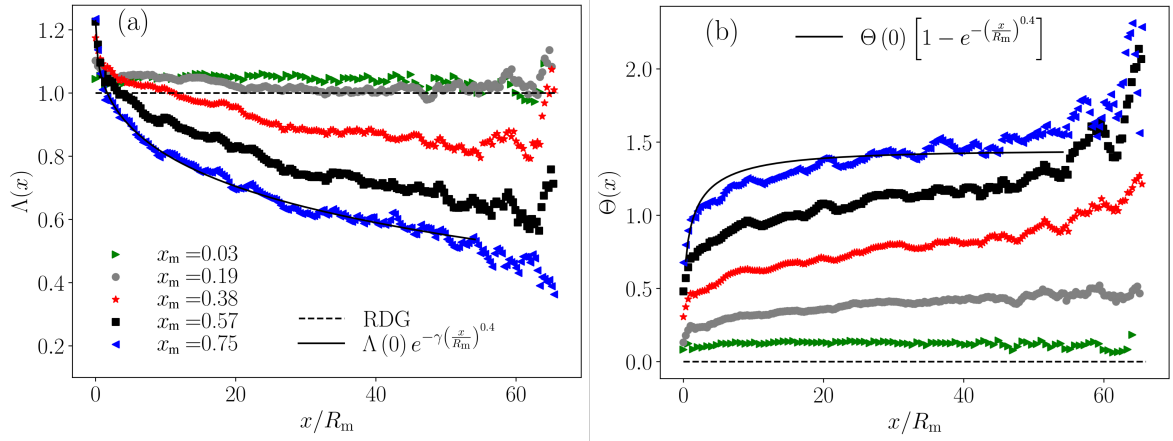


FIGURE 5.5 – Représentations de l’amplitude $\Lambda(x)$ (graphique (a)) et de la phase $\Theta(x)$ (graphique (b)) en fonction de l’axe normalisé de la propagation de la lumière x/R_m d’un agrégat DLCA composé de 284 monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm et un indice de réfraction $m = 1.75 + i1.03$ pour différents paramètres de taille $x_m = kR_m$. Les lignes noires continues correspondent à un ajustement empirique de l’amplitude du phaseur par $\Lambda(x) = \Lambda(0)e^{-\gamma(\frac{x}{R_m})^{0.4}}$ (a) et sa phase par $\Theta(x) = \Theta(0)\left[1 - e^{-\left(\frac{x}{R_m}\right)^{0.4}}\right]$ (b).

minue les amplitudes des phaseurs et augmente leur phase. L’absorption explique la dépendance de la taille de l’agrégat de A . Ces deux effets sont affectés par x_m et m .

Comme l’illustre la figure 5.5, la dépendance en x de l’amplitude du phaseur “tranché” (a) et de sa phase (b) peut être ajustée empiriquement par

$$\Lambda(x) = \Lambda(0)e^{-\gamma\left(\frac{x}{R_m}\right)^{0.4}} \quad \text{et} \quad \Theta(x) = \Theta(0)\left[1 - e^{-\left(\frac{x}{R_m}\right)^{0.4}}\right]. \quad (5.7)$$

Les fonctions de l’équation (5.7) sont représentées sur la figure 5.5 par des lignes noires continues. Il est à noter que l’ajustement de $\Lambda(x)$ est une décroissance exponentielle, ce qui, encore une fois, rappelle la loi de Beer-Lambert pour l’atténuation de l’intensité à travers l’agrégat due à l’absorption. L’étude des trois paramètres ($\Lambda(0)$, γ , $\Theta(0)$) définissant ces ajustements est présentée dans la section suivante.

5.3 Unification des tendances

Le comportement du phaseur en amplitude est déterminé par deux paramètres, à savoir $\Lambda(0)$ et γ . Le premier est insensible à l’absorption et ne dépend donc que de la force du couplage entre les monomères et du couplage interne au sein des monomères eux-mêmes, c’est-à-dire des “points chauds”. L’autre paramètre, γ , est déterminé par la décroissance de l’absorption. En effet, plus γ est grand, plus l’absorption est importante. En ce qui concerne la modélisation de la phase dans l’équation 5.7, un seul paramètre est impliqué, $\Theta(0)$. Ce paramètre correspond au déphasage dû au premier plan Π le long de l’axe x dans la direction de propagation de l’onde incidente, autrement dit au plan contenant le premier dipôle rencontré. En d’autres termes, cette partie de l’agrégat est la première à “voir” l’onde. Initialement, la puissance 0.4 était également considérée comme un paramètre variable mais nous avons observé que le fait de la fixer à 0.4 avait un impact réduit.

La figure 5.6 révèle un comportement universel des trois paramètres $\Lambda(0)$, γ et $\Theta(0)$ en faisant varier la longueur d’onde de $\lambda = 266$ nm à $\lambda = 1064$ nm. En raison de la dispersion, m varie avec λ et cette dépendance de la longueur d’onde est connue pour les matériaux graphitiques, amorphes et organiques de la suie (tableau 2.2). Cependant, la dépendance de la longueur d’onde complique également la compréhension de la façon dont la longueur d’onde affecte les paramètres

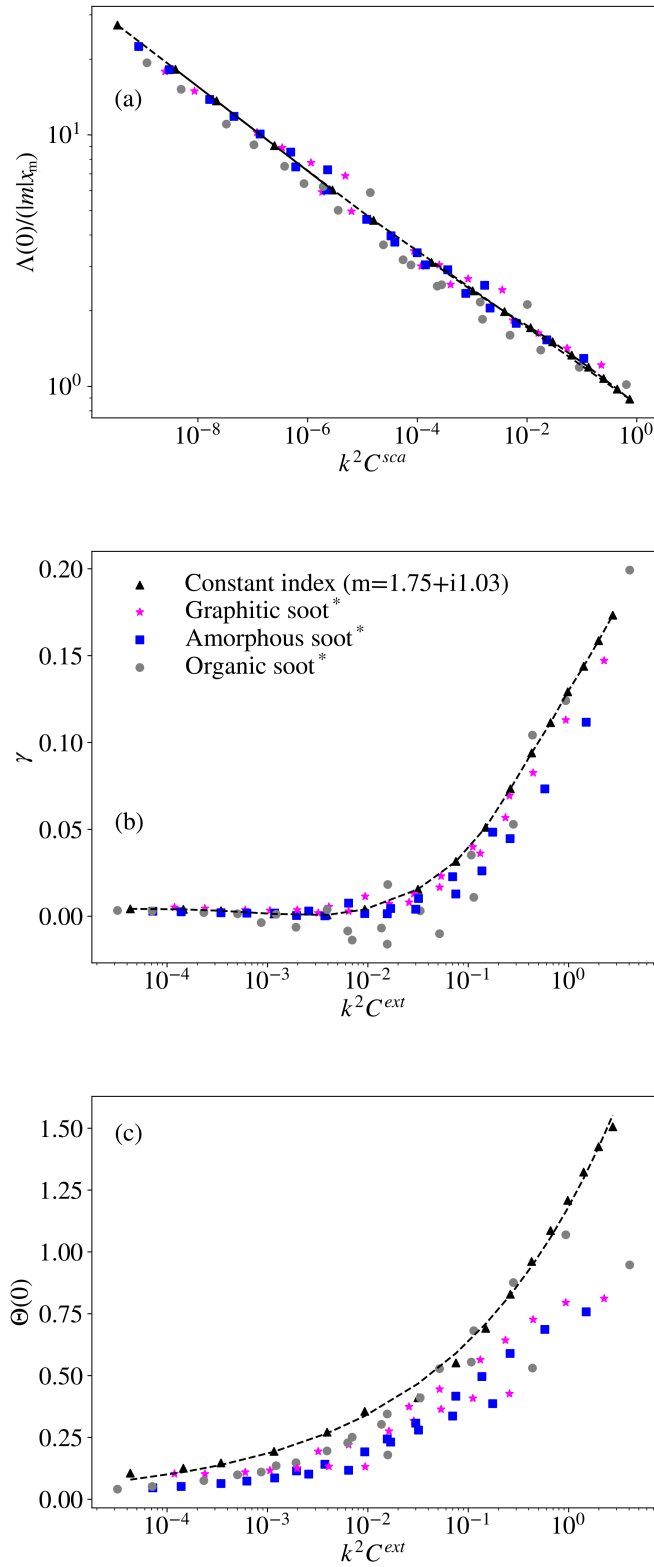


FIGURE 5.6 – Evolution des paramètres de l'amplitude modélisée du phaseur ($\Lambda_i(0)$ et γ) et de sa phase ($\Theta_i(0)$). Le symbole * dans la légende fait référence aux indices optiques du tableau 2.2 qui varient avec la longueur d'onde.

d'ajustement de l'équation 5.7. Ainsi, la figure 5.6 considère deux cas : Les données indiquées par les triangles noirs montrent les paramètres d'ajustement lorsque λ varie pour un indice de réfraction *constant* $m = 1.75 + 1.03i$, afin d'isoler l'effet de l'indice de réfraction. Les autres points de données montrent les paramètres lorsque la dépendance en longueur d'onde de l'indice optique est prise en compte.

Rappelons que $\Lambda(0)$ est déterminé par le couplage interne entre les monomères voisins. Ainsi, il semble plausible que ce couplage soit lié à l'efficacité de diffusion de chaque monomère. Ceci est confirmé par la figure 5.6(a), où $\Lambda(0)$ est représenté normalisé par le facteur $|m|x_m$ (trouvé empiriquement) en fonction du produit sans dimension $k^2 C^{\text{sca}}$ où C^{sca} est la section efficace de diffusion totale d'un monomère isolé dans la RDG-FA. Pour rappel,

$$C^{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k^4 R_m^6 F(m), \quad C^{\text{abs}} = 4\pi k R_m^3 E(m), \quad C^{\text{ext}} = C^{\text{sca}} + C^{\text{abs}}, \quad (5.8)$$

où $F(m)$ est la norme au carré et $E(m)$ la partie imaginaire du facteur de Lorentz-Lorenz $(m^2 - 1)/(m^2 + 2)$. Le produit de k^2 avec les sections efficaces garantit que la règle d'invariance d'échelle (SIR, voir section 2.1.4) est respectée pour le cas où m est invariant avec λ , c'est-à-dire $m = 1,75 + i1,03$. Il est à noter néanmoins que la dépendance linéaire observée dans le tracé log-log (a) est fortement dominée par la dépendance de λ (présente en ordonnée et en abscisse) pour m et R_m fixes.

La Fig 5.6(b) montre le comportement de γ , qui représente l'absorption dans l'agrégat, et donc, devrait être fonction de la section d'extinction C^{ext} des monomères via l'équation 5.8. Évidemment, plus les monomères absorbent, plus la section d'extinction C^{ext} est grande, et plus la lumière est éliminée efficacement par l'ensemble de l'agrégat. L'effet n'est pas linéaire et l'absorption semble significative pour $k^2 C^{\text{ext}} \geq 0.02$. Il est à noter que des valeurs négatives apparaissent en (b), en particulier pour la matière organique. Cela signifie que l'amplitude du phaseur tend à augmenter, conduisant à $A \geq 1$. Cela a déjà été observé dans la figure 13 de [Sorensen et al., 2018]. Dans le cas où $A > 1$, les "points chauds" locaux du champ électrique interne dominent l'absorption. Pour finir, la figure 5.6(c) montre que le déphasage induit par l'agrégat dépend de sa capacité à éteindre la lumière C^{ext} .

Malgré le comportement quasi-universel de la figure 5.6, le comportement détaillé des données n'est pas parfait en raison de la dispersion, $m(\lambda)$. La dispersion empêche l'utilisation du SIR. En effet, le lecteur peut observer que la courbe correspondant à un indice de réfraction constant (triangles noirs) est parfaitement continue puisque seule la longueur d'onde varie, contrairement aux autres cas dépendant de la longueur d'onde.

5.4 Proposition d'un modèle semi-empirique

Sur la base des résultats ci-dessus, un modèle semi-empirique pour la correction de la RDG-FA pour la diffusion avant dans la configuration de polarisation verticale-verticale est proposé dans l'équation 5.9. Il s'agit d'une expression continue de l'équation (5.5) exprimée en termes d'amplitude et de phase du phaseur "tranché" $\langle \bar{z}_y(x) \rangle_\psi$.

$$A_M = \left| \frac{\int_0^{2R_{\text{max}}} \Lambda(x) \exp[i\Theta(x)] dV(x)}{\int_0^{2R_{\text{max}}} dV(x)} \right|^2. \quad (5.9)$$

Ici, R_{max} est le rayon d'une sphère englobant un agrégat, $dV(x)$ modélise le volume de matériau contenu dans une tranche d'épaisseur dx de la sphère dans le plan y - z (voir figure 5.7), et l'indice "M" permet de différencier la modélisation A_M du terme réel A .

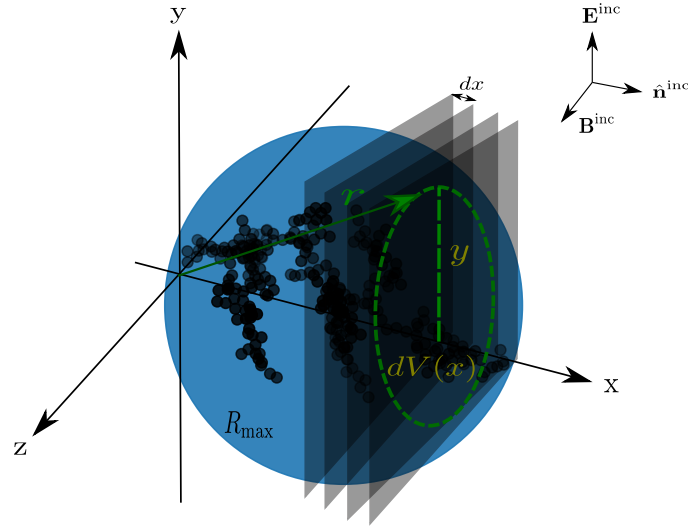


FIGURE 5.7 – Représentation de la méthode de découpage en tranches pour le volume de la sphère englobante de rayon $R_{\max}$.

Afin de calculer A_M , l'approche phaseurielle en tranches implique d'utiliser le nombre de dipôles, c'est-à-dire le volume dans chaque disque d'épaisseur dx dans la figure 5.7, comme facteur de pondération $dV(x)$ dans l'équation 5.9. A cet effet, un modèle de la répartition volumique d'un agrégat fractal est nécessaire.

5.4.1 Répartition volumique d'un agrégat fractal

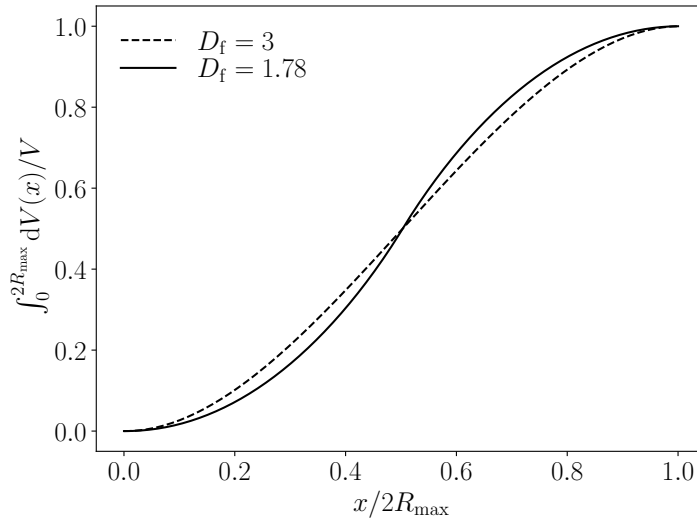


FIGURE 5.8 – Répartition volumique normalisée de la sphère englobante.

On peut exprimer le nombre de monomères d'un agrégat de rayon $R_{\max}$ contenu dans une sphère de rayon r dont le centre correspond au centre de masse de l'agrégat avec $r \in [0, R_{\max}]$ [Heinson et al., 2012] :

$$N_m(r) = \varphi \left(\frac{r}{R_m} \right)^{D_f}. \quad (5.10)$$

Dans cette équation, φ est le “packing factor” qui représente la compacité locale dans l'agrégat. Celui-ci est différent du préfacteur fractal k_f utilisé dans l'équation 2.79 de la loi fractale puisque r est une variable qui ne correspond pas au rayon de gyration de l'agrégat [Yon et al., 2021b].

A partir de cette équation, on peut exprimer la probabilité de trouver de la matière à une distance r du centre de masse de l'agrégat

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_m(r)}{dr} V_m = \frac{\varphi D_f}{3} \left(\frac{r}{R_m} \right)^{D_f-3}, \quad (5.11)$$

avec ($V_m = 4\pi R_m^3/3$), le volume d'un monomère. Par conséquent, le volume élémentaire d'agrégat dans le plan $\Pi(x)$ correspondant au cercle en tirets verts de la figure 5.7, ayant un rayon y devient :

$$dV(x, y) = 2\pi\rho(r)ydydx. \quad (5.12)$$

En intégrant cette expression dans le plan $\Pi(x)$, le volume élémentaire de matière contenu dans une tranche d'épaisseur dx positionnée à une distance $x \geq R_m$ de la partie gauche de l'agrégat est :

$$dV(x) = \underbrace{\frac{2\pi\varphi D_f dx}{3R_m^{D_f-3}}}_{\alpha(R_m, D_f, \varphi)} \underbrace{\int_0^{\sqrt{r^2 - (x-2R_{\max})^2}} y \left[(x - R_{\max})^2 + y^2 \right]^{\frac{D_f-3}{2}} dy}_{G(x, D_f, R_m)}. \quad (5.13)$$

Par symétrie à partir du centre de masse de l'agrégat, pour $x \leq R_m$, l'expression est identique à l'exception de la borne supérieure de l'intégrale qui devient $\sqrt{r^2 - x^2}$. L'élément de volume est pris comme suit :

$$dV(x) = \alpha(R_m, D_f, \varphi) G(x, D_f, R_m) dx. \quad (5.14)$$

Il est à noter que, A_M ne dépend que de G puisque α est indépendant de x et s'annule donc de la fraction dans l'équation 5.9.

La figure 5.8 montre la distribution de volume normalisée $\int_0^{2R_{\max}} dV(x)/V$ le long de l'abscisse normalisée $x/2R_{\max}$ pour la sphère poreuse englobante qui modélise un agrégat DLCA ($D_f = 1.78$) moyennée sur les orientations et celle d'une sphère complète (dimension $D_f = 3$). On voit que, puisque la distribution du volume de la sphère englobante suit la loi fractale, sa distribution diffère de celle d'une sphère “pleine”. Néanmoins, à cause de la normalisation par V , cette figure suggère que $dV(x)$ ne dépend pas beaucoup de D_f alors que leurs valeurs sont significativement différentes.

5.4.2 Correction en diffusion avant

Dans cette section nous évaluons notre modèle de correction pour la diffusion avant A_M . La figure 5.9 montre A_M en fonction de la correction exacte A pour différents nombres de monomères par agrégat. Pour chaque cas, le modèle est testé en ajustant les résultats du phaseur tranché comme décrit dans la section précédente pour des longueurs d'onde comprises entre $\lambda = 266, \text{nm}$ et $\lambda = 1064, \text{nm}$. Comme pour la figure 5.6, la dispersion de l'indice est prise en compte. Bien que le modèle soit testé pour une large gamme de longueurs d'onde et couvre des matériaux de suite très différents (tableau 2.2), l'accord est bon puisque la pente est de 0.997 ± 0.005 .

Le modèle n'est valable que pour $N_m \geq 10$ correspondant à la taille minimale d'agrégat qui exprime les propriétés fractales d'un agrégat. Afin d'étendre la validité du modèle à des agrégats plus petits, un modèle étendu A_{EM} est proposé, qui force empiriquement la correction à 1 pour $N_m = 1$:

$$A_{EM} = A_M (1 - A_M) \exp \left(-\sqrt{\frac{N_m - 1}{N_c}} \right), \quad (5.15)$$

où $N_c = 9/4$ est lié au nombre critique de monomères en dessous duquel l'équation 5.9 nécessite une modification. En effet, la loi fractale est définie pour des agrégats suffisamment grands pour présenter une structure fractale. Puisque notre modèle de distribution de volume $dV(x)$ est basé sur cette loi. Il n'est donc pas adapté aux petits agrégats.

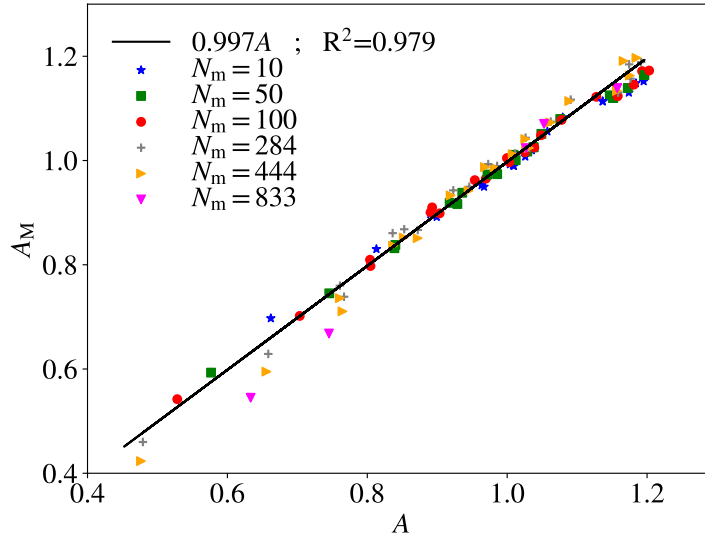


FIGURE 5.9 – Comparaison entre la correction RDG-FA modélisée pour la diffusion avant polarisée verticalement-verticalement A_M et la correction exacte A . Les indices et longueurs d'onde correspondent aux matériaux organiques, graphitiques et amorphes de la suie (tableau 2.2). Le nombre de monomères varie comme indiqué et le rayon des monomères est $R_m = 15$ nm. Une régression linéaire est représentée par une ligne noire continue.

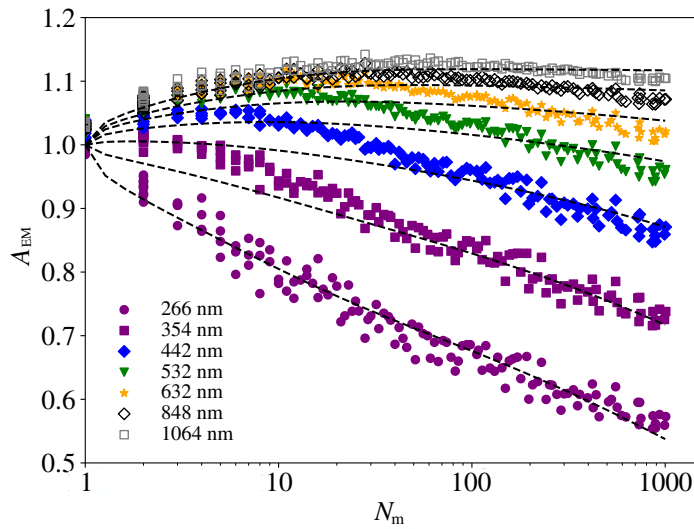


FIGURE 5.10 – Comparaison du modèle de correction proposé A_{EM} (lignes en tirets) et de la correction exacte A (symboles) issue de [Yon et al., 2014] pour les indices du tableau 2.1.

La figure 5.10 montre en symboles le facteur de correction trouvé par [Yon et al., 2014] correspondant aux indices reportés dans le tableau 2.1 pour des particules de suie issues d'une flamme Diesel. Les agrégats utilisés par [Yon et al., 2014] sont également générés par un code DLCA, c'est-à-dire, $D_f = 1,78$ et $k_f = 1,44$, mais les monomères présentent une dispersion gaussienne en taille caractérisée par un rayon moyen de $\overline{R_m} = 17,1$ nm et un écart type de 3,43 nm. Pour comparer à ces données, l'équation 5.9 et l'équation 5.15 sont évaluées en calculant le comportement du phaseur "tranché". Une hypothèse d'ergodicité est faite pour évaluer les phaseurs non plus sur 500 orientations d'un même agrégat mais plutôt sur 1000 agrégats différents ayant chacun une orientation aléatoire. Ces agrégats sont de taille variable, de $N_m = 10$ à $N_m = 1000$, et ont un rayon de monomère $R_m = 17$ nm, autrement dit la polydispersité des rayons de [Yon et al., 2014] n'est pas prise en compte. Les résultats pour ces 1000 agrégats sont reportés dans les lignes pointillées de la figure 5.10, où la comparaison avec les données issues de [Yon et al., 2014] (symboles) illustre la performance du modèle proposé, l'équation 5.15. Les déviations observées peuvent être partiellement expliquées par le fait que la polydispersité est négligée et qu'il y a une perte de la nature fractale de l'agrégat pour de petits N_m . Néanmoins, le nouveau modèle de facteur de correction, équation 5.15, donne de bons résultats et est donc utile pour étendre le domaine de validité de la RDG-FA aux grands agrégats pour une large gamme de propriétés optiques de la suie.

5.4.3 Correction en absorption et en diffusion totale

Il est rapporté dans [Yon et al., 2014] que pour les agrégats fractals, la diffusion multiple entre monomères affecte principalement la diffusion avant et n'a pas d'impact significatif sur la fonctionnalité de la fonction de phase, c'est-à-dire la structure de l'intensité de diffusion angulaire. Ainsi, la section efficace de diffusion totale, C^{sca} , peut être obtenue en appliquant le même facteur de correction que pour la diffusion avant A_M . De plus, une relation linéaire entre le facteur de correction RDG-FA pour la diffusion avant et l'absorption est observée empiriquement pour la suie sans considérer le revêtement entre monomères [Yon et al., 2008, Yon et al., 2014, Yon et al., 2015a, Sorensen et al., 2018] ($h \approx 1.1A$).

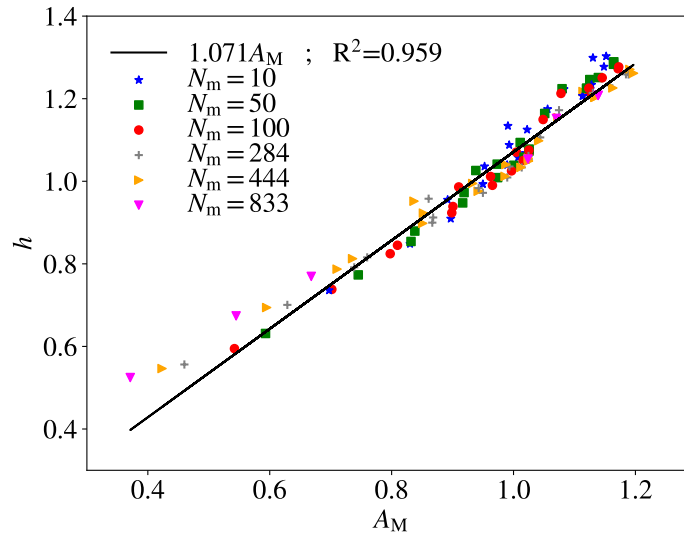


FIGURE 5.11 – Corrélation entre le facteur de correction d'absorption h et notre propre modèle A_M . Une régression linéaire est représentée par une ligne noire continue.

Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué cette linéarité en montrant que le facteur de correction de la section efficace d'absorption, h , peut être formulé en termes de phaseurs (voir équation 4.21), où pour la bisphère, les composantes $\overline{|z_x|^2}$ et $\overline{|z_z|^2}$ sont pratiquement négligeables

par rapport à $\overline{|z_y|^2}$. Ceci semble être également vrai pour les agrégats. En effet, la contribution de $\overline{|z_x|^2}$ et de $\overline{|z_z|^2}$ à la correction totale h est évaluée pour l'agrégat utilisé dans la figure 5.1 ($N_m = 284$) et est respectivement de 4% et 3,5% pour $\lambda = 266$ nm et 1,6% et 1,6% pour $\lambda = 1064$ nm. Ceci explique la relation linéaire observée entre h et A qui est proportionnelle à $\overline{|z_y|^2}$. Par conséquent, notre modèle de A_{EM} doit lui aussi être linéairement relié à h . Cette relation est démontrée dans la figure 5.11 pour différentes tailles d'agrégats pour les valeurs d'indices et de longueurs d'onde du tableau 2.2. La linéarité est évidente et la pente est similaire à celle de [Yon et al., 2014]. Ainsi, la correction h est simplement une multiplication de A_M par 1.071 ± 0.007 représentant la pente observée dans la figure 5.11. Pour les agrégats avec de petits N_m , une correction similaire à l'équation 5.15 pourrait être appliquée.

5.5 Conclusion

La RDG-FA est une théorie simple qui est largement utilisée pour la modélisation des propriétés radiatives de la suie et pour l'interprétation des signaux délivrés par les diagnostics laser. Néanmoins, les particules de suie et autres agrégats absorbants composés de nanoparticules ne remplissent généralement pas les conditions de l'approximation, $x_m \ll 1$ et $|m(\lambda) - 1| \ll 1$, rendant son utilisation dans ces cas approximative. En effet, des erreurs allant jusqu'à 60% ont été rapportées. Bien que des déviations entre les sections efficaces RDG-FA et les valeurs exactes aient été observées dans des travaux antérieurs, aucun modèle n'a été proposé pour les corriger. Notre étude fournit un tel modèle de correction valable sur une large gamme de longueur d'onde et pour des indices de réfraction pertinents pour les particules de suie organiques, graphitiques, amorphes et les particules de suie issues de flamme diesel. Le modèle est rendu possible par l'analyse du champ électrique interne à l'aide de phaseurs.

Dans ce chapitre, pour étudier le comportement du champ interne lorsque la lumière traverse un agrégat, les phaseurs sont moyennés dans des "tranches" à travers l'agrégat, orthogonales à la direction de propagation de la lumière. Nous constatons que les corrections apportées à la RDG-FA doivent prendre en compte deux phénomènes. Premièrement, le couplage interne entre les monomères est généralement une source de gradients intenses du champ électrique à proximité du contact entre les monomères. Deuxièmement, l'absorption diminue l'amplitude du champ interne et augmente le déphasage lorsque la lumière se propage dans l'agrégat. Le premier phénomène ne respecte pas l'hypothèse de la RDG-FA d'un champ interne uniforme et se caractérise par une courte portée spatiale. Il peut expliquer la sous-estimation des sections efficaces de la RDG-FA, $A \geq 1$. Le second phénomène ne respecte pas l'hypothèse selon laquelle chaque monomère est exposé au même champ incident et explique pourquoi la surestimation de la RDG-FA est renforcée lorsque le nombre de monomères augmente (effet d'auto-absorption). Les deux phénomènes et leur dépendance à la position spatiale dans l'agrégat sont analysés au moyen de trois paramètres pour différentes longueurs d'onde et indices de réfraction. En raison de la relation directe entre les phaseurs et les facteurs de correction à la RDG-FA, ce travail permet d'évaluer les facteurs de correction pour la diffusion et l'absorption. Les corrections sont comparées aux calculs exacts et montrent un bon accord pour une large gamme de longueur d'onde, de taille d'agrégat et de matériau de suie.

Au-delà de l'amélioration de notre compréhension, ce travail élargit le domaine de validité de la RDG-FA dans les applications impliquant des particules de suie, à la fois dans des contextes de modélisation et de diagnostic, tout en étant facile à appliquer. Le lecteur peut télécharger un script python pour calculer la correction à la RDG-FA basée sur le travail actuel en utilisant le lien suivant : <https://gitlab.coria-cfd.fr/c-rdgfa/C-RDGFA>.

Détermination du facteur de structure d'agrégats fractals

Dans les deux chapitres précédents, l'étude des phaseurs a permis de mettre en évidence l'origine et les dépendances des corrections à apporter à la RDG-FA en diffusion avant et en absorption pour une bisphère et pour des agrégats fractals à morphologie "classique". Autrement dit, sans prise en compte de la morphologie fine des monomères, la gangue, le revêtement, le recouvrement, la polydispersion, ou encore l'irrégularité en surface. Cela a conduit à un modèle semi-empirique de A et h , mais aussi de la diffusion angulaire en considérant, par souci de simplicité, que celle-ci n'est que moyennement affectée dès lors que la diffusion avant est corrigée. Cette simplification a néanmoins ses limites. En effet, [Yon et al., 2014] ont montré des écarts à la RDG-FA aux grand angles de diffusion, et notamment pour la rétrodiffusion, ce qui impacte fortement les mesures LIDAR [Ceolato et al., 2021]. Ces écarts sont aussi visibles sur la caractérisation de la dimension fractale à partir du structure factor (voir section 2.8). En effet, un facteur d'erreur de 1.10 est relevé par [Yon et al., 2014].

Dans ce chapitre, l'objectif est de comprendre l'origine de ces écarts et d'explorer leurs limites. A cet effet, une analyse des phaseurs étendue à la diffusion angulaire, donc au facteur de structure, est réalisée. Ce dernier est évalué à l'aide d'une autocorrélation de paire considérant la non-uniformité du champ électrique interne de l'agrégat en son sein. Cette autocorrélation est appelée "optique", et se révèle être un nombre complexe. Il est à noter que l'application du phaseur pour la rétrodiffusion a déjà été utilisée par [Ceolato and Berg, 2021], cependant, dans ce chapitre, plus qu'une quantification des écarts, leur origine même est mise en évidence.

La majorité des résultats présentés dans ce chapitre sont basés sur un seul agrégat provenant de [Sorensen et al., 2018] ayant $N_m = 284$ monomères, et représentatif d'un agrégat $D_f = 1.78 \pm 0.04$ avec $k_f = 1.35 \pm 0.10$. Comme pour le chapitre précédent, 110 dipôles par monomère ont été considérés pour respecter le critère de validité de la DDA. En outre, 500 orientations de l'agrégat distribuées de manière isotrope ont également été prises en compte pour la moyenne.

6.1 Développement mathématique

6.1.1 Autocorrélation optique

Comme pour les chapitres précédents, nous considérons une onde incidente plane se propageant le long de l'axe x et polarisée linéairement le long de l'axe y dans le référentiel du laboratoire, $\mathbf{E}^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = E_o \exp(ik\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{y}}$ où E_o est l'amplitude du champ. De même, seule la composante verticale du champ diffusé, la direction de l'axe y , est considérée. Cette configuration désigne la polarisation verticale-verticale, et est désignée par l'indice vv. Dans ce cas précis, la forme générale de la VIE [Yurkin and Mishchenko, 2018] en champ lointain (équation 2.21) est

simplifiée (voir section 4.3.1)

$$\mathbf{E}_{1,vv,\Psi}^{\text{sca}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{3k^2}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} E_o \int_V z_{y,\Psi}(\hat{\mathbf{x}}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \hat{\mathbf{y}}, \quad (6.1)$$

où Ψ représente une orientation donnée de l'agrégat, $\hat{\mathbf{r}}$ est la direction de diffusion, et $z_{y,\Psi}(\hat{\mathbf{x}})$ est le phaseur en diffusion avant ($\hat{\mathbf{x}}$) défini pour tout point $\mathbf{r}'$ dans l'agrégat V . Bien que cette expression diffère de l'équation 4.6 à cause de l'exponentielle $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}')$, l'égalité entre les deux reste vraie. En effet, on peut montrer que le phaseur en diffusion angulaire $z_{y,\Psi}(\hat{\mathbf{r}})$ peut être écrit

$$z_{y,\Psi}(\hat{\mathbf{r}}) = z_{y,\Psi}(\hat{\mathbf{x}}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'). \quad (6.2)$$

De ce fait, comme pour l'équation (6.1), la section efficace de diffusion angulaire pour une polarisation verticale-verticale (équation 4.9) peut être réécrite à partir de l'équation 6.2

$$\frac{dC_{vv,\Psi}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 F(m) \left| \int_V z_{y,\Psi}(\hat{\mathbf{x}}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right|^2. \quad (6.3)$$

L'expansion de la norme au carré dans l'équation précédente permet d'écrire

$$\frac{dC_{vv,\Psi}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 F(m) \int_V \int_V z_{y,\Psi}(\mathbf{r}') z_{y,\Psi}^*(\mathbf{r}'') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (6.4)$$

où, pour simplifier l'écriture, le $(\hat{\mathbf{x}})$ désignant la direction de propagation de l'onde incidente a été remplacé dans les phaseurs par $(\mathbf{r}')$ et $(\mathbf{r}'')$ désignant les éléments de volume dans les différentes intégrales. Le lecteur doit néanmoins garder à l'esprit que les phaseurs sont toujours calculés en diffusion avant.

Un changement de variables, $\mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}''$ et $d\mathbf{u} = d\mathbf{r}'$ peut être effectué, donnant une nouvelle expression pour la section efficace angulaire

$$\frac{dC_{vv,\Psi}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi} \right)^2 F(m) \int_{\mathbb{R}^3} g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}, \quad (6.5)$$

avec $\mathbb{R}^3$ représentant l'ensemble du domaine 3D infini contenant l'objet, et g_{Ψ}^{opt} la fonction d'autocorrélation optique définie comme suit

$$g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) = \int_V z_{y,\Psi}(\mathbf{r}'' + \mathbf{u}) z_{y,\Psi}^*(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'', \quad (6.6)$$

où $\mathbf{u}$ représente le vecteur de translation de l'objet. La section efficace de diffusion angulaire est maintenant exprimée en termes de transformée de Fourier de g_{Ψ}^{opt} et est exacte à condition que le champ électrique interne (numériquement) exact soit utilisé dans les phaseurs.

La fonction d'autocorrélation optique $g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u})$ est identique à la fonction d'autocorrélation de la densité, $g(\mathbf{u})$ de l'équation 2.61, uniquement si les phaseurs sont égaux à 1, c'est-à-dire lorsque les hypothèses de la RDG-FA sont satisfaites. Lorsque la non-uniformité du champ électrique interne est présente, ce qui constitue une violation des hypothèses de la RDG-FA, g_{Ψ}^{opt} est un nombre complexe même si sa transformée de Fourier donne toujours la section efficace angulaire à valeur réelle, c'est-à-dire l'équation 6.5. Cela sera mis en évidence en examinant les propriétés de la fonction d'autocorrélation optique, g_{Ψ}^{opt} .

6.1.2 Propriétés de la fonction d'autocorrélation optique

Dans un premier temps évaluons g_{Ψ}^{opt} lorsqu'aucune translation de l'objet n'est effectuée, $\mathbf{u} = \mathbf{0}$. Cela est équivalent à pondérer les phaseurs avec eux-mêmes

$$g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u} = \mathbf{0}) = \int_V z_{y,\Psi}(\mathbf{r}'') z_{y,\Psi}^*(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' = \overline{|z_{y,\Psi}|^2} V. \quad (6.7)$$

En outre, dans les chapitres précédents, nous avons établi que $\overline{|z_{y,\Psi}|^2} \approx h_v(\Psi)$, qui représente le facteur de correction à l'absorption en RDG-FA.

Intéressons nous maintenant à l'intégrale présente dans l'équation 6.5 pour le cas de la diffusion avant. Dans ce cas, $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ et donc $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) = 1$. En outre, en RDG, le phaseur en diffusion avant est $z_{y,\Psi} = 1$. De ce fait, l'intégrale double est égale au volume au carré V^2 et la section efficace de diffusion avant de la RDG est retrouvée (voir équation 2.58)

$$\frac{dC_{vv,\Psi}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\hat{\mathbf{x}}) = \left(\frac{3k^2}{4\pi}\right)^2 F(m)V^2. \quad (6.8)$$

Nous savons que pour passer de l'équation précédente, valide en RDG, à la section efficace en diffusion avant réelle, un simple facteur A_{vv} est suffisant. De ce fait, nous pouvons établir les relations suivantes pour l'autocorrélation optique

$$g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u} = \mathbf{0}) = \overline{|z_{y,\Psi}|^2}V \approx h_v(\Psi)V \quad \text{et} \quad \int_{\mathbb{R}^3} g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u})d\mathbf{u} = \overline{|z_{y,\Psi}|^2}V^2 = A_{vv}(\Psi)V^2. \quad (6.9)$$

Ainsi, en plus de la description purement morphologique de la particule, la fonction d'autocorrélation optique véhicule des informations sur les propriétés optiques intrinsèques qui expliquent la déviation de la théorie RDG-FA.

Les phaseurs sont des nombres complexes, $z_{y,\Psi} = a + ib$, et donc, la fonction d'autocorrélation optique peut de la même manière être décomposée en parties réelles et imaginaires

$$g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) = g_{\text{re},\Psi}(\mathbf{u}) + ig_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u}). \quad (6.10)$$

où

$$\begin{aligned} g_{\text{re},\Psi}(\mathbf{u}) &= \int_V a(\mathbf{r}'' + \mathbf{u})a(\mathbf{r}'')d\mathbf{r}'' + \int_V b(\mathbf{r}'' + \mathbf{u})b(\mathbf{r}'')d\mathbf{r}'', \\ g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u}) &= \int_V a(\mathbf{r}'')b(\mathbf{r}'' + \mathbf{u})d\mathbf{r}'' - \int_V a(\mathbf{r}'' + \mathbf{u})b(\mathbf{r}'')d\mathbf{r}''. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Tout d'abord, considérons le cas où $m \rightarrow 1$. Ceci correspond à l'hypothèse de la RDG-FA. Dans ce cas, le couplage interne est nul et $z_{y,\Psi} \rightarrow 1$, donc $a = 1$ et $b = 0$. Par conséquent, $g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u})$ disparaît et $g_{\text{re},\Psi}(\mathbf{u}) = g(\mathbf{u})$. Dans ce cas, $g_{\text{re},\Psi}(\mathbf{u})$ ne transmet que la description morphologique de l'agrégat et le traitement classique RDG-FA est valide.

Lorsque $m > 1$ et donc $z_{y,\Psi} \neq 1$, on peut montrer sur la base de l'équation (6.11) et d'un changement de variables approprié que $g_{\text{re},\Psi}(\mathbf{u})$ est une fonction paire. Inversement, comme $g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u})$ dépend du produit croisé des parties réelles et imaginaires du phaseur, on peut voir que $g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u} = \mathbf{0}) = 0$ et $g_{\text{im},\Psi}(-\mathbf{u}) = -g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u})$. La fonction $g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u})$ est donc impaire.

Jusque-là, tous ces développements ont été effectués pour une orientation Ψ donnée de l'agrégat. Cependant, les phaseurs dépendent de l'orientation de l'agrégat, il est donc nécessaire d'évaluer la fonction d'autocorrélation optique moyennée sur les orientations. Cela est notée g^{opt} et donne

$$g^{\text{opt}}(\mathbf{u}) = \langle g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \rangle_{\Psi} = g_{\text{re}}(\mathbf{u}) + ig_{\text{im}}(\mathbf{u}), \quad (6.12)$$

avec $g_{\text{re}}(\mathbf{u}) = \langle g_{\text{re},\Psi}(\mathbf{u}) \rangle_{\Psi}$ et $g_{\text{im}}(\mathbf{u}) = \langle g_{\text{im},\Psi}(\mathbf{u}) \rangle_{\Psi}$.

6.1.3 Couplage interne et facteur de structure

L'objectif de ce chapitre est de se concentrer sur l'impact spécifique du couplage interne sur le facteur de structure f (équation 2.60). En effet, ce dernier est utilisé en RDG-FA notamment pour interpréter la dimension fractale et le rayon de gyration d'un agrégat fractal. Cependant, il a été remarqué que dans le cas de suite des erreurs étaient commises particulièrement aux grands angles de diffusion [Yon et al., 2014]. En considérant un facteur de structure tenant compte du

couplage interne et noté $f_{\Psi}^{\text{IC}}(\mathbf{q})$ (IC : ‘Internal Coupling’), la correction à la section efficace de diffusion angulaire en RDG-FA est

$$\frac{dC_{\text{agg},\text{vv},\Psi}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) = A_{\text{vv}}(\Psi) N_m^2 \frac{dC_{m,\text{vv}}^{\text{sca}}}{d\Omega} f_{\Psi}^{\text{IC}}(\mathbf{q}), \quad (6.13)$$

où l'exposant IC dénote la présence d'un couplage interne. De la même manière, lorsque l'on traite d'agrégats moyennés sur les orientations $\langle \dots \rangle_{\Psi}$, l'expression précédente devient

$$\frac{dC_{\text{agg},\text{vv}}^{\text{sca}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) = A N_m^2 \frac{dC_{m,\text{vv}}^{\text{sca}}}{d\Omega} f^{\text{IC}}(\mathbf{q}). \quad (6.14)$$

En comparant l'équation 6.5 et l'équation 6.13 on trouve que pour les agrégats à orientation fixe (Ψ), on a

$$f_{\Psi}^{\text{IC}}(\mathbf{q}) = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}}{\int_{\mathbb{R}^3} g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u}} = \frac{1}{A_{\text{vv}}(\Psi) V^2} \int_{\mathbb{R}^3} g_{\Psi}^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}. \quad (6.15)$$

De même, pour les agrégats à orientation moyenne via l'équation 6.14

$$f^{\text{IC}}(\mathbf{q}) = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} g^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}}{\int_{\mathbb{R}^3} g^{\text{opt}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u}} = \frac{1}{AV^2} \int_{\mathbb{R}^3} g^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}, \quad (6.16)$$

En séparant l'équation 6.16 en partie réelle et imaginaire, on peut montrer que le facteur de structure tenant compte du couplage interne peut finalement être considéré comme la différence de deux termes, exprimés dans ce qui suit uniquement pour le cas d'agrégats moyennés sur les orientations

$$f^{\text{IC}}(\mathbf{q}) = f_{\text{re}}(\mathbf{q}) - f_{\text{im}}(\mathbf{q}), \quad (6.17)$$

où les indices “re” et “im” sont liés à la partie réelle et imaginaire de $g^{\text{opt}}(\mathbf{u})$. De ce fait, en développant le produit $g^{\text{opt}}(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})$, on peut montrer par identification que $f_{\text{re}}(\mathbf{q})$ est

$$f_{\text{re}}(\mathbf{q}) = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} g_{\text{re}}(\mathbf{u}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}}{\int_{\mathbb{R}^3} g_{\text{re}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u}}. \quad (6.18)$$

Il est important de noter que le dénominateur de l'équation 6.18 ne dépend que de la partie réelle de la fonction d'autocorrélation optique car $\int_{\mathbb{R}^3} g_{\text{im}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 0$.

Pour $m \rightarrow 1$, nous avons vu que $g_{\text{re}}(\mathbf{u}) \rightarrow g(\mathbf{u})$, et que la théorie RDG-FA était bien retrouvée, $f_{\text{re}}(\mathbf{q}) \rightarrow f(\mathbf{q})$.

Pour $m > 1$, c'est-à-dire lorsque le couplage interne est important, $g_{\text{re}}(\mathbf{u})$ diffère de la fonction uniquement morphologique $g(\mathbf{u})$. Cependant, ces deux fonctions sont des fonctions paires. De ce fait, en faisant l'hypothèse que comme pour $g(\mathbf{u})$ la moyenne sur les orientations rende la fonction isotrope, l'équation de Debye pour la détermination du facteur de structure (voir équation 2.87) [Guinier et al., 1955] est retrouvée pour la partie réelle de la fonction d'autocorrélation optique

$$f_{\text{re}}(q) = \frac{4\pi}{AV^2} \int_0^{\infty} g_{\text{re}}(u) \frac{\sin(qu)}{qu} u^2 du. \quad (6.19)$$

La validité de cette équation pour $g_{\text{re}}(\mathbf{u})$ sera discutée dans la section suivante. Parallèlement, la partie imaginaire de l'équation 6.17, $f_{\text{im}}(\mathbf{q})$, est donnée par :

$$f_{\text{im}}(\mathbf{q}) = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} g_{\text{im}}(\mathbf{u}) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u}}{\int_{\mathbb{R}^3} g_{\text{re}}(\mathbf{u}) d\mathbf{u}}. \quad (6.20)$$

Pour cette fonction, lorsque $m = 1$, il n'y a pas de couplage interne, et donc, $g_{\text{im}}(\mathbf{u})$ et $f_{\text{im}}(\mathbf{q})$ sont nuls. Cependant, lorsque $m > 1$, $g_{\text{im}}(\mathbf{u})$ diffère de zéro. De plus, comme la fonction sinus est elle aussi une fonction impaire, l'intégrale de leur produit est non nulle.

Dans les prochaines sections, nous allons : 1) étudier comment f_{re} s'écarte de la fonction d'autocorrélation purement morphologique g ; 2) examiner le nouveau terme f_{im} ; 3) évaluer leur impact sur le facteur de structure.

6.2 Résultats

6.2.1 Autocorrélation optique

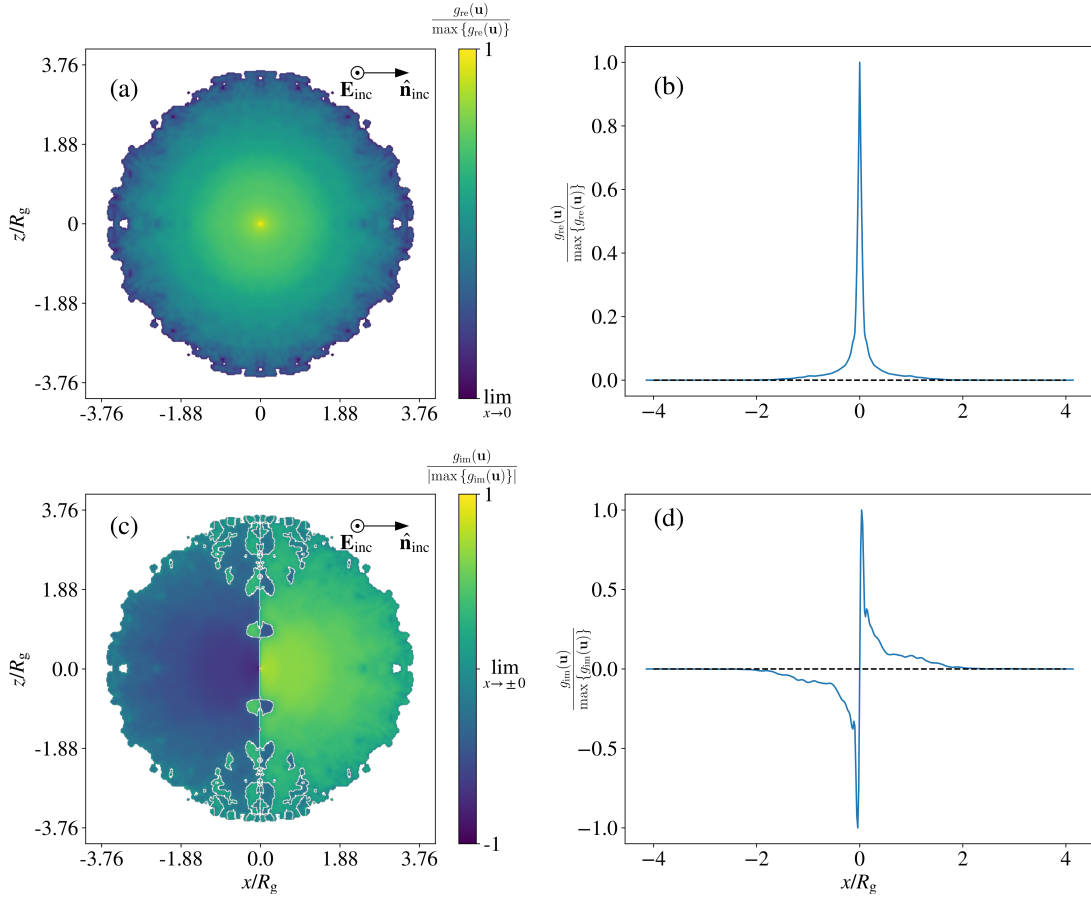


FIGURE 6.1 – Coupes transversales de la fonction d'autocorrélation optique moyennée sur 500 orientations de l'agrégat ($N_m = 284$, $R_m = 15$ nm) dans le plan x - z pour $m = 1, 1 + i0, 8$ à $\lambda = 266$ nm. Les graphiques (a) et (b) montrent la partie réelle g_{re} tandis que les graphiques (c) et (d) montrent la partie imaginaire g_{im} .

Les parties réelle et imaginaire de la fonction d'autocorrélation optique sont représentées respectivement sur la figure 6.1(a) et la figure 6.1(c), où l'on voit leur comportement dans le plan x - z . L'agrégat DLCA étudié est composé de $N_m = 284$ monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm, la longueur d'onde est $\lambda = 266$ nm, et l'indice de réfraction est $m = 1.1 + i0.8$. Les résultats sont moyennés sur 500 orientations de l'agrégat. Notez que le code couleur correspondant aux amplitudes est en échelle logarithmique car, comme illustré en échelle linéaire le long de la direction de l'axe x dans les tracés (b) et (d), les fonctions étudiées diminuent rapidement.

Les graphiques (a) et (b) illustrent le caractère isotrope de $g_{\text{re}}(u_x, u_y = 0, u_z)$ compatible avec $g_{\text{re}}(-\mathbf{u}) = g_{\text{re}}(\mathbf{u})$. À l'inverse, les graphiques (c) et (d) illustrent le caractère asymétrique

de $g_{\text{im}}(u_x, u_y = 0, u_z)$. On peut voir que l'amplitude de g_{re} et g_{im} diminue rapidement à partir de $\mathbf{u} = \mathbf{0}$. Néanmoins, $g_{\text{re}}(\mathbf{0})$ correspond à un maximum alors que $g_{\text{im}}(\mathbf{0})$ est nul.

Dans le chapitre précédent nous avons montré que : 1) l'amplitude du champ électrique interne diminue le long de l'axe de propagation de la lumière incidente ; 2) la phase augmente dans cette même direction. Cet effet est attribué à un effet d'ombrage de la lumière dans l'agrégat. Puisque la partie réelle de la fonction d'autocorrélation optique $g_{\text{re}}(\mathbf{u})$ dépend du champ électrique interne, on peut se demander s'il est possible de faire pour cette fonction l'hypothèse d'isotropie habituellement faite sur l'autocorrélation conventionnelle, $g(\mathbf{u}) = g(u)$. Pour le vérifier, nous reprenons les travaux de [Heinson et al., 2012] introduisant une méthode pour évaluer l'anisotropie d'un agrégat basée sur le rapport des valeurs propres de la matrice d'inertie de masse de l'agrégat. De la même manière, ici, les rayons de gyration planaires sont comparés dans les différents plans (x - y , x - z , et y - z) et sont définis comme suit

$$R_{g,xy} \equiv \frac{\int_0^\infty u^3 g_{\text{re}}(u_x, u_y, u_z = 0) du}{2 \int_0^\infty u g_{\text{re}}(u_x, u_y, u_z = 0) du}. \quad (6.21)$$

Cette équation est une version planaire de la définition générale du rayon de gyration trouvée dans l'annexe A de [Sorensen, 2001], spécifiquement pour le plan x - y dans ce cas.

Pour la gamme d'indices de réfraction considérée, $n \in [1.1 - 1.9]$ et $\kappa \in [0.01 - 0.8]$) la déviation relative d'un plan à l'autre ne dépasse jamais 1% et cela même pour des petits agrégats $N_m = 10$. Ceci confirme que la partie réelle de la fonction d'autocorrélation est, en moyenne, isotrope même si l'effet d'ombrage est orienté dans la direction de la lumière incidente. De ce fait, l'utilisation de l'équation 6.19 est autorisée. Néanmoins, nous soupçonnons que la non-uniformité du champ électrique interne modifie la détermination de R_g à partir des données de mesure, ce qui sera étudié dans la Sec. 6.2.2 ci-dessous.

La figure 6.2 montre en ligne pointillée noire la fonction d'autocorrélation conventionnelle, c'est-à-dire purement morphologique, $g(u)$ pour le même agrégat que dans la figure 6.1 après calcul de la moyenne sur toutes les orientations. La coordonnée x est normalisée par le diamètre de gyration de l'agrégat tandis que l'axe y est normalisé par le volume de l'agrégat. Cette normalisation assure une convergence vers 1 pour la fonction $g(u)$ lorsque u s'approche de 0 et devient nulle lorsque u s'approche de $1,5D_g$. L'intégrale de $g(u)$ correspond au volume de l'agrégat. Cette fonction présente une dépendance de type loi de puissance pour $0,05 < u/D_g < 0,4$ avec une pente de $D_f - 3$, ce qui est typique des agrégats fractals (voir section 2.7.1). Pour des valeurs de u inférieures à celles de cet intervalle, la fonction est dominée par l'effet d'auto-interaction des monomères et pour des u supérieurs, elle est affectée par la fonction de coupure [Yon et al., 2021b]. La partie réelle de la fonction d'autocorrélation optique $g_{\text{re}}(u)$ est représentée par la courbe bleue. L'étendue spatiale de l'agrégat n'étant évidemment pas affectée par la non-uniformité du champ électrique, cette fonction s'arrête naturellement pour une même valeur de u . En revanche, cette fonction est affectée pour des u plus petits. L'intégration de cette fonction, qui est représentée par la région ombrée colorée, correspond à la correction de diffusion vers l'avant A multipliée par le volume de l'agrégat, V . Dans cette figure, $m = 1,1 + i0,8$ pour $\lambda = 266 \text{ nm}$ et $A \approx 0,61$, ce qui implique que $g(0) < 1$. Nous avons également vu plus haut que $g_{\text{re}}(0)/V \approx h$, où h est la correction de la section efficace d'absorption pour RDG. Cette correction est du même ordre que A , c'est-à-dire $h/A \approx 1,071$ (voir figure 5.11). Il est remarquable qu'une simple multiplication de $g(u)$ par A , qui est représentée par des cercles rouges dans le graphique, produise une très bonne approximation pour $g_{\text{re}}(u)$. Cela suggère que le facteur de structure n'est pratiquement pas affecté par le couplage interne tant que A est pris en compte, ce qui serait une bonne approximation si g_{im} était nul. En raison de sa nature non isotrope, g_{im} ne peut pas être représenté dans la figure 6.2. Cependant, la section suivante illustrera l'impact de g_{im} sur le facteur de structure.

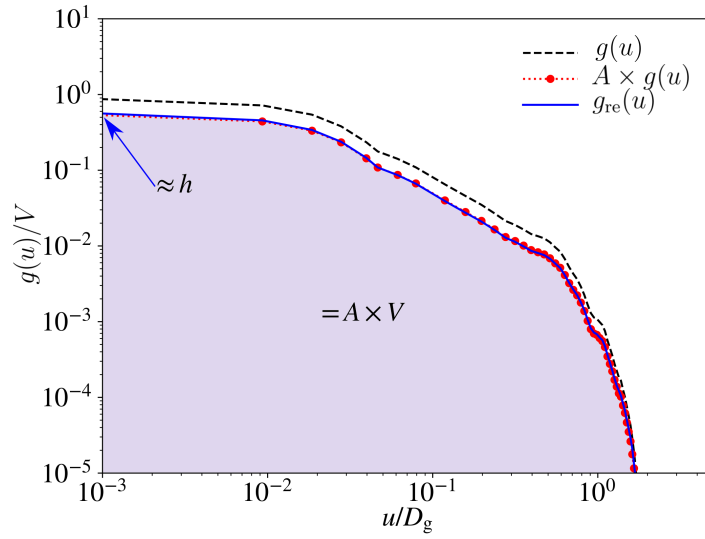


FIGURE 6.2 – Comparaison de la fonction d'autocorrélation conventionnelle (ligne pointillée noire) avec celle corrigée par le terme de correction de la diffusion avant A (symbole cercle rouge) et la partie réelle de la fonction de corrélation de la paire après moyenne sur les orientations (ligne continue bleue). L'image est obtenue pour le même agrégat que sur la figure 6.1.

6.2.2 Facteur de structure

Le facteur de structure peut être obtenu en normalisant à 1 la section efficace de diffusion angulaire pour le cas de la polarisation verticale-verticale calculée par DDSCAT. Lorsque ce dernier, appelé “DDSCAT” dans la ligne bleue en pointillés de la figure 6.3, est comparé au facteur de structure optique f^{IC} dans les cercles rouges, les deux sont superposés. Cela prouve que notre développement mathématique et le post-traitement numérique du champ électrique interne de l'agrégat calculé par DDSCAT sont corrects.

Le facteur de structure purement morphologique f calculé en considérant le phaseur égal à $z_y = 1$ est reporté en ligne noire. On peut voir, en comparant f^{IC} et f que la prise en compte du couplage interne entraîne une diminution plus rapide de la diffusion. Par conséquent, le couplage interne tend à surestimer la dimension fractale jusqu'à 10%, comme le rapporte [Yon et al., 2014]. La figure 6.3 montre également la contribution de f_{re} et f_{im} . Le tracé log-log rend f_{re} et f similaires, mais ils ne concordent pas totalement. En effet, l'écart commence à augmenter au-delà du régime de Guinier, c'est-à-dire pour $qR_g > 1$, et peut atteindre jusqu'à 10% lorsque $\theta = 180^\circ$. De même, f_{im} commence à contribuer à partir de ce régime. Ainsi, le régime de Guinier, et donc la détermination de R_g à partir des mesures, ne sont finalement pas altérés par le couplage interne. Lorsque le facteur de structure est évalué à l'aide de l'équation de Guinier, c'est-à-dire $f(q) = \exp(-q^2 R_g^2/3)$, la différence entre les valeurs correspondantes de R_g basées sur f^{IC} ou f ne dépasse jamais 1%.

Pour le comportement de f_{im} à de plus grandes valeurs de qR_g , on peut voir sa croissance jusqu'à $\theta \approx 23^\circ$, ce qui correspond à une valeur de qR_g proche du début du régime de loi de puissance. Cette valeur d'angle dépend de la morphologie de l'agrégat. Après avoir atteint ce maximum, f_{im} commence à diminuer. Ce comportement particulier sera discuté dans la prochaine section où il est finalement démontré qu'à partir du régime de loi de puissance, f_{im} a un impact plus important que f_{re} sur le facteur de structure classique f .

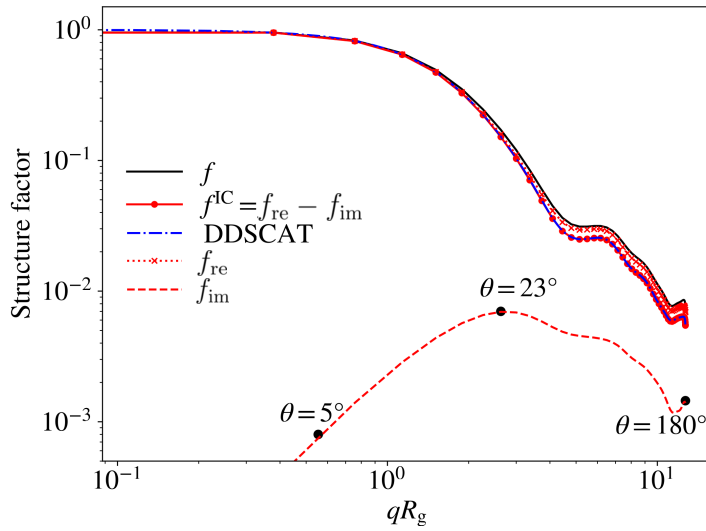


FIGURE 6.3 – Comparaison des différents facteurs de structure calculés pour un agrégat DLCA composé de 284 monomères avec un rayon de monomère $R_m = 15$ nm pour $m = 1, 1 + i0,8$ à $\lambda = 266$ nm. Les lignes correspondent respectivement à la fonction morphologique f (ligne continue noire), celle générée par les phaseurs f^{IC} (symbole cercle rouge), celle de f_{re} (symbole “x” rouge), f_{im} (trait pointillé rouge), et celle générée par DDSCAT.

6.2.3 Interprétation de la dépendance angulaire du facteur de structure

Comme le montrent les équations 6.18 et 6.20, les composantes f_{re} et f_{im} résultent, respectivement, de la modulation en cosinus et en sinus de la partie réelle et imaginaire de la fonction d'autocorrélation optique. Comme suggéré par [Berg, 2012] (voir figure 2.11), cette modulation peut être illustrée graphiquement pour atteindre une compréhension phénoménologique. La différence ici est que l'approche de découpage est appliquée aux composantes d'autocorrélation et non directement au matériau physique. La figure 6.4 présente, dans la colonne de gauche, la contribution de f_{re} tandis que la droite montre f_{im} . Les trois rangées correspondent à la diffusion à $\theta = 5^\circ$, à $\theta = 23^\circ$, et à la rétrodiffusion à $\theta = 180^\circ$; ce sont les angles correspondant aux symboles étiquetés dans la figure 6.3.

Les illustrations de la figure 6.4 sont limitées au plan x - z en fonction de θ . Les tranches sont causées par les modulations du cosinus et du sinus. L'augmentation de l'angle de diffusion θ , et donc q , augmente le nombre de tranches couvrant le motif d'autocorrélation puisque l'épaisseur dx des tranches est inversement proportionnelle à q [Sorensen, 2001, Berg et al., 2010]. De plus, l'augmentation de q fait tourner le motif de modulation dans le sens des aiguilles d'une montre jusqu'à ce qu'il devienne orthogonal à la direction de la lumière incidente pour $\theta = 180^\circ$. Comme les tranches sont pilotées par le cosinus (voir schéma graphique (c)), certaines d'entre elles seront négatives (bleu), ce qui réduit la contribution totale à f_{re} . De plus, comme la quasi-totalité de la contribution est contenue au centre, plus les tranches sont fines, plus la contribution est faible car le poids du cosinus n'est pas toujours de 1. Aux petits angles de diffusion, le cosinus tend vers 1 et le facteur de structure f_{re} tend donc également vers 1, voir l'équation 6.18. De même, pour $\theta \rightarrow 0^\circ$, le domaine impair f_{im} est divisé en deux régions de signe opposé orthogonales à la direction de la lumière incidente. L'intégration de ce domaine modulé est proche de zéro, c'est-à-dire que les régions vertes compensent les régions bleues. Cette compensation ne tient pas lorsque l'angle de diffusion augmente, comme illustré pour $\theta = 23^\circ$ dans la figure 6.4(d), où f_{im} est maximal. En effet, comme f_{im} commence à zéro pour $\theta = 0^\circ$, lorsque l'antisymétrie de g_{im} (portée par le plan y - z à $x = 0$, voir figure 6.1(c)) est rompue à cause des tranches, elle ne peut que croître, c'est-à-dire que les parties bleues ne compensent plus les parties vertes $f_{\text{im}} > 0$ (voir

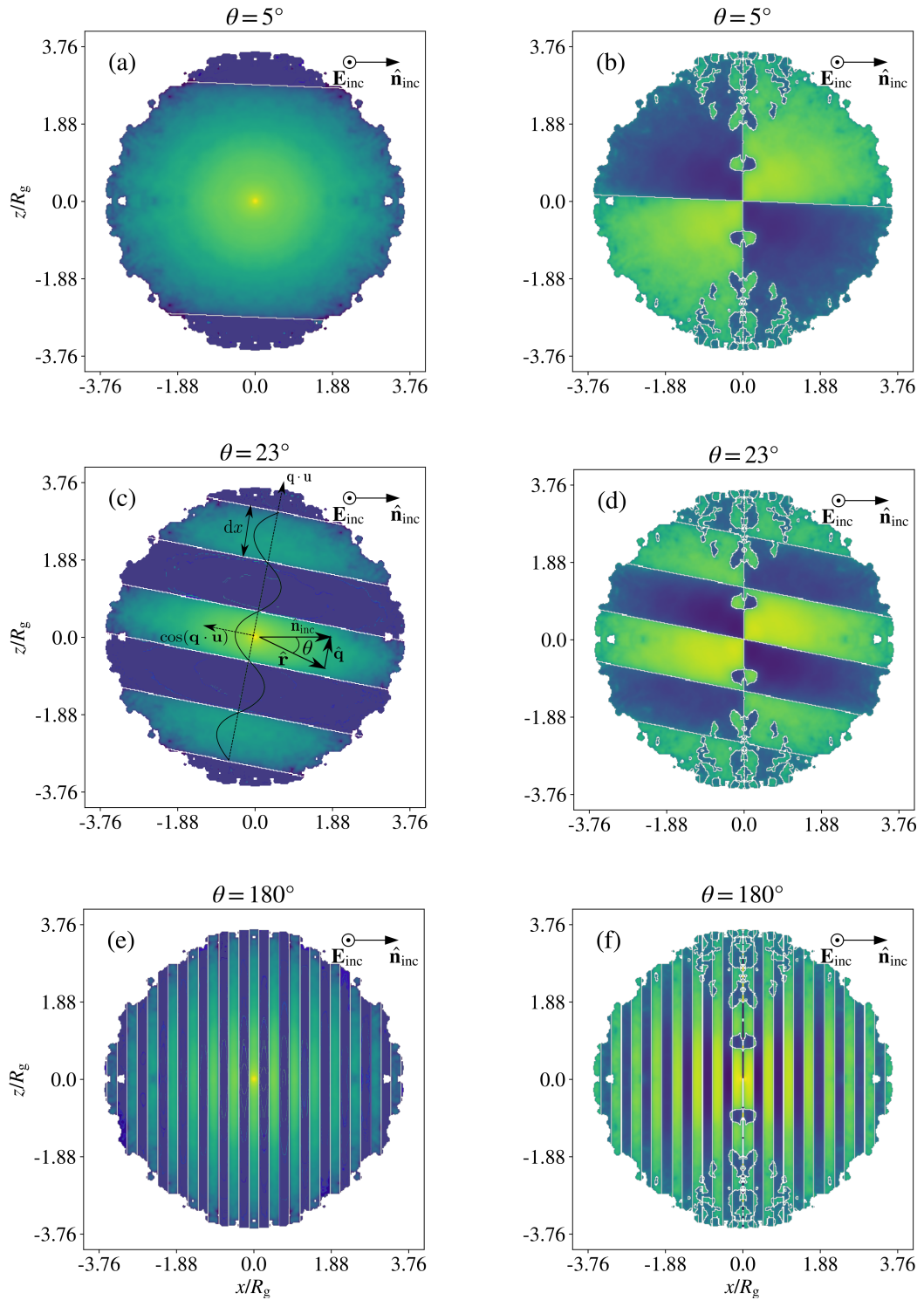


FIGURE 6.4 – Coupes transversales de $g_{\text{re}}(\mathbf{u}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})$ dans les graphiques (a), (c), (e) et $g_{\text{im}}(\mathbf{u}) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})$ dans les graphiques (b), (d), (f) pour trois angles de diffusion différents θ pour $m = 1.1 + i0.8$ à $\lambda = 266 \text{ nm}$.

figures 6.4(b,d,e)). Cependant, comme on peut le voir sur la figure 6.1(d), la majeure partie de la contribution de g_{im} est portée par le centre $\mathbf{u} \approx \mathbf{0}$. Par conséquent, l'évolution de f_{im} dépend de la façon dont son centre est découpé, c'est-à-dire de l'épaisseur de la partie verte et de la partie bleue situées près de $\mathbf{u} \approx \mathbf{0}$. Initialement, f_{im} augmente en raison de la rupture de l'antisymétrie. Puis, au fur et à mesure que les tranches deviennent plus fines, la contribution totale devient progressivement plus divisée entre les parties bleue (négative) et verte (positive). Cela conduit à une diminution de f_{im} qui est donc liée à un effet géométrique des tranches sur $g_{\text{im}}(\mathbf{u} \approx \mathbf{0})$.

6.2.4 Effet d'auto-absorption interne

Les sections précédentes ont montré que la non-uniformité du champ électrique interne a un impact sur le facteur de structure notamment en introduisant un terme induit par la nature complexe de la fonction d'autocorrélation optique. Dans les précédents chapitres, il est montré qu'une telle non-uniformité peut prendre deux formes : 1) des points chauds au voisinage du contact entre monomères ; 2) une diminution du champ électrique interne accompagnée d'une augmentation du déphasage dans la direction de la propagation de la lumière induite par ce qu'on appelle l'auto-absorption. Dans cette section, nous nous focalisons sur le rôle de cette absorption interne sur la déviation du facteur de structure optique par rapport à la fonction purement morphologique. Pour ce faire, nous faisons varier la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

Exprimons le phaseur par son expression d'Euler $z_y = \Lambda \exp(i\Phi)$. La figure 6.5(a) montre la fonction de densité de probabilité (PDF) de l'amplitude du phaseur Λ après calcul de la moyenne sur les orientations des agrégats. Le tracé (b) rapporte la même analyse pour la phase Φ du phaseur. Les courbes correspondent aux indices de réfraction $m = 1.1 + i0.01$, $m = 1.1 + i0.4$, et $m = 1.1 + i0.8$. Ces indices ont été choisis arbitrairement afin de faire varier κ . Pourtant, il faut noter que l'indice $m = 1.1 + i0.8$ n'est pas loin d'un indice de suie graphitique pour cette longueur d'onde (voir tableau 2.2). La dispersion observée dans la PDF est un bon indicateur de l'auto-absorption et est clairement corrélée à l'augmentation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Certains éléments de l'agrégat correspondent à des amplitudes Λ supérieures à 1. Ceci s'explique par les points chauds alors que les faibles amplitudes et les grands déphasages sont généralement attribués à l'effet d'auto-absorption mis en évidence dans le chapitre précédent.

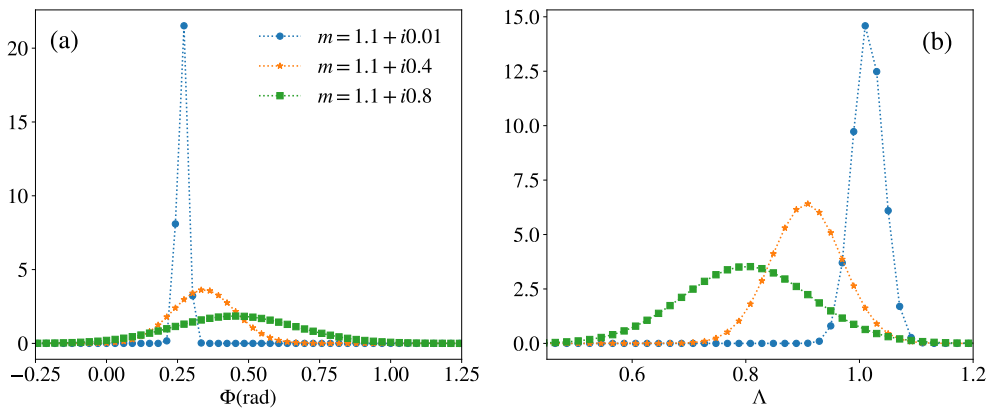


FIGURE 6.5 – Fonction de densité de probabilité de la phase du phaseur (a) et de son amplitude (b) pour trois indices de réfraction, $m = 1, 1 + i0,01$, $m = 1, 1 + i0,4$, et $m = 1, 1 + i0,8$.

Il est intéressant d'exprimer analytiquement la dépendance des deux composantes du facteur de structure f_{re} et f_{im} en termes d'amplitude du phaseur et de dispersion de phase. Pour ce faire, il suffit d'exprimer le phaseur en son expression d'Euler $z_y = \Lambda \exp(i\Phi)$ dans les équations 6.18

et 6.20 :

$$\begin{aligned} f_{\text{re}}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{AV^2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_V \Lambda(\mathbf{r}'' + \mathbf{u}) \Lambda(\mathbf{r}'') \cos [\Phi(\mathbf{r}'' + \mathbf{u}) - \Phi(\mathbf{r}'')] \cos(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{r}'' d\mathbf{u}, \\ f_{\text{im}}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{AV^2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_V \Lambda(\mathbf{r}'' + \mathbf{u}) \Lambda(\mathbf{r}'') \sin [\Phi(\mathbf{r}'' + \mathbf{u}) - \Phi(\mathbf{r}'')] \sin(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{r}'' d\mathbf{u}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Cette expression alternative est intéressante car elle met en évidence le rôle joué par la dispersion de phase du champ électrique interne. En effet, sans la dispersion de Φ , le cosinus dans l'expression de f_{re} est de 1 et le sinus dans l'expression de f_{im} est nul, ce qui explique l'absence de cette dernière composante du facteur de structure dans la théorie RDG-FA. L'amplitude Λ affecte essentiellement l'amplitude des sections efficaces de diffusion, mais ceci est partiellement neutralisé par le facteur de correction A au dénominateur de l'équation 6.22, qui fait tendre le facteur de structure vers 1 lorsque l'angle de diffusion tend vers 0° . D'après l'équation 6.22, plus la dispersion de la phase Φ est importante, plus le facteur de structure optique s'écartera de f .

La figure 6.6(a) confirme nos interprétations ci-dessus où les facteurs de structure sont représentés pour quatre indices de réfraction différents $m = 1$, $m = 1.1 + i0.01$, $m = 1.1 + i0.4$, et $m = 1.1 + i0.8$. On voit que les déviations par rapport au cas $m = 1$ sont clairement liées à la partie imaginaire de l'indice de réfraction. La figure 6.6(b) présente le rapport f^{IC}/f pour quantifier la déviation du facteur de structure f . Ce graphique confirme que l'effet d'auto-absorption induit une déviation du facteur de structure optique qui s'accroît pour $qR_g \geq 1$, expliquant ainsi pourquoi la détermination du diamètre de gyration par des mesures de diffusion angulaire de la lumière n'est pas affectée. Inversement, l'écart dans le régime de loi de puissance est significatif. En effet, pour l'indice de réfraction $m = 1.1 + i0.8$, la déviation relative du facteur de structure en rétrodiffusion atteint 25%. Il est également intéressant d'observer des rebonds, suggérant que le couplage interne est sensible aux caractéristiques morphologiques de l'agrégat car ces rebonds sont précisément corrélés à f , voir figure 6.6(a).

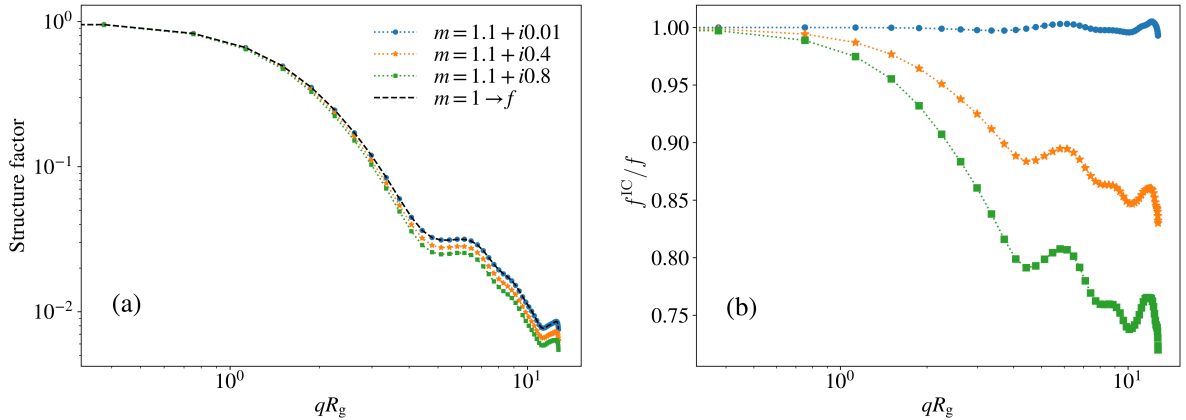


FIGURE 6.6 – Dans le graphique (a) est représenté le facteur de structure pour les indices de réfraction, $m = 1, 1 + i0,01$ (symbole cercle), $m = 1, 1 + i0,4$ (symbole étoile), $m = 1, 1 + i0,8$ (symbole carré), et $m = 1$ (ligne pointillée noire). En (b) est représenté l'écart relatif par rapport à f , c'est-à-dire par rapport au cas idéal de $m = 1$ en RDG-FA.

La figure 6.7 montre le rapport f_{im}/f pour différents indices de réfraction. Le comportement général semble être une croissance rapide suivie d'une tendance asymptotique. Les trois indices de réfraction précédemment étudiés $m = 1.1 + i0.01$, $m = 1.1 + i0.4$, et $m = 1.1 + i0.8$ provoquent une déviation maximale de 2%, 10% et 20% à $\theta = 180^\circ$, respectivement. Cela confirme le fait que l'écart entre f^{IC} et f est principalement déterminé par f_{im} . Dans cette courbe, les différentes parties réelles de l'indice de réfraction $\text{Re}\{m\} = n$ sont également considérées (voir tableau 6.1). L'impact semble moins sensible à n qu'à $\text{Im}\{m\} = \kappa$ mais il contribue à une amplification de l'effet du couplage interne sur le facteur de structure optique.

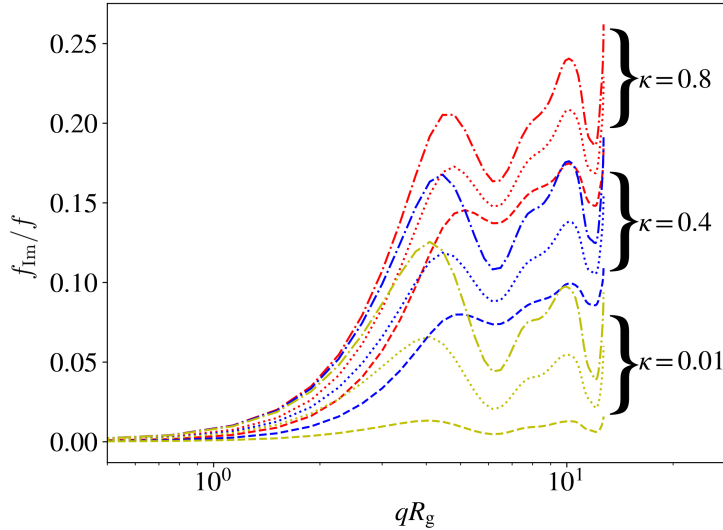


FIGURE 6.7 – Écart relatif de f_{im} par rapport à f pour plusieurs indices (tableau 6.1).

Le tableau 6.1 rapporte les erreurs induites par le couplage interne sur l'interprétation du structure factor en termes de dimension fractale D_f , c'est-à-dire la pente négative observée en régime de loi de puissance, et la valeur spécifique en rétrodiffusion. On peut observer que l'effet de $\text{Re}\{m\}$ semble être différent de celui observé dans la figure 6.7. En effet, plus $\text{Re}\{m\}$ est petit, plus l'erreur faite à 180° est grande. Ceci est dû au fait que l'augmentation de $\text{Re}\{m\}$ amplifie le couplage interne, conduisant à des amplitudes Λ plus grandes que 1. Ainsi, en examinant l'équation 6.22, on peut voir que f_{re} sera plus grand que f en raison du produit des amplitudes. Par conséquent, puisque $f^{\text{IC}} = f_{\text{re}} - f_{\text{im}}$ et que f_{re} et f_{im} ont des comportements opposés, l'écart total sera légèrement réduit pour ces indices de réfraction. Ceci est également valable pour la dimension fractale. Cependant, pour cette dernière, il faut noter que la détermination de D_f , qui est basée sur la pente du facteur de structure dans le régime de loi de puissance, dépend largement de la région considérée pour ladite mesure de pente.

Indice optique m	Facteur d'erreur sur D_f	Facteur d'erreur en rétrodiffusion
$m = 1.1 + i0.01$	1.00	0.99
$m = 1.5 + i0.01$	1.00	1.02
$m = 1.9 + i0.01$	0.99	1.08
$m = 1.1 + i0.4$	1.04	0.83
$m = 1.5 + i0.4$	1.04	0.85
$m = 1.9 + i0.4$	1.03	0.90
$m = 1.1 + i0.8$	1.08	0.72
$m = 1.5 + i0.8$	1.07	0.74
$m = 1.9 + i0.8$	1.06	0.78

TABLE 6.1 – Erreurs induites par le couplage interne sur l'évaluation de la dimension fractale D_f et sur le facteur de structure dans la configuration de rétrodiffusion pour différents indices de réfraction à $\lambda = 266 \text{ nm}$.

Les rebonds et les déviations maximales observées à 180° sur la figure 6.6 et la figure 6.7 dépendent de la morphologie. Un agrégat différent pourrait donner des caractéristiques différentes. Pour éviter une telle dépendance morphologique spécifique, nous utilisons le théorème d'ergodicité qui permet de remplacer le calcul de la moyenne sur les orientations d'un unique agrégat par le calcul d'une moyenne sur 540 agrégats DLCA différents dans une orientation indi-

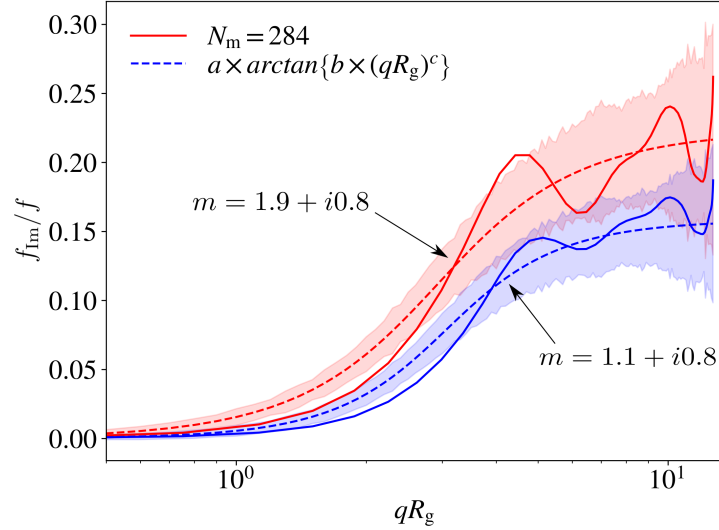


FIGURE 6.8 – Écart relatif de f_{im} par rapport à f pour $m = 1,9 + i0,8$ et $m = 1,1 + i0,8$ à $\lambda = 266$ nm. Le comportement individuel est montré dans des courbes à traits pleins. Le résultat moyen basé sur de nombreux agrégats DLCA est indiqué par des lignes en tirets. Les zones ombrées en couleur indiquent l'intervalle de confiance de 95%.

viduelle aléatoire. Ces agrégats sont issus de [Yon et al., 2021b] avec $N_m \in [10, 300]$, $D_f \approx 1,78$ et $k_f \approx 1,4$.

Comme prévu, lorsque la moyenne est calculée sur de nombreux agrégats différents, les rebonds disparaissent. Un ajustement est proposé par une fonction choisie empiriquement $a \times \arctan(b \times x^c)$ avec a , b , et c , respectivement, égaux à 0.133, 0.107, 2.122 pour $m = 1.9 + i0.8$ et 0.095, 0.052, 2.695 pour $m = 1.1 + i0.8$ pour $\lambda = 266$ nm.

6.3 Conclusion

L'approximation RDG-FA est couramment utilisée pour la modélisation des propriétés optiques des agrégats fractals, dont les suies, et donc pour l'interprétation des mesures de diffusion de la lumière. Cependant, ses critères sont parfois difficiles à remplir, notamment pour les aérosols absorbants, et dépendent du rapport entre le diamètre de la sphère primaire et la longueur d'onde. Ces déviations ont été observées numériquement dans le passé et souvent attribuées au couplage interne (ou diffusion multiple intra-groupe). Néanmoins, il manquait une compréhension physique précise du phénomène, en particulier concernant l'impact sur le facteur de structure. En effet, le facteur de structure, pour de nombreuses applications dont les expériences SAXS, est toujours évalué comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. Cette dernière décrit la morphologie de l'agrégat. De ce fait, le couplage interne n'est pas considéré dans le calcul du facteur de structure.

Dans ce chapitre, une fonction d'autocorrélation optique est introduite, qui considère la non-uniformité du champ électrique interne exprimé en termes de phaseurs. Il est démontré que la fonction d'autocorrélation optique est une fonction complexe dont la partie imaginaire est à l'origine d'un nouveau terme dans l'expression du facteur de structure écrit f_{im} . Cette fonction explique la diminution anormale du facteur de structure aux grands angles de diffusion. Ceci a un impact sur la détermination optique de la dimension fractale des agrégats et on montre qu'elle a un impact non négligeable sur les mesures de rétrodiffusion LIDAR. Nous montrons également pourquoi la détermination du rayon de gyration n'est pas beaucoup impactée par le couplage interne. Enfin, on démontre que la déviation du facteur de structure est essentielle-

ment pilotée par le déphasage de la lumière lorsqu'elle traverse la particule, induit par l'effet d'auto-absorption, qui semble être essentiellement piloté par la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Par conséquent, les expérimentateurs utilisant la lumière UV doivent tenir compte de la possibilité d'erreurs importantes lorsqu'ils traitent des matériaux optiquement absorbants dont la taille dépasse $qR_g > 3$. Par exemple, on observe des erreurs de rétrodiffusion allant jusqu'à 28% pour $qR_g \approx 10$ et jusqu'à 8% pour la dimension fractale pour un indice de suie possible $m = 1,1 + i0,8$ à $\lambda = 266$ nm. La nature invariante à l'échelle du facteur de structure (SIR) permet d'étendre certaines des observations montrées dans cette étude à d'autres longueurs d'onde, en supposant, bien sûr, que l'indice de réfraction reste fixe. Cependant, il faut noter que les indices des suies amorphes et graphitiques dans le tableau 2.2, pour l'UV et le proche UV, sont assez proches. En effet, κ ne varie pas fortement, et comme vu ici, il est à l'origine des principaux écarts. Concernant les indices dans l'IR, la dispersion spectrale n'est pas forcément un problème car à moins que les objets ne soient très grands, le facteur de structure ne va pas aller assez loin en qR_g pour mesurer la dimension fractale.

Application à des agrégats à morphologies réalistes

L'étude de la bisphère au chapitre 4, a montré le rôle joué par l'indice optique, la longueur d'onde, et la distance entre les deux sphères sur le couplage interne de leur réponse à une onde électromagnétique incidente. Nous avons ainsi mis en évidence que le couplage se produit sur une courte portée spatiale, de l'ordre de deux fois le diamètre des sphérules, et se traduit par la formation de "points chauds" venant perturber l'hypothèse d'uniformité du champ électrique interne des particules. L'erreur induite sur l'évaluation des sections efficaces par la RDG-FA est modérée, et peut être associée à une sous-estimation ou une surestimation en fonction de l'indice optique, et de l'orientation de la bisphère relative à la direction de propagation de la source lumineuse. Nous avons également expliqué dans ce chapitre, la corrélation entre les facteurs correctifs de diffusion A et d'absorption h . Le chapitre 5 a, quant à lui, montré que l'auto-absorption, phénomène directement lié à la taille de l'agrégat, peut conduire à des surestimations potentiellement élevées des sections efficaces, en particulier aux petites longueurs d'ondes et pour des matériaux absorbants. Il en a résulté la proposition d'un modèle permettant d'améliorer sensiblement la validité de la RDG-FA. Cependant, dans ces deux chapitres, des morphologies simplistes ont été considérées (absence de gangue au niveau du contact entre les sphères, non prise en compte de la polydispersité en diamètre ou du recouvrement des monomères). On peut donc se demander si les correctifs proposés sont suffisamment robustes au regard de la prise en compte de paramètres morphologiques plus évolués.

Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, reprendre l'analyse de l'effet local du champ électrique à l'aide de l'étude de la bisphère en considérant, cette fois-ci, l'ajout d'une gangue ("necking" en anglais) au niveau du point de contact entre les deux sphères. Dans un second temps, nous allons reprendre l'étude d'agrégats en considérant, cette fois-ci, la polydispersité en diamètre des monomères ainsi que leur recouvrement et la présence d'une gangue au point de contact.

7.1 Bisphère : Effets de la gangue

Dans cette section, le rôle joué par la gangue au niveau du point de contact entre les sphères est étudié. A cet effet, nous ajoutons de la matière à l'aide d'une fonction "Levelset" 3D $\psi(x, y, z)$ introduite par [Bescond et al., 2013]

$$\psi(x, y, z) = \sum_{i=1}^{N_m} \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[-\frac{1}{\alpha} \left(\frac{l_i}{R_{m,i}} \right) \right] \right\} \quad (7.1)$$

où l_i représente la distance entre le point de l'espace cartésien 3D désigné par les coordonnées (x, y, z) et le centre du monomère de rayon $R_{m,i}$ et α le coefficient pilotant l'ajout de matière

entre les sphérules. Plus celui-ci est élevé, plus la transition entre les deux sphères est régulière.

Le principe de cette fonction est le suivant : La contribution du monomère “ i ” dans l’évaluation de la fonction ψ à la coordonnée (x,y,z) tend vers 1 si le point considéré est proche du centre de ce monomère et 0 s’il est à l’extérieur. Comme cela est défini par la fonction erf, la surface de la particule est donc associée à la valeur 0,5 pour une sphère isolée quelle que soit la valeur du paramètre α . En revanche, la proximité de deux sphérules peut conduire à une valeur de $\psi \geq 0,5$, ce qui revient à ajouter de la matière en ce point de l’espace. Plus le paramètre α est élevé, plus cette proximité va conduire à de l’ajout de matière autour du contact entre les sphérules. Dans le cas particulier de $\alpha \rightarrow 0$, l’agrégat résultant se rapproche de celui sans gangue entre monomères voisins (avec ou sans recouvrement) [Bescond et al., 2013].

7.1.1 Coupes spatiales

Dans le chapitre 4, nous avons proposé une représentation en coupe du champ électrique permettant l’évaluation de la contribution locale de ce champ sur le facteur correctif $A_{vv,i}(\Psi)$. Nous avons montré que ce dernier correspond à la différence d’un champ “d’amplitude” et d’un second représentatif de la “dispersion” du phaseur (équation 4.15).

La figure 7.1 représente, en vue de coupe, l’amplitude des phaseurs pour une bisphère initialement en contact ponctuel ($\text{cov} = 0\%$) horizontale (colonne de gauche) et verticale (colonne de droite) par rapport à la direction de propagation de l’onde lumineuse incidente et ceci pour différents ajouts de matière au niveau du contact entre les monomères (paramètre α).

On retrouve le comportement précédemment observé dans le chapitre 4 à savoir : Des déviations marquées de l’amplitude au niveau du contact entre les sphères, inférieures à 1 dans la configuration horizontale et supérieures à 1 en configuration verticale. On observe que les amplitudes locales sont largement pilotées par la courbure locale de l’interface. Ainsi, l’ajout de gangue tend à réduire les points chauds. Cependant, pour évaluer la valeur locale de la correction $A_{vv,i}(\Psi)$, il convient de retrancher à l’amplitude le terme de dispersion montré en figure 7.2. Comme dans l’étude précédente, on observe que la dispersion est plus forte au niveau du contact pour la configuration verticale de la bisphère. Cette dernière peut atteindre 0,6 lorsque la courbure locale est élevée. Le facteur correctif global A_{vv} est reporté dans chaque vignette des figures 7.1 et 7.2. Pour la configuration horizontale, on observe que l’ajout de gangue tend à réduire d’avantage la valeur de A_{vv} alors même que les amplitudes locales des phaseurs se rapprochent de l’unité. Cet effet contre intuitif s’explique par le fait que l’ajout de masse s’accompagne d’une augmentation de l’auto-absorption. Pour la configuration verticale, on observe une nette augmentation de A_{vv} avec l’ajout de gangue, alors même que l’amplitude décroît significativement. Ceci est dû à la diminution plus marquée du terme de dispersion que celui de l’amplitude résultant d’une augmentation globale du facteur A_{vv} .

La figure 7.3 reporte les amplitudes pour les mêmes valeurs du paramètre de gangue α mais pour une bisphère présentant un taux de recouvrement de 20%. Le comportement général semble comparable à ce que nous avons observé en contact ponctuel de la bisphère 7.2.

7.1.2 Effet global

La figure 7.4 montre l’évolution du correctif A moyenné sur toutes les orientations de la bisphère en fonction du paramètre α pour les deux taux de recouvrement étudiés. Les barres représentent l’écart-type liée à l’orientation $A_{vv}(\Psi)$. Comme dans le chapitre 4, pour le même indice optique $m = 1.17 + i0.77$ (correspondant à $E(m) = 0.5$ et $F(m) = 0.3$), les valeurs sont globalement inférieures à 1. Sans gangue ($\alpha = 0$), on retrouve une correction plus marquée avec l’accroissement du taux de recouvrement. Cependant, la tendance s’inverse pour $\alpha \geq 0,2$. On peut penser que l’apport de matière induit par l’ajout de gangue est plus important en l’absence de recouvrement des sphérules, renforçant le rôle joué par l’auto-absorption. Cependant, on note un retour progressif vers la valeur $A = 1$ pour des paramètres $\alpha \rightarrow 1$, d’autant plus rapide que le taux de recouvrement est élevé. Cela s’explique par le fait que, plus le taux

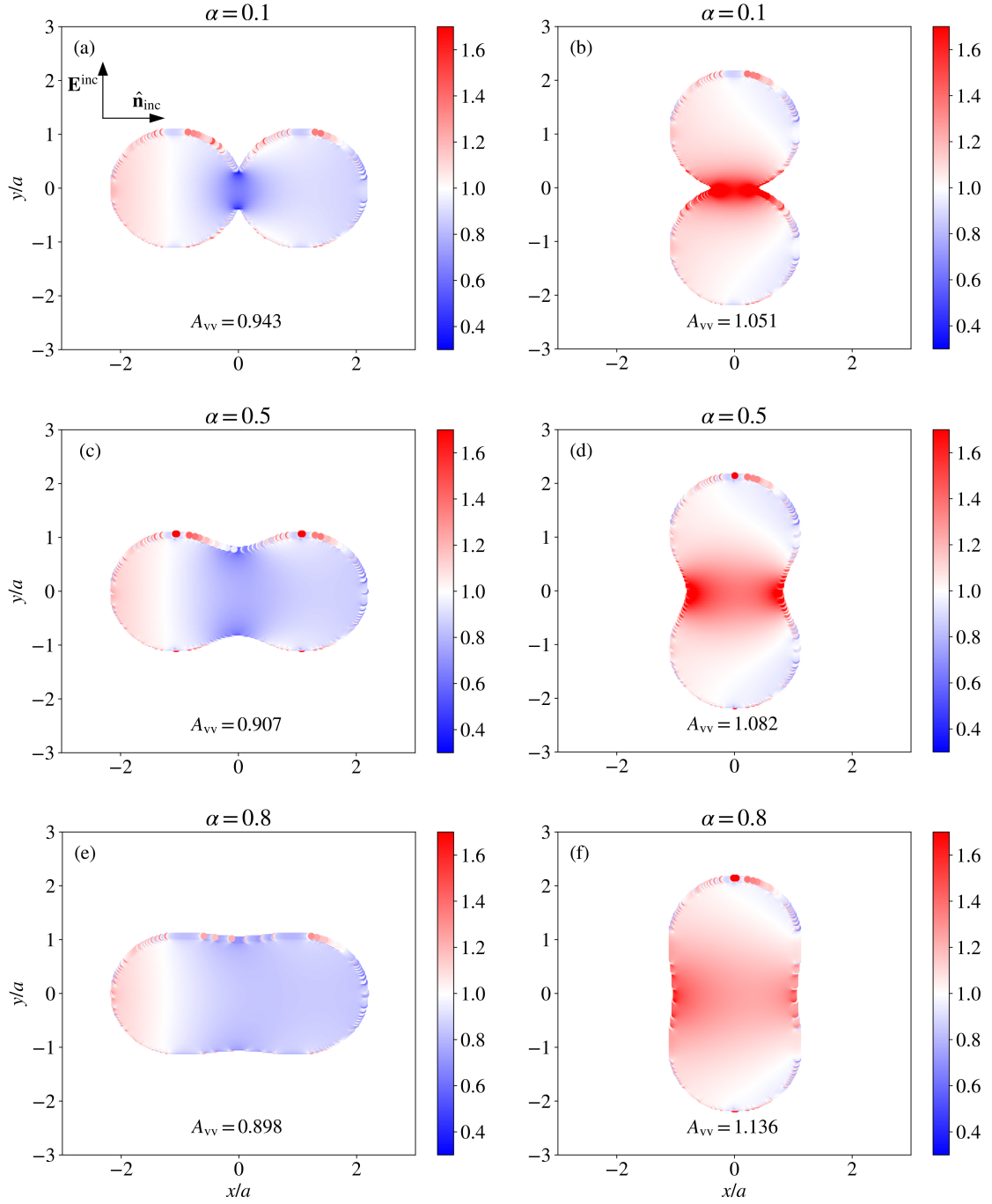


FIGURE 7.1 – Représentation en coupes de l'amplitude des phaseurs avec ajout progressif de gangue au niveau du contact entre les monomères pour $\lambda = 532 \text{ nm}$, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1 \text{ nm}$, et $\text{cov} = 0\%$.

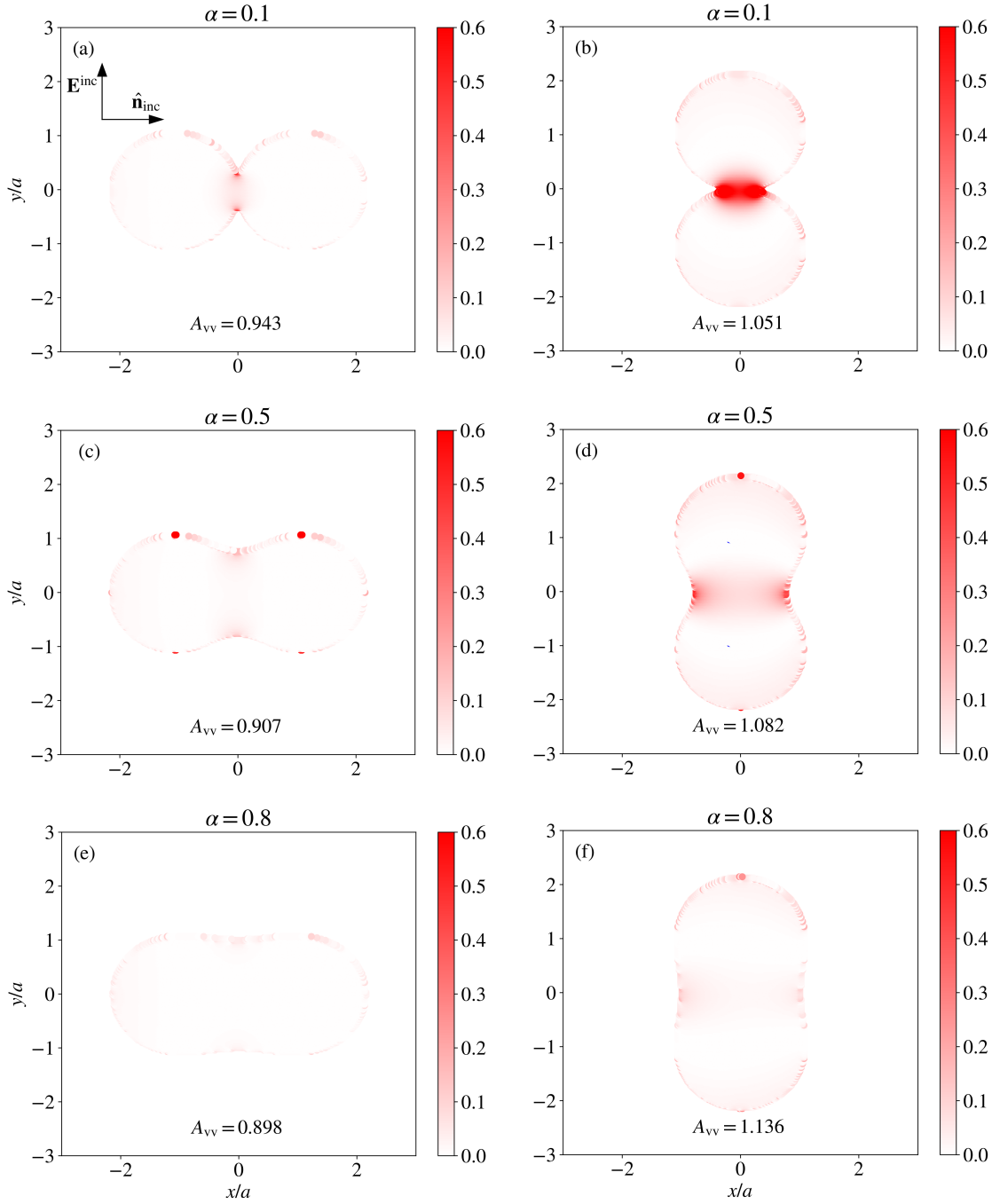


FIGURE 7.2 – Représentation en coupes de la dispersion spatiale des phaseurs avec ajout progressif de gangue au niveau du contact entre les sphérules pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, et $cov = 0\%$.

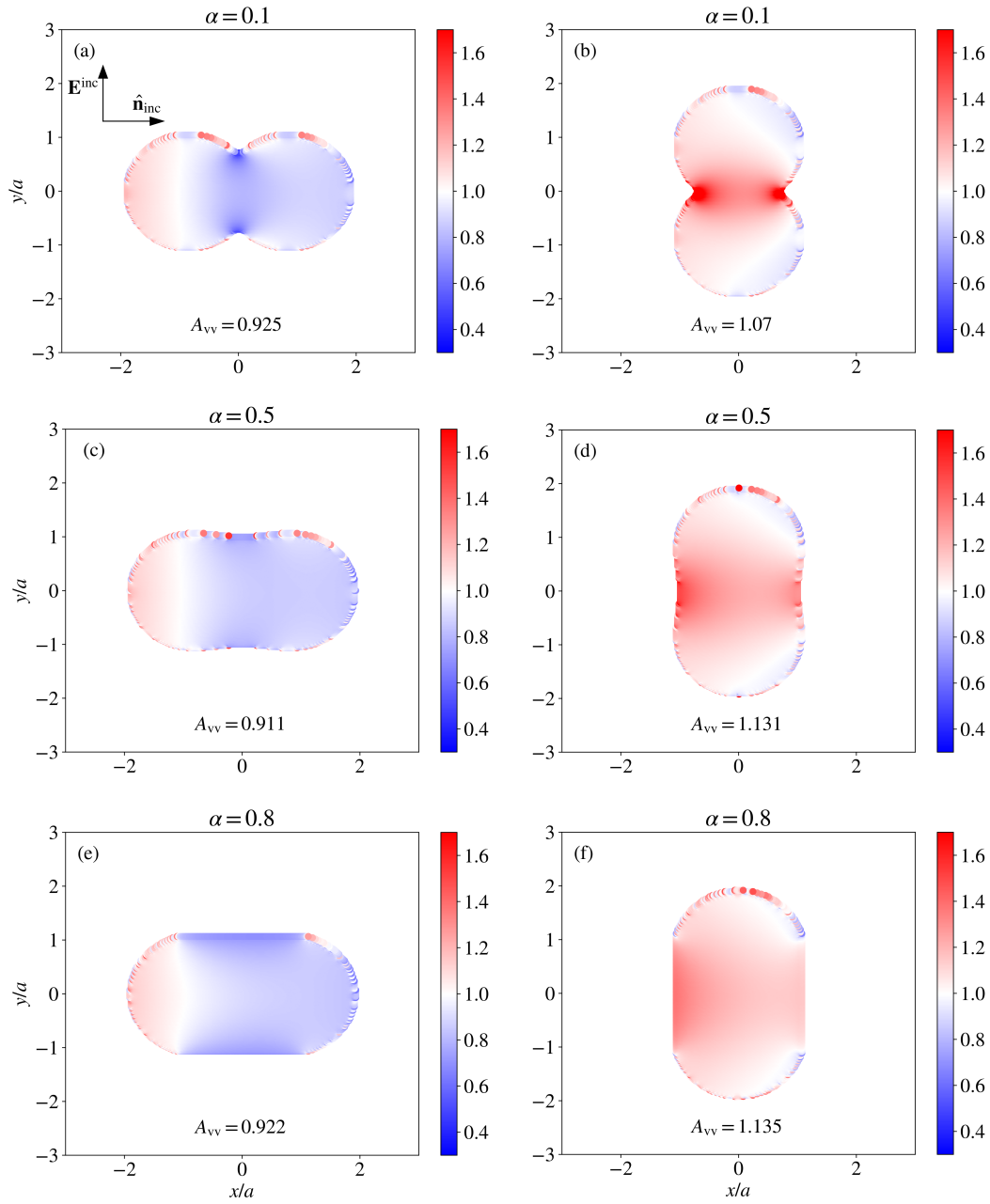


FIGURE 7.3 – Représentation en coupes de l'amplitude des phaseurs avec ajout progressif de gangue au niveau du contact entre les sphérules pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, $\text{cov} = 20\%$.

de recouvrement et le paramètre de gangue sont importants, plus l'objet s'apparente à une sphère et plus l'approximation RDG devient valide. En revanche, on observe un accroissement de l'écart-type avec le paramètre de gangue, indiquant une plus grande dispersion des résultats relativement à l'orientation de la bisphère.

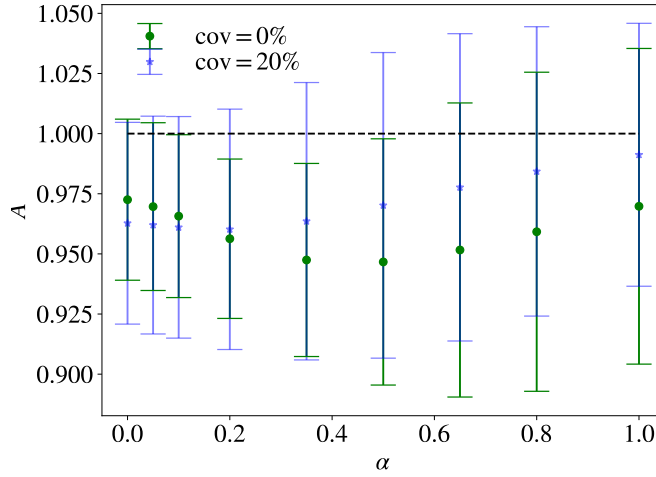


FIGURE 7.4 – $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$, $a = 21.1$ nm, $\text{cov} = 0\%$ et $\text{cov} = 20\%$.

7.1.3 Représentation phaseurielle

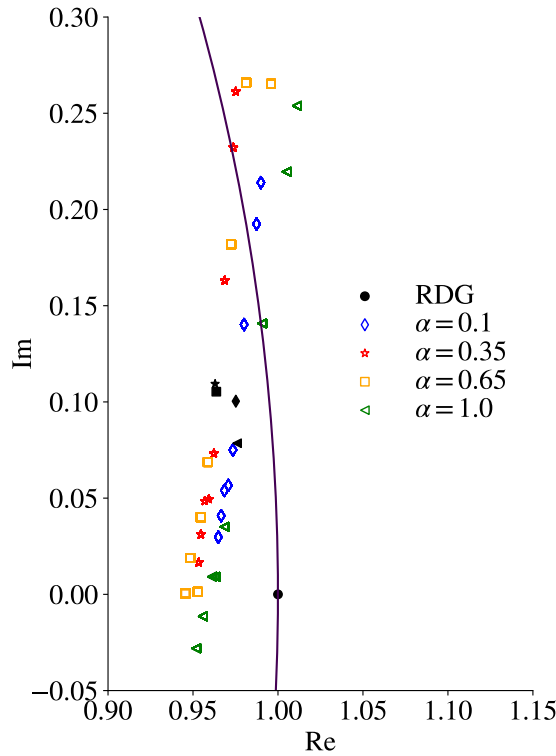


FIGURE 7.5 – Représentation phaseurielle de la bisphère sans recouvrement ($\text{cov} = 0\%$) pour différents paramètres de gangue α pour $\lambda = 532$ nm, $m = 1.17 + i0.77$ et $a = 21.1$ nm. Les symboles creux correspondent à $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$ et les symboles pleins à $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_{\Psi}$.

La figure 7.5 présente en symboles creux les phaseurs moyennés spatialement $\overline{z_{y,i}}(\Psi)$ pour différentes orientations Ψ de la bisphère, et en symboles pleins, le phaseur moyennée sur les différentes orientations $\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_\Psi$. On rappelle cependant que $A \neq |\langle \overline{z_{y,i}} \rangle_\Psi|^2$. A nouveau, on retrouve un motif linéaire dans le plan complexe de pente sensiblement constante. Cependant, on observe un décalage vers le centre du cercle de module 1, suivi d'un retour vers l'extérieur de celui-ci au fur et à mesure que α croît.

L'ajout d'une gangue au niveau du point de contact entre les sphères tend à réduire la courbure locale et ainsi les points chauds du champ électrique au sein de la paire de sphères. Ceci a un rôle plutôt bénéfique en terme de validité de la RDG-FA. Cependant, cela s'accompagne d'un apport de masse et donc d'un renforcement du phénomène d'auto-absorption locale d'autant plus marqué que la fonction $E(m)$ est élevée, bien que les correctifs A ainsi évalués demeurent faibles au regard du rôle joué par la taille de l'agrégat.

7.2 Agrégats à morphologies réalistes

Nous reprenons ici l'étude de la correction A à apporter à la RDG-FA pour la diffusion avant en faisant varier la taille de l'agrégat. Cette étude avait donné lieu à la proposition d'un modèle dans le chapitre 5 qui avait été obtenu sur la base de l'observation du devenir des phaseurs dans la direction de propagation de la source lumineuse. Cependant, aucun recouvrement entre les sphérules n'avait été considéré et les sphérules étaient monodisperses.

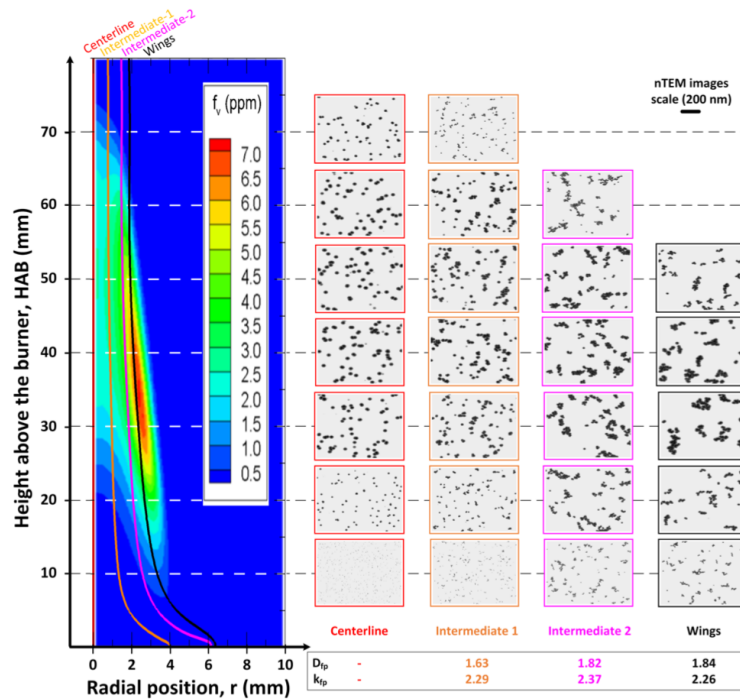


FIGURE 7.6 – Simulation de la formation des agrégats à l'aide du couplage de codes MCAC et COFLAME (figure issue de [Morán, 2021]).

Dans cette section, nous appliquons l'analyse à des agrégats présentant une morphologie plus réaliste. Ceci a été rendu possible grâce au couplage du code d'agrégation MCAC avec un code CFD ("Computational Fluid Dynamics") de simulation de la formation des particules de suie (thèse de José Moran [Morán, 2021]). L'avantage de cette approche est de considérer l'ensemble des phénomènes intervenant dans le processus de formation de la suie : nucléation, agrégation avec changement de régime, croissance de surface et oxydation. Par cette approche, on aboutit naturellement à des agrégats polydisperses en diamètre de sphérules et d'agrégats avec un recouvrement variable des sphérules piloté par la physique de formation des particules.

Ces paramètres dépendent de l'historique de formation de la suie et donc de la trajectoire étudiée au sein de la flamme. Dans cette section, nous effectuons notre analyse sur les agrégats issus de la trajectoire “intermediate 2” et “wings” représentées dans la figure 7.6 par les trajectoires roses et noires. Nous nous concentrons sur les agrégats formés à la hauteur de 40 mm au dessus du brûleur (“Height Above the Burner”). Des clichés TEM virtuels sont repérables par des cadres roses et noirs dans la figure 7.6.

A titre de comparaison, nous reprendrons les résultats obtenus sur des agrégats DLCA (servant de référence) dont le contact entre les sphérules est ponctuel. Ces derniers sont issus des travaux de [Yon et al., 2014] et correspondent à des agrégats DLCA ($D_f = 1.78$ et $k_f = 1.44$) présentant des diamètres de sphérules polydisperses (loi gaussienne de moyenne 34.2 nm et d'écart-type 6.85 nm).

Le tableau 7.2 montre les caractéristiques des agrégats étudiés : origine DLCA ou MCAC, nature de polydispersité (loi normale ou non imposée), diamètre médian et écart-type, taux de recouvrement moyen, nombre de coordinance.

Génération	Trajectoire	Nature	diamètre médian (nm)	écart-type	$\overline{\text{cov}}(\%)$	$\overline{n_c}$
DLCA		Normal	34.2	6.85 nm	0	≈ 2
MCAC	intermediate 2	Lognormal	42.6	1.05	42	13.4
MCAC	wings	Lognormal	56.0	1.04	46	9.9

La figure 7.7 reporte les correctifs A obtenus pour les agrégats DLCA (disques mauves) et pour les simulations à morphologies réalistes par des étoiles vertes et des carrés rouges (respectivement pour la trajectoire “intermediate 2” et “wings”). L'ensemble des calculs sont effectués à la longueur d'onde de 266 nm et pour $m = 1.16 + i0.71$, indice de suie issues de la combustion du gazole pour cette longueur d'onde. Du fait du recouvrement des sphérules pour les agrégats réalistes, il n'est pas judicieux de présenter les résultats en fonction du nombre de sphérules primaires par agrégat. Pour cette raison, les résultats sont représentés en fonction du rayon de la sphère présentant le même volume que l'agrégat (rayon équivalent volumique).

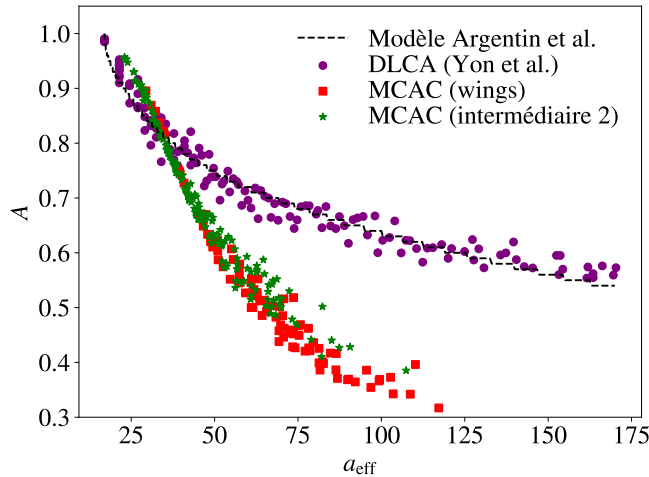


FIGURE 7.7 – Impact de la prise en compte d’une morphologie réaliste (recouvrement des sphérules), $\lambda = 266$ nm, $m = 1.16 + i0.71$. Le cas DLCA (Yon et al.) correspond aux données de la figure 3 de [Yon et al., 2014].

On constate tout d’abord un comportement très différent dès lors que le recouvrement entre les sphérules est considéré ou non. En revanche, la dépendance à la trajectoire au sein de la flamme semble moins importante, même s’il semble que les corrections soient légèrement plus

marquées pour la trajectoire “wings”. De même, la polydispersité des sphérules semble jouer un rôle secondaire. En effet, le modèle issu du chapitre 5 et affiché en traits discontinus est issu de l’analyse d’objets monodisperses et prédit très bien le comportement des agrégats DLCA pourtant polydisperses.

A volume égal, les corrections à apporter sont nettement plus importantes pour les agrégats prenant en compte le recouvrement des sphérules. L’erreur commise par la RDG-FA semble donc encore plus importante que ce qui avait été évalué dans la littérature jusqu’ici. La décroissance plus marquée du facteur correctif A pour les agrégats à morphologie réaliste repose sur une auto-absorption plus importante. Ceci s’explique par une compacité locale plus importante, induite par le recouvrement des sphérules [Morán et al., 2021].

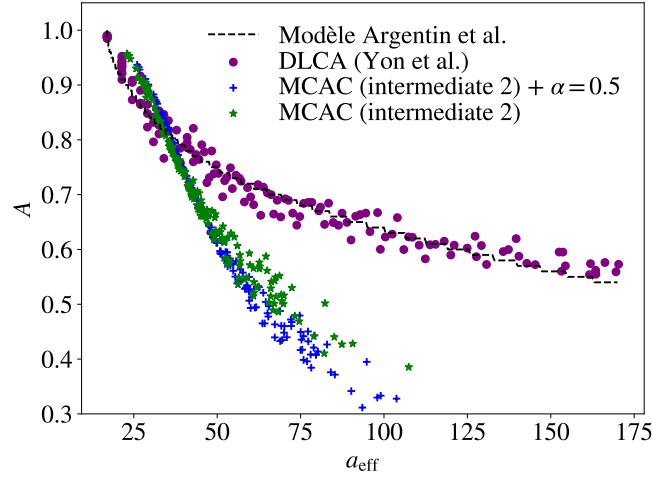


FIGURE 7.8 – Impact de la prise en compte d’une morphologie réaliste (recouvrement des sphérules et ajout d’une gangue), $\lambda = 266 \text{ nm}$, $m = 1.16 + i0.71$. Le cas DLCA (Yon et al.) correspond aux données de la figure 3 de [Yon et al., 2014].

Il s’avère donc que le recouvrement des sphérules joue un rôle prépondérant dans l’auto-absorption et donc sur les correctifs à apporter à la RDG-FA. Voyons maintenant l’effet du couplage recouvrement et ajout d’une gangue. La figure 7.8 reprend les agrégats issus de la trajectoire “intermediate-2” (étoiles vertes) et montre les résultats lorsqu’une gangue est ajoutée (signes + en bleu). Le paramètre $\alpha = 0.5$ a été choisi car il conduit à la formation d’agrégats dont la morphologie est très semblable aux observations faites au microscope électronique et produit numériquement un taux de dépolarisation proche de celui mesuré expérimentalement [Bescond et al., 2013]. Comme attendu suite à l’analyse précédente sur la bisphère, l’effet de la gangue est moindre que celui liée à la prise en compte du recouvrement des sphérules. Cependant, on voit que l’ajout de gangue amplifie encore plus la correction à apporter. En effet, la gangue et l’ajout de matière associée renforcent la compacité locale (packing factor) et donc l’auto-absorption.

Etudions maintenant l’impact de ces paramètres sur la relation liant A et h . La relation affine observée de longue date ([Yon et al., 2008]) entre A et h est toujours présente (voir figure 7.9). Si la correction A est plus importante lorsque le recouvrement des sphérules est considéré, il en va de même pour la correction h . La relation entre ces deux fonctions est largement pilotée par le champ E_y , expliquant la robustesse de cette relation. Cependant, on observe une légère déviation pour des faibles corrections (A et $h \rightarrow 1$), c’est à dire pour les plus petits agrégats. La prise en compte du recouvrement tend à produire des corrections plus grandes, ce qui est en accord avec les observations faites précédemment pour la bisphère (aux petites échelles). Nous proposons donc une nouvelle loi affine reliant les deux correctifs pour des agrégats à morphologie réaliste ($h = 0.869 \times A + 0.151$).

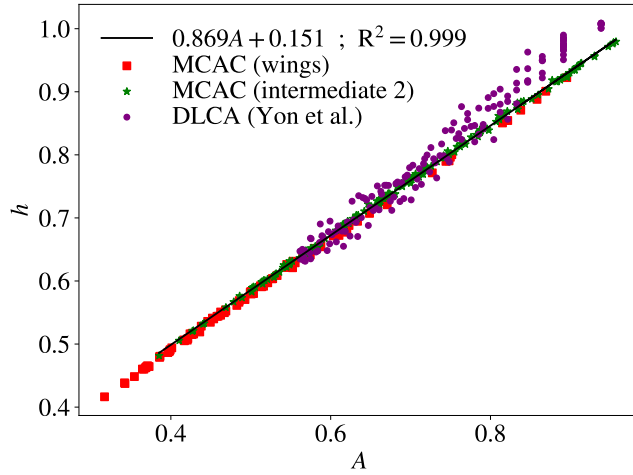


FIGURE 7.9 – Relation liant les correctifs A et h pour des agrégats présentant un recouvrement de sphérules pour $\lambda = 266 \text{ nm}$ et $m = 1.16 + i0.71$. Le CAS DLCA de référence est issu de de la figure 7 de [Yon et al., 2014].

De façon similaire, et pour les mêmes raisons que pour le recouvrement, l'ajout de gangue au point de contact entre les sphérules n'affecte que très légèrement cette relation (figure 7.10)

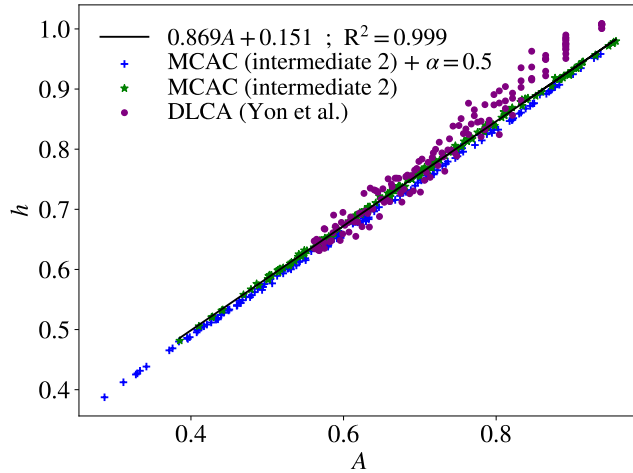


FIGURE 7.10 – Relation liant les correctifs A et h pour des agrégats présentant un recouvrement de sphérules et une gangue au niveau du contact entre sphérules pour $\lambda = 266 \text{ nm}$ et $m = 1.16 + i0.71$. Le CAS DLCA de référence est issu de de la figure 7 de [Yon et al., 2014].

Observons maintenant l'effet de l'ajout d'une gangue sur le facteur de structure ainsi que l'impact indirect que ce dernier peut avoir sur le couplage électromagnétique. La figure 7.11 présente le facteur de structure pour deux agrégats (issus de la trajectoire wings, voir tableau 7.2) avec ou sans l'ajout de gangue, pour un indice de 1 (sans couplage interne) puis avec le même indice optique que dans les cas précédents. La partie gauche de la figure montre l'impact purement morphologique de l'ajout de la gangue sur le facteur de structure pour les deux agrégats étudiés. L'impact est visible aux grands qR_g , ce qui est cohérent puisque l'ajout de gangue n'affecte pas la structure morphologique globale mais impact la compacité locale, aux petites échelles spatiales. On observe que l'ajout de gangue tend à provoquer une décroissance plus marquée du facteur de

structure. La partie droite de cette figure compare les facteurs de structures des mêmes agrégats mais avec un indice optique différent de 1. Aux effets morphologiques s'ajoutent donc les effets de couplage électromagnétique discutés en chapitre 6. On observe un léger impact aux grands qR_g mais qui semble être de l'ordre de grandeur de la variabilité morphologique propre aux agrégats étudiés.

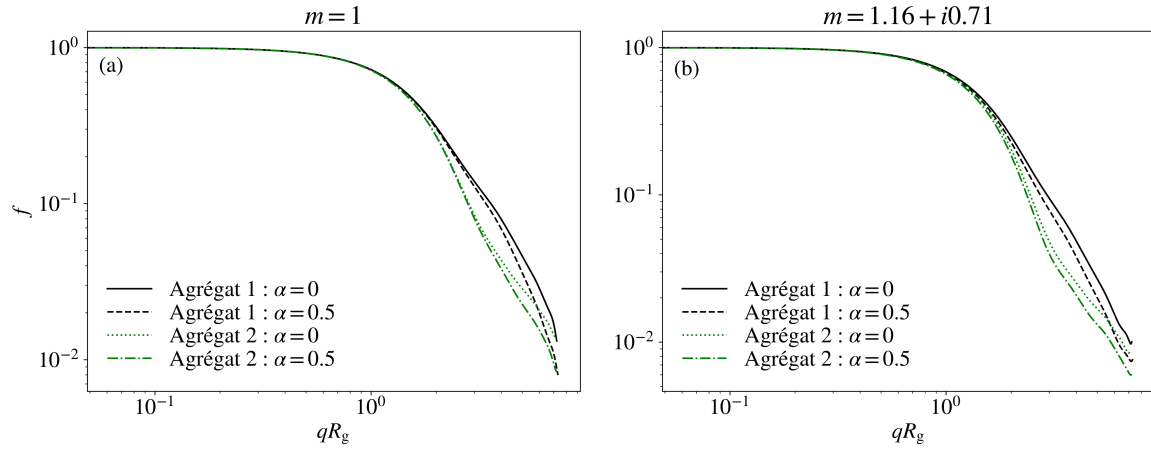


FIGURE 7.11 – Impact de l'ajout d'une gangue sur le facteur de structure. Calcul effectué pour deux agrégats "réalistes" pour $\lambda = 266$ nm, pour $m = 1$ et $m = 1.16 + i0.71$.

Afin de mieux observer l'impact de la gangue sur le couplage optique, on montre en figure 7.12 le ratio des facteurs de structure calculés avec et sans couplage optique. Comme observé précédemment, l'impact du couplage interne n'apparaît qu'aux grands angles et se manifeste par une décroissance du ratio. Le couplage optique tend à provoquer une décroissance plus marquée du facteur de structure par rapport à sa décroissance morphologique propre. Cependant, sur cette figure, on observe que cette décroissance apparaît pour des qR_g plus faibles lorsque la gangue est ajoutée. L'effet de couplage interne est donc amplifié par cette gangue. En revanche, la valeur minimale du ratio n'est, quant à elle, pas affectée. Ainsi, la gangue amplifie le couplage interne, ce qui produit une décroissance anticipée du facteur de structure, mais ne produit pas pour autant une décroissance relative plus forte.

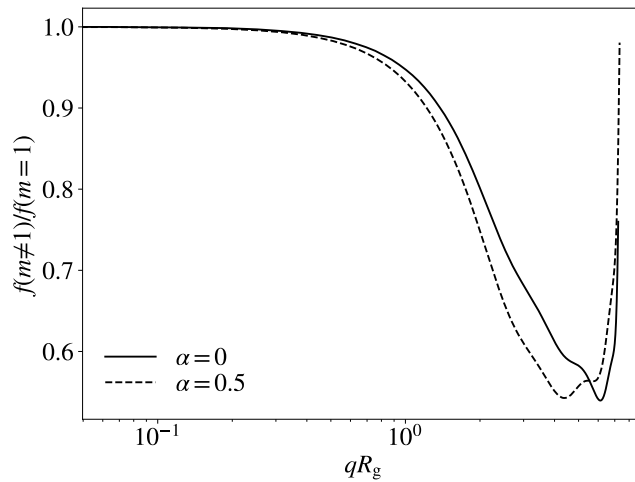


FIGURE 7.12 – Impact de l'ajout d'une gangue sur le couplage optique et sur le facteur de structure. Calcul effectué pour un agrégat "réaliste" pour $\lambda = 266$ nm, pour $m = 1$ et $m = 1.16 + i0.71$.

La conclusion est similaire pour le second agrégat (figure 7.13) même si, dans ce cas, le ratio atteint des valeurs légèrement plus faibles. On note que pour ces deux agrégats, le couplage interne peut conduire à une réduction par un facteur 2 du facteur de structure aux grands angles de diffusion par rapport à la valeur déterminée sur la base du calcul de transformée de Fourier de l'autocorrélation de paire. Les mesures de rétrodiffusion sont donc fortement impactées par le couplage électromagnétique, lui-même influencé par les paramètres morphologiques fins tels que l'ajout d'une gangue au niveau du point de contact entre les sphérules.

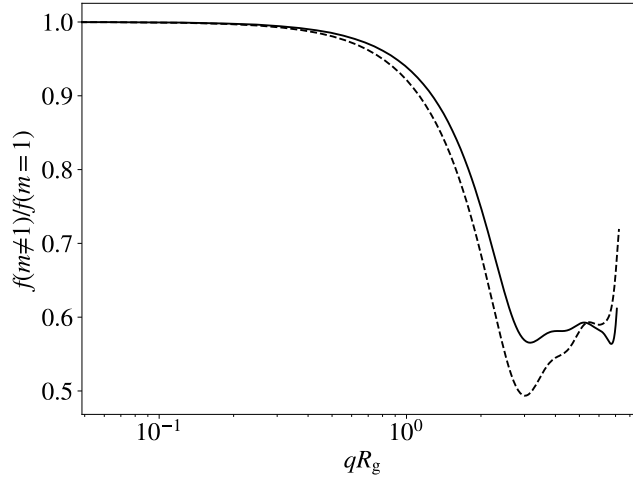


FIGURE 7.13 – Impact de l’ajout d’une gangue sur le couplage optique et sur le facteur de structure. Calcul effectué pour un second agrégat “réaliste” pour $\lambda = 266$ nm, pour $m = 1$ et $m = 1.16 + i0.71$.

7.3 Conclusion

Ce chapitre a permis d’évaluer l’impact de la prise en compte d’un recouvrement entre sphérules primaires, de leur polydispersité et de la considération d’une gangue au niveau du point de contact entre les sphérules. La polydispersité n’est pas un paramètre prépondérant. Il a été montré que cette dernière pouvait être appréhendée en considérant des diamètres équivalents [Yon et al., 2019]. En revanche, le recouvrement des sphérules et la présence d’une gangue au point de contact ont un impact sur les courbures locales, ce qui impacte l’amplitude des points chauds du champ électrique interne. Ces phénomènes ajoutent de la dispersion sur la correction A à apporter à la RDG-FA pour l’évaluation des sections efficaces de diffusion avant. Cependant, ces correctifs à apporter pour des paires de sphérules restent proche de 1. En revanche, on observe que le recouvrement et la gangue impactent la compacité locale (en lien avec le “packing factor” et donc avec le préfacteur fractal k_f), ce qui amplifie de façon importante le phénomène d’auto-absorption. De ce fait, les correctifs à apporter sont bien plus importants, mettant à mal la modélisation proposée dans le chapitre 5 qui ne considérait que des sphérules monodisperses en contacts ponctuels. Il faudrait donc proposer un nouveau modèle reposant sur les agrégats réalistes issus du couplage entre les codes MCAC et CFD tel qu’étudié ici. Par raisons de temps un tel modèle ne fait pas partie de la présente thèse. En revanche, nous montrons qu’une telle investigation pourra se concentrer sur le correctif A puisque la relation affine existant entre A et h demeure lorsque le recouvrement et la gangue sont pris en compte. Ce couplage optique, se traduisant par des valeurs de A fortement éloignées de 1, s’accompagne par une décroissance anticipée du facteur de structure aux grands angles de diffusion. La présence d’une gangue peut donc altérer la pente du facteur de structure et conduire à une analyse erronée de la dimension fractale de l’agrégat. La gangue renforce le couplage interne et participe à l’altération des

sections efficaces de rétrodiffusion.

Conclusion et Perspectives

La RDG-FA est une théorie asymptotique adaptée aux agrégats fractals permettant l'évaluation des sections efficaces d'absorption et de diffusion. Ce manuscrit se base sur des travaux ayant pour objectifs, de mieux comprendre les limites de validité de la RDG-FA, et de pouvoir faire émerger des termes correctifs implémentables de manière simple dans des modèles ou pour l'exploitation de mesures optiques menées notamment au laboratoire CORIA au sein de flammes ou en milieux atmosphériques. Ce travail s'est inscrit dans le projet ASTORIA "Accounting for soot particle morphology in flame thermal radiation and optical diagnostics in complex systems" financé par l'ANR (ANR-18-CE05-0015-04).

En effet, la forme analytique simple de la RDG-FA autorise une utilisation rapide, non coûteuse en moyens et en temps de calcul, ce qui n'est pas le cas des méthodes numériques (T-Matrix ou DDA) qui, en revanche, permettent d'évaluer rigoureusement les sections efficaces d'objets présentant des morphologies complexes comme la suie. Un autre avantage de la RDG-FA est qu'elle se base sur des lois théoriques permettant la manipulation de grandeurs physiques telles que le diamètre des sphérules ou la dimension fractale. Ceci permet une analyse physique qui n'est pas possible par des méthodes numériques d'exploitation de bases de données de sections efficaces qui peuvent souffrir d'un fonctionnement de type "boîte noire".

Le prix de ces avantages est le manque de précision puisque de nombreuses études ont reporté des erreurs pouvant dépasser 30% pour l'évaluation des sections efficaces d'absorption ou de diffusion. Ces erreurs sont susceptibles de conduire à des mauvaises interprétations de mesures optiques relatives aux particules de suie, que ce soit pour évaluer la fraction volumique, la taille des agrégats, ou leur indice optique.

La philosophie du travail entrepris dans cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes à l'origine des erreurs commises par la RDG-FA, afin d'en conserver ses avantages et de combler ses lacunes en proposant des termes correctifs. L'état de l'art a mis en évidence que la principale limitation de cette théorie repose sur ses hypothèses d'absence de couplage entre les monomères des agrégats. Il a également été montré que cette hypothèse est directement liée à la non-uniformité du champ électrique interne précisément induit par ce couplage. Dès lors, la question qui s'est rapidement posée au démarrage de ce travail de thèse était de savoir si cette non-uniformité du champ interne pouvait être associée à la correction à apporter aux sections efficaces formulées par la RDG-FA. L'outil phaseurriel, qui consiste à étudier la contribution de chaque élément de volume au sein des particules dans le champ diffusé, a permis de répondre à cette question. Nous avons en effet montré que la correction à apporter en diffusion avant et en polarisation verticale-verticale est directement égale à la norme au carré du phaseur moyen. Par ailleurs, nous avons montré que la correction à apporter à la RDG-FA pour son évaluation des sections efficaces d'absorption était liée à la moyenne des carrés des phaseurs reposant sur

différentes composantes du champ électrique interne aux particules. Dès lors, une représentation graphique a permis de mieux appréhender l'origine des manquements de la RDG-FA. Ceci a tout d'abord été mené aux petites échelles en étudiant le couplage se produisant entre deux sphérules. Pour cette étude, la distance entre les sphérules, leur orientation, l'indice optique et la longueur d'onde ont été investigués. Il en ressort que, en fonction de l'indice et de l'orientation de la bisphère, des non-uniformités du champ électrique apparaissent, en particulier à proximité du point de contact entre les sphérules. De plus, nous avons vu dans le chapitre 7 que ces non-uniformités locales appelées points chauds sont très dépendantes de la courbure locale à l'interface de la particule. Ces points sont à l'origine de la défaillance de l'approximation RDG et en fonction de l'orientation de la bisphère peuvent conduire à une surestimation ou une sous-estimation de la RDG-FA. De ce fait, les facteurs correctifs peuvent être supérieurs comme inférieurs à 1 selon, la dispersion relative de ces derniers. Ce phénomène étant lié à la courbure locale, il est directement lié à des paramètres morphologiques fins comme le recouvrement entre sphérules, la présence d'une gangue, ou encore le nombre de coordinance n_c (nombre moyen de sphérules voisines en contact par sphérules). De cette façon, ces effets de points chauds vont croître avec la taille des plus petits agrégats. En effet, $n_c = 0$ pour une sphère seule, $n_c = 1$ pour une bisphère, $n_c = 4/3$ ou 2 pour un triplet de sphérules, et tendra rapidement ensuite vers une valeur asymptotique de l'ordre de 2 pour des agrégats DLCA et potentiellement bien plus pour des agrégats plus réalistes 7.2. Ces points sont également sensibles à l'indice optique et semblent être bien pilotés par le paramètre de couplage interne proposé par [Heinson et al., 2015] $\rho' = 2ka \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|$. En effet, cette description du rôle joué par les points chauds correspond à la ligne discontinue sur la figure 8.1, issue de [Sorensen et al., 2018] et reportée dans l'état de l'art de ce manuscrit.

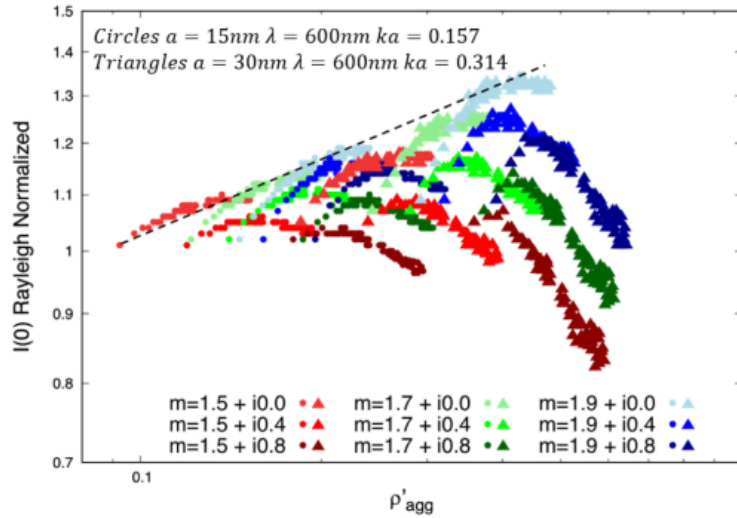


FIGURE 8.1 – Terme correctif à la RDG-FA en diffusion avant A , noté “ $I(0)$ Rayleigh Normalized” ici, en fonction du nombre adimensionnel ρ'_{agg} [Sorensen et al., 2018].

Cependant, dans cette figure, on observe une décroissance du correctif à apporter à la RDG-FA pour de plus gros agrégats. Pour expliquer cette décroissance, nous avons ensuite investigué la dispersion des phaseurs pour des plus grands agrégats (analyse aux grandes échelles). La représentation phasorielle a rapidement mis en évidence une décroissance du champ électrique interne à la particule au fur et à mesure que l'onde lumineuse parcourt l'agrégat. Nous avons donc proposé une étude “en tranche” des phaseurs qui a permis la mise en évidence du phénomène d'auto-absorption qui s'accompagne d'un déphasage croissant. Ces deux comportements ont pu être étudiés pour différentes tailles de sphérules, d'agrégats, d'indices optiques et de longueurs d'onde. Cette analyse a donné lieu à une modélisation semi-empirique des facteurs correctifs de diffusion avant et d'absorption. En outre, cette modélisation explique parfaitement

la décroissance observée dans la figure 8.1. L’analyse menée au chapitre 7 sur la prise en compte de paramètres morphologiques fins a montré que ce modèle est mis en défaut lorsque le recouvrement des sphérules est pris en compte, la gangue et la polydispersité des sphérules ayant un rôle plus faible. Ceci tient au fait que la compacité locale (“packing factor”) induite par le recouvrement augmente significativement le phénomène d’auto-absorption.

Enfin, que ce soit aux petites ou aux grandes échelles, nous avons observé une relation affine entre les correctifs à apporter à la diffusion avant et ceux à apporter pour l’évaluation des sections efficaces d’absorption. L’approche phaseurielle a permis de proposer une explication analytique à ce phénomène qui s’est avéré robuste à la morphologie fine des particules.

Nous avons ensuite entrepris d’expliquer le rôle joué par le couplage interne sur la dépendance angulaire de la diffusion par les agrégats fractals, le facteur de structure. Sous l’hypothèse d’un champ électrique uniforme, cette fonction dépendante de l’angle de diffusion se détermine en calculant la transformée de Fourier de la fonction d’autocorrélation de paire de la particule. Nous avons montré que la prise en compte du couplage interne sur ce facteur de structure peut se faire en appliquant la transformée de Fourier à une fonction d’autocorrélation “optique” reposant sur le calcul du phaseur. Celle-ci s’est avérée devenir une fonction complexe et non plus réelle. Le développement analytique associé, a mis en évidence une contribution nouvelle du facteur de structure en lien direct avec la partie imaginaire de la fonction d’autocorrélation optique qui n’apparaît que si du couplage interne est présent. Cette étude a permis de mieux comprendre les écarts induits par le couplage interne aux grands angles de diffusion qui peuvent impacter la mesure de dimension fractale par diffusion angulaire ainsi que les interprétations de signaux rétrodiffusés. En revanche, l’impact sur la mesure de taille semble limitée puisque le régime de Guinier n’est que faiblement impacté par le couplage interne. L’approche phasorielle a donc permis de mieux comprendre ces phénomènes jusqu’ici observés mais non expliqués. Le recouvrement des sphérules ou la présence d’une gangue n’affecte pas ce constat, même s’ils sont susceptibles de réduire le domaine de validité à de plus petits angles.

Ces travaux ont donc permis l’apport d’un éclairage nouveau sur les limites de la RDG-FA en mettant en évidence les phénomènes de points chauds, d’auto-absorption et d’autocorrélation optique. Une modélisation des facteurs correctifs a même été proposée pour une large gamme de paramètres (longueur d’onde, diamètre des sphérules, taille d’agrégats et indices optiques). En ce sens, les objectifs initiaux de ce travail ont été atteints. Cependant, lors de notre étude sur la morphologie réaliste, nous avons observé que cette modélisation était mise en défaut par la présence du recouvrement entre les sphérules.

Ce travail a donné lieu à 2 publications. La première concerne les résultats montrés dans le chapitre 4 [Argentin et al., 2021] et la seconde ceux du chapitre 5 [Argentin et al., 2022]. Une troisième publication traitant des résultats du chapitre 6 est en cours d’expertise dans le même journal. Ces travaux ont également été présentés dans des conférences nationales (Congrès Français des Aérosols CFA, Groupement de recherche sur la suie) et internationales (Laser Interaction with Particles LIP).

Il conviendra de poursuivre le travail engagé dans le chapitre 5 avec davantage d’agrégats à morphologie réaliste. Une poursuite intéressante serait de généraliser notre modèle en étudiant le rôle joué par le facteur de compacité locale sur l’auto-absorption. Ce dernier étant affecté par tous les phénomènes se produisant à l’échelle des sphérules.

Dans cette thèse, la polarisation verticale-verticale menant à une expression de la section efficace de diffusion angulaire $\frac{dC_{vv}^{sca}}{d\Omega}$ notée “vv” a été étudié. Cela a permis de mettre en évidence les correctifs A_{vv} à apporter aux sections efficaces C_{vv} de la RDG-FA. Etant donné que les correctifs à apporter en polarisation hh sont, en moyenne sur les orientations des agrégats, identiques, il n’était pas nécessaire de développer davantage de corrections, en diffusion avant. L’approche phaseurielle pourrait être poursuivie pour mieux comprendre l’apparition des termes croisés dans la matrice de diffusion lorsque le couplage interne existe (voir équation 4.12 et 4.14). En ce sens, les travaux menés par [Bescond et al., 2013] sur l’interprétation des mesures expérimentales de dépolarisation C_{vh}/C_{vv} de la lumière pourraient être explorés sous un nouveau jour.

Il en est de même pour l'étude de [Ceolato et al., 2020] qui compare l'effet de la morphologie d'un agrégat fractal sur la dépolarisation.

Il serait également intéressant d'exploiter l'expression phaseurielle du théorème optique 2.28. On rappelle que ce dernier permet d'exprimer la section efficace d'extinction uniquement à l'aide du champ diffusé à l'angle nul. Ce théorème n'est valable que pour une onde incidente plane et à très grande distance de la particule. On obtient l'expression suivante en polarisation incidente verticale

$$C_v^{\text{ext}} = 3kV \text{Im} \left(\frac{z_{y,i} m^2 - 1}{m^2 + 2} \right). \quad (8.1)$$

Dans la limite de Rayleigh ($z_{y,i} = 1 + i0$), on retrouve donc l'expression de la section efficace **d'absorption** dans ce régime de diffusion (voir équation 2.52) et la discussion déjà abordée sur le fait que la contribution de la diffusion totale est négligée. Dans les autres régimes, on montre que l'expression précédente peut être réécrite

$$C_v^{\text{ext}} = 3kV \left[\text{Im}(\overline{z_{y,i}}) \text{Re} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) + \text{Re}(\overline{z_{y,i}}) \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \right], \quad (8.2)$$

où les deux contributions apparaissant correspondent aux surfaces rectangulaires de la figure 8.2.

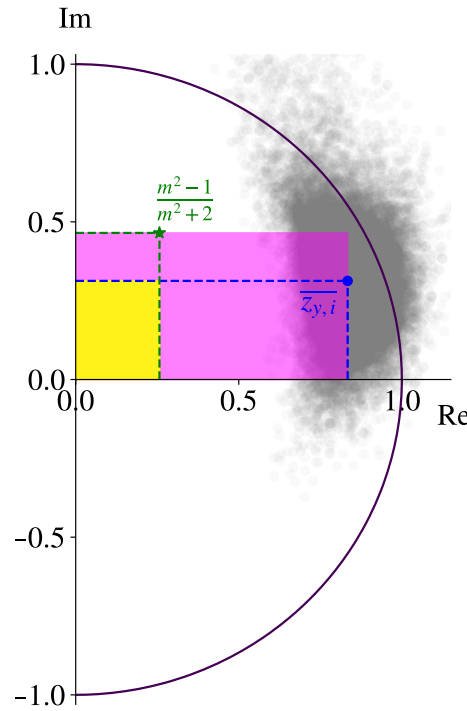


FIGURE 8.2 – Approche phaseurielle de la section efficace d'extinction $C_v^{\text{ext}}/3kV$ en polarisation incidente verticale.

Il serait intéressant de poursuivre ce formalisme graphique pour exprimer l'extinction de la lumière par les particules et de combiner ces résultats avec ceux déjà démontrés dans ce manuscrit, par exemple afin de faire apparaître la diffusion totale graphiquement.

Les résultats obtenus dans ce travail doivent maintenant trouver leur utilité dans les modèles de transfert radiatif que ce soit pour de la modélisation climatique, de rayonnement de flammes ou pour améliorer l'interprétation de mesures expérimentales reposant sur de la métrologie laser.

Tous travaux invoquant les particules de suie, ou particules fines de type carbone noir, pourront exploiter la RDG-FA et implémenter notre modèle de correction qui a montré de bonnes performances pour des agrégats en contact ponctuel. En ce qui concerne la métrologie et, en particulier, la diffusion angulaire, nous avons montré l'impact potentiel du couplage optique sur une interprétation quantitative de la pente en régime de puissance et, de ce fait, pour toutes mesures en rétrodiffusion. Il y a donc un travail à poursuivre pour améliorer l'évaluation des sections efficaces de diffusion à ces grands angles. Aux petits angles, le couplage semble avoir un effet modéré. Il serait intéressant de quantifier cet effet et notamment l'impact du couplage sur les mesures de tailles de particules reposant sur les rapports de diffusion à différents angles. Il serait également intéressant de réinterpréter des mesures de spectres d'extinction qui sont souvent utilisés pour déterminer l'indice optique. [Bescond et al., 2016] avaient déjà considéré des correctifs de la RDG-FA mais pour un unique indice, et sans considérer les effets de recouvrement. Les mesures d'absorption obtenues par Incandescence Induite par Laser (LII) ou par méthodes thermo-acoustiques, doivent tenir compte des facteurs correctifs de la RDG-FA. Les effets de couplages sur la mesure de fraction volumique de suie par LII ont déjà été étudiées [Yon et al., 2015b] mais, là encore, avec les correctifs publiés en 2014 [Yon et al., 2014], c'est à dire pour un unique indice et pour des agrégats à morphologie simplifiée.

Finalement, les travaux effectués dans cette thèse trouveront certainement des applications pour d'autres types d'objets. En effet, il pourrait être intéressant de comparer des phaseurs d'objets variés comme des cendres volcaniques [Heinson et al., 2016], des cristaux de glace [Hogan and Westbrook, 2014], tout objet actuellement modélisés par des approches RDG.

Correction à la diffusion avant

La figure A.1 montre la dépendance de A à l'indice m pour une sphère, non plus en termes de $E(m)$ et $F(m)$, mais en fonction de la partie réelle de l'indice n et imaginaire κ . Là où [Sorensen et al., 2018] ont observé qu'une augmentation de A était corrélée à une augmentation de n , et inversement pour κ , sur cette figure, l'effet de κ ne semble pas marquant, à l'inverse de celui de n . C'est cette observation qui nous a conduits à reporter l'effet de l'indice en fonction des capacités d'absorption $E(m)$ et de diffusion $F(m)$.

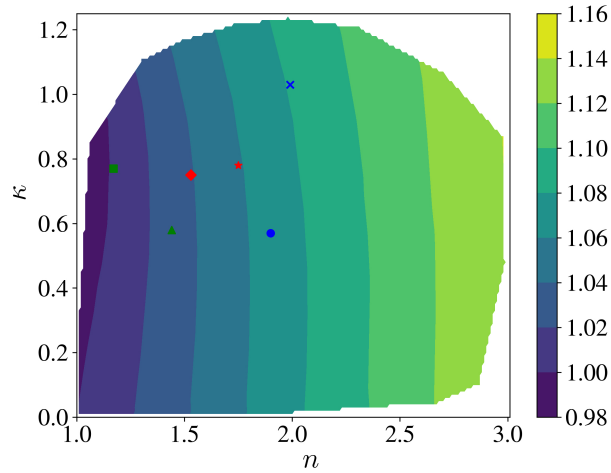


FIGURE A.1 – Dépendance de A à l'indice m pour une sphère de rayon $a = 21.1$ nm à $\lambda = 532$ nm, où les symboles correspondent à ceux de la figure 4.3.

- [Al Zaitone et al., 2009] Al Zaitone, B., Schmid, H.-J., and Peukert, W. (2009). Simulation of structure and mobility of aggregates formed by simultaneous coagulation, sintering and surface growth. *Journal of Aerosol Science*, 40(11) :950–964.
- [Applequist et al., 1972] Applequist, J., Carl, J. R., and Fung, K.-K. (1972). Atom dipole interaction model for molecular polarizability. application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. *Journal of the American Chemical Society*, 94(9) :2952–2960.
- [Argentin et al., 2021] Argentin, C., Berg, M., Mazur, M., Ceolato, R., and Yon, J. (2021). Assessing the limits of Rayleigh-Debye-Gans theory : Phasor analysis of a bisphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 264 :107550.
- [Argentin et al., 2022] Argentin, C., Berg, M. J., Mazur, M., Ceolato, R., Poux, A., and Yon, J. (2022). A semi-empirical correction for the rayleigh-debye-gans approximation for fractal aggregates based on phasor analysis : Application to soot particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 283 :108143.
- [Beaucage, 1995] Beaucage, G. (1995). Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 28(6) :717–728.
- [Beres et al., 2020] Beres, N. D., Sengupta, D., Samburova, V., Khlystov, A. Y., and Moosmüller, H. (2020). Deposition of brown carbon onto snow : changes in snow optical and radiative properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(10) :6095–6114.
- [Berg et al., 2017] Berg, M., Heinson, Y., Kemppinen, O., and Holler, S. (2017). Solving the inverse problem for coarse-mode aerosol particle morphology with digital holography. *Scientific Reports*, 7.
- [Berg et al., 2010] Berg, M., Sorensen, C., and Chakrabarti, A. (2010). Explanation of the patterns in mie theory. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(5) :782–794.
- [Berg et al., 2011] Berg, M., Sorensen, C., and Chakrabarti, A. (2011). A new explanation of the extinction paradox. *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer - J QUANT SPECTROSC RADIAT*, 112 :1170–1181.
- [Berg, 2012] Berg, M. J. (2012). Power-law patterns in electromagnetic scattering : A selected review and recent progress. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(18) :2292–2309. Electromagnetic and Light Scattering by non-spherical particles XIII.
- [Berg and Sorensen, 2013] Berg, M. J. and Sorensen, C. M. (2013). Internal fields of soot fractal aggregates. *J. Opt. Soc. Am. A*, 30(10) :1947–1955.
- [Berg et al., 2008a] Berg, M. J., Sorensen, C. M., and Chakrabarti, A. (2008a). Extinction and the optical theorem. part i. single particles. *J. Opt. Soc. Am. A*, 25(7) :1504–1513.

- [Berg et al., 2008b] Berg, M. J., Sorensen, C. M., and Chakrabarti, A. (2008b). Extinction and the optical theorem. part ii. multiple particles. *J. Opt. Soc. Am. A*, 25(7) :1514–1520.
- [Berg et al., 2008c] Berg, M. J., Sorensen, C. M., and Chakrabarti, A. (2008c). Reflection symmetry of a sphere’s internal field and its consequences on scattering : a microphysical approach. *J. Opt. Soc. Am. A*, 25(1) :98–107.
- [Bescond et al., 2013] Bescond, A., Yon, J., Girasole, T., Jouen, C., Rozé, C., and Coppalle, A. (2013). Numerical investigation of the possibility to determine the primary particle size of fractal aggregates by measuring light depolarization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 126 :130–139. Lasers and interactions with particles 2012.
- [Bescond et al., 2014] Bescond, A., Yon, J., Ouf, F. X., Ferry, D., Delhayé, D., Gaffié, D., Coppalle, A., and Rozé, C. (2014). Automated determination of aggregate primary particle size distribution by tem image analysis : Application to soot. *Aerosol Science and Technology*, 48(8) :831–841.
- [Bescond et al., 2016] Bescond, A., Yon, J., Ouf, F.-X., Rozé, C., Coppalle, A., Parent, P., Ferry, D., and Laffon, C. (2016). Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-uv : Toward an optical speciation according to constituents and structure. *Journal of Aerosol Science*, 101 :118–132.
- [Bohren and Huffman, 1983] Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons.
- [Bond and Bergstrom, 2006] Bond, T. C. and Bergstrom, R. W. (2006). Light absorption by carbonaceous particles : An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40(1) :27–67.
- [Bond et al., 2013] Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system : A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(11) :5380–5552.
- [Brasil et al., 1999] Brasil, A., Farias, T., and Carvalho, M. (1999). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 30(10) :1379–1389.
- [Calcote, 1981] Calcote, H. (1981). Mechanisms of soot nucleation in flames—a critical review. *Combustion and Flame*, 42 :215–242.
- [Ceolato et al., 2021] Ceolato, R., Bedoya-Velasquez, A., Fossard, F., Mouysset, V., Paulien, L., Lefebvre, S., Mazzoleni, C., Sorensen, C., Berg, M., and Yon, J. (2021). Black carbon aerosol number and mass concentration measurements by picosecond short-range elastic backscatter lidar. working paper or preprint.
- [Ceolato and Berg, 2021] Ceolato, R. and Berg, M. J. (2021). Aerosol light extinction and backscattering : A review with a lidar perspective. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 262 :107492.
- [Ceolato et al., 2020] Ceolato, R., Paulien, L., Maughan, J. B., Sorensen, C. M., and Berg, M. J. (2020). Radiative properties of soot fractal superaggregates including backscattering and depolarization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 247 :106940.
- [Chakrabarty et al., 2006] Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Garro, M. A., Arnott, W. P., Walker, J., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Wold, C. E., Lincoln, E. N., and Hao, W. M. (2006). Emissions from the laboratory combustion of wildland fuels : Particle morphology and size. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 111(D7).
- [Chang and Charalampopoulos, 1990] Chang, H. and Charalampopoulos, T. (1990). Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot. *Proceedings of The Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 430 :577–591.

- [China et al., 2013] China, S., Mazzoleni, C., Gorkowski, K., Aiken, A. C., and Dubey, M. K. (2013). Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles. *Nature Communications*, 4(1).
- [D'Alessio, 1981] D'Alessio, A. (1981). *Laser Light Scattering and Fluorescence Diagnostics of Rich Flames Produced by Gaseous and Liquid Fuels*, pages 207–259. Springer US, Boston, MA.
- [Dobbins et al., 1994] Dobbins, R., Mulholland, G., and Bryner, N. (1994). Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements. *Atmospheric Environment*, 28(5) :889–897. Conference on visibility and fine particles.
- [Dobbins, 2007] Dobbins, R. A. (2007). Hydrocarbon nanoparticles formed in flames and diesel engines. *Aerosol Science and Technology*, 41(5) :485–496.
- [Dobbins and Megaridis, 1987] Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M. (1987). Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Langmuir*, 3(2) :254–259.
- [Dobbins and Megaridis, 1991] Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M. (1991). Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. *Appl. Opt.*, 30(33) :4747–4754.
- [Dockery and Pope, 1994] Dockery, D. W. and Pope, C. A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, 15(1) :107–132. PMID : 8054077.
- [Draine, 1988] Draine, B. T. (1988). The Discrete-Dipole Approximation and Its Application to Interstellar Graphite Grains. , 333 :848.
- [Draine and Flatau, 1994] Draine, B. T. and Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(4) :1491–1499.
- [Draine and Flatau, 2013] Draine, B. T. and Flatau, P. J. (2013). User guide for the discrete dipole approximation code `ddscat` 7.3.
- [Farias et al., 1996] Farias, T., Carvalho, M., and Köylü, Ü. Ö. (1996). Range of validity of the rayleigh–debye–gans theory for optics of fractal aggregates. *Applied Optics*, 35(33) :6560 – 6567. Cited by : 188.
- [Filippov et al., 2000] Filippov, A., Zurita, M., and Rosner, D. (2000). Fractal-like aggregates : Relation between morphology and physical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1) :261–273.
- [Forrest and Witten, 1979] Forrest, S. R. and Witten, T. A. (1979). Long-range correlations in smoke-particle aggregates. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 12(5) :L109–L117.
- [García Fernández et al., 2015] García Fernández, C., Picaud, S., and Devel, M. (2015). Calculations of the mass absorption cross sections for carbonaceous nanoparticles modeling soot. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 164 :69–81.
- [Gelasio and Scardi, 2016] Gelasio, L. and Scardi, P. (2016). 100 years of Debye’s scattering equation. *Acta Crystallographica Section A*, 72(6) :608–620.
- [Goedecke and O’Brien, 1988] Goedecke, G. H. and O’Brien, S. G. (1988). Scattering by irregular inhomogeneous particles via the digitized green’s function algorithm. *Appl. Opt.*, 27(12) :2431–2438.
- [Guinier et al., 1955] Guinier, A., Fournet, G., and Yudowitch, K. L. (1955). Small-angle scattering of x-rays.
- [Heinson et al., 2015] Heinson, W., Chakrabarti, A., and Sorensen, C. (2015). A new parameter to describe light scattering by an arbitrary sphere. *Optics Communications*, 356.
- [Heinson et al., 2012] Heinson, W., Sorensen, C., and Chakrabarti, A. (2012). A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 375(1) :65–69.

- [Heinson et al., 2017] Heinson, W. R., Liu, P., and Chakrabarty, R. K. (2017). Fractal scaling of coated soot aggregates. *Aerosol Science and Technology*, 51(1) :12–19.
- [Heinson et al., 2016] Heinson, Y. W., Maughan, J. B., Heinson, W. R., Chakrabarti, A., and Sorensen, C. M. (2016). Light scattering q-space analysis of irregularly shaped particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(2) :682–691.
- [Highwood and Kinnersley, 2006] Highwood, E. J. and Kinnersley, R. P. (2006). When smoke gets in our eyes : the multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. *Environment international*, 32(4) :560–566.
- [Hogan and Westbrook, 2014] Hogan, R. J. and Westbrook, C. D. (2014). Equation for the microwave backscatter cross section of aggregate snowflakes using the self-similar rayleigh-gans approximation. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 71(9) :3292 – 3301.
- [Hulst, 1958] Hulst (1958). Light scattering by small particles. by h. c. van de hulst. new york (john wiley and sons), london (chapman and hall), 1957. pp. xiii, 470 ; 103 figs. ; 46 tables. 96s. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 84(360) :198–199.
- [Jackson, 1975] Jackson, J. D. (1975). *Classical electrodynamics ; 2nd ed.* Wiley, New York, NY.
- [Jullien, 1987] Jullien, R. (1987). Aggregation phenomena and fractal aggregates. *Contemporary Physics*, 28(5) :477–493.
- [Jullien and Botet, 1987] Jullien, R. and Botet, R. (1987). Aggregation and fractal aggregates. *Ann. Telecomm.*, 41 :343 (short version). 120 p.
- [Kahnert, 2016] Kahnert, M. (2016). Numerical solutions of the macroscopic maxwell equations for scattering by non-spherical particles : A tutorial review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 178 :22–37. Electromagnetic and light scattering by nonspherical particles XV : Celebrating 150 years of Maxwell’s electromagnetics.
- [Kahnert et al., 2012] Kahnert, M., Nousiainen, T., Thomas, M. A., and Tyynelä, J. (2012). Light scattering by particles with small-scale surface roughness : Comparison of four classes of model geometries. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(18) :2356–2367.
- [Kerker, 1969] Kerker, M. (1969). *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, volume 16 of *Physical Chemistry : A Series of Monographs*. Academic Press.
- [Kolb et al., 1983] Kolb, M., Botet, R., and Jullien, R. (1983). Scaling of kinetically growing clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 51 :1123–1126.
- [Köylü and Faeth, 1993] Köylü, Ü. Ö. and Faeth, G. M. (1993). Radiative Properties of Flame-Generated Soot. *Journal of Heat Transfer*, 115(2) :409–417.
- [Köylü and Faeth, 1994] Köylü, U. O. and Faeth, G. M. (1994). Optical Properties of Soot in Buoyant Laminar Diffusion Flames. *Journal of Heat Transfer*, 116(4) :971–979.
- [Lefevre et al., 2019] Lefevre, G., Yon, J., Bouvier, M., Liu, F., and Coppalle, A. (2019). Impact of organic coating on soot angular and spectral scattering properties. *Environmental science & technology*, 53(11) :6383–6391.
- [Liu et al., 2015] Liu, C., Yin, Y., Hu, F., Jin, H., and Sorensen, C. M. (2015). The effects of monomer size distribution on the radiative properties of black carbon aggregates. *Aerosol Science and Technology*, 49(10) :928–940.
- [Liu et al., 2009] Liu, F., Snelling, D. R., and Smallwood, G. J. (2009). Effects of the fractal prefactor on the optical properties of fractal soot aggregates. In *International Conference on Micro/Nanoscale Heat Transfer*, volume 43901, pages 363–371.
- [Liu et al., 2013] Liu, F., Wong, C., Snelling, D. R., and Smallwood, G. J. (2013). Investigation of absorption and scattering properties of soot aggregates of different fractal dimension at 532 nm using rdg and gmm. *Aerosol Science and Technology*, 47(12) :1393–1405.

- [Liu et al., 2016] Liu, F., Yon, J., and Bescond, A. (2016). On the radiative properties of soot aggregates – part 2 : Effects of coating. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 172 :134–145. Eurotherm Conference No. 105 : Computational Thermal Radiation in Participating Media V.
- [Liu et al., 2020] Liu, F., Yon, J., Fuentes, A., Lobo, P., Smallwood, G. J., and Corbin, J. C. (2020). Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon : Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function. *Aerosol Science and Technology*, 54(1) :33–51.
- [Liu et al., 2022] Liu, L., Schuster, G. L., Moosmüller, H., Stamnes, S., Cairns, B., and Chowdhary, J. (2022). Optical properties of morphologically complex black carbon aerosols : Effects of coatings. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 281 :108080.
- [Liu and Chakrabarty, 2016] Liu, P. and Chakrabarty, R. K. (2016). Sensitivity analysis of aggregate morphology on mass-mobility relationship and improved parameterizations. *Aerosol Science and Technology*, 50(1) :63–70.
- [Luo et al., 2021] Luo, J., Zhang, Q., Zhang, Y., and Li, Z. (2021). *Radiative Properties of Non-spherical Black Carbon Aerosols*, pages 69–124. Springer International Publishing, Cham.
- [Luo et al., 2018] Luo, J., Zhang, Y., Wang, F., Wang, J., and Zhang, Q. (2018). Applying machine learning to estimate the optical properties of black carbon fractal aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 215 :1–8.
- [Mackowski and Mishchenko, 1996] Mackowski, D. W. and Mishchenko, M. I. (1996). Calculation of the t matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13(11) :2266–2278.
- [Mandelbrot, 1967] Mandelbrot, B. (1967). How long is the coast of britain ? statistical self-similarity and fractional dimension. *Science*, 156(3775) :636–638.
- [Martin and Hurd, 1987] Martin, J. E. and Hurd, A. J. (1987). Scattering from fractals. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2) :61–78.
- [Maxwell, 1865] Maxwell, J. C. (1865). Viii. a dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155 :459–512.
- [Meakin, 1983] Meakin, P. (1983). Diffusion-controlled cluster formation in two, three, and four dimensions. *Phys. Rev. A*, 27 :604–607.
- [Michelsen, 2017] Michelsen, H. (2017). Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation : A review of in situ diagnostic techniques and needs. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1) :717–735.
- [Michelsen et al., 2015] Michelsen, H., Schulz, C., Smallwood, G., and Will, S. (2015). Laser-induced incandescence : Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 51 :2–48.
- [Mie, 1908] Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445.
- [Mishchenko and Martin, 2013] Mishchenko, M. and Martin, P. (2013). Peter waterman and t-matrix methods. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 123 :2–7. Peter C. Waterman and his scientific legacy.
- [Mishchenko, 2006a] Mishchenko, M. I. (2006a). Far-field approximation in electromagnetic scattering. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 100(1) :268–276. VIII Conference on Electromagnetic and Light Scattering by Nonspherical Particles.
- [Mishchenko, 2006b] Mishchenko, M. I. (2006b). Scale invariance rule in electromagnetic scattering. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 101(3) :411–415. Light in Planetary Atmospheres and Other Particulate Media.
- [Mishchenko, 2014] Mishchenko, M. I. (2014). *Electromagnetic Scattering by Particles and Particle Groups : An Introduction*. Cambridge University Press.

- [Mishchenko and Travis, 2008] Mishchenko, M. I. and Travis, L. D. (2008). Gustav mie and the evolving discipline of electromagnetic scattering by particles. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 89(12) :1853 – 1862.
- [Mishchenko et al., 2002] Mishchenko, M. I., Travis, L. D., and Lacis, A. A. (2002). *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Mishchenko et al., 2004] Mishchenko, M. I., Videen, G., Babenko, V. A., Khlebtsov, N. G., and Wriedt, T. (2004). T-matrix theory of electromagnetic scattering by particles and its applications : a comprehensive reference database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 88 :357–406.
- [Moosmüller and Arnott, 2009] Moosmüller, H. and Arnott, W. P. (2009). Particle optics in the rayleigh regime. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59(9) :1028–1031.
- [Morán, 2021] Morán, J. (2021). *Improving the numerical simulation of soot aerosol formation in flames*. Theses, COMUE NORMANDIE UNIVERSITE.
- [Morán et al., 2021] Morán, J., Henry, C., Poux, A., and Yon, J. (2021). Impact of the maturation process on soot particle aggregation kinetics and morphology. *Carbon*, 182 :837–846.
- [Morán et al., 2019] Morán, J., Fuentes, A., Liu, F., and Yon, J. (2019). Fracval : An improved tunable algorithm of cluster–cluster aggregation for generation of fractal structures formed by polydisperse primary particles. *Computer Physics Communications*, 239 :225–237.
- [Morán et al., 2021] Morán, J., Poux, A., and Yon, J. (2021). Impact of the competition between aggregation and surface growth on the morphology of soot particles formed in an ethylene laminar premixed flame. *Journal of Aerosol Science*, 152 :105690.
- [Morán et al., 2020a] Morán, J., Yon, J., and Poux, A. (2020a). Monte carlo aggregation code (mcac) part 1 : Fundamentals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 569 :184–194.
- [Morán et al., 2020b] Morán, J., Yon, J., Poux, A., Corbin, F., Ouf, F.-X., and Siméon, A. (2020b). Monte carlo aggregation code (mcac) part 2 : Application to soot agglomeration, highlighting the importance of primary particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575 :274–285.
- [Moulin et al., 2008] Moulin, F., Devel, M., and Picaud, S. (2008). Optical properties of soot nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(10) :1791–1801.
- [Mountain and Mulholland, 1988] Mountain, R. D. and Mulholland, G. (1988). Light scattering from simulated smoke agglomerates. *Langmuir*, 4(6) :1321–1326.
- [Mroczka et al., 2012] Mroczka, J., Woźniak, M., and Onofri, F. R. (2012). Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates. *Metrology and Measurement Systems*, 19(3) :459–470.
- [Newton, 1976] Newton, R. G. (1976). Optical theorem and beyond. *American Journal of Physics*, 44(7) :639–642.
- [Nicolai et al., 1994] Nicolai, T., Durand, D., and Gimel, J.-C. (1994). Static structure factor of dilute solutions of polydisperse fractal aggregates. *Phys. Rev. B*, 50 :16357–16363.
- [Oh and Sorensen, 1999] Oh, C. I. and Sorensen, C. M. (1999). Scaling approach for the structure factor of a generalized system of scatterers. *Journal of Nanoparticle Research*, 1 :369–377.
- [Ouf et al., 2010] Ouf, F.-X., Yon, J., Ausset, P., Coppalle, A., and Maille, M. (2010). Influence of Sampling and Storage Protocol on Fractal Morphology of Soot Studied by Transmission Electron Microscopy. *Aerosol Sci. Tech.*, 44(11) :1005 – 1017.
- [Paris-Normandie., 2019] Paris-Normandie., J. (2019). Photo de l’usine lubrizol.
- [Pope III and Dockery, 1992] Pope III, C. A. and Dockery, D. W. (1992). Acute health effects of pm10 pollution on symptomatic and asymptomatic children. *American review of respiratory disease*, 145(5) :1123–1128.

- [Porod, 1951] Porod, G. (1951). Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen. *Kolloid-Zeitschrift*, 124(83) :11435–1536.
- [Prasad and Bella, 2010] Prasad, R. and Bella, V. r. (2010). A review on diesel soot emission, its effect and control. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering Catalysis*, 5.
- [Purcell and Pennypacker, 1973] Purcell, E. M. and Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains. *apj*, 186 :705–714.
- [Puri et al., 1993] Puri, R., Richardson, T., Santoro, R., and Dobbins, R. (1993). Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 92(3) :320–333.
- [Ramanlal and Sander, 1985] Ramanlal, P. and Sander, L. M. (1985). Theory of ballistic aggregation. *Phys. Rev. Lett.*, 54 :1828–1831.
- [Rayleigh, 1871] Rayleigh, L. (1871). Xv. on the light from the sky, its polarization and colour. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41(271) :107–120.
- [Rayleigh, 1881] Rayleigh, L. (1881). X. on the electromagnetic theory of light. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 12(73) :81–101.
- [Rayleigh, 1899] Rayleigh, L. (1899). Xxxiv. on the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 47(287) :375–384.
- [Romero et al., 2006] Romero, I., Aizpurua, J., Bryant, G. W., and de Abajo, F. J. G. (2006). Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express*, 14(21) :9988–9999.
- [Samson et al., 1987] Samson, R. J., Mulholland, G. W., and Gentry, J. W. (1987). Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3(2) :272–281.
- [Sans et al., 2021] Sans, M., El Hafi, M., Eymet, V., Forest, V., Fournier, R., and Villefranque, N. (2021). Null-collision meshless monte carlo - a new reverse monte carlo algorithm designed for laser-source emission in absorbing/scattering inhomogeneous media. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 271 :107725.
- [Saxon, 1955] Saxon, D. S. (1955). Tensor scattering matrix for the electromagnetic field. *Phys. Rev.*, 100 :1771–1775.
- [Schaefer et al., 1984] Schaefer, D. W., Martin, J. E., Wiltzius, P., and Cannell, D. S. (1984). Fractal geometry of colloidal aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :2371–2374.
- [Smyth and Shaddix, 1996] Smyth, K. C. and Shaddix, C. R. (1996). The elusive history of $m = 1.57 - 0.56i$ for the refractive index of soot. *Combustion and Flame*, 107(3) :314–320.
- [Snelling et al., 2002] Snelling, D. R., Thomson, K. A., Smallwood, G. J., Gülder, Ö. L., Weckman, E. J., and Fraser, R. A. (2002). Spectrally resolved measurement of flame radiation to determine soot temperature and concentration. *AIAA Journal*, 40 :1789–1795.
- [Snelling et al., 1999] Snelling, D. R., Thomson, K. A., Smallwood, G. J., and Ömer L. Gülder (1999). Two-dimensional imaging of soot volume fraction in laminar diffusion flames. *Appl. Opt.*, 38(12) :2478–2485.
- [Sorensen, 2001] Sorensen, C. M. (2001). Light Scattering by Fractal Aggregates : A Review. *Aerosol Science Technology*, 35(2) :648–687.
- [Sorensen, 2011] Sorensen, C. M. (2011). The mobility of fractal aggregates : A review. *Aerosol Science and Technology*, 45(7) :765–779.
- [Sorensen, 2013] Sorensen, C. M. (2013). Q-space analysis of scattering by particles : A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 131 :3–12.
- [Sorensen et al., 2011] Sorensen, C. M., Gebhart, J., O’Hern, T. J., and Rader, D. J. (2011). *Optical Measurement Techniques : Fundamentals and Applications*, chapter 13, pages 269–312. John Wiley Sons, Ltd.

- [Sorensen et al., 2018] Sorensen, C. M., Yon, J., Liu, F., Maughan, J., Heinson, W. R., and Berg, M. J. (2018). Light scattering and absorption by fractal aggregates including soot. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 217 :459–473.
- [Stanmore et al., 2001] Stanmore, B., Brilhac, J., and Gilot, P. (2001). The oxidation of soot : a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39(15) :2247–2268.
- [Stratton, 1941] Stratton, J. A. (1941). *Electromagnetic theory*. New York.
- [Teixeira, 1988] Teixeira, J. (1988). Small-angle scattering by fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*, 21(6) :781–785.
- [Teng et al., 2019] Teng, S., Liu, C., Schnaiter, M., Chakrabarty, R. K., and Liu, F. (2019). Accounting for the effects of nonideal minor structures on the optical properties of black carbon aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5) :2917–2931.
- [Thouy and Jullien, 1994] Thouy, R. and Jullien, R. (1994). A cluster-cluster aggregation model with tunable fractal dimension. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 27(9) :2953–2963.
- [Travis and Mackowski, 2010] Travis, L. and Mackowski, D. (2010). T-matrix method and its applications to electromagnetic scattering by particles : A current perspective. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111 :1700–1703.
- [Turner et al., 2020] Turner, M. C., Andersen, Z. J., Baccarelli, A., Diver, W. R., Gapstur, S. M., Pope III, C. A., Prada, D., Samet, J., Thurston, G., and Cohen, A. (2020). Outdoor air pollution and cancer : An overview of the current evidence and public health recommendations. *CA : A Cancer Journal for Clinicians*, 70(6) :460–479.
- [Wang et al., 2003] Wang, Z., Peng, Z., and Lu, K. (2003). Experimental investigation for field-induced interaction force of two spheres. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :1796–1798.
- [Williams et al., 2007] Williams, T., Shaddix, C., Jensen, K., and Suo-Anttila, J. (2007). Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(7) :1616–1630.
- [Witten and Sander, 1983] Witten, T. A. and Sander, L. M. (1983). Diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. B*, 27 :5686–5697.
- [Yon et al., 2015a] Yon, J., Bescond, A., and Liu, F. (2015a). On the radiative properties of soot aggregates part 1 : Necking and overlapping. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 162 :197–206. *Laser-light and Interactions with Particles 2014*.
- [Yon et al., 2021a] Yon, J., Cruz, J. J., Escudero, F., Morán, J., Liu, F., and Fuentes, A. (2021a). Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227 :147–161.
- [Yon et al., 2011] Yon, J., Lemaire, R., Therssen, E., Desgroux, P., Coppalle, A., and Ren, K. F. (2011). Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 104(2) :253–271.
- [Yon et al., 2014] Yon, J., Liu, F., Bescond, A., Caumont-Prim, C., Rozé, C., Ouf, F.-X., and Coppalle, A. (2014). Effects of multiple scattering on radiative properties of soot fractal aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133 :374–381.
- [Yon et al., 2019] Yon, J., Liu, F., Morán, J., and Fuentes, A. (2019). Impact of the primary particle polydispersity on the radiative properties of soot aggregates. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1) :1151–1159.
- [Yon et al., 2021b] Yon, J., Morán, J., Ouf, F.-X., Mazur, M., and Mitchell, J. (2021b). From monomers to agglomerates : A generalized model for characterizing the morphology of fractal-like clusters. *Journal of Aerosol Science*, 151 :105628.

- [Yon et al., 2008] Yon, J., Rozé, C., Girasole, T., Coppalle, A., and Méès, L. (2008). Extension of RDG-FA for scattering prediction of aggregates of soot taking into account interactions of large monomers. *Particle and Particle Systems Characterization*, 25 :54–67.
- [Yon et al., 2015b] Yon, J., Therssen, E., Liu, F., Bejaoui, S., and Hebert, D. (2015b). Influence of soot aggregate size and internal multiple scattering on lii signal and the absorption function variation with wavelength determined by the tew-lii method. *Applied Physics B*, 119(4) :643–655.
- [Young, 1982] Young, A. T. (1982). Rayleigh scattering. *Physics Today*, 35(1) :42–48.
- [Yurkin and Hoekstra, 2007] Yurkin, M. A. and Hoekstra, A. G. (2007). The discrete dipole approximation : An overview and recent developments. *jqsrt*, 106(1-3) :558–589.
- [Yurkin and Mishchenko, 2018] Yurkin, M. A. and Mishchenko, M. I. (2018). Volume integral equation for electromagnetic scattering : Rigorous derivation and analysis for a set of multi-layered particles with piecewise-smooth boundaries in a passive host medium. *Phys. Rev. A*, 97 :043824.
- [Zywietz et al., 2015] Zywietz, U., Schmidt, M. K., Evlyukhin, A. B., Reinhardt, C., Aizpurua, J., and Chichkov, B. N. (2015). Electromagnetic resonances of silicon nanoparticle dimers in the visible. *ACS Photonics*, 2(7) :913–920.