



HAL
open science

Interaction lumière-matière dans des suspensions de nanoparticules : homogénéisation et conception de nouvelles propriétés optiques

Timothée Guerra

► **To cite this version:**

Timothée Guerra. Interaction lumière-matière dans des suspensions de nanoparticules : homogénéisation et conception de nouvelles propriétés optiques. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2024. Français. NNT : 2024ORLE1005 . tel-04557510

HAL Id: tel-04557510

<https://theses.hal.science/tel-04557510>

Submitted on 24 Apr 2024

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE : *Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers*

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation,
CEMHTI - UPR3079 CNRS

THÈSE présentée par :

Timothée GUERRA

soutenue le : **2 février 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Sciences Physiques**

Interaction lumière-matière dans des suspensions de nanoparticules : homogénéisation et conception de nouvelles propriétés optiques

THÈSE dirigée par :

Mr. BLANCHARD Cédric
Mr. ROZENBAUM Olivier

Maître de Conférences, Université d'Orléans
Maître de Conférences, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Mr. LETARTRE Xavier
Mr. SAUVAN Christophe

Directeur de Recherche, École Centrale de Lyon
Chargé de Recherche, Université Paris-Saclay

JURY :

Mme PELLERIN Nadia

Présidente du jury, Professeure des Universités,
Université d'Orléans

Mr. BLANCHARD Cédric
Mr. ENGUEHARD Franck
Mr. GOETSCHY Arthur
Mr. KNELLER Gerald
Mr. LETARTRE Xavier
Mr. ROZENBAUM Olivier
Mr. SAUVAN Christophe

Maître de Conférences, Université d'Orléans
Professeur des Universités, Université de Poitiers
Maître de Conférences, ESPCI
Professeur des Universités, Université d'Orléans
Directeur de Recherche, École Centrale de Lyon
Maître de Conférences, Université d'Orléans
Chargé de Recherche, Université Paris-Saclay

On a tous deux vies.
La deuxième commence le jour où l'on se rend compte qu'on en a qu'une.
Confucius

Remerciements

Après trois années (et un peu plus) de thèse, mon contrat financé par une ANR JCJC (projet OUTWARDS, ID : ANR 19-CE05-0021) au sein du laboratoire Conditions Extrêmes Matériaux : Hautes Températures et Irradiation (CEMHTI UPR3079 CNRS) touche à sa fin. Dans le cadre de ce contrat, j'ai été accueilli dans l'équipe Optique, Rayonnement Thermique et Transport (OR2T) actuellement coordonnée par Olivier Rozenbaum. De manière plus générale, lors de mon séjour à Orléans, j'ai eu la chance de rencontrer et de travailler avec de nombreuses personnes hautes en couleurs, et je serais bien en peine de leur rendre suffisamment hommage dans ces deux pages de remerciements.

Ma plus profonde gratitude va d'abord et avant tout à Cédric Blanchard mon encadrant principal, sans qui la thèse n'aurait pas été la même. En plus d'être un scientifique hors pair ne manquant jamais d'idées pour avancer, tu as aussi de très grandes qualités humaines qui font de toi un excellent encadrant et bientôt directeur de thèse. D'ailleurs cela a transparu dès l'entretien d'embauche et a continué tout au long de la thèse, jusqu'à la rédaction du manuscrit. En outre, tu as toujours su prendre le temps de discuter avec moi, malgré ton emploi du temps d'enseignant-chercheur très chargé, et de m'écouter ce qui a pu mener à des discussions fort intéressantes. J'ai aussi beaucoup aimé la liberté d'action que tu m'as laissé, cela m'a permis de fortement gagner en autonomie. Ce fut un plaisir de travailler avec toi, merci du fond du cœur.

En plus de Cédric, j'ai initialement été encadré par Domingos De Sousa Meneses dont les qualités scientifiques ne font aucun doute. Cela aurait été un honneur de continuer sous ta direction, mais malheureusement (ton expertise nous a bien fait défauts par moment), les aléas de la vie en ont décidé autrement. Par conséquent, il a fallu trouver un autre directeur de thèse. Dans l'adversité, j'ai eu la chance d'être repris par Olivier Rozenbaum, un grand homme plein d'abnégation. De par ton caractère et tes blagues, la connexion a été très facile, et cela a toujours été une joie de discuter avec toi. D'ailleurs, tes commentaires ont toujours été précieux. Merci d'être qui tu es.

Outre mes encadrants, en trois ans de thèse, on en rencontre des gens qui nous soutiennent et nous motivent au quotidien. Commençons par les « collègues » qui après trois années deviennent bien plus que ça. Merci à Arthur Cachot (Rock and Stone Brother) pour tes connaissances animalières pointues et inattendues (les marmottes sont bien gardées) ainsi que ton partage de mêmes, Adrien Crochetet débattant contre vent et marées seul face au groupe (respect à toi), Emmanuel Le Bec le breton le plus parisien (ou l'inverse on ne saura jamais) créateur en tout genre de surnoms/histoires/films/business et plus, Euan Duncan l'écossais saxophoniste adopté par les français et ami grimpeur, je te dis *Auld Lang Syne*, Jessica Plé autoproclamée la Gourmande garante du sexe féminin dans un groupe de mecs (bravo à toi), Joachim Haemers notre passe-droit pour certaines conversations et adorateur de rhum, Mathieu Mesnage notre garant du communisme, Raphaël Praud l'homme de tous les groupes et donc de toutes les soirées

d'un naturel si facile, et finalement Renaud Valois notre Depardieu local toujours dans le partage et dans le don de soi. Grâce à vous, j'ai toujours eu la banane pour venir au travail.

En dehors du travail et des « collègues », j'ai aussi pu rencontrer des gens formidables. Merci à Claire Bajard de m'avoir enseigné le violon pendant un peu plus de deux ans et d'avoir toujours été patiente. J'ai pu réaliser un rêve grâce à toi et je n'aurais pas pu espérer meilleure prof de violon. Par ailleurs, la grande majorité de mes rencontres se sont faites grâce à l'escalade. Une pensée toute particulière au groupe des *Majmun* dont j'ai eu la chance et l'honneur d'être le *King*. Merci à Alban Bourné un petit grand homme, Amélie Humbrecht mon repère Alsacien dans un territoire étranger, Camille une belle rencontre et je te souhaite que du bonheur dans ton couple, Gina McGill notre seconde écossaise faisant un duo parfait avec Euan (puis avec Alban), Khadija Alaoui si solaire et toujours souriante (courage à toi pour la dernière ligne droite), Kristijan Rajic notre croate au grand cœur et Val j'espère que tu trouveras ce que tu cherches. Merci à vous tous, vous êtes formidables

En plus de mes *Majmun*, j'ai eu le plaisir de rencontrer tellement d'autres personnes à la salle d'escalade, tous plus sympathiques les uns que les autres (merci aux gérants du Vertical'Art Orléans). Merci à Adrien (a.k.a Doc), Cécile, Dylan, Eva, Fabien, Gabrielle, Jack, Leila, Lucie, Marc, Pierre, Quentin, Steven et tous les autres avec qui j'ai pu interagir ponctuellement et qui font que chaque séance d'escalade est unique.

Quelques mentions honorables pour des gens que je n'ai pas eu le temps de beaucoup côtoyer, mais qui ont quand même participé à la bonne humeur générale. Merci à Aurélien Kehringer d'être « bon publique », Bara Samb d'être un gars bien avec qui j'aurais bien travaillé plus, Pierre-Loup Savary alias Stone-Wolf un judoka bon délire (attention tout de même au tire ami brother), et Timothé Phipps... l'un de nous deux était de trop dans ce laboratoire.

Un grand merci aux rapporteurs Xavier Letartre et Christophe Sauvan qui ont accepté la lourde tâche de relire dans le détail ce long manuscrit parsemé de figures « touffues ». Un merci spécial à Nadia Pellerin d'avoir présidé le jury de thèse et aux examinateurs Franck Enguehard, Arthur Goetschy et Gerald Kneller pour leurs questions.

Merci à Florent Poupard d'avoir installé et entretenu nos deux divinités gauloises : Belenos et Belisama, ainsi que leurs armées de milliards de Jean-Michel en silicium, travaillant nuit et jour toute l'année. Un énorme merci à Jean-Paul Hugonin le créateur de réticolo, le code de calcul avec lequel la quasi-totalité des simulations ont été réalisées. Sans toi, la thèse n'aurait pas pu exister.

Pour finir, un merci chaleureux aux gens qui m'ont soutenu et cela bien avant que je ne commence cette thèse. Merci à mes parents d'être toujours présent lorsque j'ai besoin de ventiler ma frustration, merci à mes sœurs pour les discussions et les encouragements. Merci au gang de la vertu : Germain Garreau, Guillaume Ducombs et Marine Degors. Merci à tous ceux qui ont fait le déplacement pour venir assister à ma soutenance de thèse, cela signifie beaucoup pour moi. Je ne saurais terminer mes remerciements sans parler de l'Évidence, ma compagne Nathalie Ronayette. Je ne pourrais jamais assez te remercier pour ton soutien au quotidien, malgré la distance. Never ending, Always beginning...

Finalement pour tous ceux qui ont été surpris de ma première version des remerciements, je vous dis : lorem ipsum dolor sit amet.

Sommaire

Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Liste des articles	xv
Liste des conférences	xvi
Nomenclature	xvii
I Introduction	1
I.1 Le phénomène de diffusion	1
I.2 Les milieux désordonnés, leurs utilisations et les problèmes associés	3
I.3 Organisation du manuscrit	8
II Théorie du comportement électromagnétique des milieux hétérogènes	9
II.1 Les différences 2D vs 3D	9
II.2 Diffusion par une particule circulaire (2D)	11
II.2.1 Équation de continuité et coefficients de diffusion	11
II.2.2 Flux en champ lointain et sections efficaces	14
II.2.3 Résonance de la particule unique	17
II.3 Diffusion d'un agglomérat de particules circulaires	20
II.3.1 Le choix de la méthode de résolution	20
II.3.2 Application du théorème d'addition, obtention d'un système d'équations	23
II.3.3 Résoudre numériquement la diffusion de l'agglomérat	25
II.3.4 Flux en champ lointain et sections efficaces	27
II.4 Diffusion d'une particule elliptique	29
II.4.1 Équation d'onde en coordonnée elliptique	29
II.4.2 Coefficients de diffusion et flux en champ lointain	33
II.4.3 Comparaison avec la méthode AFMM	36
II.4.4 Résonance de la particule unique	38
II.5 Diffusion d'un agglomérat de particules elliptiques	39
II.5.1 Champ incident sur une particule elliptique	39
II.5.2 Champ diffusé par une particule sur une autre particule elliptique	41

II.5.3	Coefficients de diffusion et flux en champ lointain	43
II.5.4	Comparaison avec les résultats de l'AFMM	44
II.6	Points clés du chapitre	47
III	Homogénéisation des milieux hétérogènes	49
III.1	Introduction à l'homogénéisation	49
III.1.1	Approximation des milieux effectifs	49
III.1.2	Limites théoriques de la permittivité effective	56
III.1.3	Théorie de Bergman et de la densité spectrale	58
III.1.4	Procédure d'homogénéisation	62
III.1.5	Définition du système étudié	65
III.2	Homogénéisation de nanoparticules fortement couplées : étude des paramètres de simulation	66
III.2.1	Convergence des degrés multipolaires	66
III.2.2	Définition des limites de l'agglomérat	68
III.2.3	Convergence des propriétés effectives avec le nombre de micro-états	69
III.2.4	Volume élémentaire représentatif, approche intuitive	71
III.2.5	Volume élémentaire représentatif, approche quantitative	74
III.2.6	Impact de la forme de l'agglomérat, forme elliptique	80
III.2.7	Comparaison entre un anneau et un cercle	84
III.3	Homogénéisation de nanoparticules fortement couplées : étude de cas	86
III.3.1	Des propriétés effectives inhabituelles	86
III.3.2	Extraction de la densité de Bergman par analyse spectrale à entropie maximale	89
III.3.3	Deux régimes singuliers du comportements électromagnétique	94
III.3.4	Effet de la longueur d'onde sur les propriétés effectives	99
III.4	Développement d'une nouvelle procédure d'homogénéisation : Généralisation de l'approche de Maxwell Garnett	101
III.5	Comparaison des théories de milieux effectifs avec la simulation, cas pratique	105
III.6	Points clés du chapitre	107
IV	Absorption quasi-parfaite et sélectivité spectrale avec des milieux aléatoires	109
IV.1	Contexte et état de l'art	109
IV.1.1	Intérêt d'une absorption parfaite	109
IV.1.2	Absorption parfaite dans une lame homogène	111
IV.1.3	Introduction au couplage critique	114
IV.1.4	Par delà le couplage critique	119
IV.1.5	Absorption parfaite cohérente	123
IV.1.6	Absorption parfaite dans des milieux désordonnés	127
IV.2	Milieux monophasiques : cas des nanoparticules absorbantes	130
IV.2.1	Définition de l'absorptance d'une lame hétérogène	130
IV.2.2	Absorption des milieux précédemment homogénéisés	132
IV.2.3	Maximisation de l'absorption, limite des nanoparticules absorbantes seules	134
IV.3	Milieux biphasiques : ajout de nanoparticules diffusantes	138
IV.3.1	Définition du système biphasique et convergence des degrés multipolaires	138

IV.3.2	Effet de l'indice de réfraction des particules diffusantes sur l'absorption . . .	141
IV.3.3	Effet de la taille des particules diffusantes sur l'absorption	144
IV.3.4	Maximisation de l'absorption	147
IV.3.5	Sélectivité spectrale	151
IV.4	Perturbation du cas idéal	154
IV.4.1	Effet de l'incidence oblique sur les propriétés radiatives	154
IV.4.2	Effet d'une distribution en taille des particules sur l'absorption	156
IV.4.3	Effet d'un décalage des indices de réfraction des particules	157
IV.4.4	Effet d'un changement d'illumination	158
IV.5	Homogénéisation des milieux biphasiques	159
IV.5.1	À partir du flux cohérent	159
IV.5.2	Comparaison avec les propriétés radiatives	162
IV.6	Élargissement au 3D : cas de sphères	165
IV.6.1	Définition du système	165
IV.6.2	Convergence des degrés multipolaires	167
IV.6.3	Volume représentatif	169
IV.6.4	Comparaison monophasique/biphasique	171
IV.7	Points clés du chapitre	174
V	Conclusion et perspectives	175
V.1	Conclusions	175
V.2	Perspectives	180
A	Détermination des coefficients pour un cercle	185
A.1	Champ incident sur une particule décentrée	185
A.2	Champ diffusé par une particule sur une autre particule	186
A.3	Champ diffusé par une particule pour différents systèmes de coordonnées	187
B	Diffusion d'une particule circulaire type oignon	189
B.1	Coefficients de diffusion	189
B.2	Particule cœur-coquille, formule de Maxwell-Garnett	191
C	Diffusion d'une particule elliptique type oignon	193
C.1	Coefficients de diffusion	193
C.2	Particule cœur-coquille, formule de Maxwell Garnett	195
D	Diffusion d'une particule composée de particules	199
E	Homogénéisation : résultats complémentaires	201
E.1	Cartographies des propriétés effectives	201
E.2	Reproduire l'incohérence avec une dispersion d'indice effectif	203
F	Absorption quasi-parfaite : résultats complémentaires	205
F.1	Les valeurs optimales mono et biphasique	205
F.2	Convergence des propriétés radiatives en fonction de la longueur des échantillons	206
F.3	Circulation du vecteur de Poynting dans une lame	209
F.4	Différence de phase	210

F.5 Cartographie du vecteur de Poynting 211
F.6 Diagramme de diffusion de l'homogénéisation biphasique 212

Bibliographie **213**

Liste des figures

I.1	Applications des milieux désordonnés	7
II.1	Résonance plasmon d'une particule d'argent	10
II.2	Schéma d'une particule circulaire sur laquelle incide une onde électromagnétique	12
II.3	Régimes de diffusion par une particule unique	18
II.4	Paramètres maximisant la section efficace d'absorption d'une particule	20
II.5	Schéma de la diffusion par un agglomérat de particules circulaires	23
II.6	Schéma de la diffusion par une particule elliptique	30
II.7	Comparaison de la diffusion par une particule elliptique avec AFMM	36
II.8	Conditions plasmon d'une particule elliptique	38
II.9	Schéma de la diffusion par un agglomérat de particules elliptiques	39
II.10	Domaine de validité du théorème d'addition extérieur	41
II.11	Domaine de validité du théorème d'addition intérieur	42
II.12	Comparaison de la diffusion par un agglomérat de particules elliptiques entre Python et AFMM	45
II.13	Comparaison entre des agglomérats de particules elliptiques et circulaires : temps de simulation et degrés multipolaires nécessaires	46
III.1	Comparaison entre les théories de Maxwell Garnett et de Bruggeman	53
III.2	Exemple de limites théoriques de la permittivité effective	57
III.3	Fonction diélectrique de SiO_2 et support de la densité spectrale	61
III.4	Exemple d'une texture de nanoparticules	66
III.5	Convergence des propriétés radiatives en fonction du degré multipolaire	68
III.6	Impact de la définition d'un agglomérat sur l'homogénéisation	69
III.7	Évolution de l'indice de réfraction effectif en fonction du nombre d'itérations	71
III.8	Évolution des propriétés effectives en fonction du rayon de l'agglomérat	72
III.9	Évolution des propriétés radiatives en fonction du rayon de l'agglomérat	73
III.10	Évolution des propriétés radiatives en fonction de la surface de l'agglomérat	77
III.11	Évolution de l'indice de réfraction effectif en fonction de la surface de l'agglomérat	80
III.12	Évolution du taux d'incohérence pour différents agglomérats elliptiques	81
III.13	Évolution des propriétés effectives pour différents agglomérats elliptiques	82
III.14	Comparaison entre un anneau et un cercle	85
III.15	Homogénéisation en fonction du paramètre c_p	87

III.16	Probabilité de la densité spectral de Bergman, $p_n(x_n)$	94
III.17	Flux diffusé en champ lointain pour $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$	95
III.18	Champ magnétique $ H_z $ pour différents agglomérats	96
III.19	Comparaison entre la diffusion et l'incohérence	98
III.20	Effet de la longueur d'onde sur les propriétés effectives	100
III.21	Effet du nombre de particules et d'itérations sur la généralisation de MG	102
III.22	Étude de l'impact de la taille des particules et de la fraction volumique sur l'homogénéisation à l'aide de GMG	104
III.23	Homogénéisation de particules d'alumine mises dans de la silice	106
IV.1	Propriétés radiatives d'une lame homogène en fonction de son épaisseur	112
IV.2	Absorptance d'une lame homogène en fonction de sa permittivité	113
IV.3	Assortiment de systèmes utilisant le couplage critique	118
IV.4	Assortiment de systèmes utilisant une généralisation du couplage critique	122
IV.5	Assortiment de systèmes utilisant une version de l'absorption parfaite cohérente	126
IV.6	Absorption parfaite dans des systèmes désordonnés	129
IV.7	Convergence des propriétés radiatives en fonction de la longueur de l'échantillon	131
IV.8	Propriétés radiatives en fonction du paramètre matériau	133
IV.9	Résultats de la maximisation de l'absorptance d'une texture de particules absorbantes	136
IV.10	Les différentes étapes de la création d'une texture biphasique	139
IV.11	Convergence des propriétés radiatives avec le nombre de degrés multipolaires	140
IV.12	Effet de l'indice de réfraction des particules diffusantes sur l'absorptance	141
IV.13	Effet de la permittivité et de la perméabilité des particules diffusantes sur l'absorptance	143
IV.14	Effet du rayon des particules diffusantes sur l'absorptance	145
IV.15	Paramètres optimaux des textures biphasiques	148
IV.16	Les propriétés radiatives des milieux biphasiques optimisés	149
IV.17	Cartographie du vecteur de Poynting autour d'un échantillon	151
IV.18	Radiance spectrale d'absorption des milieux mono et biphasique	152
IV.19	Sections efficaces de diffusion et d'absorption des milieux mono et biphasiques	153
IV.20	Effet de l'angle d'incidence sur les propriétés radiatives des milieux biphasiques	155
IV.21	Effet d'une distribution en taille des particules sur les propriétés radiatives	156
IV.22	Effet d'une variation de l'indice de réfraction des particules diffusantes sur les propriétés radiatives	158
IV.23	Cartographie du courant du vecteur de Poynting dans une cavité	159
IV.24	Diagrammes de diffusion des milieux biphasiques utilisés pour leur homogénéisation	160
IV.25	Homogénéisation sur les propriétés radiatives	163
IV.26	Différentes propriétés effectives équivalentes en terme de propriétés radiatives	164
IV.27	Définition des paramètres de la texture 3D	166
IV.28	Convergence des propriétés radiatives de systèmes 3D avec le nombre de degrés multipolaires	168
IV.29	Volume représentatif de l'efficacité d'absorption des systèmes 3D	170
IV.30	Maximum de l'efficacité d'absorption moyenne des systèmes 3D	172

IV.31	Efficacité d'absorption moyenne des systèmes 3D en fonction de la longueur d'onde	173
B.1	Schéma de la diffusion par une particule circulaire type oignon	189
C.1	Schéma de la diffusion par une particule elliptique type oignon	194
D.1	Schéma de la diffusion par une particule circulaire composée d'autres particules	199
E.1	Cartographie de l'adéquation entre le flux homogène et le flux cohérent	202
E.2	Modélisation du flux incohérent par une distribution de propriétés effectives	204
F.1	Convergence des propriétés radiatives en fonction de la longueur de l'échantillon pour $f_p = 1\%$	207
F.2	Même figure pour $f_p = 2\%$	207
F.3	Même figure pour $f_p = 3\%$	208
F.4	Même figure pour $f_p = 4\%$	208
F.5	Circulation du vecteur de Poynting dans un échantillon monophasique, diffusant et biphasique	209
F.6	Déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée	210
F.7	Cartographie du vecteur de Poynting autour d'un échantillon pour différentes fractions volumiques	211
F.8	Diagrammes de diffusion des milieux biphasiques pour d'autres fractions volumiques	212

Liste des tableaux

II.1	Le ratio des sections efficaces de diffusion entre AFMM et Python, $\sigma_{sca}^{AFMM} / \sigma_{sca}^{Python}$.	37
II.2	Le ratio des sections efficaces de diffusion entre AFMM et Python, $\sigma_{sca}^{AFMM} / \sigma_{sca}^{Python}$.	46
III.1	Les fonctions obtenues après ajustement de l'écart-type $D_Q(S)$.	76
III.2	Les fonctions obtenues après ajustement de Q_{coh} et Q_{incoh} .	78
III.3	Gauche : n_{eff} extrait du dernier rayon calculé. Centre : rayon minimum $R_{min}^{1\%}$ nécessaire pour obtenir une extraction de l'indice de réfraction ayant une erreur relative de 1%. Droite : erreur relative de l'efficacité de diffusion ΔQ_{sca} associée à $R_{min}^{1\%}$.	79
IV.1	Tableau récapitulatif de l'homogénéisation sur les flux des milieux biphasiques.	161
E.1	Résultat de l'intégration du flux incohérent.	204
F.1	Les paramètres optimaux des cas monophasiques et biphasiques obtenus après minimisation de $1 - \langle A \rangle_N$ sur un ou plusieurs échantillons.	205
F.2	Les propriétés radiatives des cas monophasiques et biphasiques moyennées sur un ensemble d'échantillons N_{it} .	206

Liste des articles

Articles de journal

1. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, Jean-Paul Hugonin, et Cédric Blanchard, Generating near-perfect absorption in subwavelength slabs of nanoparticles : Towards spectral selectivity in random media, *Physical Review B*, 2023, vol. 107, no 22, p. L220202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.L220202>.
2. Timothée Guerra, Domingos De Sousa Meneses, Jean-Paul Hugonin, et Cédric Blanchard, Unconventional Electromagnetic Response of Strongly Coupled Nanoparticles in the Thermal Infrared Region : Link with Effective Medium Properties and Incoherent Fields, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2022, vol. 39, no 3, p. 2100245, <https://doi.org/10.1002/ppsc.202100245>.
3. Timothée Guerra, Domingos De Sousa Meneses, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard, From representative volume element of interacting particles to the extraction of their effective properties, *Optics Express*, 2021, vol. 29, no 22, p. 35900-35914, <https://doi.org/10.1364/OE.438451>.

Articles de conférence

1. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard, Efficient method for the numerical extraction of Bergman's spectral density function, *EPJ Web Conf. EOS Annual Meeting (EOSAM 2023)*, 2023, p. 04016, <https://doi.org/10.1051/epjconf/202328704016>.
2. Timothée Guerra, Inigo Gonzalez de Arrieta, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard, EFFECTIVE PROPERTIES OF RESONANT NANOPARTICLE SUSPENSIONS : IMPACT OF THE ELEMENTARY VOLUME SHAPE, *ICHMT DIGITAL LIBRARY ONLINE*. Begel House Inc., 2023, p. 161-168, <https://doi.org/10.1615/RAD-23>.
3. Timothée Guerra, Jean-Paul Hugonin, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard, Engineering the spectral response of disordered plasmonic nanoparticle suspensions, *Metamaterials XIV*. SPIE, 2023, p. 39-50, <https://doi.org/10.1117/12.2665308>.

Liste des conférences

Conférences nationales

1. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, Jean-Paul Hugonin, et Cédric Blanchard. Propriétés effectives de nanoparticules résonantes : lien entre le flux incohérent et la diffusion. Troisièmes Journées Annuelles du GDR TAMARYS, Bordeaux, France (29-30 novembre et 1^{er} décembre 2021). **Oral**.
2. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, Jean-Paul Hugonin, et Cédric Blanchard. Effective properties of resonant nanoparticles : link between incoherent flux and diffusion. 4^{ème} édition des journées jeunes chercheurs, Orléans, France (28-29 mars 2022). **Oral**.
3. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard. Liens entre l'homogénéisation, la diffusion et l'incohérence. Quatrièmes Journées Annuelles du GDR TAMARYS, Villeurbanne, France (27-29 juin 2022). **Poster**.
4. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, Jean-Paul Hugonin, et Cédric Blanchard. Near-perfect absorption in subwavelength slabs of nanoparticles : towards spectral selectivity in random media. Séminaire scientifique estival MatV2L édition 2023, Orléans, France (10-11 juillet 2023). **Oral, prix meilleure communication**.

Conférences internationales

1. Timothée Guerra, Jean-Paul Hugonin, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard. Engineering the spectral response of disordered plasmonic nanoparticle suspensions. SPIE Optics + Optoelectronics 2023, Prague, République Tchèque (24-27 avril 2023). **Oral**
2. Timothée Guerra, Inigo Gonzalez de Arrieta, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard. EFFECTIVE PROPERTIES OF RESONANT NANOPARTICLE SUSPENSIONS : IMPACT OF THE ELEMENTARY VOLUME SHAPE. 10th International Symposium on Radiative Transfer, RAD-23, Thessalonique, Grèce, (12-16 juin 2023). (28-29 mars 2022). **Oral**
3. Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, et Cédric Blanchard. Efficient method for the numerical extraction of Bergman's spectral density function. 11th European Optical Society Annual Meeting, Dijon, France (11-15 septembre 2023). **Oral**

Nomenclature

Acronymes

AFMM	Aperiodic Fourier modal method	MaxEnt	Maximisation de l'entropie
AME	Approximation des milieux effectifs	MG	Maxwell Garnett
BEM	Boundary element method	MGM	Mie-Maxwell Garnett
BG	Bruggeman	OP	Onde plane
CEMHTI	Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation	PDMS	Polydiméthylsiloxane
CM	Clausius-Mossoti	PMMA	polyméthacrylate de méthyle
CPA	Coherent perfect absorption	PNA	Analyseur de réseau
DDA	Discrete dipole approximation	PV	Photovoltaïque
FASE	Fonction aléatoire stationnaire et ergodique	RAM	Random-access memory
FDTD	Finite difference time difference	RCWA	Rigorous coupled-wave analysis
FETD	Finite element time difference	RSM	Reflexionless scattering mode
FMM	Fourier modal method	SVD	Singular value decomposition
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	TE	Transverse électrique
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers	TM	Transverse magnétique
LED	Light-Emitting Diode	TO	Transverse optique
LO	Longitudinal optique	TPV	Thermophotovoltaïque
		UV	Ultra-violet
		VER	Volume élémentaire représentatif

Symboles

A	Absorptance	ε_i	Permittivité du milieu i
A_k^n	Coefficients de Fourier d'ordre k des fonctions de Mathieu de première espèce d'ordre n	f_p	Fraction volumique
a_n	Coefficients de diffusion d'ordre n de l'onde incidente dans le système de coordonnées globales	Φ_i	Composante i du champs électrique ou magnétique
α_p^k	Coefficients de diffusion d'ordre p de l'onde incidente dans le système de coordonnées de la particule k	g	Densité spectrale de Bergman
α_p^{lk}	Coefficients de diffusion d'ordre p de la particule l dans le système de coordonnées de la particule k	γ_i	Permittivité ou perméabilité suivant la polarisation
α_x	Indicateur de x	H_n	Fonctions de Hankel de première espèce d'ordre n
B_k^n	Coefficients de Fourier d'ordre k des fonctions de Mathieu de deuxième espèce d'ordre n	J_n	Fonction de Bessel de première espèce d'ordre n
b_n	Coefficients de diffusion d'ordre n de la particule dans le système de coordonnées globales	k_i	Vecteur d'onde du milieu i
β_p^k	Coefficients de diffusion d'ordre p de la particule k dans son système de coordonnées	κ_x	Coefficient de x
c_n	Coefficients intérieurs d'ordre n de la particule dans le système de coordonnées globales	L_i	Longueur dans la direction i
c_p	Paramètre matériau	λ	Longueur d'onde
ce_n	Fonction de Mathieu angulaire de première espèce d'ordre n (cosinus-elliptique)	Me_n	Fonction de Mathieu radiale généralisée d'ordre n
D_X	Déviations standard de la variable X	Mc_n	Fonction de Mathieu radiale de première espèce d'ordre n
d_i^m	Degrés multipolaires	Ms_n	Fonction de Mathieu radiale de deuxième espèce d'ordre n
δ_{ij}	Distance minimale entre les particules i et j	me_n	Fonction de Mathieu angulaire généralisée d'ordre n
δ_p	Paramètre de perte	μ_i	Perméabilité du milieu i
		N_{it}	Nombre d'itérations
		n_i	Indice de réfraction du milieu i
		$\Psi(\theta)$	Flux diffusé en champ lointain
		Q_x	Efficacité de x
		R	Réflectance
		R_a	Rayon des agglomérats
		R_c	Rayon d'un cylindre

$R_{p/d}$	Ratio entre le nombre de particules plasmoniques et diélectriques	τ	Ratio entre les axes mineur et majeur d'une ellipse
r_δ	Rayon d'exclusion	τ_0	Taux de décroissance intrinsèque
r_p	Rayon des particules	τ_e	Taux de décroissance de couplage
\hat{S}	Matrice de diffusion	τ_{incoh}	Ratio d'incohérence
s	Paramètre matériau complexe	θ_0	Angle d'incidence de l'onde incidente
se_n	Fonction de Mathieu angulaire de deuxième espèce d'ordre n (sinus-elliptique)	ω	Pulsation
σ_x	Section efficace de x	ω_x	Largeur d'un faisceau gaussien
T	Transmittance	Y_n	Fonction de Bessel de deuxième espèce d'ordre n
		Z_i	Impédance du milieu i

Indices et exposants

abs	Absorption	inc	Incident
bi	Biphasique	incoh	Incohérent
coh	Cohérent	int	Intérieur
eff	Effectif	mono	Monophasique
ext	Extinction ou extérieur	sca	Diffusion
hom	Homogène	tot	Total

Chapitre I

Introduction

I.1 Le phénomène de diffusion

C'était dans un champ, faubourg du temps, qu'un enfant se demandait : pourquoi le ciel est bleu ? Quelques années plus tard, et le voilà dans un univers où une telle interrogation n'est devenue que trop évidente. Pourtant, il serait dommage de se priver de cet exemple si pertinent et si riche en enseignements. L'explication de la couleur du ciel a été donnée par John William Strutt, 3^e baron Rayleigh, dans une série de papiers datant de la fin du XIX^e siècle [1–3]. Le ciel est bleu, car il est composé de molécules de gaz qui diffusent la lumière de la même manière dans toutes les directions (diffusion isotrope), mais préférentiellement les petites longueurs d'onde (bleu), plutôt que les grandes (rouge). Cela implique que quelle que soit la direction dans laquelle un observateur regarde le ciel, une portion (contenant plus de bleu que de rouge) de la lumière venant du Soleil sera diffusée vers son œil, d'où cette couleur si caractéristique. Ce régime de diffusion particulier de la lumière se retrouve dès lors que les diffuseurs sont petits par rapport à la longueur d'onde, on parle alors de diffusion de Rayleigh.

Une autre couleur typique du ciel est le blanc des nuages. Les nuages sont principalement composés de fines gouttelettes d'eau, dont le diamètre caractéristique est aux alentours de $20\ \mu\text{m}$ [4]. Ces diffuseurs ne sont donc pas petits par rapport aux longueurs d'onde du visible ($\sim 0.5\ \mu\text{m}$), et la diffusion de Rayleigh n'est donc pas applicable (expliquant que les nuages ne sont pas bleus). Pour expliquer cette couleur blanche, il est nécessaire d'utiliser la théorie développée par Gustav Mie en 1908 [5], permettant de modéliser la diffusion de la lumière par des sphères de n'importe quelle taille¹. Utiliser cette théorie sur les gouttelettes d'eau des nuages permet de mettre en lumière un régime de diffusion, dit de Mie, dans lequel la diffusion n'est plus isotrope, mais présente une direction préférentielle dans le même sens de propagation que l'onde incidente (i.e. «vers l'avant»). En particulier, la diffusion devient indépendante de la longueur d'onde (le bleu et le rouge sont autant diffusés), d'où la couleur blanche des nuages.

En plus des nuages, d'autres exemples de la vie courante ont une couleur blanche causée par ce régime de diffusion de Mie ; c'est le cas du lait. Le lait est principalement composé d'eau et de particules de graisse ayant une forme typiquement sphérique et dont le diamètre varie approximativement de 0.5 à $15\ \mu\text{m}$ ², avec une moyenne autour des $4\ \mu\text{m}$ [6, 7]. Du fait de ces

1. La diffusion de Rayleigh n'est en fait qu'un cas particulier de la théorie de Mie pour des sphères petites par rapport à la longueur d'onde.

2. L'intervalle exact dépend du type de lait (de vache, de chèvre...), mais aussi d'autres facteurs tels que la

tailles, ces particules de graisse donnent la coloration si typique du lait. En revanche, le lait n'est pas toujours parfaitement blanc, et il peut revêtir des couleurs telles que le bleu ou le jaune voire le vert, suivant sa composition (principalement sa teneur en graisse). De tels phénomènes s'observent par exemple dans le lait maternel. Comme pour le ciel, le bleu provient de la diffusion de Rayleigh qui est causée par les protéines du lait (comme la caséine) dont les tailles varient de 1 à 100 nm [8]. La couleur jaune/verte provient quant à elle de phénomènes d'absorption (et non pas de diffusion) de la vitamine B2.

Finalement, après le bleu et le blanc, le ciel nous offre parfois l'infinité des couleurs qui composent la lumière blanche, et cela grâce à l'arc-en-ciel. La croyance populaire selon laquelle l'arc-en-ciel n'est composé que de sept couleurs (rouge, orange, jaune, vert, bleu, indigo et violet)³ nous provient d'Isaac Newton et a été popularisée par son livre *Optiks*⁴ publié en 1704. Pour qu'un arc-en-ciel se forme, deux conditions sont nécessaires : la présence de gouttes d'eau (souvent dues à la pluie) et une source de lumière blanche (souvent le Soleil). La taille typique d'une goutte de pluie est aux alentours de 2 mm, donc bien plus grand que les longueurs d'onde du visible. À ces tailles, le caractère ondulatoire de la lumière peut être négligé et les résultats de l'optique géométrique, tels que les lois de Snell-Descartes, peuvent être appliquées. Les arches multicolores sont alors causées par la réfraction et la réflexion de la lumière à l'interface entre la goutte d'eau et l'air, l'ingrédient clé étant que l'angle de réfraction dépend de la longueur d'onde, ce qui implique la séparation des différentes couleurs.

Ces différents exemples permettent de mettre en évidence la richesse des phénomènes de diffusion de la lumière à différentes échelles de diffuseurs. Naturellement, bien d'autres phénomènes électromagnétiques sont observables suivant les systèmes considérés, de l'absorption de la lumière à sa diffraction par des réseaux, en passant par les plasmons de surface à partir desquels un pan entier de la recherche (la plasmonique) est basée [9]. Habituellement, pour tirer parti de ces divers phénomènes et les utiliser pour des applications, il est courant d'avoir recours à des matériaux ordonnés, tels que les métamatériaux [10] ou les cristaux photoniques [11]. Le fait que le système soit ordonné permet de réaliser des propriétés introuvables dans la nature (concept des métamatériaux), impliquant bien souvent en contrepartie une fabrication complexe et sophistiquée. Au contraire, la fabrication de matériaux désordonnés est, en règle générale, moins complexe. Cependant, la compréhension de leur comportement électromagnétique est généralement plus compliquée, en cause leur caractère aléatoire. Il n'en reste pas moins que dans ce travail de thèse, on s'intéressera exclusivement aux propriétés et aux comportements des matériaux désordonnés, qui revêtent une grande importance pour un grand nombre d'applications : allant du refroidissement radiatif à l'optoélectronique, en passant par l'affichage d'information sur des écrans transparents.

période à laquelle il a été produit.

3. À l'origine, l'orange et l'indigo ne faisaient pas partie de la palette de couleurs, mais tout comme il y a sept notes dans la gamme musicale, selon Newton, il doit aussi y avoir sept couleurs dans le spectre des couleurs.

4. De son titre complet *Opticks : ou un traité des réflexions, des réfractions, des inflexions et des couleurs de la lumière. Aussi deux traités de l'espèce et de la grandeur des figures curvilignes.*

I.2 Les milieux désordonnés, leurs utilisations et les problèmes associés

Définir le terme désordonné n'est pas si évident car le désordre au sein des matériaux peut prendre beaucoup de formes différentes. Si l'on considère un monocristal parfait, qui est le matériau ordonné par excellence, le désordre (on parle aussi de défauts) peut être typiquement introduit de quatre manières différentes :

- les défauts ponctuels : lacunes (manque d'un motif), insertion ou substitution d'un atome différent, et défauts interstitiels,
- les défauts linéaires, tels que les dislocations vis et/ou coin,
- les défauts surfaciques : joints de grain entre deux orientations cristallines ou défaut d'empilement des plans atomiques,
- les défauts volumiques, tels que les pores (cavité faite de vide ou remplie d'un gaz dans un solide) ou les précipités (phase différente).

Mais le désordre ne se limite pas à ces situations. Par exemple, le verre⁵ est un matériau désordonné par nature, seul un ordre local (à courte distance) est présent, mais aucun à longue distance. Généralement le verre peut être considéré comme un matériau homogène, mais dans certain cas un phénomène de séparation de phase peut se produire, résultant en un verre composé de deux phases ou plus et donc hétérogène [12]. Par rapport au verre homogène, ce verre hétérogène peut être considéré comme plus désordonné d'un point de vue géométrique et électromagnétique. De manière générale, dans la suite de ce manuscrit, un matériau désordonné fait référence à ces cas où deux phases distribuées aléatoirement cohabitent dans le même matériau (par exemple un cristal avec précipité ou un verre à séparation de phases).

La quasi-totalité des milieux naturels présentent un désordre à une certaine échelle (voire à plusieurs échelles). Outre les nuages déjà mentionnés, on peut citer les tissus biologiques, les peintures, le brouillard, les suspensions colloïdales (dont le lait), les verres... Étudier et comprendre les mécanismes d'interactions de la lumière avec ces milieux sert trois objectifs principaux :

- Obtenir des informations sur le matériau désordonné. Suivant la nature du matériau interagissant avec une onde, différents phénomènes (de diffusion, d'interférence, d'absorption...) se produisent. Avoir la capacité de remonter à la composition des matériaux traversés à partir de la connaissance de ces phénomènes est très important par exemple pour la détection de cancer [13] ou pour faire de l'imagerie du cerveau [14].
- Obtenir des informations sur l'émetteur de l'onde. De telles problématiques se retrouvent par exemple en astrophysique où la nature des étoiles est inférée à partir de la mesure de leur rayonnement qui a pu traverser différents milieux désordonnés tels que des gaz interstellaires ou l'atmosphère terrestre.
- Développer de nouveaux matériaux et dispositifs tirant profits du désordre.

5. Un verre est un matériau amorphe (donc sans structure cristalline) présentant une transition vitreuse.

C'est principalement ce dernier point qui nous intéressera et que nous allons donc illustrer par différents exemples d'applications des milieux désordonnés.

Le refroidissement radiatif est basé sur le principe que tout corps émettant un rayonnement perd de l'énergie et voit donc sa température diminuer. Pour que le refroidissement radiatif soit le plus efficace possible, deux ingrédients sont nécessaires : (i) le corps doit absorber le moins possible de rayonnement du Soleil (UV, visible et infrarouge) pour éviter son échauffement, (ii) le corps doit émettre un maximum dans la bande de transparence de l'atmosphère allant de 8 à 13 μm . Ce faisant, le rayonnement émis est transmis au vide spatial et ne réchauffe donc pas l'atmosphère terrestre. Pour réaliser cet effet, de nombreux systèmes ont été réalisés [15], certains se basant sur des multicouches ou des métamatériaux (donc des structures ordonnées), tandis que d'autres ont fait usage des milieux désordonnés. Pour cette dernière catégorie, le système typique est alors composé de particules (souvent sphériques) distribuées de façon aléatoire et dispersées dans une matrice polymère. Différents matériaux pour les particules ont été étudiés, comme le SiO_2 [16,17], le CaCO_3 [18,19] ou le BaSO_4 [20]. D'autres configurations plus complexes, telles que l'utilisation de deux types de particules (de SiO_2 et de TiO_2 , voir Fig. 1.1(a)) [21], de particules cœur-coquilles [22] ou des particules en forme de bâtonnets [23], sont aussi possibles. De manière radicalement différente, il a été montré que le bois, après une délignification et densification complètes, a les propriétés radiatives nécessaires pour faire du refroidissement radiatif tout en étant un matériau suffisamment solide pour être utilisé dans la construction [24]. Finalement, de tels effets peuvent être mis en œuvre dans les vêtements [25,26], et ainsi créer un vêtement gardant au frais son porteur par rapport à un vêtement classique.

Pour continuer dans la thématique de l'efficacité énergétique, une part non négligeable de la dépense énergétique des habitations est due à des fenêtres inefficaces d'un point de vue thermique, et il est donc important de trouver des solutions. Cependant, suivant le climat de la zone d'intérêt, les solutions à apporter ne sont pas les mêmes : (i) dans les climats chauds, l'objectif est de limiter l'échauffement des bâtiments pour diminuer l'utilisation des climatiseurs, alors qu'à l'inverse (ii) dans les climats froids l'objectif est de retenir la chaleur dans l'habitation. En conséquence, (i) dans les climats chauds, les fenêtres doivent plutôt réfléchir l'infrarouge proche (de 0.78 à 3 μm suivant la norme ISO 20473 :2007) qui représente presque la moitié de l'intensité lumineuse délivrée par le Soleil à la Terre au niveau de la mer⁶. Pour ce faire, un système de nanodisques d'argent dispersés de façon aléatoire peut être utilisé [27]. Au contraire, (ii) dans les climats froids, les fenêtres doivent transmettre ces longueurs d'onde tout en réfléchissant le moyen infrarouge correspondant au rayonnement des corps à température ambiante (typiquement de 8 à 15 μm). Faire cela permet de garder le rayonnement émis par les corps à l'intérieur de l'habitation. De telles propriétés ont été obtenues à l'aide de milieux désordonnés composés de nanofils d'argent [28]. Bien entendu, le cas idéal serait d'être capable de passer d'un mode à l'autre (concept des fenêtres intelligentes) et énormément de développements sont fait en ce sens [29,30].

Concernant l'optoélectronique, les milieux désordonnés peuvent être utilisés pour corriger l'un des problèmes des diodes électroluminescentes (LEDs), à savoir leur faible efficacité. En effet, en raison de l'indice de réfraction élevé (par rapport à celui de l'air) des matériaux qui composent les LEDs, une fraction importante de la lumière générée par les LEDs est piégée par

6. En utilisant le spectre AM1.5g et le calculateur en ligne du site [pvlighthouse](http://pvlighthouse.com), l'irradiance au niveau de la mer entre 0.28 et 4 μm vaut 997.5 W m^{-2} , et celle entre 0.78 à 3 μm vaut 425.1 W m^{-2} .

réflexion interne totale (modes guidés), et ne participe donc pas à l'éclairage. Rajouter une couche diffusante aux LEDs, faite par exemple avec des milieux désordonnés, permet la diffusion des modes guidés et donc leur extraction, ce qui implique une augmentation de l'efficacité globale du dispositif [31–35]. La Fig. I.1(b) illustre ce principe physique. En se basant sur une idée similaire de diffusion de la lumière, les milieux désordonnés peuvent aussi améliorer la luminescence des systèmes faits de *quantum dots* [36, 37].

Pour compléter cette liste non exhaustive d'applications des milieux désordonnés, et principalement ceux composés de nanoparticules, on peut citer leur utilisation dans le photovoltaïque pour augmenter l'absorption par effet plasmonique [38, 39] ou par la redistribution de la lumière grâce à sa diffusion [40]. Ce phénomène de diffusion peut aussi être utilisé pour créer des écrans transparents (composés de nanoparticules diffusant sélectivement la lumière à la longueur d'onde projetée) sur lesquels une image monochromatique peut être projetée (Fig. I.1(c)) [41]. Comme dernier exemple, des nanoparticules peuvent être incorporées dans des lentilles à matrice polymère pour fortement augmenter leur qualité (taille du spot au point focal plus petit) tout en diminuant leur taille [42], ou dans des optiques diffractantes (comme des réseaux de type échelle) pour en diminuer les aberrations chromatiques [43].

Ces quelques exemples mettent en lumière la versatilité des utilisations des milieux désordonnés, et soulignent donc l'importance de comprendre plus en profondeur les mécanismes d'interaction rayonnement-matière en jeu. Or, le fonctionnement de ces milieux est bien souvent complexe à modéliser. En effet, pour simuler le comportement d'une collection de particules, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des interactions possibles entre elles. De plus, en comparaison aux matériaux ordonnés présentant par exemple une période spatiale et pour lesquels il n'est alors nécessaire que de simuler le motif élémentaire avec des conditions périodiques, le caractère aléatoire des milieux désordonnés ne permet pas l'utilisation de tels stratégies. Cela implique que l'ensemble de la structure doit être modélisé, induisant des domaines de simulation très larges. Face à ce problème, il est courant de recourir à des approximations simplificatrices dont les deux principales sont :

- Le régime de diffusion indépendante dans lequel toutes les interactions entre particules sont négligées. Les propriétés radiatives d'un ensemble d'hétérogénéités ne sont alors que la somme des contributions individuelles de chaque hétérogénéité. À noter que la définition exacte de cette notion est soumise à débat, et repose bien souvent sur un argumentaire vague. Pour une explication plus détaillée, se référer à [44].
- Le régime d'homogénéisation dans lequel un milieu hétérogène est remplacé par un milieu homogène dont les propriétés dites effectives (indice de réfraction, permittivité ou perméabilité effectives) permettent de rendre compte du comportement électromagnétique du milieu désordonné. Cette homogénéisation s'effectue, bien souvent, à partir d'une des théories des milieux effectifs (comme Maxwell Garnett, Bruggeman, Mie-Maxwell Garnett...). Or, pour obtenir ces modèles, il est nécessaire de faire des hypothèses et donc de fortes approximations qui limitent leur validité. Cette thématique est abordée plus en détails dans le chapitre III.

Ces deux approximations ne s'appliquent bien entendu que dans des conditions très spécifiques qui seront précisées tout au long du manuscrit. Le danger est donc d'utiliser ces approximations

sans pour autant satisfaire les hypothèses nécessaires, pouvant alors conduire à des résultats erronés.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est double, d'une part étudier de manière rigoureuse l'homogénéisation de milieux désordonnés constitués de nanoparticules, et d'autre part, modéliser précisément les propriétés radiatives de ces mêmes milieux en vue de les optimiser. En particulier, on s'intéressera tout d'abord aux cas limites pour lesquels la validité des théories des milieux effectifs est incertaine. Il devient alors nécessaire de résoudre le problème d'homogénéisation à partir des équations de Maxwell. Ensuite, on se penchera sur la maximisation de l'absorption dans les milieux désordonnés constitués de nanoparticules. Pour que ces simulations soient les plus exactes possibles, il est impératif de considérer des systèmes très larges contenant des milliers de particules. Or, modéliser des systèmes 3D de particules sphériques présente une trop grande complexité numérique. L'originalité de ce travail réside donc dans l'utilisation de systèmes 2D (particules circulaires) plutôt que 3D (particules sphériques), rendant les simulations réalistes en trois ans de projet doctoral, et nous permettant d'étudier et de mettre en évidence des phénomènes, sans rien enlever à leur généralité.

La quasi-totalité des simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées grâce au code [RETICOLO](#) développé sous [Matlab](#) au [Laboratoire Charles Fabry](#) par Jean-Paul Hugonin.

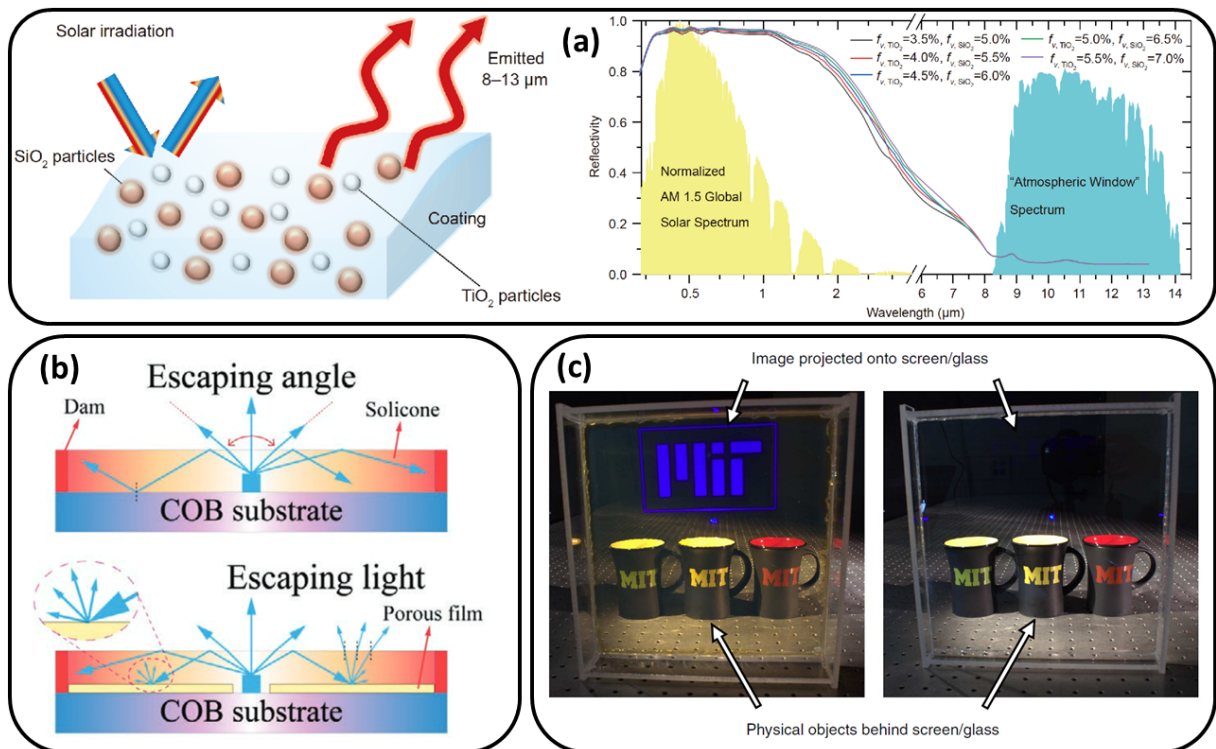


FIGURE I.1 – Applications des milieux désordonnés

(a) Gauche : système désordonné composé de deux types de particules et utilisé pour faire du refroidissement radiatif. Droite : réflectivité spectrale du système présentant une forte réflectivité du rayonnement solaire et une faible réflectivité (en cause une forte émissivité) dans la bande de transparence de l'atmosphère. (b) Haut : schéma de fonctionnement d'une LED présentant un faible angle d'émission et donc une faible efficacité (causé par une forte réflexion interne totale). Bas : schéma de fonctionnement d'une LED avec un milieu diffusant. La diffusion du milieu désordonné permet à plus de lumière d'être émise, augmentant donc l'efficacité du système. (c) Gauche : écran transparent composé de nanoparticules d'argent diffusant la lumière bleue et permettant donc de projeter une image monochromatique dessus. Droite : plaque de verre laissant passer toute la lumière, impliquant qu'aucune image ne peut être projetée dessus. Figures extraites de (a) [21], (b) [45], et (c) [41].

I.3 Organisation du manuscrit

Trois chapitres composent le corps de ce manuscrit :

1. Le premier chapitre commence par une comparaison entre la résolution de la diffusion de la lumière en 2D et en 3D. La suite est entièrement dédiée à la **résolution mathématique du problème de diffusion de la lumière par des particules 2D**. Pour commencer, le cas d'école de la diffusion de la lumière par une particule unique circulaire est rappelé. En plus d'introduire les notations utiles pour la suite du manuscrit, cette section a aussi pour vocation d'explicitier la méthode de résolution utilisée. Sur cette base, il est possible de généraliser l'approche à un ensemble de particules mises en interactions par le biais du théorème d'addition des harmoniques cylindriques. Les deux dernières sections abordent les mêmes problématiques mais pour des particules elliptiques.
2. Dans le deuxième chapitre, **l'homogénéisation des milieux désordonnés composés de nanoparticules** est étudiée. Pour ce faire, un rappel des différentes procédures d'homogénéisation possibles (à partir des champs, du flux...) est tout d'abord fait, en plus des différentes théories d'homogénéisation (Maxwell Garnett, Bruggeman, Bergman...). Après cette revue, l'ensemble des paramètres numériques influençant le calcul de l'homogénéisation est détaillé, à la suite de quoi les paramètres optimaux pour nos systèmes sont définis. Une fois ces paramètres déterminés, l'homogénéisation d'une texture particulière de nanoparticules est réalisée dans une gamme bien spécifique d'indices de réfraction conduisant à des modes de résonances ($\omega_{TO} - \omega_{LO}$). De par la présence de ces résonances, des comportements exotiques et intéressants à étudier peuvent se manifester. De plus, à partir de cette gamme, il est possible d'extraire la densité spectrale de Bergman. Malgré le passage au 2D, les simulations exigées par cette étude restent très conséquentes. C'est pourquoi les deux dernières sections sont dédiées au développement d'une nouvelle procédure d'homogénéisation approximative et de sa comparaison avec la procédure exacte sur un cas pratique.
3. Le dernier chapitre s'intéresse à **maximiser l'absorption de milieux désordonnés composés de nanoparticules tout en faisant émerger une sélectivité spectrale**. Pour cela, le système étudié consiste en une lame, faite de nanoparticules distribuées aléatoirement, et dont l'épaisseur est bien inférieure à la longueur d'onde d'intérêt. Dans un premier temps les nanoparticules étudiées sont les mêmes que dans le chapitre précédent, mais comme cela ne permet pas d'obtenir une absorption parfaite, une méthode alternative et innovante est développée. La section suivante est donc dédiée à l'étude de cette solution qui consiste à ajouter des particules diffusantes, mais non absorbantes, dans la texture initiale de nanoparticules absorbantes. Ajuster les différents paramètres de cette texture biphasique permet d'obtenir une absorption quasi-parfaite ; à la suite de quoi, deux études sont proposées : (i) étude de la robustesse de l'absorption à des perturbations du système, (ii) homogénéisation de ces milieux biphasiques. Pour finir, la méthode développée en 2D est appliquée au cas 3D de particules sphériques. Bien que les simulations 3D ne nous permettent pas la même précision que celles 2D, on montre qu'une augmentation significative de l'absorption est réalisable.

Chapitre

II

Théorie du comportement électromagnétique des milieux hétérogènes

Après une introduction sur les différences et les points communs de la diffusion de la lumière en 2D et en 3D, ce chapitre est entièrement consacré aux développements mathématiques et à la résolution numérique du comportement électromagnétique des milieux hétérogènes à séparation de phases. Un certain nombre de notations utiles pour la suite sont introduites. La première section traite de la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule circulaire unique. La deuxième section généralise cette approche à un ensemble de particules circulaires en diffusion dépendante. Les sections trois et quatre abordent les mêmes problématiques mais pour des particules elliptiques.

II.1 Les différences 2D vs 3D

Faire une étude en 2D plutôt qu'en 3D peut sembler étrange de prime abord. En effet, le monde nous entourant étant fondamentalement 3D (voire plutôt 4D si le temps est considéré), on peut penser que les résultats obtenus en 2D ne seront pas applicables au cas 3D. Pourtant, les différences entre le comportement électromagnétique de particules circulaires 2D et celles sphériques 3D sont moins nombreuses que ce qu'on peut penser. Cette similitude entre 2D et 3D se voit d'ailleurs dans les équations permettant de résoudre la diffusion de la lumière par une particule unique et données par la théorie de Mie [5].

Soit une particule sphérique unique de rayon r_p et d'indice de réfraction complexe $n_p = \sqrt{\varepsilon_p}$ (donc sans perméabilité $\mu_p = 1$) mise dans le vide ($n_0 = 1$) et illuminée par une onde plane de longueur d'onde λ . Pour résoudre la diffusion, il est possible de se placer en coordonnées sphériques et de développer les solutions sur la base des harmoniques sphériques. Après application de la continuité des champs à l'interface de la particule, les coefficients (a_n^{TM} et b_n^{TE}) d'ordre n du développement correspondant aux modes transverse magnétique (TM) et électrique (TE) sont

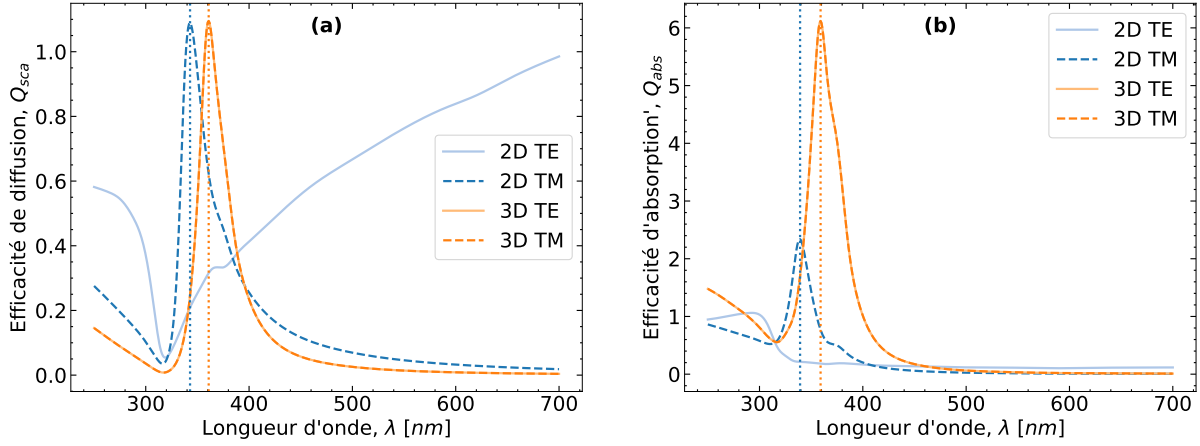


FIGURE II.1 – Résonance plasmon d'une particule d'argent

Efficacité (a) de diffusion et (b) d'absorption d'une particule circulaire (2D) ou sphérique (3D) d'argent en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation. Le rayon de la particule est de 20 nm et l'indice de réfraction de l'argent est tiré de [48].

donnés par [46] :

$$\begin{cases} a_n^{\text{TM}} = \frac{n_p \psi'_n(\varrho) \psi_n(\eta) - \psi_n(\varrho) \psi'_n(\eta)}{n_p \xi'_n(\varrho) \psi_n(\eta) - \xi_n(\varrho) \psi'_n(\eta)}, & \text{(II.1a)} \\ b_n^{\text{TE}} = \frac{n_p \psi_n(\varrho) \psi'_n(\eta) - \psi'_n(\varrho) \psi_n(\eta)}{n_p \xi_n(\varrho) \psi'_n(\eta) - \xi'_n(\varrho) \psi_n(\eta)}, & \text{(II.1b)} \end{cases}$$

où ϱ et η représentent respectivement $k_0 r_p$ et $n_p k_0 r_p$ (avec $k_0 = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde), $\psi_n(x) = x j_n(x)$ et $\eta_n(x) = x h_n^{(1)}(x)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel définies respectivement à partir des fonctions de Bessel et de Hankel sphériques. Pour une particule circulaire unique, le développement se fait en coordonnées cylindriques et le même raisonnement qu'en 3D permet d'obtenir¹ :

$$\begin{cases} \Gamma_n^{\text{TM}} = \frac{n_p J'_n(\varrho) J_n(\eta) - J_n(\varrho) J'_n(\eta)}{n_p H'_n(\varrho) J_n(\eta) - H_n(\varrho) J'_n(\eta)}, & \text{(II.2a)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Gamma_n^{\text{TE}} = \frac{n_p J_n(\varrho) J'_n(\eta) - J'_n(\varrho) J_n(\eta)}{n_p H_n(\varrho) J'_n(\eta) - H'_n(\varrho) J_n(\eta)}, & \text{(II.2b)} \end{cases}$$

où J_n et H_n sont respectivement les fonctions de Bessel et de Hankel cylindriques de première espèce ($H_n \equiv H_n^{(1)}$). Clairement, mis à part le changement de fonctions, les expressions mathématiques sont très similaires en 2D et en 3D. Cette similitude a d'ailleurs permis de démontrer que quelle que soit la forme du diffuseur, il est possible de trouver une limite supérieure à l'absorption de la lumière par n'importe quel mode partiel n du diffuseur [47]. Par conséquent, cette similitude mathématique entre 2D et 3D tend à indiquer que les mécanismes de diffusion sont, eux aussi, similaires.

Par exemple, que ce soit en 2D ou en 3D, il est possible d'exciter la résonance plasmon d'une nanoparticule. Un tel phénomène est illustré sur la Fig. II.1 représentant l'efficacité de diffusion et d'absorption d'une particule d'argent circulaire ou sphérique (de rayon $r_p = 20$ nm)

1. La démonstration est donnée plus en détail dans la sect. II.2.1.

en fonction de la longueur d'onde et pour différentes polarisations. Les indices de réfraction de l'argent ont été tirés de la base de données de Palik [48]. Dans les deux cas (2D et 3D), il existe une longueur d'onde pour laquelle une augmentation subite de la diffusion et de l'absorption est observée, en cause la résonance plasmon de la nanoparticule. En revanche, cette longueur d'onde n'est pas la même dans les deux cas, en 2D elle se trouve autour de 340 nm alors qu'en 3D elle est autour de 360 nm. Un effet similaire de décalage entre les résultats 2D et 3D sera observé dans le chapitre IV dans le contexte du design de sélectivité spectrale avec des milieux particulière.

À partir de cette figure, il est aussi possible d'observer que la polarisation n'a pas le même effet en 2D et en 3D. Alors qu'en 3D, la polarisation n'impacte nullement le comportement d'une sphère unique, cela n'est pas le cas en 2D, et des comportements très différents sont observés en TE ou en TM. Pour comprendre cette différence, il est important de noter que la diffusion par un cercle en 2D est équivalente à la diffusion par un cylindre infini en 3D. La différence de comportement s'explique alors par la différence de symétrie qu'il y a entre un cercle et un cylindre infini. Un cylindre est symétrique par rapport à son axe, alors qu'une sphère l'est par rapport à son centre. En 2D, le comportement se rapprochant le plus de celui en 3D est obtenu pour une polarisation TM, ce qui explique pourquoi dans toute la suite de ce manuscrit, seule la polarisation TM est considérée pour les calculs 2D.

Finalement, plutôt qu'une différence de comportement électromagnétique, la plus grande différence entre 2D et 3D est leur consommation de mémoire vive et donc leur temps de calculs. Comme on le verra dans le chapitre II, pour simuler la diffusion de la lumière par un ensemble de N particules, il est nécessaire de résoudre un système d'équations linéaires. Pour le résoudre numériquement, ce système est mis sous la forme d'une matrice carrée, dont les dimensions sont données par :

$$\begin{cases} n_{\text{dim}}^{2\text{D}} = N(2d^m + 1), & (2\text{D}) & (\text{II.3a}) \\ n_{\text{dim}}^{3\text{D}} = N(2d^m + 2)(d^m + 3), & (3\text{D}) & (\text{II.3b}) \end{cases}$$

où d^m est un paramètre entier définissant la précision de la simulation. Donc, à précision et nombre de particules équivalentes, la matrice du système 3D est plus que $(d^m + 3)$ fois plus grande que celle du système 2D et donc consomme $(d^m + 3)^2$ plus de RAM². À titre de comparaison, pour $N = 1000$ particules et $d^m = 5$ (correspondant à une simulation typique), la matrice 2D consomme 1.8 GB alors que celle 3D en demande 137 GB. Cette différence de RAM implique bien entendu que les temps de calculs sont beaucoup plus longs en 3D qu'en 2D.

II.2 Diffusion par une particule circulaire (2D)

II.2.1 Équation de continuité et coefficients de diffusion

Bien que moins étudiée que la diffusion de la lumière par une particule sphérique [49–57], de nombreux ouvrages traitent de la diffusion de la lumière par une particule circulaire [49–52, 54, 58]. L'objectif ici n'est donc pas de révolutionner la théorie de la diffusion par une particule, mais bien de rappeler les résultats importants tout en introduisant les notations qui nous seront utiles tout au long du manuscrit. À noter que la diffusion par une particule circulaire est équivalente à la

2. La consommation en GB d'une matrice $n \times m$ est donnée par $n \times m \times \text{bit} / (8 \times 2^{30})$, où *bit* est le nombre de bit d'un élément de matrice (64 pour un nombre en double précision, 128 pour un complexe...). Dans notre cas, les éléments de la matrice sont des complexes.

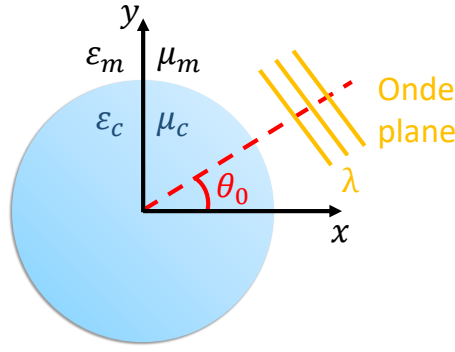


FIGURE II.2 – Schéma d'une particule circulaire sur laquelle incide une onde électromagnétique

diffusion par un cylindre infini lorsque la lumière incide dans un plan normal à l'axe du cylindre. Comme les particules sont circulaire, il est naturel de se placer en coordonnées cylindriques pour faciliter l'écriture mathématique des équations.

Soit une particule circulaire de rayon R_c ayant une permittivité relative complexe ε_c et une perméabilité relative complexe μ_c entourée d'une matrice infinie non absorbante, isotrope et homogène, de permittivité ε_m et de perméabilité μ_m (Fig. II.2). L'indice de réfraction complexe du milieu j est défini par $n_j = \sqrt{\mu_j \varepsilon_j}$, alors que l'impédance complexe est donnée par $Z_j = \sqrt{\mu_j / \varepsilon_j}$. Une onde incidente de longueur d'onde λ et ayant une dépendance temporelle $e^{-i\omega t}$, où i est l'unité imaginaire, t le temps et $\omega = 2\pi c / \lambda$ la pulsation, illumine la particule avec un angle d'incidence θ_0 . Cette convention de la dépendance temporelle est largement utilisée en optique, contrairement à la dépendance $e^{i\omega t}$ plus largement utilisée dans les domaines des radiofréquences et des micro-ondes. À noter que la convention $e^{-i\omega t}$ signifie qu'une valeur positive de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe implique un matériau à perte plutôt qu'un matériau à gain.

Le champ électrique de l'onde est soit perpendiculaire au plan du cercle, polarisation transverse électrique (TE), soit parallèle, polarisation transverse magnétique (TM). Du fait de la symétrie axiale du problème, il n'y a que trois composantes du champ électromagnétique à prendre en compte : E_z , H_r et H_θ en TE et H_z , E_r et E_θ en TM. Pour être le plus général possible, on peut donc définir le champ Φ tel que :

$$\Phi_z = \begin{cases} E_z & \text{(TE)} \\ H_z & \text{(TM)} \end{cases}, \quad \Phi_r = \begin{cases} H_r & \text{(TE)} \\ E_r & \text{(TM)} \end{cases}, \quad \Phi_\theta = \begin{cases} H_\theta & \text{(TE)} \\ E_\theta & \text{(TM)} \end{cases}. \quad (\text{II.4})$$

Une autre conséquence de la symétrie axiale est que la solution au problème de diffusion de la lumière par la particule est invariante par rotation θ_0 de l'angle d'incidence de l'onde. En revanche, cela n'est plus vrai lorsque plusieurs particules sont considérées (sect. II.3) ou lorsqu'elles ne sont pas circulaires (sect. II.4 et II.5). Pour ces raisons, il est intéressant d'inclure un angle d'incidence dans les équations dès maintenant. Par simplicité, considérons que l'onde incidente est une onde plane. Par simplicité, le terme temporel est omis, on a donc :

$$\Phi_z^{inc} = \Phi_0 e^{-ik_m(x \cos \theta_0 + y \sin \theta_0)} = \Phi_0 e^{-ik_m r \cos(\theta - \theta_0)}, \quad (\text{II.5})$$

où Φ_0 est l'amplitude et $k_m = 2\pi n_m / \lambda$ est le vecteur d'onde dans la matrice hôte. Il est possible

de démontrer mathématiquement que la fonction exponentielle peut être décomposée en une série de fonctions de Bessel [59, sect. 9.1.41] (cf [58, sect. 11.4] pour une démonstration), tel que :

$$\Phi_z^{inc} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_n(k_m r) e^{in\theta}, \quad (\text{II.6})$$

où n est l'ordre multipolaire³, les $a_n = (-i)^n e^{-in\theta_0} = i^{-n} e^{-in\theta_0} = e^{-in(\theta_0 + \pi/2)}$ sont les coefficients de l'onde plane et J_n les fonctions de Bessel de première espèce. Bien que cette équation ait été établie pour une onde plane, il est possible de démontrer qu'elle correspond à la solution non singulière la plus générale de l'équation de Helmholtz pour un faisceau monochromatique [50, sect. 21.4]. Autrement dit, cette équation n'est pas exclusivement valable pour les ondes planes, mais pour tous types d'ondes incidentes (acoustique ou électromagnétique), la seule différence sera alors l'expression des a_n .

Lors de l'interaction entre la particule et l'onde incidente, un champ diffusé Φ_z^{sca} se propage vers l'extérieur, tandis qu'à l'intérieur de la particule un champ électromagnétique Φ_z^{int} apparaît, de sorte que [51, sect. 15.12] et [58, sect. 11.5] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_z^{sca} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n H_n^{(1)}(k_m r) e^{in\theta}, \\ \Phi_z^{int} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J_n(k_c r) e^{in\theta}, \end{array} \right. \quad (\text{II.7a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_z^{sca} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n H_n^{(1)}(k_m r) e^{in\theta}, \\ \Phi_z^{int} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J_n(k_c r) e^{in\theta}, \end{array} \right. \quad (\text{II.7b})$$

où b_n et c_n sont respectivement les coefficients de diffusion et les coefficients intérieurs à déterminer et $H_n^{(1)}$ est la fonction de Hankel de première espèce. Comme seule la fonction de Hankel de première espèce $H_n^{(1)}$ est utilisée dans toute la suite du manuscrit, et jamais celle de seconde espèce $H_n^{(2)}$, l'exposant (1) sera toujours omis pour simplifier les notation ($H_n \equiv H_n^{(1)}$). Les champs radiaux et axiaux peuvent être calculés à l'aide de l'équation de Maxwell-Faraday :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_r = \frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_z}{\partial \theta}, \\ \Phi_\theta = -\frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{\partial \Phi_z}{\partial r}, \end{array} \right. \quad (\text{II.8a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_r = \frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_z}{\partial \theta}, \\ \Phi_\theta = -\frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{\partial \Phi_z}{\partial r}, \end{array} \right. \quad (\text{II.8b})$$

où p est le paramètre de polarisation et γ_i le paramètre matériau dépendant de la polarisation :

$$p = \begin{cases} -1 & (\text{TE}) \\ +1 & (\text{TM}) \end{cases}, \quad \gamma_i = \begin{cases} \mu_i & (\text{TE}) \\ \varepsilon_i & (\text{TM}) \end{cases}. \quad (\text{II.9})$$

Pour résoudre la diffusion de la lumière par la particule circulaire, il est nécessaire de calculer les coefficients b_n et c_n . Pour ce faire, il est possible d'utiliser les conditions de continuité des champs axial Φ_z et tangentiel Φ_θ à l'interface entre la matrice et la particule ($r = R_c$) et qui

3. $n = 0$ est le monopole, $n = 1$ correspond au degré dipolaire, $n = 2$ au degré quadrupolaire, $n = 3$ au degré octupolaire...

sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a_n J_n(k_m R_c) + b_n H_n(k_m R_c)) e^{in\theta} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J_n(k_c R_c) e^{in\theta}, \\ Z_m^p \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a_n J'_n(k_m R_c) + b_n H'_n(k_m R_c)) e^{in\theta} = Z_c^p \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J'_n(k_c R_c) e^{in\theta}. \end{array} \right. \quad (\text{II.10a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a_n J_n(k_m R_c) + b_n H_n(k_m R_c)) e^{in\theta} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J_n(k_c R_c) e^{in\theta}, \\ Z_m^p \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a_n J'_n(k_m R_c) + b_n H'_n(k_m R_c)) e^{in\theta} = Z_c^p \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J'_n(k_c R_c) e^{in\theta}. \end{array} \right. \quad (\text{II.10b})$$

En multipliant ces deux équations par $e^{-ip\theta}$, puis en effectuant une intégration sur θ de 0 à 2π , il est possible d'utiliser les relations d'orthogonalité des fonctions exponentielles pour obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_p J_p(k_m R_c) + b_p H_p(k_m R_c) = c_p J_p(k_c R_c), \\ Z_m^p (a_p J'_p(k_m R_c) + b_p H'_p(k_m R_c)) = Z_c^p c_p J'_p(k_c R_c). \end{array} \right. \quad (\text{II.11a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_p J_p(k_m R_c) + b_p H_p(k_m R_c) = c_p J_p(k_c R_c), \\ Z_m^p (a_p J'_p(k_m R_c) + b_p H'_p(k_m R_c)) = Z_c^p c_p J'_p(k_c R_c). \end{array} \right. \quad (\text{II.11b})$$

On obtient donc un système de deux équations à deux inconnues où chaque ordre multipolaire p est indépendant des autres. Les solutions de ce système d'équations linéaires sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_n = \Gamma_n a_n, \\ \Gamma_n = -\frac{Z_c^p J'_n(k_c R_c) J_n(k_m R_c) - Z_m^p J_n(k_c R_c) J'_n(k_m R_c)}{Z_c^p J'_n(k_c R_c) H_n(k_m R_c) - Z_m^p J_n(k_c R_c) H'_n(k_m R_c)}, \end{array} \right. \quad (\text{II.12a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b_n = \Gamma_n a_n, \\ \Gamma_n = -\frac{Z_c^p J'_n(k_c R_c) J_n(k_m R_c) - Z_m^p J_n(k_c R_c) J'_n(k_m R_c)}{Z_c^p J'_n(k_c R_c) H_n(k_m R_c) - Z_m^p J_n(k_c R_c) H'_n(k_m R_c)}, \end{array} \right. \quad (\text{II.12b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n = \Delta_n a_n, \\ \Delta_n = \frac{Z_m^p J'_n(k_m R_c) H_n(k_m R_c) - Z_c^p J_n(k_m R_c) H'_n(k_m R_c)}{Z_c^p J'_n(k_c R_c) H_n(k_m R_c) - Z_m^p J_n(k_c R_c) H'_n(k_m R_c)}. \end{array} \right. \quad (\text{II.12c})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n = \Delta_n a_n, \\ \Delta_n = \frac{Z_m^p J'_n(k_m R_c) H_n(k_m R_c) - Z_c^p J_n(k_m R_c) H'_n(k_m R_c)}{Z_c^p J'_n(k_c R_c) H_n(k_m R_c) - Z_m^p J_n(k_c R_c) H'_n(k_m R_c)}. \end{array} \right. \quad (\text{II.12d})$$

À noter que, grâce aux propriétés de symétries des fonctions de Bessel et de Hankel⁴, les coefficients sont inchangés par la transformation $n \rightarrow -n$, on a $\Gamma_{-n} = \Gamma_n$ et $\Delta_{-n} = \Delta_n$.

La détermination des coefficients de diffusion b_n permet le calcul de grandeurs physiques telles que le flux diffusé en champ lointain Ψ ou les sections efficaces de diffusion σ_{sca} , d'extinction σ_{ext} et d'absorption σ_{abs} ⁵. De plus leur détermination pour le cas de particules constituées de plusieurs matériaux arrangés sous forme de cercles concentriques⁶ peut se faire de la même manière que celle utilisée dans cette section. Le calcul détaillé ainsi que son application à la formule des milieux effectifs de Maxwell-Garnett sont reportés dans l'annexe B.1.

II.2.2 Flux en champ lointain et sections efficaces

Flux en champ lointain

Pour obtenir le flux en champ lointain (Ψ), il est nécessaire de calculer le champ diffusé par la particule à une distance infinie, cela se fait à l'aide du développement asymptotique des fonctions de Hankel de première espèce [59, sect. 9.2.3] :

$$H_n^{(1)}(k_m r) \underset{k_m r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2}{\pi k_m r}} e^{i(k_m r - (2n+1)\frac{\pi}{4})}. \quad (\text{II.13})$$

4. À savoir $J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x)$ et $H_{-n}(x) = (-1)^n H_n(x)$.

5. À noter que le problème étant bidimensionnel, il ne s'agit pas à proprement parler d'une section mais d'une ligne efficace. On conservera cependant le terme section par commodité et habitude.

6. Pour deux couches, on parlera de particules type cœur-coquille, et pour plus de deux couches, on parlera de particules type «oignon» ou multicouches.

En insérant l'Éq. (II.13) dans l'Éq. (II.7a), le ratio entre onde diffusée et onde incidente en champ lointain est donné par :

$$\frac{|\Phi_z^{\text{sca}}|}{|\Phi_z^{\text{inc}}|} \underset{k_m r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2}{\pi k_m r}} \left| \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n e^{in(\theta - \frac{\pi}{2})} \right|. \quad (\text{II.14})$$

Finalement, le flux diffusé en champ lointain s'écrit [58, sect. 11.5.1] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(\theta) = \lim_{r \rightarrow \infty} r \frac{|\Phi_z^{\text{sca}}|^2}{|\Phi_z^{\text{inc}}|^2} = \frac{2}{\pi k_m} |T(\theta)|^2, \end{array} \right. \quad (\text{II.15a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n e^{in(\theta - \frac{\pi}{2})}, \end{array} \right. \quad (\text{II.15b})$$

où, comme dans le livre de Van de Hulst [51, sect. 15.13], on a défini la fonction T appelée T -factor. Cette fonction a un sens similaire à la matrice de diffusion (S -matrix)⁷ qui n'est pas définissable dans le cas d'une particule circulaire. En effet, une des hypothèses faites pour définir la matrice S est que la particule soit confinée à l'intérieur d'une région finie [52, sect. 8.4.2], ce qui n'est pas le cas pour un cylindre infini.

Sections efficaces

La section efficace de diffusion par unité de longueur σ_{sca} s'obtient en intégrant l'Éq. (II.15) de 0 à 2π :

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{2}{\pi k_m} \int_0^{2\pi} |T(\theta)|^2 d\theta = \frac{4}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |b_n|^2. \quad (\text{II.16})$$

De plus, il est possible de calculer les sections efficaces de diffusion rétrodiffusée (σ_{sca}^r) et transmise (σ_{sca}^t)⁸ à l'aide des équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{sca}}^r = \frac{2}{\pi k_m} \int_{-\pi/2+\theta_0}^{\pi/2+\theta_0} |T(\theta)|^2 d\theta, \end{array} \right. \quad (\text{II.17a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{sca}}^t = \frac{2}{\pi k_m} \int_{\pi/2+\theta_0}^{3\pi/2+\theta_0} |T(\theta)|^2 d\theta. \end{array} \right. \quad (\text{II.17b})$$

La section efficace d'extinction par unité de longueur σ_{ext} est quant à elle définie par [51, sect. 15.21] :

$$\sigma_{\text{ext}} = -\frac{4}{k_m} \text{Re} [T(\theta_0 + \pi)] = -\frac{4}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \text{Re} [b_n e^{in(\theta_0 + \pi/2)}]. \quad (\text{II.18})$$

Finalement, la section efficace d'absorption s'obtient en faisant la différence entre les sections efficaces d'extinction et de diffusion : $\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{sca}}$.

Dans le cas spécifique d'une onde plane ($a_n = e^{-in(\theta_0 + \pi/2)}$) incidente sur une particule passive ($\sigma_{\text{abs}} \geq 0$), il est possible de démontrer que les coefficients Γ_n sont bornés dans une région

7. La matrice de diffusion S est une matrice qui relie l'état initial ϕ_i et l'état final ϕ_f d'un système physique soumis à un processus de diffusion : $\phi_f = S\phi_i$.

8. Ici, rétrodiffusé veut dire que le flux est dirigé dans le sens opposé au flux incident, alors que celui transmis va dans le même sens que celui incident.

spécifique du plan complexe : le disque fermé \bar{D} de centre $(-1/2, 0)$ et de rayon $1/2$ [60]. En appliquant le changement de variable : $\Gamma_n = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x_n$, les différentes sections efficaces peuvent s'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{ext}} = \frac{2}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} 1 - \text{Re}[x_n] = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sigma_{\text{ext}}^n, \end{array} \right. \quad (\text{II.19a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{sca}} = \frac{1}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |x_n - 1|^2 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sigma_{\text{sca}}^n, \end{array} \right. \quad (\text{II.19b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{abs}} = \frac{1}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} 1 - |x_n|^2 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sigma_{\text{abs}}^n, \end{array} \right. \quad (\text{II.19c})$$

où σ^n est la section efficace du mode n . À partir de l'Éq. (II.19c), il est ainsi trivial de déduire que $\sigma_{\text{abs}}^n \geq 0$ implique $|x_n| \leq 1$ qui est équivalent à $\Gamma_n \in \bar{D}$.

Par ailleurs, l'absorption maximale du mode n est obtenue lorsque $x_n = 0$. On a alors $\sigma_{\text{abs}}^n = 1/k_m = \lambda/(2\pi n_m)$ qui, contre intuitivement, ne dépend ni de la taille, ni du matériau de la particule. Il est aussi intéressant de noter que lorsque l'absorption du mode n est maximale, alors :

$$\sigma_{\text{abs}}^n = \sigma_{\text{sca}}^n = \frac{\sigma_{\text{ext}}^n}{2} = \frac{\lambda}{2\pi n_m}. \quad (\text{II.20})$$

Cela correspond à la condition de couplage critique du mode n d'une particule circulaire unique [60–64] dont on parlera plus en détail dans le chapitre IV. La section efficace de diffusion du mode n est quant à elle maximum lorsque $x_n = -1$, ce qui correspond à :

$$\sigma_{\text{sca}}^n = \frac{\sigma_{\text{ext}}^n}{2} = \frac{2\lambda}{\pi n_m} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{abs}}^n = 0. \quad (\text{II.21})$$

Il est intéressant de noter que les Eqs. (II.20) et (II.21) établissent un maximum théorique uniquement pour le mode n de la particule. Or, les sections efficaces de la particule sont données par une somme infinie de ces termes. Par conséquent, dans la limite des très petites particules ($r_p \ll \lambda$) mises dans le vide ($n_m = 1$), seul le mode dipolaire est excité ($n = \pm 1$), le maximum de la section efficace d'absorption est donc donné par $\sigma_{\text{abs}} = \lambda/\pi$, et celui de diffusion par $4\lambda/\pi$. Néanmoins, lorsque la particule n'est plus petite devant la longueur d'onde, d'autres ordres multipolaires peuvent être excités. Dans le cas où un grand nombre d'ordres atteint le maximum théorique à une fréquence spécifique, il est alors possible d'obtenir des valeurs qui dépassent de loin ces limites. Un certains nombres d'articles explorent cette situation comme un moyen d'obtenir des “*scatterscatterer*” [61,65] ou des “*superabsorber*” [66,67]. Généralement, pour obtenir cet effet, deux conditions sont nécessaires :

- la particule ne doit pas être trop petite par rapport à la longueur d'onde, autrement seul le mode dipolaire est excité ($n = \pm 1$),
- la particule doit être constituée de plusieurs couches dont les matériaux et les épaisseurs sont optimisés de sorte à ce que différents modes n soient maximaux pour la même fréquence (dégénérescence fréquentielle).

En plus des sections efficaces par unité de longueur σ_i (de diffusion, d'absorption et d'extinction), il est possible de définir deux autres grandeurs que sont l'efficacité $Q_i = \sigma_i/(2R_c)$ et

l'indicateur $\alpha_i = \sigma_i / (\pi R_c^2)$ (de diffusion, d'absorption et d'extinction). Il est important de noter que Q_i est une efficacité et non pas un rendement. Par conséquent, dans un cas général, Q_i peut être supérieur à 1. D'autre part, α_i a la même unité [m^{-1}] que les coefficients de diffusion d'absorption et d'extinction, mais il est important de ne pas confondre ces différentes quantités. Pour une discussion sur les différences entre σ_i , Q_i et α_i , nous conseillons aux lecteurs de consulter le livre de Bohren et Huffman [52, sect. 3.4 et chap. 11].

II.2.3 Résonance de la particule unique

Dans cette section, les différents régimes de diffusion (Rayleigh, Mie et optique géométrique) sont explorés. Le cas le plus complexe de diffusion est obtenu lorsque la taille de la particule est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde ($R_c \sim \lambda$), ce qui correspond au régime de diffusion de Mie. Dans ce cas-là, de multiples ordres multipolaires peuvent être excités et seule une résolution exacte à l'aide de la théorie présentée dans les sections précédentes permet de calculer la diffusion. Le diagramme de diffusion obtenu présente alors une grande complexité angulaire, telle qu'on peut l'observer dans la Fig. II.3(d). Différents phénomènes d'interférences résultant d'un déphasage entre l'onde ayant traversé la particule et celle incidente à côté sont à considérer [52, chap. 11]. Ce sont d'ailleurs ces interférences qui donnent lieu aux différentes oscillations visibles dans les Fig. II.3(a) et (b) qui représentent l'efficacité d'extinction Q_{ext} en fonction du ratio rayon de particule sur longueur d'onde pour différentes permittivités. Par ailleurs, dans le cas de matériaux réels, l'indice de réfraction est généralement une fonction de la longueur d'onde, ce qui a pour conséquence de générer une sur-structure à ces oscillations que Bohren qualifie de “*ripple structure*” [52, sect. 11.4]. Ici, une telle sur-structure n'est pas visible car ces diagrammes, Fig. II.3(a), ont été calculés pour une permittivité fixe.

Lorsque la taille de la particule est très grande devant la longueur d'onde ($R_c \gg \lambda$), la nature ondulatoire de la lumière n'a plus d'importance et les approximations de l'optique géométrique deviennent valables. Il est alors possible de faire du lancer de rayon et de suivre sa trajectoire au fur et à mesure qu'il traverse la particule. Dès lors, le diagramme de diffusion de telles particules est complètement dominé par une diffusion vers l'avant dite spéculaire, Fig. II.3(e). En outre, on peut observer sur la Fig. II.3(a) que les oscillations dues aux phénomènes d'interférences précédemment mentionnés s'atténuent à mesure que la taille des particules augmente et l'efficacité d'extinction tend vers 2 (ligne horizontale en tirets noirs). Intuitivement, on pourrait penser que l'énergie maximum qu'un objet large puisse intercepter et retirer du faisceau incident (par absorption ou diffusion) ne peut pas dépasser sa section géométrique et donc que l'extinction devrait tendre vers 1. Or, ce résultat $\lim_{R_c/\lambda \rightarrow \infty} Q_{\text{ext}} = 2$ contredit ce raisonnement, ce qui a donné naissance au «paradoxe de l'extinction». L'explication simplifiée est la suivante : du point de vue de l'optique géométrique, à partir du moment où un rayon ne touche pas la particule, il n'est pas influencé. Or, exactement à l'interface entre la particule et l'extérieur, différents phénomènes de diffusion peuvent influencer et dévier des rayons se trouvant en dehors de la particule. A partir du moment où un rayon est dévié par rapport à la direction incidente, il contribue à l'extinction générale. Autrement dit, la particule a un effet sur l'onde incidente qui est plus grand que juste sa section géométrique. Pour une discussion détaillée de pourquoi ce paradoxe n'est en fait qu'apparent, se référer à l'article de Brillouin [68].

Lorsque le ratio entre la taille de la particule et la longueur d'onde devient très petit ($R_c \ll \lambda$), on entre dans le régime de diffusion de Rayleigh. Dans ce cas, il est alors possible de démontrer

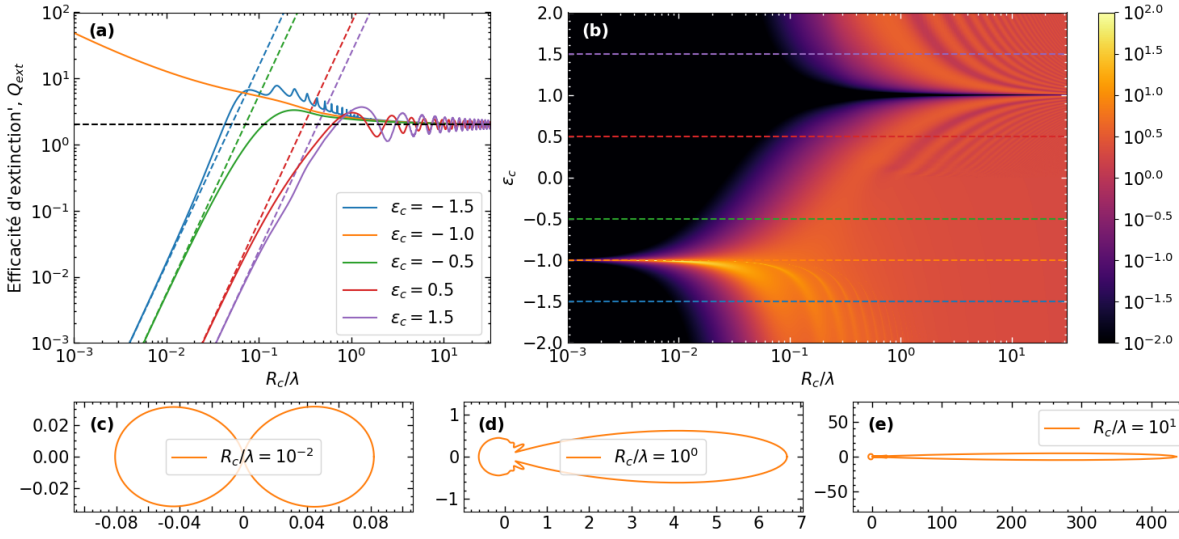


FIGURE II.3 – Régimes de diffusion par une particule unique

Efficacité d'extinction Q_{ext} en fonction du ratio R_c/λ (a) pour différents valeurs de ε_c et (b) en fonction de ε_c . (c-e) Diagramme de diffusion pour différentes tailles de particules et $\varepsilon_c = -1$, où les axes représentent les projections du flux d'énergie sur l'axe des x et des y . L'onde incidente va de la gauche vers la droite. Les courbes pointillées de (a) ont été tracées à l'aide de l'Éq. (II.23). Pour tous ces graphiques, $\text{Im}(\varepsilon_c) = 0$ a été considéré.

que la diffusion est entièrement dominée par le mode dipolaire de la particule ($n = 1$). En effet, en utilisant l'approximation des fonctions de Bessel lorsque l'argument tend vers 0 [59, sects. 9.1.7 et 9.1.9], on peut démontrer que le coefficient Γ_n pour $n \neq 0$ se simplifie en :

$$\Gamma_n \underset{R_c/\lambda \rightarrow 0}{\sim} \frac{Z_c^p n_m - Z_m^p n_p}{(Z_c^p n_m - Z_m^p n_p) - i(Z_c^p n_m + Z_m^p n_p) \frac{n!(n-1)!}{\pi} \left(\frac{\lambda}{\pi n_m R_c}\right)^{2n}}. \quad (\text{II.22})$$

On remarque alors que le terme d'ordre 1 (mode dipolaire) est dominant par rapport à tous les autres termes lorsque $R_c \ll \lambda$. Cela est directement observable sur la Fig. II.3(c) représentant le flux diffusé en champ lointain pour une particule avec $\varepsilon_c = -1$ et $R_c/\lambda = 0.01$ et qui prend clairement la même forme que le champ autour d'un dipôle. Tout cela permet de grandement simplifier le calcul du flux diffusé en champ lointain et des sections efficaces. Par exemple, dans le cas d'une onde-plane de polarisation TM incidente sur une particule avec $\mu_c = 1$ placée dans un milieu avec $\varepsilon_m = \mu_m = 1$, l'introduction de l'Éq. (II.22) dans l'Éq. (II.16) permet d'obtenir :

$$\sigma_{\text{sca}} \underset{R_c/\lambda \rightarrow 0}{\sim} 4\pi^5 \left| \frac{1 - \varepsilon_c}{1 + \varepsilon_c} \right|^2 \frac{R_c^4}{\lambda^3}, \quad \sigma_{\text{abs}} \underset{R_c/\lambda \rightarrow 0}{\sim} 8\pi^2 \frac{\text{Im}(\varepsilon_c)}{|1 + \varepsilon_c|^2} \frac{R_c^2}{\lambda}. \quad (\text{II.23})$$

Cette dépendance est observable dans la Fig. II.3(a) qui représente Q_{ext} en fonction du ratio R_c/λ pour différents valeurs de ε_c . À noter que pour cette figure $\text{Im}(\varepsilon_c) = 0$ a été considéré, ce qui équivaut à une absorption nulle et donc l'extinction égale la diffusion. Les courbes pleines correspondent à l'Éq. (II.16), approximations et calculs exacts tendent bien vers la même valeur pour un ratio décroissant. En revanche, le seuil à partir duquel l'approximation de Rayleigh converge avec le

calcul exact dépend fortement de l'indice de la particule, et il n'est donc pas évident de formuler une condition unique permettant de savoir si oui ou non, la diffusion est de type Rayleigh.

Finalement, l'Éq. (II.23) permet aussi de mettre en évidence le pôle en ε_c de σ_{sca} qui est la valeur de ε_c annulant le dénominateur de σ_{sca} , donnée ici par $\varepsilon_c = -1$. Il est important de remarquer que ce pôle n'est strictement accessible que lorsque $R_c/\lambda \rightarrow 0$, comme on peut l'observer sur la Fig. II.3(a) où la courbe $\varepsilon_c = -1$ tend bien vers l'infini pour un ratio décroissant. Ce pôle correspond à la condition de résonance de surface, dite condition plasmon, d'une particule unique et infinitésimale [69]. C'est aussi le seul pôle qui existe lorsque $\text{Im}(\varepsilon_c) = 0$ comme en témoigne la Fig. II.3(b). Par extension, il est simple de vérifier que c'est bien le seul pôle qui existe lorsque $\text{Im}(\varepsilon_c) \geq 0$. En revanche, pour $\text{Im}(\varepsilon_c) < 0$, il existe un nombre infini de couples $(\text{Re}(\varepsilon_c), \text{Im}(\varepsilon_c), R_c/\lambda)$ donnant lieu à un pôle de σ_{sca} . Ces couples peuvent être obtenus grâce à l'une des nombreuses méthodes développées pour calculer les pôles (et/ou les zéros) d'une fonction complexe dans le plan complexe. Pour un guide pas à pas de ces méthodes, nous renvoyons le lecteur vers la page web "[Finding Roots in the Complex Plane](#)" de Ricky Reusser.

En ce qui concerne la section efficace d'absorption, il est possible de chercher son maximum en faisant varier la permittivité de la particule et cela pour différents ratios R_c/λ . En revanche, plutôt que de faire varier les parties réelle et imaginaire de ε_c , deux autres paramètres sont utilisés : c_p (paramètre matériau) et δ_p (paramètre de perte), dont la relation avec la permittivité est donnée par $\varepsilon_c = 1 - 1/c_p + i\delta_p$. L'utilisation d'une telle relation sera justifiée dans le chapitre prochain (voir la sect. III.1.5). À noter qu'avec une telle définition de la permittivité, la condition plasmon d'une particule unique infinitésimale est donnée par : $\varepsilon_c = -1 \Leftrightarrow c_p = 0.5, \delta_p = 0$. Lorsque la taille de la particule est non nulle, il est attendu que la condition maximisant l'absorption change. Ainsi, les couples (c_p, δ_p) permettant de maximiser σ_{abs} pour différents ratios R_c/λ sont représentés sur la Fig. II.4(a, b). Comme attendu, lorsque la particule est infinitésimale devant la longueur d'onde ($R_c \ll \lambda$), la condition plasmon est obtenue $c_p \sim 0.5$ et $\delta_p \sim 0$. A contrario, pour une taille croissante de la particule mais toujours petite par rapport à la longueur d'onde ($R_c \ll \lambda$), une déviation du paramètre matériau par rapport à 0.5 et une augmentation du paramètre de perte sont observables. Dans les deux cas, il est possible de faire correspondre une loi en puissance, telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{c_p} = \frac{1}{0.5} + 19.93 \left(\frac{R_c}{\lambda} \right)^{1.60} \\ \delta_p = 65.44 \left(\frac{R_c}{\lambda} \right)^{2.01} \end{array} \right. , \quad (\text{II.24a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{c_p} = \frac{1}{0.5} + 19.93 \left(\frac{R_c}{\lambda} \right)^{1.60} \\ \delta_p = 65.44 \left(\frac{R_c}{\lambda} \right)^{2.01} \end{array} \right. . \quad (\text{II.24b})$$

La limite à partir de laquelle ces fonctions ne sont plus en accord avec les paramètres extraits est environ donnée par $R_c/\lambda \approx 0.04$, limite symbolisée par le trait noir vertical en pointillé. En d'autres mots, lorsque le rayon de la particule est tel que $R_c/\lambda > 0.04$, alors la particule ne peut plus être considérée petite devant la longueur d'onde et les degrés multipolaires d'ordre supérieur à celui dipolaire⁹ commencent à être excités. Un tel phénomène est visible sur les Fig. II.4(c) et (d) représentant respectivement les sections efficaces d'absorption et de diffusion du mode n normalisées par la valeur $\lambda/2\pi$. Jusqu'à un ratio de $R_c/\lambda \approx 0.04$, seul le degré dipolaire participe à l'absorption et à la diffusion, alors qu'après ce ratio, les degrés quadrupolaire puis octupolaire

9. les degrés quadrupolaire, octupolaire...

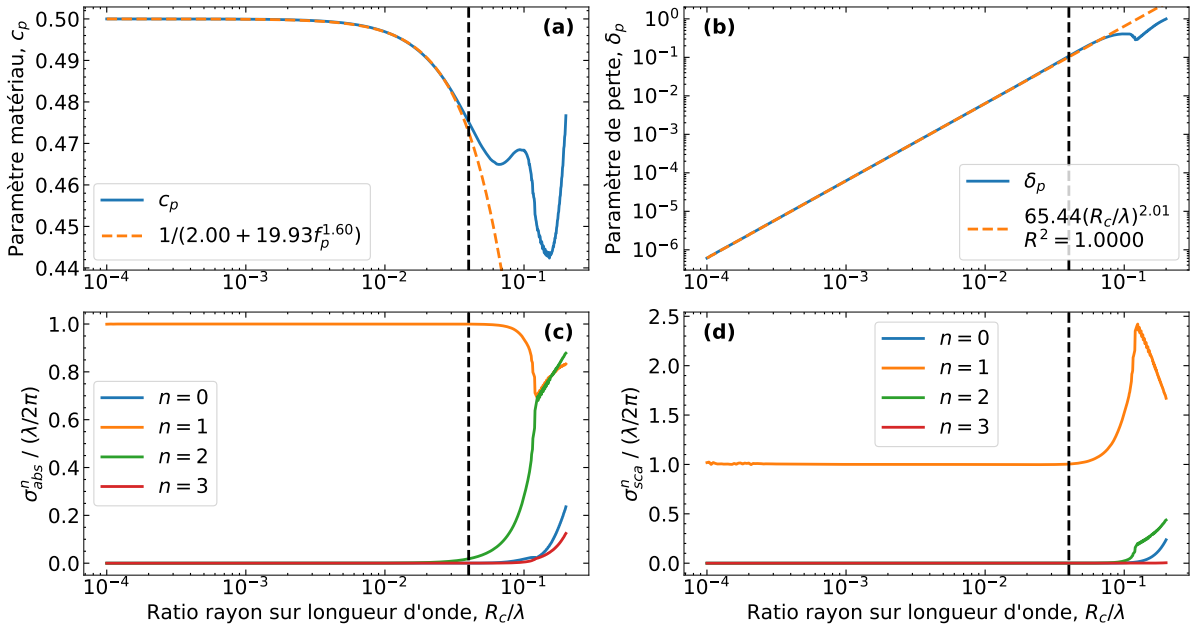


FIGURE II.4 – Paramètres maximisant la section efficace d’absorption d’une particule (a) le paramètre matériau c_p et (b) le paramètre de perte δ_p permettant d’obtenir le maximum de la section efficace d’absorption σ_{abs} en fonction du ratio R_c/λ . (c) et (d) les sections efficaces d’absorption et de diffusion du mode n normalisé par sa valeur maximale $(\lambda/2\pi)$ et calculées à partir des paramètres (c_p, δ_p) en fonction du ratio R_c/λ .

sont excités. À noter aussi qu’on a là la démonstration que σ_{abs}^n est maximale lorsque $\sigma_{abs}^n = \sigma_{sca}^n$ (couplage critique). En effet, pour les deux, leur valeur normalisée vaut 1 lorsque $R_c/\lambda < 0.04$.

II.3 Diffusion d’un agglomérat de particules circulaires

II.3.1 Le choix de la méthode de résolution

Comparé au cas d’école de la diffusion par une particule circulaire où une solution analytique aux équations de Maxwell est calculable, il n’existe pas de solution analytique pour la majorité des systèmes étudiés dans la littérature. En d’autres mots, la détermination des propriétés radiatives¹⁰ de ces systèmes illuminés par une onde électromagnétique ne peut se faire que numériquement. À cet effet, un certain nombre de méthodes numériques ont été développées, et on peut les classifier suivant les approximations utilisées : rigoureuse, ondulatoire et scalaire. Une méthode est dite rigoureuse si elle incorpore un ou plusieurs paramètres qui, si pris à l’infini, permet la résolution exacte des équations de Maxwell. Par exemple, la méthode des éléments finis (“*finite element method*”), la méthode des différences finies (“*finite difference method*”) ou la “*rigorous coupled-wave analysis*” (RCWA) sont des méthodes dites rigoureuses. Une méthode est ondulatoire si elle prend en compte le caractère ondulatoire de la lumière, mais n’est pas forcément rigoureuse ; la méthode de propagation des faisceaux (“*beam propagation method*”) fait

10. Ici, le terme propriété radiative peut se référer aux sections efficaces de diffusion, d’extinction et d’absorption, ou bien à la réflectance, la transmittance et l’émittance/absorptance ou encore à toutes autres grandeurs pouvant être mesurées expérimentalement.

partie de cette catégorie [70]. Finalement, une méthode scalaire ne prend pas en compte la nature ondulatoire de la lumière, l'exemple le plus connu étant le lancer de rayon ("*ray tracing*") [71]. Le choix d'une méthode rigoureuse/ondulatoire ou scalaire va dépendre du régime fréquentiel dans lequel on se place. Dans un régime de très haute fréquence pour lequel la taille des objets considérés est très grande devant la longueur d'onde de la lumière, les méthodes scalaires sont très efficaces. En revanche, dans le cas contraire, seules les méthodes rigoureuse/ondulatoire donnent des résultats cohérents avec l'expérience.

Pour modéliser des systèmes électromagnétiques ayant une structure complexe, plusieurs méthodes sont possibles. Les plus populaires sont : la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [72] et la méthode des éléments finis dans le domaine temporel (FETD) [73]. À noter qu'il existe une troisième méthode qui est celle des différences finies dans le domaine fréquentiel (FDFD) qui a l'avantage d'être rapide (en comparaison avec les deux autres méthodes), mais qui ne s'adapte pas bien aux structures 3D et est donc essentiellement utilisée pour les systèmes 2D [74]. La FDTD a été proposée pour la première fois par Yee en 1966 sur des structures 2D [75], puis plus tard sur des structures 3D par Kunz et Lee [76] et Tatlove et Brodwin [77]. En maillant l'espace, la FDTD permet la résolution directe des équations de Maxwell en approximant les dérivées partielles spatiales et temporelles par différence centrale. La simulation consiste alors à calculer alternativement les champs électrique et magnétique à chaque pas de temps et en chaque point du maillage jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre ou de la réponse souhaitée. Bien qu'étant une méthode versatile, robuste et mature, le principal défaut de la FDTD réside dans son maillage structuré impliquant que les surfaces courbes doivent être approximées par des surfaces en escalier. Cette approximation peut générer des phénomènes de diffractions parasites détériorant la précision de la solution [78]. De plus, le maillage doit être suffisamment fin pour rendre compte du plus petit élément dans la structure, rendant complexe la simulation d'objet très fin.

Pour circonvenir à ce problème, il est naturel de se tourner vers la méthode des éléments finis qui permet l'utilisation de maillages non structurés et donc de mieux simuler des surfaces complexes. Dès lors, un certain nombre d'algorithmes ont été proposés, qu'il est possible de classer en deux catégories : les algorithmes explicites [79–81] et implicites [82–84]. La première catégorie d'algorithmes se base sur la discrétisation des équations de Maxwell et peut être vue comme une généralisation de la méthode FDTD pour des maillages non structurés [85], alors que la seconde discrétise l'équation d'onde obtenue en combinant les équations de Maxwell. Par comparaison aux algorithmes explicites, les algorithmes implicites ont l'avantage d'être inconditionnellement stables, mais ils nécessitent la résolution d'un large système d'équations linéaires à chaque pas de temps, rendant potentiellement les calculs longs. Comme la FDTD, la FETD est une méthode versatile, robuste et mature, mais son principal défaut vient de la complexité à créer un maillage approprié [86] qui peut rapidement devenir l'étape la plus complexe du calcul.

Une méthode très similaire à la FETD est la méthode des éléments de frontière ("*boundary element method*" BEM) [87], également appelée la méthode des moments [88, 89]. Cette méthode a l'avantage de considérer des maillages plus simples que la FETD. En effet, là où la FETD doit mailler l'ensemble de l'espace contenant le système à modéliser, la BEM ne maille que la surface du système. Ensuite en chaque point du maillage, l'équation intégrale du champ électrique [90], l'équation intégrale du champ magnétique [91] ou une combinaison des deux [92] sont résolues. Comme seulement la surface de l'objet est maillée et pas l'ensemble de l'espace, cette méthode excelle à résoudre des problèmes non bornés dans l'espace.

Jusqu'à maintenant, les techniques présentées ont la capacité de modéliser des structures avec des géométries très complexes. En revanche, lorsque le système admet certaines symétries, d'autres méthodes plus spécialisées sont mieux adaptées. C'est le cas par exemple de la "*rigorous coupled-wave analysis*" (RCWA), aussi appelée la "*Fourier modal method*" (FMM), et qui est très adaptée pour résoudre la diffusion d'une structure périodique [93–96]. De manière générale, la structure à modéliser est décomposée en différentes strates qui doivent toutes être uniformes dans une direction (typiquement la direction z). Si cela n'est pas respecté, par exemple pour des dispositifs avec des gradients d'indices ou des surfaces courbes, une approximation en escalier est nécessaire. La RCWA est une méthode se basant sur une transformation de Fourier de l'espace des x et des y (mais pas des z), c'est-à-dire que dans chaque strate, le champ est décomposé sur une base d'ondes planes qui décrivent la propagation de l'onde dans la strate et dont les amplitudes sont à déterminer. À l'interface entre chaque strate, des conditions aux limites sur les champs sont imposées. Dans la limite où le nombre d'ondes planes et de strates sont infinies, cette méthode permet la résolution exacte des équations de Maxwell, ce qui en fait une méthode rigoureuse. À noter que la formulation originelle de RCWA par Moharam et Gaylord [97–100] souffrait de problèmes de convergence spécifiquement lors de la simulation en champ lointain de réseau métallique en polarisation TM. Initialement attribué au phénomène de Gibbs¹¹ [102], il s'est avéré qu'une reformulation des règles de factorisation de la transformée de Fourier permet de corriger ce problème [103–105]. Néanmoins, la RCWA est bien sensible au phénomène de Gibbs, non pas en champ lointain, mais bien lors du calcul de la réponse électromagnétique en champ proche, auquel cas des méthodes adaptées doivent être employées [106, 107].

Dans ce manuscrit de thèse, plutôt qu'un système périodique, l'objectif est de simuler la diffusion créée par un ensemble de nanoparticules de forme circulaire et distribuées aléatoirement et sans intersection dans l'espace. Pour cela, la méthode de la T-matrix est particulièrement adaptée [108–110]. Cette méthode peut être considérée comme une généralisation de la théorie de Mie pour un ensemble de particules mises en interaction (diffusion dépendante). Comme pour la diffusion de la particule unique, le champ diffusé par chaque particule est décomposé sur la base des harmoniques cylindriques (fonction de Bessel); la différence réside dans le fait que les développements en série sont spécifiques aux systèmes de coordonnées de chaque particule. En plus du champ incident (souvent une onde plane), chaque particule est illuminée par les champs diffusés par toutes les autres particules présentes dans l'agglomérat. Il est donc nécessaire d'exprimer le champ diffusé par chaque particule dans le système de coordonnées des autres particules. Cette transformation se fait à l'aide du théorème d'addition de Graf pour les fonctions d'ondes cylindriques [59, sect. 9.1.79] et il n'est pas exagéré de dire que toute la différence entre les régimes de diffusion indépendant et dépendant est contenue dans l'utilisation de ce théorème. Suite à l'utilisation du théorème d'addition, un système d'équations linéaires liant l'ensemble des coefficients de diffusion de chaque particule est obtenu. Étant la méthode que nous allons utiliser tout au long du manuscrit pour résoudre la diffusion d'agglomérat de particules, son développement mathématique est détaillé dans la section suivante.

11. Le phénomène de Gibbs est un effet de bord de la transformée de Fourier se produisant à proximité d'une discontinuité [101].

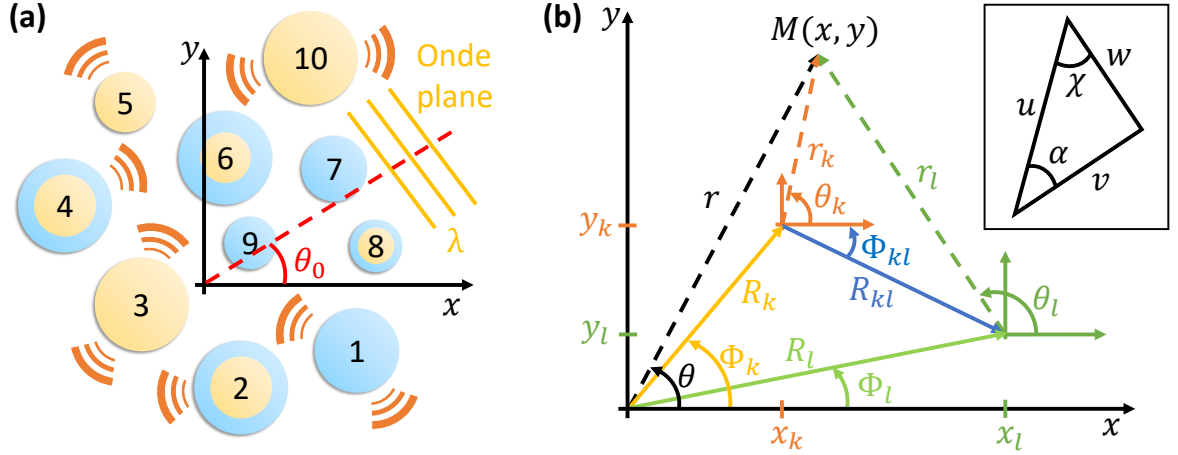


FIGURE II.5 – Schéma de la diffusion par un agglomérat de particules circulaires
 (a) Schéma d'un agglomérat de 10 particules illuminées par une onde plane (b) Les différents systèmes de coordonnées et les variables utilisés dans les expressions de la théorie de la diffusion multiple. Encart : définition des variables du théorème de Graf.

II.3.2 Application du théorème d'addition, obtention d'un système d'équations

Soit un agglomérat composé de N particules circulaires sans chevauchement, de rayon R_i , de permittivité ε_i et de perméabilité μ_i , disposées dans l'espace aux positions (x_i, y_i) , voir le schéma de la Fig. II.5(a). Parmi elles, considérons la $k^{\text{ème}}$ particule centrée sur le système de coordonnées polaires (r_k, θ_k) différent du système de coordonnées polaires global (r, θ) à partir duquel l'ensemble des champs est calculé. Une représentation de l'ensemble des variables est donnée en Fig. II.5(b). La relation entre les deux systèmes de coordonnées est donnée par :

$$\begin{cases} r_k^2 = (r \cos(\theta) - x_k)^2 + (r \sin(\theta) - y_k)^2, & \text{(II.25a)} \\ \tan(\theta_k) = \frac{r \sin(\theta) - y_k}{r \cos(\theta) - x_k}. & \text{(II.25b)} \end{cases}$$

Le champ incident défini par l'Éq. (II.6) et le champ diffusé par la particule – Éq. (II.7a) – peuvent tous deux être exprimés dans le système de coordonnées de la $k^{\text{ème}}$ particule :

$$\begin{cases} \Phi_{inc}^k(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^k J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}, & \text{(II.26a)} \\ \Phi_{sca}^k(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \beta_p^k H_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}, & \text{(II.26b)} \end{cases}$$

où les coefficients β_p^k sont les inconnues que nous cherchons à calculer et les coefficients α_p^k sont reliés aux coefficients a_n par une relation qu'il est nécessaire d'établir. En plus du champ incident, la $k^{\text{ème}}$ particule est aussi illuminée par le champ diffusé par toutes les autres particules présentes dans l'agglomérat (diffusion dépendante). Soit la $l^{\text{ème}}$ particule (avec $l \neq k$), son champ peut

s'exprimer dans son système de coordonnées (r_l, θ_l) ou dans celui de la $k^{\text{ème}}$ particule (r_k, θ_k) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{\text{sca}}^l(r_l, \theta_l) = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_n(k_m r_l) e^{in\theta_l}, \\ \Phi_{\text{sca}}^{lk}(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^{lk} J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II.27a)} \\ \text{(II.27b)} \end{array}$$

où les coefficients β_n^l et α_p^{lk} sont reliés par une relation à établir. En utilisant ces différentes relations, il est possible d'écrire le champ illuminant la $k^{\text{ème}}$ particule sous la forme :

$$\Phi^k(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left(\alpha_p^k + \sum_{l \neq k}^N \alpha_p^{lk} \right) J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \quad \text{(II.28)}$$

À partir de là, il est possible d'utiliser les conditions de continuité des champs axial Φ_z et tangentiel Φ_θ à l'interface entre la matrice et la particule ($r = R_c$) pour obtenir la relation entre les coefficients du champ illuminant la particule k et ses coefficients de diffusion (β_n^k). Ce calcul a déjà été fait pour la particule unique dans la sect. II.2.1, le résultat (Éq. (II.12a)) peut donc être directement appliqué à la présente situation, donnant :

$$\forall k \in [1, N], p \in [-\infty, +\infty], \quad \beta_p^k = \Gamma_p^k \left(\alpha_p^k + \sum_{l \neq k}^N \alpha_p^{lk} \right). \quad \text{(II.29)}$$

L'objectif maintenant est d'exprimer la relation entre α_p^k et a_n , et entre β_n^l et α_p^{lk} . Pour ce faire, il est possible d'utiliser le théorème d'addition de Graf établissant la relation suivante [59, sect. 9.1.79] :

$$\mathfrak{C}_n(w) e^{\pm in\chi} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{C}_{n+p}(u) J_p(v) e^{\pm ip\alpha}, \quad \text{(II.30)}$$

où \mathfrak{C}_n représente J_n , Y_n ou H_n , voir l'encart de la Fig. II.5(b) pour la représentation des autres variables. Cette équation n'est valable que lorsque $|ve^{\pm i\alpha}| < |u|$, sauf dans le cas $\mathfrak{C}_n = J_n$ où elle est tout le temps valable. En appliquant ce théorème, il est possible d'obtenir les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_p^k = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_{n-p}(k_m R_k) e^{i(n-p)\Phi_k}, \\ \alpha_p^{lk} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_{p-n}(k_m R_{kl}) e^{i(p-n)\Phi_{kl}}. \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II.31a)} \\ \text{(II.31b)} \end{array}$$

Le calcul détaillé de ces relations est reporté aux annexes A.1 et A.2. À noter que lorsque l'onde incidente est une onde plane, il est possible de grandement simplifier l'Éq. (II.31a) en calculant directement la somme (calcul fait en annexe A.1), ce qui donne :

$$\alpha_p^k = a_p e^{-ik_m(x_k \cos \theta_0 + y_k \sin \theta_0)}. \quad \text{(II.32)}$$

En insérant les deux relations de l'Éq. (II.31) dans l'Éq. (II.29), le système d'équations qu'il faut

résoudre pour calculer les coefficients β_n^k devient :

$$\beta_p^k - \Gamma_p^k \sum_{l \neq k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_{p-n}(k_m R_{kl}) e^{i(p-n)\Phi_{kl}} = \Gamma_p^k \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_{n-p}(k_m R_k) e^{i(n-p)\Phi_k}. \quad (\text{II.33})$$

Cette équation est exacte dans le sens où aucune approximation n'a été nécessaire pour l'obtenir. Par ailleurs, s'il était possible de la résoudre pour tous les entiers n , alors on serait en mesure de calculer parfaitement la diffusion dépendante entre particules. Malheureusement, aucune formule analytique résolvant cette équation n'existe, et seule la résolution numérique permet d'obtenir une solution. Pour ce faire, la somme infinie sur les degrés multipolaires est tronquée à une certaine valeur d^m . Il devient alors possible de mettre cette dernière équation sous forme matricielle qui est alors résoluble :

$$(I - \Gamma H)B = \Gamma A, \quad (\text{II.34})$$

où I est la matrice identité, Γ est une matrice diagonale composée des Γ_p^k de chaque particule, H est une matrice par blocs dont les blocs diagonaux sont nuls et les autres correspondent à la matrice de transition entre la particule k et l , et A/B sont des vecteurs composés des α_p^k/β_p^k . La résolution numérique d'un tel système et les problèmes associés sont abordés dans la section suivante. Une fois que le vecteur B est obtenu, il est possible de calculer l'ensemble des coefficients intérieurs c_n^k des particules (regroupés dans un vecteur C) à l'aide de la relation suivante :

$$C = \Delta(A + HB), \quad (\text{II.35})$$

où Δ est une matrice diagonale composée des Δ_p^k de chaque particule.

II.3.3 Résoudre numériquement la diffusion de l'agglomérat

Le système d'équations défini par l'Éq. (II.34) peut être résolu numériquement soit par des méthodes directes (pivot de Gauss, décomposition LU, décomposition QR, décomposition de Cholesky ...), soit par des méthodes itératives (Gauss-Seidel, surrelaxation successive, Gradient Conjugué, généralisation de la méthode de minimisation du résidu GMRES ...). Quelle que soit la méthode considérée, sa précision, sa stabilité et sa vitesse de convergence (pour les méthodes itératives) sont fortement influencées par le conditionnement de la matrice $T = (I - \Gamma H)$. On peut définir le conditionnement comme une mesure du changement de la solution au problème lorsqu'une petite variation des données d'entrées est considérée. Un mauvais conditionnement implique que de petites variations sur les entrées induisent de fortes perturbations sur la solution.

Le conditionnement d'une matrice A est définie par [111] :

$$\kappa(A) = \|A^{-1}\|_n \cdot \|A\|_n \geq 1, \quad (\text{II.36})$$

où $\|\cdot\|_n$ est la norme de rang n . La plus petite valeur possible est 1 et correspond à celui de la matrice identité. À l'inverse, une matrice singulière (i.e. non inversible) a un conditionnement infini. Plus spécifiquement, il est généralement considéré que pour chaque puissance de 10 du conditionnement, un digit de précision est perdu. Par exemple, vu que les nombres à double précision de la norme IEEE ont une précision d'environ 16 chiffres après la virgule, un conditionnement de 10^5 implique qu'approximativement 11 chiffres seront exacts dans la solution.

Dans notre cas, le conditionnement de la matrice T est (entre autres) très dépendant du nombre de degrés multipolaires considérés d^m et peut très vite diverger. Pour 10 particules identiques réparties de manière aléatoire dans l'espace, on a $\kappa(T, d^m = 2) \sim 10$, $\kappa(T, d^m = 5) \sim 10^{10}$ et $\kappa(T, d^m = 10) \sim 10^{30}$. Autrement dit, plus le degré multipolaire augmente, et plus le conditionnement diverge, ce qui implique que la résolution du système Éq. (II.34) devient de moins en moins précise. Ce comportement est très problématique, car il rend complexe la vérification des résultats. En effet, le seul moyen pour savoir si une simulation particulière a convergé en termes de degrés multipolaires est de la refaire avec un degré supérieur. En revanche, comme cela induit une aggravation du conditionnement, il est très probable que le résultat final soit moins bon, empêchant donc toute vérification. Fort heureusement, il existe des moyens pour améliorer le conditionnement d'une matrice.

Dans le cas où la matrice du problème considéré est mal conditionnée, il est possible de résoudre un système équivalent à $Ax = b$, mais avec un meilleur conditionnement, par exemple $P^{-1}Ax = P^{-1}b$. Faire cela, correspond à un préconditionnement à gauche et la matrice P doit respecter deux règles :

- (i) $\kappa(P^{-1}A) \ll \kappa(A)$,
- (ii) le calcul de P^{-1} doit être suffisamment simple.

Si nous choisissons $P = A$, alors la condition (i) est bien respectée car $\kappa(A^{-1}A) = \kappa(I) = 1$, mais la condition (ii) ne l'est pas, car calculer l'inverse de P est plus difficile que de résoudre le problème en lui-même. Au contraire, si l'on choisit $P = I$, la condition (ii) est respectée mais pas la condition (i). Une solution intermédiaire est de considérer la matrice pseudo-inverse de A plus rapide à calculer que son inverse [112–114]. En plus du préconditionnement à gauche, un préconditionnement à droite est aussi possible, donnant lieu aux différents cas suivants :

$$\begin{cases} P^{-1}Ax = P^{-1}b, & \text{(gauche),} & \text{(II.37a)} \\ AQ^{-1}(Qx) = b, & \text{(droite),} & \text{(II.37b)} \\ P^{-1}AQ^{-1}(Qx) = P^{-1}b, & \text{(gauche et droite).} & \text{(II.37c)} \end{cases}$$

En plus de l'utilisation des matrices pseudo-inverses en tant que préconditionneurs, d'autres préconditionneurs sont possibles. Ils sont habituellement basés sur une décomposition de A comme suit :

$$\begin{cases} A = L + D + U, & \text{si } A \text{ est non symétrique,} & \text{(II.38a)} \\ A = L + D + L^T, & \text{si } A \text{ est symétrique,} & \text{(II.38b)} \end{cases}$$

où L est une matrice triangulaire strictement inférieure, D une matrice diagonale et U une matrice triangulaire strictement supérieure. Cette décomposition permet de créer différents préconditionneurs [111] :

- Jacobi :
 - $P = D$, utilisé lorsque la diagonale de A est dominante
- Gauss-Seidel :
 - $P = D + L$ (non symétrique)

$$- P = (D + L)D^{-1}(D + L^T) \text{ (symétrique)}$$

- “*Symmetric Successive Over-Relaxation*” (SSOR) :

$$- P = \frac{w}{2-w} \left(\frac{D}{w} + L \right) D^{-1} \left(\frac{D}{w} + L^T \right), \text{ avec } w \in]0, 2[$$

Dans notre cas, la diagonale de la matrice T est remplie de 1. Cela implique que le préconditionneurs de Jacobi n’a aucun effet. Pour les deux autres préconditionneurs, plutôt qu’une amélioration, une dégradation du conditionnement a été observée, montrant qu’il est nécessaire de trouver d’autres solutions pour résoudre le système d’équations.

Une autre manière d’aborder le conditionnement consiste à remarquer que κ est directement relié à la norme de la matrice, comme le montre l’Éq. (II.36). Par conséquent, si on est capable de réduire la norme de la matrice par une certaine transformation, alors le conditionnement devrait aussi être réduit. Dans cette approche, plutôt que de préconditionnement de la matrice, on parle d’équilibrage de la matrice. Comme ce genre de problématique (réduire la norme d’une matrice) se retrouve dans d’autres branches des mathématiques, par exemple dans les problèmes aux valeurs propres où l’erreur sur le calcul des valeurs propres est directement influencée par la norme de la matrice, des solutions ont déjà été proposées et peuvent donc être appliquées.

Soit A la matrice dont on veut diminuer la norme. Pour ce faire, Osborne a démontré qu’il existe une unique matrice \tilde{A} telle que [115] :

- A et \tilde{A} soient semblables, il existe une matrice diagonale non singulière D telle que $\tilde{A} = D^{-1}AD$ (“*matrix similarity*”),
- \tilde{A} soit équilibrée, la norme de la colonne et de la ligne i sont égales (“*balanced matrix*”).

Tout cela implique que $\|\tilde{A}\| < \|A\|$ qui est le résultat escompté. Il a aussi proposé un algorithme permettant le calcul de \tilde{A} . Depuis différentes améliorations à cet algorithme ont été proposées [116, 117] permettant entre autres de prendre en compte des cas particuliers où l’algorithme donnait un moins bon conditionnement [118]. En appliquant cet algorithme sur l’exemple précédent, on obtient $\kappa(T, d^m = 2) \sim 1$, $\kappa(T, d^m = 5) \sim 10$ et $\kappa(T, d^m = 10) \sim 100$ démontrant son efficacité pour le problème étudié.

II.3.4 Flux en champ lointain et sections efficaces

Flux en champ lointain

Le champ diffusé par l’ensemble des particules peut s’écrire comme :

$$\Phi_{\text{sca}}^z(r, \theta) = \Phi_0 \sum_{k=1}^N \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \beta_p^k H_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}, \quad (\text{II.39})$$

où la relation entre (r, θ) et (r_k, θ_k) est donnée par l’Éq. (II.25). Comme dans le cas de la particule unique, pour calculer le flux en champ lointain, on suppose que r tend vers l’infini, permettant

de considérer les expressions asymptotiques suivantes :

$$\begin{cases} H_n^{(1)}(k_m r_k) \underset{k_m r_k \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2}{\pi k_m r_k}} e^{i(k_m r_k - (2n+1)\frac{\pi}{4})}, & \text{(II.40a)} \\ r_k \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r - (x_k \cos \theta + y_k \sin \theta), & \text{(II.40b)} \\ \theta_k \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \theta. & \text{(II.40c)} \end{cases}$$

En utilisant cet ensemble d'équations, le flux en champ lointain d'un agglomérat peut être exprimé comme suit :

$$\Psi(\theta) = \frac{2}{\pi k_m} |T(\theta)|^2 = \frac{2}{\pi k_m} \left| \sum_{p=-\infty}^{+\infty} e^{ip(\theta - \frac{\pi}{2})} \sum_{k=1}^N \beta_p^k e^{-ik_m(x_k \cos \theta + y_k \sin \theta)} \right|^2. \quad \text{(II.41)}$$

Dans la suite de ce manuscrit et plus particulièrement dans le chapitre III, on sera intéressé par le calcul du flux en champ lointain de multiples agglomérats et surtout d'en faire la moyenne sur un ensemble d'agglomérats. Pour cela, il est possible d'imaginer deux moyennes différentes, la première consiste à faire trivialement la moyenne sur les $\Psi(\theta)$, alors que la seconde, moins évidente, consiste à faire la moyenne sur les $T(\theta)$:

$$\begin{cases} \Psi_{\text{moy}}(\theta) = \langle \Psi(\theta) \rangle, & \text{(II.42a)} \\ \Psi_{\text{coh}}(\theta) = \frac{2}{\pi k_m} \left| \langle T(\theta) e^{ik_m \varphi} \rangle \right|^2, & \text{(II.42b)} \end{cases}$$

où $\langle . \rangle$ représente la moyenne d'ensemble et $\varphi = \max_k \{x_k \cos(\theta) + y_k \sin(\theta)\}$ est une phase nécessaire permettant de corriger les différences entre les agglomérats de l'ensemble. En effet, comme les agglomérats sont constitués de particules, leur frontière n'est pas parfaitement définie (elle ne forme pas un cercle). Cela implique que pour différents agglomérats, l'onde incidente illumine les particules avec différentes phases, ce qui est corrigé par φ . Dans le chapitre III, $\Psi_{\text{moy}}(\theta)$ sera appelé le flux moyen en champ lointain, alors que $\Psi_{\text{coh}}(\theta)$ sera appelé le flux cohérent en champ lointain et la différence des deux sera appelée le flux incohérent $\Psi_{\text{incoh}}(\theta) = \Psi_{\text{moy}}(\theta) - \Psi_{\text{coh}}(\theta)$.

Sections efficaces

Comme dans le cas de la particule unique, la section efficace de diffusion (par unité de longueur) σ_{sca} s'obtient en intégrant l'Éq. (II.41) de 0 à 2π . En développant la norme au carré puis en effectuant l'intégration, il est possible d'obtenir la formule suivante :

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{4}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=1}^N \left\{ \left| \beta_n^k \right|^2 + \sum_{l \neq k} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \text{Re} \left[i^{n-p} \beta_n^k \beta_p^{l*} e^{-i(n-p)(\Phi_{kl} - \frac{\pi}{2})} J_{n-p}(k_m R_{kl}) \right] \right\}. \quad \text{(II.43)}$$

Le premier terme correspond à la diffusion de chaque particule individuellement, alors que le second terme correspond à l'interférence entre les modes de différentes particules. En ce sens, cette équation est très intéressante d'un point de vue physique, mais numériquement, il est plus économique de faire l'intégration du flux en champ-lointain plutôt que d'utiliser cette dernière équation.

Finalement, la section efficace d'extinction par unité de longueur σ_{ext} est définie par :

$$\sigma_{\text{ext}} = -\frac{4}{k_m} \text{Re} [T(\theta_0 + \pi)] = -\frac{4}{k_m} \text{Re} \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in(\theta_0 + \frac{\pi}{2})} \sum_{k=1}^N \beta_n^k e^{ik_m(x_k \cos(\theta_0) + y_k \sin(\theta_0))} \right]. \quad (\text{II.44})$$

II.4 Diffusion d'une particule elliptique

II.4.1 Équation d'onde en coordonnée elliptique

Généralités sur le système de coordonnées elliptiques

Pour faciliter l'écriture mathématique de la diffusion par une particule circulaire, il a été judicieux de se placer en coordonnées cylindriques. De même pour une particule elliptique, il est judicieux de se placer en coordonnées elliptiques (ξ, η) , où $\xi \in [0, +\infty[$ et $\eta \in [0, 2\pi]$. Ce système de coordonnées étant moins usité que son homologue pour les particules circulaires, un certain nombre de généralités sur ce système sont d'abord introduites, pour ensuite aborder la résolution de l'équation de Helmholtz et pour finir sur la résolution de la diffusion par une particule.

La relation entre les coordonnées elliptiques et cartésiennes s'écrit :

$$\begin{cases} x = c \cosh(\xi) \cos(\eta), & (\text{II.45a}) \\ y = c \sinh(\xi) \sin(\eta), & (\text{II.45b}) \end{cases}$$

où c est un nombre réel positif. Les courbes avec ξ constant forment des ellipses, courbes oranges Fig. II.6(a), alors que celles avec η constant forment des hyperboles, courbes bleues Fig. II.6(a). Le passage d'un système cartésien à elliptique est moins trivial et est donné par [119] :

$$\begin{cases} \xi = \frac{1}{2} \ln \left(1 - 2q + 2\sqrt{q^2 - p} \right), & (\text{II.46a}) \\ \eta = \arcsin(\sqrt{p}), & x \geq 0, y \geq 0, & (\text{II.46b}) \\ \eta = \pi - \arcsin(\sqrt{p}), & x < 0, y \geq 0, & (\text{II.46c}) \\ \eta = \pi + \arcsin(\sqrt{p}), & x \leq 0, y < 0, & (\text{II.46d}) \\ \eta = 2\pi - \arcsin(\sqrt{p}), & x > 0, y < 0, & (\text{II.46e}) \end{cases}$$

où p et q sont donnés par :

$$\begin{cases} q = \frac{-B - \sqrt{B^2 + (2cy)^2}}{2c^2}, & (\text{II.47a}) \\ p = \frac{-B + \sqrt{B^2 + (2cy)^2}}{2c^2}, & (\text{II.47b}) \\ B = x^2 + y^2 - c^2. & (\text{II.47c}) \end{cases}$$

Le laplacien d'un champ ψ est donné par [120, sect. 1.03] :

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{c^2(\cosh^2(\xi) - \cos^2(\eta))} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} \right). \quad (\text{II.48})$$

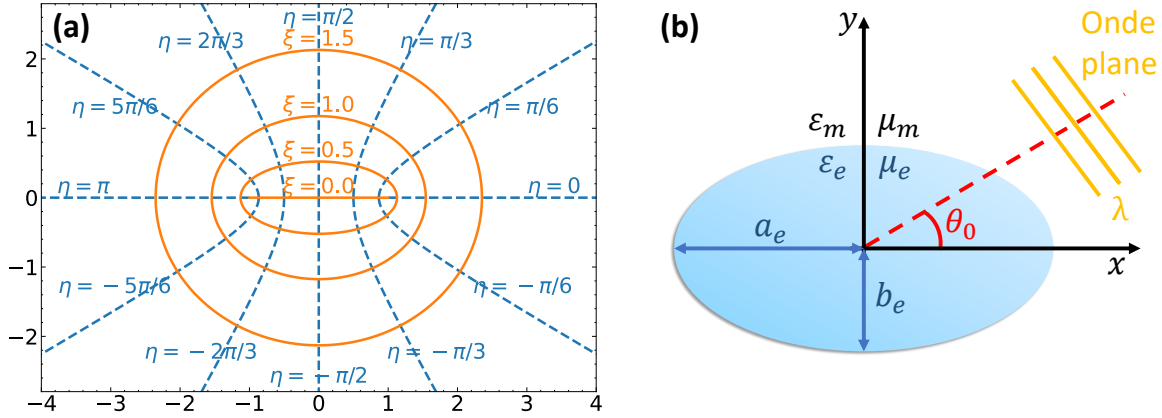


FIGURE II.6 – Schéma de la diffusion par une particule elliptique
 (a) Graduation d'un système elliptique avec $c = 1$. (b) Schéma d'une particule elliptique sur laquelle une onde plane incide.

Les fonctions de Mathieu

L'équation de Helmholtz pour un champ E est donnée par :

$$(\nabla^2 + k^2)E = 0, \quad (\text{II.49})$$

où k est le vecteur d'onde. Il a été démontré qu'il est possible d'utiliser la séparation des variables pour résoudre cette équation en coordonnées elliptiques [120]. Soit le champ $E(\xi, \eta) = f(\xi)g(\eta)$, après insertion d'une telle condition dans l'équation de Helmholtz, il est possible de la réarranger en :

$$\frac{1}{f(\xi)} \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} + (kc)^2 \cosh^2(\xi) = \frac{1}{g(\eta)} \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} + (kc)^2 \cos^2(\eta), \quad (\text{II.50})$$

où la partie de gauche ne dépend que de la variable ξ et celle de droite que de η . Chaque membre de l'équation est donc égal à une constante α . Après un peu d'algèbre¹², on obtient deux équations différentielles :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} + [\lambda - 2q \cos(2\eta)] g(\eta) = 0, & (\text{II.51a}) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} - [\lambda - 2q \cosh(2\xi)] f(\xi) = 0, & (\text{II.51b}) \end{cases}$$

avec $2\lambda = 2\alpha - (kc)^2$ et $4q = (kc)^2$. La première équation correspond à l'équation différentielle de Mathieu, et la seconde à celle modifiée. Suivant les auteurs, les solutions à ces équations peuvent être un peu différentes, dépendant entre autres de la normalisation utilisée. En ce sens, dans la suite du manuscrit, nous allons utiliser les notations d'Abramowitz [59, chap. 20] et de Zhang [121, chap. 14], ainsi que leur normalisation.

D'une part, les solutions de l'Éq. (II.51a) s'appellent les fonctions de Mathieu angulaires,

¹². Il est nécessaire d'utiliser les identités trigonométriques suivantes : $\cos 2x = 2\cos^2 x - 1$ et $\cosh 2x = 2\cosh^2 x - 1$.

elles sont données par [121, sect. 14.1] :

$$\left\{ \begin{array}{l} ce_{2r}(\eta, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} A_{2k}^{2r}(q) \cos(2k\eta), \end{array} \right. \quad (\text{II.52a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} ce_{2r+1}(\eta, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} A_{2k+1}^{2r+1}(q) \cos((2k+1)\eta), \end{array} \right. \quad (\text{II.52b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} se_{2r+1}(\eta, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} B_{2k+1}^{2r+1}(q) \sin((2k+1)\eta), \end{array} \right. \quad (\text{II.52c})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} se_{2r+2}(\eta, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} B_{2k+2}^{2r+2}(q) \sin((2k+2)\eta), \end{array} \right. \quad (\text{II.52d})$$

où r est un nombre entier positif définissant l'ordre n de la solution, A_k^n et B_k^n sont les coefficients de Fourier, ce et se signifient respectivement «cosinus-elliptique» et «sinus-elliptique». Pour calculer les coefficients A_k^n et B_k^n , plusieurs méthodes numériques existent, soit par résolution d'un problème aux valeurs propres, soit en résolvant une équation transcendante. Pour plus de détails sur ces méthodes numériques, nous renvoyons le lecteur vers le livre de Zhang et Jin [121, chap.14], ou plus récemment celui de Bibby et Peterson [122]. Bien entendu, il n'est pas possible de calculer numériquement une somme infinie de termes comme celles des Éq. (II.52), une troncature k_{\max} est donc nécessaire. Après quelques essais, il est rapide de se rendre compte que la troncature à utiliser pour obtenir une convergence dépend à la fois de la valeur de q et de l'ordre n . Différentes relations empiriques entre q , n et le nombre de termes à considérer sont disponibles dans la littérature [121, sect. 14.8.2] ou [123].

À partir de ces définitions de ce_n et se_n , différentes propriétés et relations sont calculables. En revanche celles qui nous seront utiles pour résoudre la diffusion par une ellipse sont les relations d'orthogonalité suivantes [59, sects. 20.5.1 et 20.5.3] :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} ce_m(z, q) ce_n(z, q) dz &= \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ \pi, & n = m, \end{cases} \\ \int_0^{2\pi} se_m(z, q) se_n(z, q) dz &= \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ \pi, & n = m, \end{cases} \\ \int_0^{2\pi} ce_m(z, q) se_n(z, q) dz &= 0. \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

D'autre part, les solutions de l'Éq. (II.51b) s'appellent les fonctions de Mathieu radiales. Comme déjà précisé, différentes définitions de ces fonctions sont disponibles dans la littérature, dépendant entre autres de la normalisation utilisée. Cependant, celles qui nous intéressent sont $Mc_m^{(1)}$, $Ms_m^{(1)}$, $Mc_m^{(2)}$ et $Ms_m^{(2)}$ définies par [59, sect. 20.6.7 à 20.6.10] :

$$\left\{ \begin{array}{l} Mc_{2r}^{(j)}(\xi, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^{k+r} \frac{A_{2k}^{2r}(q)}{\delta_s A_{2s}^{2r}(q)} \left[J_{k-s}(u_1) Z_{k+s}^{(j)}(u_2) + J_{k+s}(u_1) Z_{k-s}^{(j)}(u_2) \right], \\ Mc_{2r+1}^{(j)}(\xi, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^{k+r} \frac{A_{2k+1}^{2r+1}(q)}{A_{2s+1}^{2r+1}(q)} \left[J_{k-s}(u_1) Z_{k+s+1}^{(j)}(u_2) + J_{k+s+1}(u_1) Z_{k-s}^{(j)}(u_2) \right], \end{array} \right. \quad (\text{II.54a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Ms_{2r}^{(j)}(\xi, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^{k+r} \frac{B_{2k}^{2r}(q)}{\delta_s B_{2s}^{2r}(q)} \left[J_{k-s}(u_1) Z_{k+s}^{(j)}(u_2) + J_{k+s}(u_1) Z_{k-s}^{(j)}(u_2) \right], \\ Ms_{2r+1}^{(j)}(\xi, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^{k+r} \frac{B_{2k+1}^{2r+1}(q)}{B_{2s+1}^{2r+1}(q)} \left[J_{k-s}(u_1) Z_{k+s+1}^{(j)}(u_2) + J_{k+s+1}(u_1) Z_{k-s}^{(j)}(u_2) \right], \end{array} \right. \quad (\text{II.54b})$$

$$\begin{cases} Ms_{2r+1}^{(j)}(\xi, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^{k+r} \frac{B_{2k+1}^{2r+1}(q)}{B_{2s+1}^{2r+1}(q)} \left[J_{k-s}(u_1) Z_{k+s+1}^{(j)}(u_2) + J_{k+s+1}(u_1) Z_{k-s}^{(j)}(u_2) \right], & \text{(II.54c)} \\ Ms_{2r+2}^{(j)}(\xi, q) = \sum_{k=0}^{+\infty} (-1)^{k+r+1} \frac{B_{2k+2}^{2r+2}(q)}{B_{2s+2}^{2r+2}(q)} \left[J_{k-s}(u_1) Z_{k+s+2}^{(j)}(u_2) + J_{k+s+2}(u_1) Z_{k-s}^{(j)}(u_2) \right], & \text{(II.54d)} \end{cases}$$

avec s un nombre entier arbitraire à déterminer, $\delta_s = 2$ (si $s = 0$) ou $\delta_s = 1$ (autrement), $u_1 = \sqrt{q}e^{-\xi}$, $u_2 = \sqrt{q}e^{\xi}$, $Z_n^{(1)} = J_n$ et $Z_n^{(2)} = Y_n$. Lorsque q tend vers 0, ces fonctions ont l'avantage de se simplifier en fonctions de Bessel du premier et du second type.

Le choix du paramètre s peut être critique, et il a été démontré que la convergence des séries et la précision sur le calcul des fonctions radiales de Mathieu est directement impactée par ce choix. Un mauvais choix peut drastiquement changer le résultat [122, sect. 3.2]. Comme l'indiquent Van Buren et Boisvert [124], le calcul des fonctions radiales de Mathieu s'effectue traditionnellement avec $s = 0$ ou $s = 1$ ce qui a le mérite de simplifier les expressions; ce choix a par exemple été fait dans le livre de Zhang et Jin [121, p. 493]. En revanche, cette convention peut engendrer une erreur substantielle sur le résultat final lorsque n ou q sont larges [122, 124]. Pour éviter cela, trois autres choix sont possibles :

- s peut être choisi pour minimiser les erreurs de soustraction [124],
- s peut être choisi de telle sorte que la valeur du coefficient utilisée au dénominateur soit la valeur maximale (en valeur absolue) de l'ensemble des coefficients [59, sect. 20.4.13] et [125, 126],
- s peut être choisi égal à r [127, 128].

De manière similaire aux fonctions de Hankel, il est possible de définir deux autres fonctions :

$$\begin{cases} M_n^{(3)} = M_n^{(1)} + iM_n^{(2)}, & \text{(II.55a)} \\ M_n^{(4)} = M_n^{(1)} - iM_n^{(2)}, & \text{(II.55b)} \end{cases}$$

où M_n peut être Mc_n ou Ms_n .

Finalement, il est possible de définir deux fonctions me/Me permettant de combiner les fonctions ce/Mc et se/Ms ensemble, ce qui aura l'avantage de simplifier toutes les futures notations [129, sect. 2.23 et 2.75] :

$$me_m(\eta, q) = \begin{cases} \sqrt{2}ce_m(\eta, q), & m \geq 0, \\ -i\sqrt{2}se_{-m}(\eta, q), & m < 0, \end{cases} \quad \text{(II.56)}$$

$$Me_m^{(j)}(\xi, q) = \begin{cases} Mc_m^{(j)}(\xi, q), & m \geq 0, \\ (-1)^m Ms_{-m}^{(j)}(\xi, q), & m < 0, \end{cases} \quad \text{(II.57)}$$

où $j = 1, 2, 3, 4$. Par ailleurs, la fonction me_n peut aussi être définie à l'aide d'une série [129, sect. 2.23] :

$$me_m(\eta, q) = \sum_{r=-\infty}^{+\infty} c_{2r}^m(q) e^{i(m+2r)\eta}, \quad \text{(II.58)}$$

où les coefficients c_{2r}^m peuvent être reliés aux coefficients A_k^n et B_k^n via la relation :

$$\begin{cases} \sqrt{2}A_0^{2n}(q) = c_{-2n}^{2n}(q), \\ A_r^m(q) = \sqrt{2}c_{r-m}^m(q) = \sqrt{2}c_{-r-m}^m(q), \\ B_r^m(q) = -\sqrt{2}c_{r+m}^{-m}(q) = \sqrt{2}c_{-r+m}^{-m}(q). \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

Cela conclut notre introduction aux fonctions de Mathieu. Pour plus de détails sur ces fonctions, nous renvoyons le lecteur vers les livres de Meixner [129, 130], de McLachlan [131], d'Abramowitz [59] et de Zhang [121].

II.4.2 Coefficients de diffusion et flux en champ lointain

Soit une particule elliptique de demi-grand axe a_e et de demi-petit axe b_e , ayant une permittivité relative complexe ε_e et une perméabilité relative complexe μ_e entourée d'une matrice infinie non absorbante, caractérisée par ε_m et μ_m , Fig. II.6(b). Comme pour la particule circulaire, grâce à la symétrie axiale du problème, seuls les champs E_z , H_ξ et H_η en TE et H_z , E_ξ et E_η en TM sont à considérer. On peut donc définir le même champ Φ que dans l'Éq. (II.4).

Un système de coordonnées cartésiennes dont l'axe des abscisses et des ordonnées sont respectivement orientés suivant les demi-grand et demi-petit axes de la particule et dont le centre coïncide avec celui de la particule est considéré. Cette définition du système de coordonnées implique que le paramètre c de l'Éq. (II.45) correspond à l'excentricité de l'ellipse définie par $c_e^2 = a_e^2 - b_e^2$. Une onde plane de longueur d'onde λ illumine la particule avec un angle d'incidence θ_0 par rapport à l'axe des abscisses, Éq. (II.5). Il est possible de démontrer qu'une telle onde peut être décomposée en une série de fonctions de Mathieu tel que [56, sect. 6.14] et [129, sect. 2.68] :

$$\begin{aligned} \Phi_z^{inc} = & 2 \sum_{n=0}^{+\infty} (-i)^n c e_n(\theta_0, q_m^e) M c_n^{(1)}(\xi, q_m^e) c e_n(\eta, q_m^e) \\ & + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} (-i)^n s e_n(\theta_0, q_m^e) M s_n^{(1)}(\xi, q_m^e) s e_n(\eta, q_m^e), \end{aligned} \quad (\text{II.60})$$

avec $4q_m^e = (k_m c_e)^2$. Comme anticipé dans la section précédente, les équations exprimées en coordonnées elliptiques peuvent rapidement devenir lourdes et encombrantes. Heureusement, il est possible de simplifier cela à l'aide des définitions données par les Éq. (II.56) et (II.57) :

$$\Phi_z^{inc} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n M e_n^{(1)}(\xi, q_m^e) m e_n(\eta, q_m^e), \quad (\text{II.61})$$

où $a_n = (-i)^n m e_n(-\theta_0, q_m^e)$. Comme pour la particule circulaire, lors de l'interaction entre la particule et l'onde incidente, un champ diffusé Φ^{sca} se propage vers l'extérieur, tandis qu'à l'intérieur de la particule un champ électromagnétique Φ^{int} apparaît, tels que :

$$\begin{cases} \Phi_z^{\text{sca}} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n M e_n^{(3)}(\xi, q_m^e) m e_n(\eta, q_m^e), \\ \Phi_z^{\text{int}} = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n M e_n^{(1)}(\xi, q_e^e) m e_n(\eta, q_e^e), \end{cases} \quad (\text{II.62a})$$

$$\quad (\text{II.62b})$$

où b_n et c_n sont respectivement les coefficients de diffusion et les coefficients intérieurs à déterminer. Les champs radiaux et tangentiels peuvent être calculés à l'aide de [120, sect. 1.03] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_\xi = \frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{1}{\sqrt{\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta}} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F_z}{c} \right), \\ \Phi_\eta = -\frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{1}{\sqrt{\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{F_z}{c} \right), \end{array} \right. \quad (\text{II.63a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_\xi = \frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{1}{\sqrt{\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta}} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{F_z}{c} \right), \\ \Phi_\eta = -\frac{p}{i\omega\gamma_i} \frac{1}{\sqrt{\cosh^2 \xi - \cos^2 \eta}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{F_z}{c} \right), \end{array} \right. \quad (\text{II.63b})$$

où p et γ_i sont les paramètres définis par l'Éq. (II.9)

Comme pour les particules circulaires, la détermination de b_n et c_n se fait à l'aide de la condition de continuité des champs axiaux Φ_z et tangentiels Φ_η à l'interface entre la matrice et la particule $\xi = \xi_0^e = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{a_e + b_e}{a_e - b_e} \right)$. En multipliant les deux équations obtenues par $me_n(\eta, q_m^e)$, puis en effectuant une intégration sur η de 0 à 2π , il est possible d'utiliser les relations d'orthogonalités des fonctions de Mathieu, Éq. (II.53), pour obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n Me_n^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) + b_n Me_n^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p Me_p^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) I_{np}^{me}, \\ \frac{1}{\gamma_m} \left(a_n Me_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) + b_n Me_n'^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) \right) = \frac{1}{\gamma_e} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p Me_p'^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) I_{np}^{me}, \end{array} \right. \quad (\text{II.64a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n Me_n^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) + b_n Me_n^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p Me_p^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) I_{np}^{me}, \\ \frac{1}{\gamma_m} \left(a_n Me_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) + b_n Me_n'^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) \right) = \frac{1}{\gamma_e} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p Me_p'^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) I_{np}^{me}, \end{array} \right. \quad (\text{II.64b})$$

où I_{np}^{me} est donnée par :

$$I_{np}^{me} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} me_n(\eta, q_m^e) me_p(\eta, q_e^e) d\eta. \quad (\text{II.65})$$

Contrairement au cas de la particule circulaire pour laquelle chaque ordre multipolaire n est indépendant des autres ordres, voir par exemple l'Éq. (II.12), dans le cas présent, les ordres multipolaires sont interdépendants à cause du terme intégral I_{np}^{me} . Par ailleurs, il est possible de résoudre cette intégrale analytiquement, ce qui donne :

$$I_{np}^{me} = \begin{cases} \sum_{k=0}^{+\infty} A_{2k}^{2r}(q_m^e) A_{2k}^{2s}(q_e^e) + A_0^{2r}(q_m^e) A_0^{2s}(q_e^e) & \text{si } n = 2r \text{ et } p = 2s, \\ \sum_{k=0}^{+\infty} A_{2k+1}^{2r+1}(q_m^e) A_{2k+1}^{2s+1}(q_e^e) & \text{si } n = 2r + 1 \text{ et } p = 2s + 1, \\ \sum_{k=0}^{+\infty} B_{2k+1}^{2r+1}(q_m^e) B_{2k+1}^{2s+1}(q_e^e) & \text{si } n = -(2r + 1) \text{ et } p = -(2s + 1), \\ \sum_{k=0}^{+\infty} B_{2k+2}^{2r+2}(q_m^e) B_{2k+2}^{2s+2}(q_e^e) & \text{si } n = -(2r + 2) \text{ et } p = -(2s + 2), \\ 0 & \text{autrement,} \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

où r et s sont deux entiers positifs. À l'aide de cette définition de I_{np}^{me} , il est possible de décomposer le système initial en quatre systèmes différents qui peuvent chacun être numériquement résolus en tronquant la somme infinie à un certain ordre multipolaire et en les mettant sous forme matricielle.

Cependant, dans les cas particuliers où (i) $\lambda \gg n_m c_e, n_e c_e$ (régime de basses fréquences) ou (ii) $a_e \approx b_e$ (ellipse quasi-circulaire), les paramètres q_m^e et q_e^e sont quasi-nuls ($q_m^e \approx q_e^e \approx 0$), ce

qui implique que :

$$I_{np}^{me} \approx \begin{cases} 1 & \text{si } n = p, \\ 0 & \text{autrement.} \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

Dans ces cas-là, il est donc possible d'isoler chaque mode multipolaire des autres, donnant lieu à un système très similaire au système d'équations (II.11) qui peut donc se résoudre de la même manière :

$$\begin{cases} b_n = \Gamma_n a_n, \\ \Gamma_n = -\frac{\frac{1}{\gamma_e} M e_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) M e_n^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) - \frac{1}{\gamma_m} M e_n^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) M e_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e)}{\frac{1}{\gamma_e} M e_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) M e_n^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) - \frac{1}{\gamma_m} M e_n^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) M e_n'^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e)}, \end{cases} \quad (\text{II.68a})$$

$$\begin{cases} c_n = \Delta_n a_n, \\ \Delta_n = \frac{\frac{1}{\gamma_m} M e_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) M e_n^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) - \frac{1}{\gamma_m} M e_n^{(1)}(\xi_0^e, q_m^e) M e_n'^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e)}{\frac{1}{\gamma_e} M e_n'^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) M e_n^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e) - \frac{1}{\gamma_m} M e_n^{(1)}(\xi_0^e, q_e^e) M e_n'^{(3)}(\xi_0^e, q_m^e)}. \end{cases} \quad (\text{II.68c})$$

$$\quad (\text{II.68d})$$

Finalement, quel que soit le régime dans lequel on se place, il est possible de calculer le flux en champ lointain diffusé par l'ellipse. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser l'expression asymptotique des fonctions de Mathieu radiales lorsque l'argument tend vers l'infini [132, sect. 2.3.7] :

$$M_{2r+p}^{(3),(4)}(\xi, q) \underset{\xi \rightarrow \infty}{\sim} (-1)^r \sqrt{\frac{2}{\pi v}} e^{\pm i(v-(2p+1)\frac{\pi}{4})}, \quad (\text{II.69})$$

où M_n correspond à $M c_n$ ou $M s_n$, et $v = \sqrt{q} e^\xi = k_m c_e e^\xi / 2$. En utilisant cette approximation, nous obtenons que le rapport entre le champ diffusé en champ lointain et le champ incident est alors donné par :

$$\frac{|\Phi_z^{\text{sca}}|}{|\Phi_z^{\text{inc}}|} \underset{\xi \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{4}{\pi k_m c_e e^\xi}} \left| \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-i)^n b_n m e_n(\eta, q_m^e) \right|. \quad (\text{II.70})$$

Pour pouvoir appliquer la même définition du flux en champ lointain que pour un cercle, Éq. (II.15), il est nécessaire d'établir la relation entre le rayon r en coordonnées polaires et la coordonnée elliptique ξ . Elle est donnée par :

$$r^2 = c_e^2 (\cosh^2 \xi \cos^2 \eta + \sinh^2 \xi \sin^2 \eta) \underset{\xi \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{c_e e^\xi}{2} \right)^2, \quad (\text{II.71})$$

de sorte que, finalement, le flux en champ lointain est donné par :

$$\begin{cases} \Psi(\eta) = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{c_e e^\xi}{2} \frac{|\Phi_z^{\text{sca}}|^2}{|\Phi_z^{\text{inc}}|^2} = \frac{2}{\pi k_m} |T(\eta)|^2, \\ T(\eta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-i)^n b_n m e_n(\eta, q_m^e). \end{cases} \quad (\text{II.72a})$$

$$\quad (\text{II.72b})$$

Les sections efficaces de diffusion σ_{sca} et d'extinction σ_{ext} par unité de longueur sont quant à

elles données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{sca}} = \frac{2}{\pi k_m} \int_0^{2\pi} \left| \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-i)^n b_n m e_n(\eta, q_m^e) \right|^2 d\eta = \frac{4}{k_m} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |b_n|^2, \end{array} \right. \quad (\text{II.73a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\text{ext}} = -\frac{4}{k_m} \text{Re} [T(\theta_0 + \pi)] = -\frac{4}{k_m} \text{Re} \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-i)^n b_n m e_n(\pi + \theta_0, q_m^e) \right]. \end{array} \right. \quad (\text{II.73b})$$

À cause de la forme de l'ellipse, ces propriétés radiatives dépendent de l'angle d'incidence de l'onde plane. Bien que cette dépendance ne soit pas facilement observable dans les Éq. (II.72) et (II.73), elle est entièrement contenue dans les coefficients de diffusion b_n .

II.4.3 Comparaison avec la méthode AFMM

La résolution de la diffusion de la lumière par une particule elliptique étant moins étudiée que le cas circulaire, il paraît intéressant de faire une comparaison entre cette méthode de résolution, dont l'ensemble des équations a été codé sous Python, et une de celles présentées dans la sect. II.3.1. N'ayant pas accès aux méthodes types FETD ou FDTD (implémentées par exemple dans le logiciel COMSOL), nous nous sommes rabattus sur la méthode RCWA, ou plus précisément sa généralisation au système aperiodique AFMM (*"Aperiodic Fourier Modal Method"*) [133, 134] développée sous Matlab par Jean-Paul Hugonin (laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique). Pour simuler un système aperiodique (comme une ellipse isolée dans l'espace) par RCWA, il est nécessaire d'entourer le système par des absorbeurs parfait (*"perfectly*

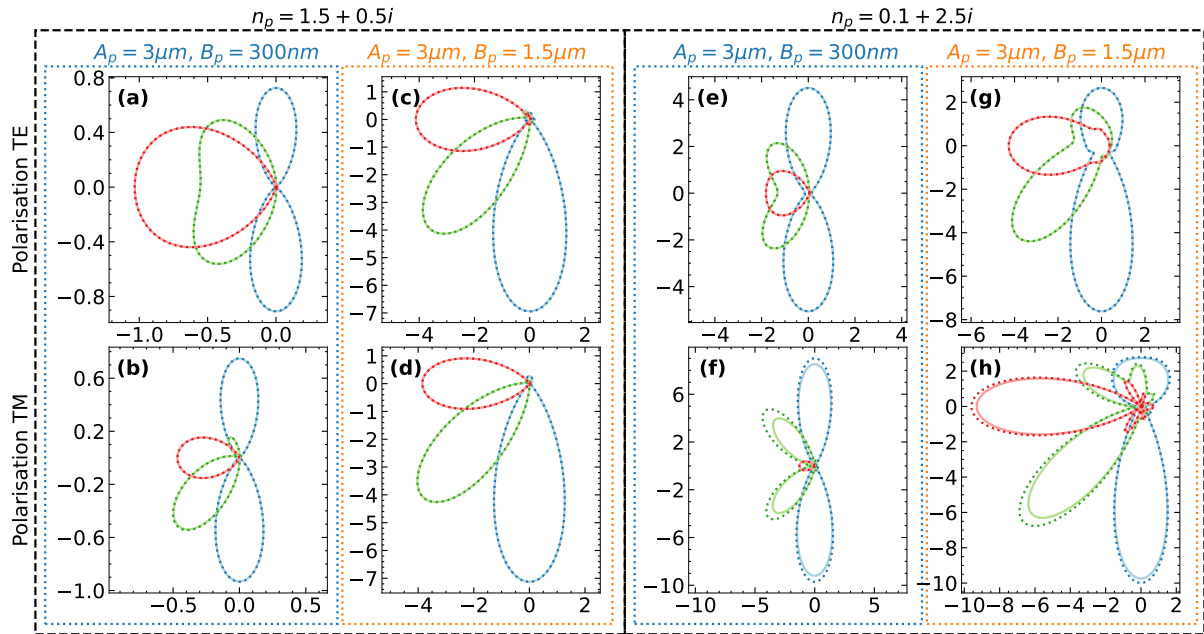








FIGURE II.7 – Comparaison de la diffusion par une particule elliptique avec AFMM
Flux diffusé en champ lointain calculé avec la méthode AFMM (trait plein) et le code Python (trait pointillé) pour différentes tailles d'ellipses, d'indices de réfraction et de polarisations. Les courbes rouges sont obtenues pour une illumination par la droite, les bleues par le haut et les vertes en diagonales avec un angle de $\pi/4$.

matched layer”, PML) [135], puis de périodiser l’ensemble. Comme les différentes cellules du réseau périodique sont séparées par des couches absorbantes, aucune interaction n’est possible, impliquant que la solution électromagnétique de RCWA correspond au comportement électromagnétique du système (ici une ellipse). Pour rappel, avec la RCWA (et donc l’AFMM), le système est décomposé en fines tranches dans lesquelles une transformée de Fourier est appliquée pour simuler le comportement électromagnétique.

Deux tailles d’ellipses différentes sont considérées : $A_p = 3 \mu\text{m}$ avec $B_p = 300 \text{ nm}$ et $A_p = 3 \mu\text{m}$ avec $B_p = 1.5 \mu\text{m}$, ainsi que deux indices de réfraction différents : $n_p = 1.5 + 0.5i$ et $n_p = 0.1 + 2.5i$. La longueur d’onde est fixée à $\lambda = 5 \mu\text{m}$ avec une polarisation soit TE, soit TM, et trois angles d’incidence sont utilisés : illumination par le haut (courbes bleues), en diagonale avec un angle de $\pi/4$ (courbes vertes) et par la droite (courbes rouges). L’ensemble des résultats sont visibles sur la Fig. II.7, où les courbes en pointillées ont été obtenues avec le code Python et celles en traits pleins avec AFMM. Pour une comparaison plus quantitative, la Table II.1 récapitule le ratio des sections efficaces de diffusion calculées avec AFMM et Python. Clairement, dans la quasi-totalité des cas, les deux méthodes sont en parfait accord. En revanche, dans le cas TM avec $n_p = 0.1 + 2.5i$, des différences notables sont observables. Ces différences ne proviennent pas d’un manque de degrés multipolaires du code Python. En effet, un calcul de convergence a montré que cinq degrés multipolaires sont largement suffisants pour que le calcul soit exact dans tous les cas testés. Cela tend à indiquer que l’erreur provient de l’approche AFMM et que potentiellement le nombre de tranches utilisées n’est pas suffisant.

En conclusion, la méthodologie développée dans cette partie permet bien de simuler la diffusion de la lumière par une particule elliptique. Mathématiquement, le développement est exact et aucune approximation n’a été faite. En revanche, numériquement, la méthode a des limites, principalement l’utilisation des fonctions de Mathieu qui sont très coûteuses à calculer (nécessité de calculer une somme de fonctions de Bessel). De plus, ces fonctions étant moins connues et usitées que les fonctions de Bessel ou de Hankel, par exemple, il n’existe pas de code Python standard permettant leur calcul numérique. Face à ce manque, j’ai dû développer mon propre code de calcul. Bien que fonctionnel, il n’est pas impossible que ce code ne permette pas de prendre en compte efficacement tous les cas particuliers, pouvant engendrer des erreurs de simulation. Typiquement, il a été observé que le calcul pouvait être problématique lorsque la partie imaginaire du paramètre q des fonctions de Mathieu est plus grand que sa partie réelle. Par ailleurs, malgré l’utilisation du système de coordonnées elliptiques, il n’a pas été possible de résoudre analyti-

TABLE II.1 – Le ratio des sections efficaces de diffusion entre AFMM et Python, $\sigma_{\text{sca}}^{\text{AFMM}}/\sigma_{\text{sca}}^{\text{Python}}$.

Polarisation	Illumination	$n_p = 1.5 + 0.5i$		$n_p = 0.1 + 2.5i$	
		$A_p = 3 \mu\text{m}$ $B_p = 300 \text{ nm}$	$A_p = 3 \mu\text{m}$ $B_p = 1.5 \mu\text{m}$	$A_p = 3 \mu\text{m}$ $B_p = 300 \text{ nm}$	$A_p = 3 \mu\text{m}$ $B_p = 1.5 \mu\text{m}$
TE	haut 	1.0007	0.9998	1.0007	1.0000
	diagonale 	1.0003	1.0000	1.0004	1.0000
	droite 	0.9982	0.9999	0.9996	1.0000
TM	haut 	0.9982	0.9994	0.9533	0.9654
	diagonale 	0.9907	0.9998	0.8410	0.9307
	droite 	1.0008	1.0003	0.9987	0.9623

quement le système d'équations linéaires et donc d'obtenir une formule permettant de calculer les coefficients de diffusion b_n . En clair, même pour une particule unique, il est nécessaire de résoudre un système d'équations linéaires, rendant d'autant plus coûteuse la résolution numérique, ce qui n'était pas le cas pour une particule circulaire. Tout cela suggère que la résolution d'un agglomérat de particules elliptiques sera bien plus complexe numériquement que son homologue circulaire.

II.4.4 Résonance de la particule unique

Dans la sect. II.2.3, on a vu que pour une particule circulaire unique très petite devant la longueur d'onde ($r_p \ll \lambda$), le maximum de la section efficace d'absorption (et de diffusion) est obtenu lorsque $\varepsilon_p \sim -1 + \delta_{re} + i\delta_{im}$, avec δ_{re} et δ_{im} deux valeurs très faibles qui dépendent du ratio r_p/λ . Cette valeur spécifique de la permittivité correspond à la condition plasmon de la particule. Pour une particule elliptique unique très petite devant la longueur d'onde ($a_p, b_p \ll \lambda$), plutôt qu'une seule valeur de la permittivité, il est possible de montrer que deux valeurs maximisant σ_{abs} existent. Chacune de ces valeurs correspond à un mode de la particule qui est accessible suivant l'angle d'incidence de l'onde plane. À noter que, comme pour la particule circulaire unique, la permittivité est définie à partir des paramètres matériaux c_p et de pertes δ_p avec : $\varepsilon_p = 1 - 1/c_p + i\delta_p$.

Par exemple, pour une particule elliptique de demi-grand axe $a_e = 2\mu\text{m}$ et de demi-petit axe $b_e = 0.5\mu\text{m}$ illuminée par une onde plane de longueur d'onde $\lambda = 1000\mu\text{m}$, les valeurs maximisant σ_{abs} sont $c_p = 0.8$ avec $\delta_p = 2.424 \times 10^{-5}$ pour une incidence par la droite (ou la gauche) et $c_p = 0.2$ avec $\delta_p = 3.877 \times 10^{-4}$ pour une incidence par le haut (ou le bas). À noter que, comme pour la particule circulaire, la valeur maximale de σ_{abs} dans la limite des petites particules est donnée par λ/π . La section efficace d'absorption normalisée par λ/π est reporté sur la Fig. II.8 en fonction de l'angle d'incidence pour les deux couples (c_p, δ_p) précédents. Il est

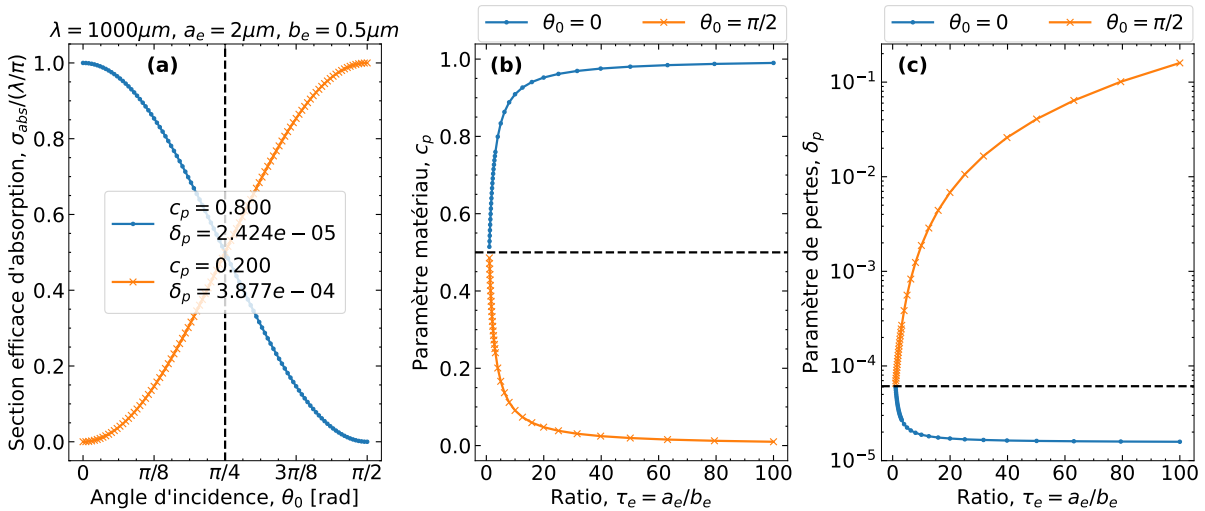


FIGURE II.8 – Conditions plasmon d'une particule elliptique

(a) Section efficace d'absorption d'une particule elliptique et normalisée par λ/π en fonction de l'angle d'incidence pour deux couples (c_p, δ_p) . (b) Le paramètre matériaux et (c) de pertes permettant un maximum de la section efficace d'absorption en fonction du ratio des axes de l'ellipse $\tau_e = a_e/b_e$ pour deux angles d'incidence différents.

intéressant de remarquer que pour une incidence oblique de $\pi/4$, ces deux couples donnent la même valeur de la section efficace d'absorption.

Pour continuer, il est possible d'étudier les évolutions de c_p et de δ_p , non pas en fonction des ratios a_e/λ et b_e/λ comme il a été fait pour la particule circulaire dans la sect. II.2.3, mais en fonction du ratio entre le grand et le petit axe $\tau_e = a_e/b_e$. Plus ce ratio est grand et plus l'ellipse est allongée. De plus, pour complètement caractériser l'ellipse, une surface constante de la particule en fonction de τ_e est imposée. Pour ce faire, les différents axes de la particule sont définis comme suit : $a_e = r_p\sqrt{\tau_e}$ et $b_e = r_p/\sqrt{\tau_e}$, où r_p est le rayon de la particule circulaire associée. On prend $r_p = 1\ \mu\text{m}$ et la longueur d'onde est gardée à $\lambda = 1000\ \mu\text{m}$. Pour chaque valeur de τ_e , le couple (c_p, δ_p) maximisant σ_{abs} pour une incidence par la droite ($\theta = 0$) ou le haut ($\theta = \pi/2$) est obtenu numériquement. Les résultats sont reportés sur les Fig. II.8(b) et (c). Sur chaque figure, le trait horizontal en pointillés noirs représente la valeur de la particule circulaire ($\tau_e = 1$) obtenue par application de l'Éq. (II.24). Comme attendu, plus τ_e se rapproche de 1 et plus les valeurs de c_p et de δ_p convergent vers le résultat de la particule circulaire. À l'inverse, plus le ratio est grand et plus $c_p(\pi/2)$ tend vers 0, et $c_p(0)$ tend vers 1. Le comportement de δ_p est similaire.

Pour finir, lorsque la particule n'est plus très petite devant la longueur d'onde, d'autres modes apparaissent. Par exemple, une valeur spécifique de la permittivité permet d'obtenir une section efficace d'absorption maximale ($\sigma_{\text{abs}} = \lambda/\pi$) pour un angle d'incidence de $\pi/4$, ou encore une autre valeur permet de maximiser pour $\theta_0 = 0$ et $\pi/2$ en même temps.

II.5 Diffusion d'un agglomérat de particules elliptiques

II.5.1 Champ incident sur une particule elliptique

Soit un agglomérat composé de N particules elliptiques sans chevauchement, ayant les propriétés suivantes : demi-petit axe b_i , demi-grand axe a_i , permittivité ε_i et perméabilité μ_i , disposées

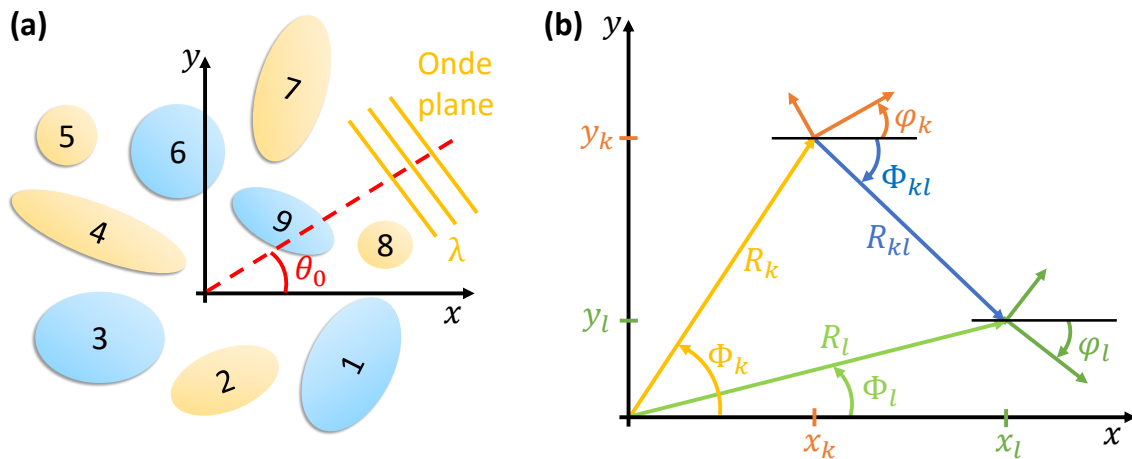


FIGURE II.9 – Schéma de la diffusion par un agglomérat de particules elliptiques (a) Schéma d'un agglomérat de 9 particules illuminées par une onde plane (b) Les différents systèmes de coordonnées et les variables utilisés dans les expressions de la théorie de la diffusion multiple.

dans l'espace aux positions (x_i, y_i) et faisant un angle φ_i avec l'axe des abscisses, Fig. II.9(a). Le champ incident sur la $k^{\text{ème}}$ particule peut être exprimé dans le système de coordonnées de la particule (ξ_k, η_k) , tout comme il peut être exprimé dans le système de coordonnées dit «global» (ξ, η) à partir duquel l'ensemble des champs est calculé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{inc}^k(\xi, \eta) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} a_n M e_p^{(1)}(\xi, q_m) m e_p(\eta_k, q_m), \\ \Phi_{inc}^k(\xi_k, \eta_k) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^k M e_p^{(1)}(\xi_k, q_m^k) m e_p(\eta_k, q_m^k), \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II.74a)} \\ \text{(II.74b)} \end{array}$$

où $4q_m = (k_m c)^2$, $4q_m^k = (k_m c_k)^2$, et les coefficients α_p^k sont reliés aux a_n de l'onde incidente par une relation à établir à l'aide d'un des nombreux théorèmes d'addition développés par Josef Meixner, Friedrich W. Schäfke et Gerhard Wolf [130, sect. 2.2]. Le choix de l'un ou l'autre des théorèmes d'addition se fait après établissement de la relation qui existe entre le système de coordonnées global et celui de la particule donnée par :

$$\cosh(\xi_k \pm i\eta_k) c_k = R_k e^{\pm i(\pi + \Phi_k - \varphi_k)} + e^{\pm i(-\varphi_k)} \cosh(\xi \pm i\eta) c, \quad \text{(II.75)}$$

où c est l'excentricité du système de coordonnées global. Ce système étant arbitraire, on peut choisir n'importe quelle valeur pour c . Cette relation entre les systèmes de coordonnées indiquent qu'il faut utiliser le théorème d'addition dit «extérieur» [129, sect. 2.54] :

$$M e_n^{(1)}(\xi, q_m) m e_n(\eta, q_m) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} K_{p-n}^n M e_p^{(1)}(\xi_k, q_m^k) m e_p(\eta_k, q_m^k), \quad \text{(II.76)}$$

où le coefficient K_{p-n}^n est donné par :

$$K_{p-n}^n = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (-1)^l J_{2l+n-p}(k_m R_k) e^{i(2l+n-p)(\Phi_k - \varphi_k)} \quad \text{(II.77)}$$

$$\times \left[\sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_{2k}^n(q_m) c_{2(k-l)}^p(q_m^k) \left(q_m^k \right) e^{i(n+2k)\varphi_k} \right]. \quad \text{(II.78)}$$

L'utilisation de ce théorème permet d'obtenir la relation recherchée :

$$\boxed{\alpha_p^k = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_{p-n}^n a_n.} \quad \text{(II.79)}$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, le système de coordonnées global est arbitraire, ce qui signifie que son excentricité c peut prendre n'importe quelle valeur. Il est donc important d'évaluer comment cela affecte le domaine de validité de l'Éq. (II.76). Pour ce faire, il est possible de calculer la différence entre le membre de gauche et de droite de l'Éq. (II.76) pour différentes valeurs de c . Si le théorème d'addition est applicable, la différence devrait valoir 0.

Soit une particule elliptique d'excentricité $c_k = 2$ positionnée aux coordonnées $(4, 2)$ d'un système globale d'excentricité variable $c \in [1, 4.5, 7]$. Ces trois valeurs sont représentatives des

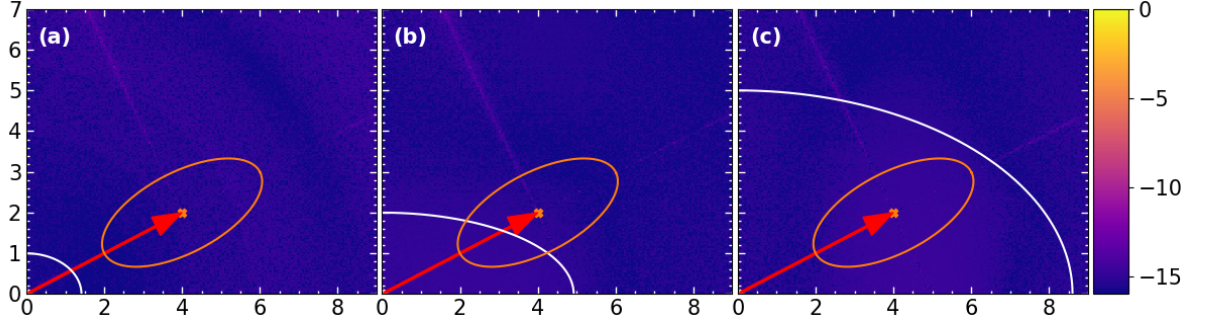


FIGURE II.10 – Domaine de validité du théorème d'addition extérieur

Logarithme de la différence des deux membres de l'Éq. (II.76) pour différentes valeurs de l'excentricité c , (a) $c = 1$, (b) $c = 4.5$, (c) $c = 7$. La particule est représentée en orange, alors que l'ellipse utilisée pour le système de coordonnées global est représentée en blanc. La flèche indique que le passage se fait du système de coordonnées global au local en utilisant le théorème d'addition.

trois situations possibles, i.e. la particule est en dehors de l'ellipse définie par c , s'intersecte avec, ou est complètement englobée. La Fig. II.10 illustre le logarithme de la différence entre les deux membres de l'Éq. (II.76). Quelle que soit la valeur de c , l'erreur commise sur la différence est aux alentours de 10^{-15} , ce qui correspond à la précision numérique du type "double". Le théorème est donc bien applicable quelle que soit la valeur de c .

II.5.2 Champ diffusé par une particule sur une autre particule elliptique

À cause de l'interaction entre particules, la $k^{\text{ème}}$ particule est aussi illuminée par le champ diffusé par toutes les autres particules autour d'elle. Soit la $l^{\text{ème}}$ particule ($l \neq k$), son champ diffusé peut s'exprimer dans son système de coordonnées (ξ_l, η_l) ou dans celui de la $k^{\text{ème}}$ particule (ξ_k, η_k) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{\text{sca}}^l(\xi_l, \eta_l) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l Me_n^{(3)}(\xi, q_m^l) me_n(\eta, q_m^l), \\ \Phi_{\text{inc}}^{lk}(\xi_k, \eta_k) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^{lk} Me_p^{(1)}(\xi_k, q_m^k) me_p(\eta_k, q_m^k), \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II.80a)} \\ \text{(II.80b)} \end{array}$$

où la relation entre les coefficients β_n^l et α_p^{lk} est à établir à l'aide d'un des théorèmes d'addition précédemment mentionnés. La relation entre le système (ξ_l, η_l) et (ξ_k, η_k) est donnée par :

$$\cosh(\xi_l \pm i\eta_l)c_l = R_{kl}e^{\pm i(\pi - \Phi_{kl} - \varphi_l)} + e^{\pm i(\varphi_k - \varphi_l)} \cosh(\xi_k \pm i\eta_k)c_k, \quad \text{(II.81)}$$

ce qui nous indique qu'il faut utiliser le théorème d'addition dit «intérieur» donné par [130, sect. 2.2.4] :

$$Me_n^{(3)}(\xi_l, q_m^l) me_n(\eta_l, q_m^l) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} L_p^n Me_p^{(1)}(\xi_k, q_m^k) me_p(\eta_k, q_m^k), \quad \text{(II.82)}$$

où L_p^n est un coefficient dont l'équation est :

$$L_p^n = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (-1)^{l+n-p} H_{2l+n-p}^{(1)}(k_m R_{kl}) e^{-i(2l+n-p)(\Phi_{kl} + \varphi_l)} \quad (\text{II.83})$$

$$\times \left[\sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_{2k}^n \left(q_m^l\right) c_{2(k-l)}^p \left(q_m^k\right) e^{i(p+2(k-l))(\varphi_k - \varphi_l)} \right]. \quad (\text{II.84})$$

L'utilisation de ce théorème permet d'obtenir la relation cherchée :

$$\alpha_p^{kl} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} L_p^n \beta_n^l. \quad (\text{II.85})$$

Contrairement au théorème d'addition extérieur, celui intérieur a un domaine de validité restreint donné par $|R_{kl}| \geq |c_l| + |c_k|$. Autrement dit, la distance minimale entre deux ellipses doit être supérieure à la somme des excentricités de chaque ellipse. Suivant comment sont orientées les ellipses, cela peut limiter jusqu'à quel point il est possible de rapprocher, ou non, les deux ellipses.

Pour vérifier ce domaine de validité, il est possible de calculer la différence entre le membre de gauche et de droite de l'Éq. (II.82). Pour ce faire, on va considérer trois cas différents : (i) les deux ellipses sont suffisamment éloignées $|R_{kl}| \gg |c_l| + |c_k|$, (ii) les ellipses et leur excentricité se

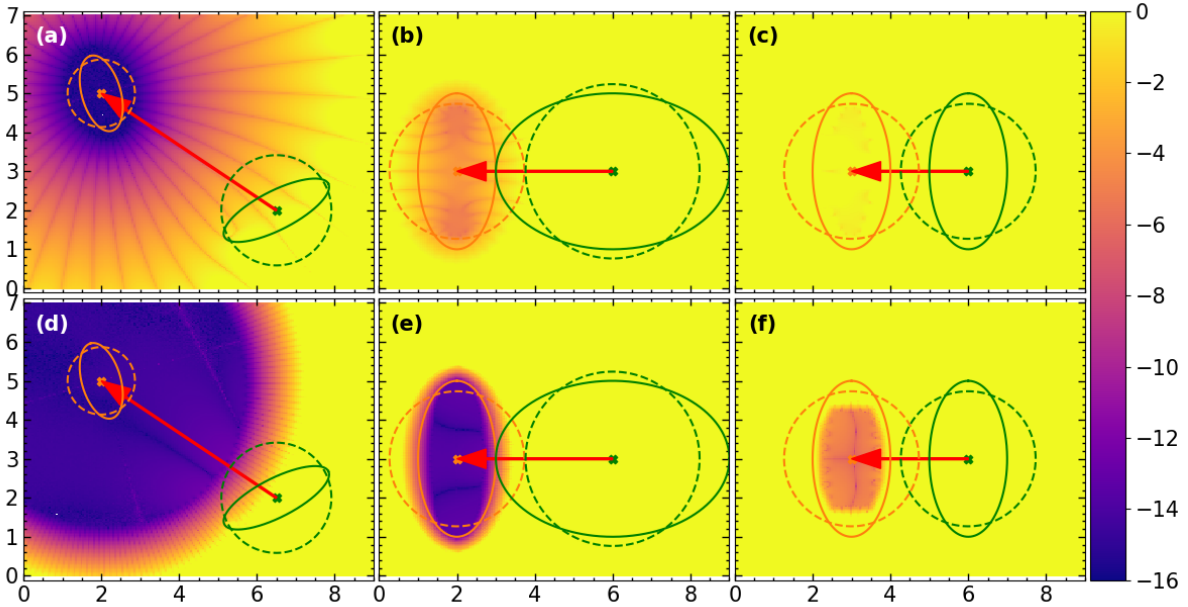


FIGURE II.11 – Domaine de validité du théorème d'addition intérieur

Logarithme de la différence des membres de l'Éq. (II.82) pour différentes configurations de deux ellipses. La première ligne est calculée avec une troncature de 10 ordres multipolaires, alors que la seconde en considère 50. Les particules sont représentées en ligne continue, alors que leur excentricité est représentée en ligne pointillée. La flèche indique la transition effectuée après utilisation du théorème d'addition.

touchent $|R_{kl}| = |c_l| + |c_k|$ et (iii) les ellipses ne se touchent pas mais leur excentricité s'intersecte $|R_{kl}| < |c_l| + |c_k|$. Bien entendu, il est attendu que le cas (iii) ne fonctionne absolument pas. En revanche, il est possible que dans le cas (ii) l'Éq. (II.82) converge moins rapidement vers une solution comparée au cas (i), c'est pourquoi il est aussi intéressant de faire les calculs pour deux troncutures différentes ; on prendra 10 et 50 ordres.

Avant de passer aux résultats, il est important d'expliquer comment savoir si le théorème est valide ou non. L'objectif avec ce théorème est d'exprimer le champ émis par la particule l et définie dans son système de coordonnées à la façon d'un champ incident sur la particule k et donc exprimé dans le système de coordonnées de la particule k . La finalité est ensuite d'appliquer la continuité des champs à l'interface entre le milieu environnant et la particule k . Pour ce faire, il est nécessaire que le champ soit bien défini autour de la particule k et particulièrement à son interface. Pour vérifier la validité du théorème, on cherche donc à avoir une différence entre les deux membres de l'Éq. (II.82) valant 0 autour de la particule k .

Le logarithme de la différence pour les différents cas et les deux troncutures sont illustrés sur la Fig. II.11. Comme attendu, ce théorème n'est pas valide dans le cas (iii), car la différence ne vaut pas 0 à l'interface de la particule k . De plus, passer de 10 et 50 ordres ne permet pas d'améliorer les résultats. À l'opposé, le cas (i) est celui posant le moins de problèmes, et la différence vaut bien 0 quel que soit le nombre d'ordres considéré. Finalement, l'impact de la troncuture est directement observable dans le cas (ii) où, contrairement au cas (i), 10 ordres ne sont pas suffisant pour obtenir une convergence à l'interface de la particule alors que 50 le permettent.

II.5.3 Coefficients de diffusion et flux en champ lointain

En comparaison avec le cas d'une particule circulaire où une relation linéaire existe entre β_n^k et l'illumination globale composée de l'onde incidente et du champ diffusé par toutes les autres particules, Éq. (II.29), pour une particule elliptique aucune relation de la sorte n'existe. En revanche, l'équation de continuité des champs donnée par l'Éq. (II.64) est toujours valable dans le système de coordonnées de chaque particule, sauf qu'ici le coefficient a_n doit être remplacé pour tenir compte de l'illumination des autres particules, ce qui donne le système suivant :

$$\begin{aligned}
 & - \left[\sum_{l \neq k} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} L_n^p \beta_p^l \right] Me_n^{(1)}(\xi_0^k, q_m^k) - \beta_n^k Me_n^{(3)}(\xi_0^k, q_m^k) \\
 & \quad + \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p^k Me_p^{(1)}(\xi_0^k, q_k^k) I_{np}^{mk} = \left[\sum_{p=-\infty}^{+\infty} K_{n-p}^p a_p \right] Me_n^{(1)}(\xi_0^k, q_m^k), \quad (\text{II.86a})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{\gamma_m} \left[\sum_{l \neq k} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} L_n^p \beta_p^l \right] Me_n'^{(1)}(\xi_0^k, q_m^k) - \frac{1}{\gamma_m} \beta_n^k Me_n'^{(3)}(\xi_0^k, q_m^k) \\
 & \quad + \frac{1}{\gamma_k} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p^k Me_p'^{(1)}(\xi_0^k, q_k^k) I_{np}^{mk} = \frac{1}{\gamma_m} \left[\sum_{p=-\infty}^{+\infty} K_{n-p}^p a_p \right] Me_n'^{(1)}(\xi_0^k, q_m^k). \quad (\text{II.86b})
 \end{aligned}$$

Comparé au cas d'agglomérats de particules circulaires où le système n'est constitué que des coefficients de diffusion β_n^k , ici les coefficients intérieurs c_n^k apparaissent dans le système final, rendant sa résolution plus lourde numériquement, car les matrices sont plus larges. Bien entendu, toute

la méthodologie autour du préconditionnement des matrices développée dans la section II.3.3 est toujours applicable dans ce cas-là. À la suite de cette résolution, le champ diffusé par l'agglomérat peut s'écrire comme :

$$\Phi_{\text{sca}}^l(\xi, \eta) = \sum_{k=1}^N \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^k M e_n^{(3)}(\xi_k, q_m^k) m e_n(\eta_k, q_m^k). \quad (\text{II.87})$$

Pour calculer le flux en champ lointain, nous allons supposer que ξ tend vers l'infini ce qui nous permet de considérer les expressions asymptotiques suivantes :

$$\begin{cases} M_{2r+p}^{(3),(4)}(\xi_k, q_m^k) = (-1)^r \sqrt{\frac{2}{\pi v_m^k}} e^{\pm i(v_m^k - (2p+1)\frac{\pi}{4})}, & (\text{II.88a}) \\ v_m^k \underset{\xi \rightarrow \infty}{\sim} v_m - (x_k \cos(\theta) + y_k \sin(\theta)), & (\text{II.88b}) \\ \eta_k \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \eta - \varphi_k. & (\text{II.88c}) \end{cases}$$

En utilisant cet ensemble d'équations, le flux en champ lointain peut être exprimé comme suit :

$$\Psi(\eta) = \frac{2}{\pi k_m} |T(\eta)|^2 = \frac{2}{\pi k_m} \left| \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-i)^p \sum_{k=1}^N \beta_p^k e^{-ik_m(x_k \cos(\eta) + y_k \sin(\eta))} m e_n(\eta - \varphi_k, q_m^k) \right|^2. \quad (\text{II.89})$$

Comme pour tous les cas précédents, la section efficace de diffusion par unité de longueur σ_{sca} s'obtient en intégrant l'Éq. (II.89) de 0 à 2π et celle d'extinction en prenant l'opposée de la partie réelle de $T(\theta_0 + \pi)$.

II.5.4 Comparaison avec les résultats de l'AFMM

L'ensemble des équations de cette partie ont été codées sous Python. Comme pour le cas de la particule unique, il est alors possible de comparer cette méthode de résolution de la diffusion d'un agglomérat de particules elliptiques avec l'AFMM. Pour cela, deux agglomérats constitués respectivement de deux et trois particules sont considérés, voir les Fig. II.12(a) et (e) pour un schéma. Deux longueurs d'onde sont utilisées : $\lambda = 5 \mu\text{m}$ et $\lambda = 50 \mu\text{m}$, ainsi que les deux polarisations (TE et TM), et trois angles d'incidence : illumination par le haut (courbes bleues), en diagonale avec un angle de $\pi/4$ (courbes vertes) et par la droite (courbes rouges). L'ensemble des résultats sont visibles sur la Fig. II.12, où les courbes en pointillés ont été obtenues avec le code Python et celles en traits pleins avec AFMM. Pour une comparaison plus quantitative, la Table II.2 récapitule le ratio des sections efficaces de diffusion calculées avec AFMM et Python. Encore une fois, l'accord entre AFMM et Python est très bon (seul un cas présente des différences significatives), démontrant que cette méthodologie est fonctionnelle. Pour tester plus en avant les capacités des différents codes, il serait intéressant de refaire ce genre de simulations mais en considérant des indices de réfractions plus exigeants, comme ce qui a été fait pour le cas de la particule elliptique unique.

En plus des problèmes déjà soulignés dans la sect. II.4.3 (principalement causés par le calcul des fonctions de Mathieu), lorsque l'on passe à un agglomérat de particules elliptiques, d'autres apparaissent. Le principal problème devient le temps de calcul qui a tendance à très rapidement augmenter lorsque le nombre de particules de l'agglomérat augmente. Pour illustrer à quel

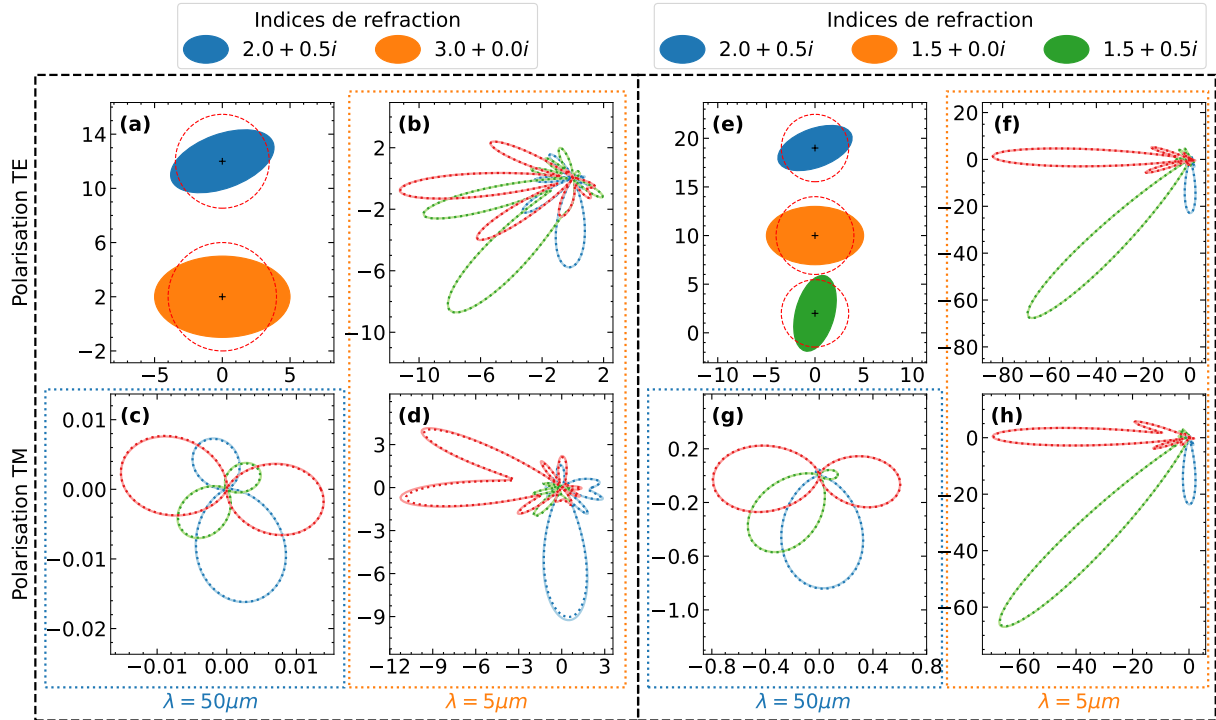


FIGURE II.12 – Comparaison de la diffusion par un agglomérat de particules elliptiques entre Python et AFMM

(a)/(e) Schéma de l'agglomérat utilisé. (autres) Flux diffusé en champ lointain calculé avec la méthode AFMM (trait plein) et le code Python (trait pointillé) pour différentes longueurs d'onde et polarisations. Les courbes rouges sont obtenues pour une illumination par la droite, les bleues par le haut et les vertes en diagonales avec un angle de $\pi/4$.

point le calcul prend plus de temps lorsque des ellipses plutôt que des cercles sont considérées, la Fig. II.13(e) représente le temps de calcul moyen¹³ nécessaire pour résoudre la diffusion par les deux types de particules¹⁴ en fonction du nombre de particules dans l'agglomérat. Résultat, la résolution des ellipses est environ 400 fois plus longue que celle des cercles. Pour résoudre un agglomérat de 200 ellipses, plus de 10 min sont nécessaires, alors que seulement quelques secondes le sont pour des cercles. Pour aller un peu plus loin dans la comparaison, le temps de calcul total a aussi été décomposé en deux parties : le temps nécessaire pour calculer la matrice représentant le système d'équations linéaires (points), et le temps nécessaire pour résoudre le système d'équation linéaires (croix). Pour les deux types de particules, le calcul de la matrice est l'opération prenant le plus de temps. Mais alors que pour les cercles, le calcul de la matrice et la résolution du système tendent à s'équilibrer pour un nombre de particules croissant, pour les ellipses, aucun équilibrage n'est observé. Cette grande différence s'explique encore une fois par la difficulté à calculer les fonctions de Mathieu. Pour améliorer le temps de calcul, il serait nécessaire de refaire le code calculant ces fonctions dans un langage de programmation plus bas niveau que Python, tel que le C, C++ ou Fortran.

En plus d'un temps de calcul plus long, l'autre problème des ellipses par rapport aux cercles est la convergence des sections efficaces (de diffusion et d'absorption) avec le nombre de degrés

13. Pour calculer la moyenne, 50 agglomérats ont été considérés.

14. Cinq degrés multipolaires ont été considérés pour les deux types de particules.

TABLE II.2 – Le ratio des sections efficaces de diffusion entre AFMM et Python, $\sigma_{sca}^{AFMM}/\sigma_{sca}^{Python}$.

Polarisation	Illumination	Deux particules		Trois particules	
		$\lambda = 50 \mu\text{m}$	$\lambda = 5 \mu\text{m}$	$\lambda = 50 \mu\text{m}$	$\lambda = 5 \mu\text{m}$
TE	haut		1.0010		0.9999
	diagonale		0.9992		0.9990
	droite		1.0039		0.9986
TM	haut	1.0038	1.0190	0.9956	0.9998
	diagonale	1.0166	0.9385	0.9982	1.0029
	droite	0.9993	1.0293	0.9959	1.0006

multipolaires. En effet, il est possible de démontrer que les ellipses requièrent plus de degrés multipolaires que les cercles pour atteindre la même précision. Pour ce faire, les Fig. II.13(b-e) récapitulent l'erreur relative de σ_{sca} par rapport à sa valeur convergée en fonction du degré multipolaire d^m et ce pour tous les angles d'incidences et les deux polarisations considérées précédemment, dans le cas $\lambda = 5 \mu\text{m}$. Comme annoncé, la convergence des cercles est plus rapide

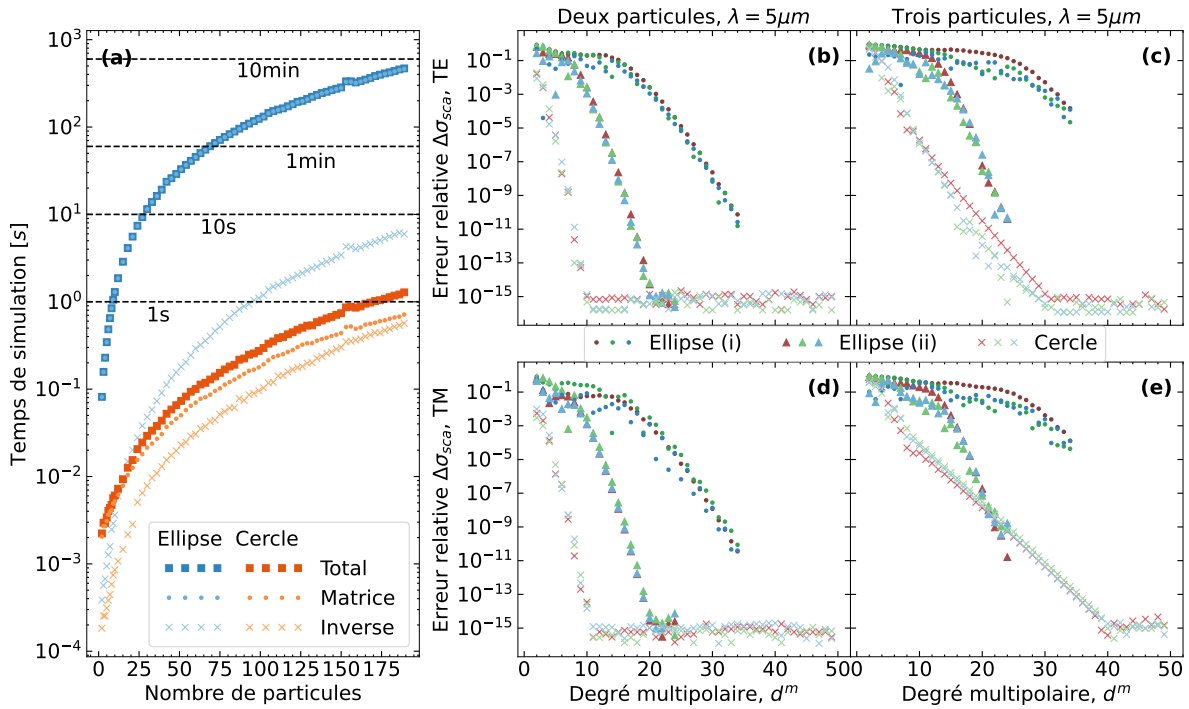


FIGURE II.13 – Comparaison entre des agglomérats de particules elliptiques et circulaires : temps de simulation et degrés multipolaires nécessaires

(a) Comparaison du temps de simulation en fonction du nombre de particules dans le cas de particules circulaires ou elliptiques. Cinq degrés multipolaires ont été considéré $d^m = 5$. (b-e) Erreur relative sur la section efficace de diffusion en fonction du degré multipolaire pour tous les angles d'incidences et les deux polarisations considérés sur la Fig. II.12, dans le cas $\lambda = 5 \mu\text{m}$. Pour les ellipses, deux types de simulations (i) et (ii) ont été réalisées. Pour (i), le calcul des coefficients de l'onde incidente α_p^k à partir de l'Éq. (II.79) considère d^m termes, alors que (ii) en considère $2d^m$ et est donc plus précis.

que celle des ellipses. Mais le problème ne s'arrête pas là. Pour les ellipses, non seulement il est nécessaire de considérer plus de degrés multipolaires que pour les cercles, il est aussi nécessaire d'être beaucoup plus vigilant sur le calcul de l'onde incidente illuminant chaque particule. Pour montrer cet effet du calcul de l'onde incidente, deux simulations différentes (i) et (ii) ont été réalisées dans le cas des ellipses, et nous allons maintenant expliciter leur différence.

Pour rappel, les coefficients α_p^k d'une onde plane incidente sur un agglomérat de cercles peuvent être calculés exactement grâce à l'Éq. (II.32). Au contraire, pour un agglomérat d'ellipses, les coefficients α_p^k de l'onde plane doivent être évalués à partir d'une somme infinie donnée par l'Éq. (II.79). Autrement dit, si le nombre de termes utilisés pour ce calcul n'est pas suffisant, les coefficients α_p^k seront mal calculés (i.e. l'onde incidente sur chaque particule elliptique ne sera pas bien définie), impliquant un mauvais calcul des coefficients β_p^k . Pour le démontrer, les agglomérats d'ellipses ont été calculés de deux manières différentes (i) et (ii). La différence provient de la façon dont les coefficients de l'onde incidente ont été calculés. Dans le cas (i), la somme de l'Éq. (II.79) a été tronquée en utilisant d^m termes, alors que le cas (ii) en a considéré $2d^m$. Autrement dit, l'onde incidente du cas (ii) est calculée avec plus de précision que celle du cas (i). Cette augmentation de la précision se traduit par une convergence plus rapide du cas (ii) par rapport au cas (i), démontrant que le calcul de l'onde incidente est une étape clé de la résolution de la diffusion par des agglomérats de particules. Encore une fois, les agglomérats de cercles n'ont pas ce problème, car il est possible de calculer analytiquement l'onde incidente sur chaque particule à l'aide de l'Éq. (II.32).

II.6 Points clés du chapitre

- Pour résoudre le problème de la diffusion de la lumière par une particule circulaire, il suffit d'évaluer un nombre suffisant de coefficients de diffusion b_n , dont la relation avec les coefficients de l'onde incidentes a_n est donnée par l'Éq. (II.12).
- À partir de ces coefficients de diffusion, il est possible de calculer l'ensemble des propriétés radiatives de la particule, telles que les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption, le flux en champ lointain, ou encore les champs électromagnétiques diffusés par la particule.
- En comparaison, la diffusion de la lumière par une collection de particules circulaires ne peut pas être résolue analytiquement. Il est nécessaire de résoudre numériquement un système d'équations linéaires, donné par l'Éq. (II.33), pour obtenir les coefficients de diffusion β_n^k , à partir desquelles l'ensemble des propriétés du système peuvent être calculées.
- Le passage à une particule elliptique complique la résolution numérique. En effet, comparé à une particule unique circulaire pour laquelle une solution analytique est calculable, pour une ellipse, il est nécessaire de résoudre numériquement un système d'équations linéaires.
- Mis à part une complexité de calcul bien plus grande, le cas d'une collection d'ellipses est très similaire à celui d'une collection de cercles.

Chapitre III

Homogénéisation des milieux hétérogènes

III.1 Introduction à l'homogénéisation

III.1.1 Approximation des milieux effectifs

Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, calculer le comportement électromagnétique d'ensemble de particules peut être très complexe, et cela dû principalement aux interactions entre les particules. Même lorsque deux particules seulement sont considérées, aucune solution analytique ne peut être obtenue. Par conséquent, la diffusion dépendante de multiples particules ne peut être réellement traitée qu'à l'aide de simulations numériques qui sont bien souvent très coûteuses en termes de puissance et/ou de temps de calcul. Encore aujourd'hui, mis à part quelques potentiels supercalculateurs, les capacités numériques accessibles par tout un chacun sont insuffisantes pour simuler des échantillons macroscopiques contenant des millions de particules. Au contraire, le comportement électromagnétique de matériaux homogènes est beaucoup plus simple et accessible : la théorie de Mie pour des sphères homogènes date de 1908 [5] et la diffusion de la lumière dans l'atmosphère, qui peut être considérée comme un milieu homogène, a été étudiée en détail à la fin du 19^{ème} siècle [136]. Dès lors, la question de pouvoir caractériser le comportement d'un milieu hétérogène à travers celui d'un milieu homogène est d'une grande importance ; répondre à cela revient à faire de l'homogénéisation.

De manière générale, tout matériau est constitué d'un ensemble de diffuseurs (atomes, molécules ou particules), et il serait donc nécessaire de toujours considérer le problème de la diffusion à plusieurs corps. Heureusement, cela n'est pas le cas, et il est possible de démontrer que dans l'hypothèse où les diffuseurs sont des dipôles et forment une distribution homogène, ce problème se réduit à la simple utilisation d'un indice de réfraction, dit effectif [137]. L'utilisation d'un indice de réfraction effectif sous-tend qu'une onde plane se propageant dans le milieu multiphasique conserve sa forme et n'est atténuée que par absorption et non par diffusion [138]. La partie imaginaire de l'indice effectif permet alors d'estimer à la fois la transmission à travers le milieu et le taux d'absorption à l'intérieur de celui-ci. Dans ce cas-là, on parle de milieu effectif non restrictif qui est une notion introduite pour la première fois par Bohren [139] et dont la démonstration numérique a été faite par Mishchenko et al. dans le cas de particules non résonantes [140]. Pour pouvoir homogénéiser de manière non-restrictive un milieu multiphasique, quatre prérequis

principaux sont nécessaires :

- (i) Les inhomogénéités doivent avoir une taille suffisamment grande pour être décrite par des grandeurs macroscopiques telles que la permittivité, la perméabilité, l'indice de réfraction, etc. Autrement, des effets quantiques sont à prendre en compte et les propriétés optiques deviennent dépendantes de la taille et de la forme de la particule [141]. Par exemple, les matériaux diélectriques verront leur permittivité affectée par le confinement quantique [142], et cela, pour des tailles inférieures au rayon de Bohr de l'exciton du matériau [143], typiquement autour de 20 nm. Pour des particules métalliques, des corrections similaires ont été obtenues [144], en revanche ces effets quantiques apparaissent pour des tailles plus petites, typiquement autour de 2 nm [145, 146].
- (ii) La longueur d'onde doit être très grande devant la taille des hétérogénéités (régime quasi-statique $\lambda \rightarrow \infty$). Dès lors, une onde traversant un tel milieu ne sera pas capable de distinguer la micro-structuration et percevra le milieu comme homogène [147],
- (iii) Le volume du milieu hétérogène à homogénéiser doit contenir un grand nombre d'hétérogénéités, et donc être suffisamment grand par rapport à leur taille. Par exemple, il semble peu probable qu'une structure composée d'une dizaine de particules seulement puisse être considérée comme homogène.
- (iv) Le milieu multiphasique doit être non résonant. C'est d'ailleurs sur ce dernière point que va porter une partie de l'étude sur l'homogénéisation traitée dans ce manuscrit.

Dans le cas où l'une de ces conditions n'est pas remplie, l'homogénéisation devient restrictive, en ce sens que les propriétés effectives calculées ont alors une validité restreinte par rapport aux indices de réfraction des matériaux homogènes. Par exemple, si les particules ne sont pas infiniment petites par rapport à la longueur d'onde, l'onde incidente n'est plus uniquement atténuée par absorption, mais aussi par diffusion. Cela implique que la seule connaissance de l'indice effectif ne permet pas de prédire l'aspect du milieu : dans le visible, il pourra être noir si l'absorption domine, laiteux si la diffusion domine, ou une combinaison des deux. Autre exemple d'homogénéisation restrictive, le cas où les particules sont très diluées (distance moyenne entre les particules très grande) et très petites par rapport à la longueur d'onde, il est alors possible que la texture résonne très fortement dès lors que les particules sont excitées à leur résonance individuelle ($\varepsilon(\lambda) = -1$). Cela est par exemple le cas pour un ensemble d'atomes résonants [148]. Pour atténuer ces effets de résonances, il est nécessaire que la distance moyenne entre diffuseurs soit bien plus petite que λ afin que les interactions entre les atomes inhibent le comportement individuel des particules. Pour les milieux restrictifs, la partie réelle de l'indice effectif permet d'obtenir la direction de la partie non diffusée du faisceau à l'aide des lois de Snell-Descartes, alors que la partie imaginaire correspond à l'atténuation globale du faisceau (diffusion et absorption).

Finalement, si les particules ont une taille similaire à la longueur d'onde, la diffusion aura tendance à être très importante. À ce moment-là, on entre dans le régime des milieux hétérogènes et les concepts d'homogénéisation et de propriétés effectives, si tant est qu'elles aient encore un sens, restent à définir. Pour une discussion plus poussée sur le lien entre la taille des particules et le concept de milieu restrictif voir le travail de Werdehausen et al. [149].

Initialement, les différentes études traitant de l'homogénéisation de milieux composites se sont concentrées sur l'obtention de formules analytiques reliant les propriétés effectives du composite

aux propriétés de ses constituants. On parle alors d'approximation des milieux effectifs (AME). En ce sens, les travaux de Mossotti de 1846 [150], de Lorentz de 1870 [151], de Clausius de 1879 [152] et de Lorenz de 1880 [153] ont permis la fondation de la discipline, pour un résumé historique voir [154,155]. Néanmoins, pour avoir une meilleure compréhension des approximations faites et donc des limitations des AMEs associées à leurs travaux, il est intéressant de retracer certains de leurs résultats.

Soit un volume V de l'espace, typiquement une sphère ou un cube, constitué de N petites particules de polarisabilité α , la densité de particules est donc donnée par $n = N/V$. Ces particules sont approximées par des dipôles et toute interaction entre elles est négligée. Ce système est placé dans un champ électrique constant \mathbf{E}_{ext} . Ainsi, chaque particule acquiert un moment dipolaire $\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}_{\text{ext}}$. Par ailleurs, si le système dans sa globalité (donc en considérant toutes les particules) peut être représenté par une permittivité ε , alors le moment dipolaire total est donné par :

$$\mathbf{d}_{\text{tot}} = V \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_{\text{tot}} = N \alpha \mathbf{E}_{\text{ext}}, \quad (\text{III.1})$$

où \mathbf{E}_{tot} est le champ total produit par le système (la somme de \mathbf{E}_{ext} et du champ produit par toutes les particules) donné par [156] :

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} \approx \left(1 - \frac{4\pi}{3} n \alpha\right) \mathbf{E}_{\text{ext}}. \quad (\text{III.2})$$

Après insertion de cette dernière équation dans l'Éq. (III.1), il est possible d'obtenir la relation entre α et les constituants du mélange, on obtient alors la formule de Clausius-Mossoti (CM) :

$$\frac{4\pi}{3} n \alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (\text{III.3})$$

Pour obtenir cette formule, il a été considéré que les particules sont dans le vide ; si le milieu environnant est différent du vide et a une permittivité ε_m , il suffit alors de faire la transformation $\varepsilon \rightarrow \varepsilon/\varepsilon_m$. La formule de CM est exacte dans l'hypothèse où les particules sont infiniment petites et placées sur les nœuds d'un réseau cubique infini [53, sect. 4.6]. En revanche, elle ne l'est pas pour des particules de taille finie et/ou placées aléatoirement dans l'espace. Pour comprendre cette limitation, il est possible de prendre le cas d'un matériau non absorbant, induisant que ε est réel. D'après l'Éq. (III.3), une valeur réelle de ε implique que α est aussi réel et donc que le faisceau incident n'est pas atténué lors de sa propagation dans le composite. Or même un dipôle unique de taille finie diffuse très légèrement la lumière et donc atténue l'onde incidente. Différentes corrections de la formule originelle permettant d'inclure l'effet d'une taille finie des diffuseurs ont été proposées dans la littérature [157,158].

À partir de la relation de CM, il est possible de formuler l'une des AMEs les plus utilisées pour décrire le comportement d'un milieu hétérogène composé de particules impénétrables : la théorie de Maxwell Garnett (MG) de 1904 [159]. Pour cela, considérons que les particules polarisables sont des sphères de permittivité ε_p et de rayon a très petit par rapport à la longueur d'onde, il est alors possible d'utiliser la polarisabilité donnée par les lois de l'électrostatique [54, sect. 7.7] :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} a^3. \quad (\text{III.4})$$

En insérant cette équation dans la formule de CM, on obtient la formule donnant la permittivité effective de MG (ε_{MG}) en fonction des propriétés du milieu multiphasique, à savoir :

$$\frac{\varepsilon_{\text{MG}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{MG}} + (n_d - 1)\varepsilon_m} = f_p \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + (n_d - 1)\varepsilon_m}, \quad (\text{III.5})$$

où f_p est la fraction volumique des particules et n_d donne la dimensionnalité du système (1, 2 et 3D). À noter que l'utilisation de la formule de CM n'est qu'une des manières d'obtenir la relation de MG. En effet, il en existe d'autres aboutissant toutes au même résultat, l'annexe B.2 aborde le calcul se basant sur une particule cœur-coquille [160,161]. Bien que cette équation ait été obtenue en considérant des particules sphériques, le résultat final ne contient aucune information sur la morphologie des particules. Il est donc possible de considérer que cette formule est valide pour n'importe quelle forme de particules tant que le mélange est dans l'ensemble isotrope et uniforme spatialement [162]. En revanche, si le mélange n'est pas isotrope soit parce que les particules ne sont pas sphériques, soit parce que les constituants sont anisotropes, alors il est nécessaire de considérer des extensions à MG [163–165].

Une des hypothèses les plus drastiques considérées dans l'obtention du modèle de MG est l'indépendance des particules dipolaires. Autrement dit, les particules n'interagissent pas entre elles (régime de diffusion indépendante). Or, plus la fraction volumique des particules est élevée et plus il est attendu que le couplage entre dipôles devienne important. Cela implique clairement que la validité de la formule de MG diminue à mesure que la fraction volumique augmente. Par exemple, si l'on considère que la condition d'indépendance est valide tant qu'un dipôle ressent moins de 1 % du champ électrique produit par ses voisins, alors la fraction volumique maximale de validité est autour de 10 % [166, sect. 3.6.3]. En revanche, il a été montré que dans le cas très spécifique pour lequel les particules occupent aléatoirement¹ certains des nœuds d'un réseau régulier, alors la validité de la formule de MG augmente considérablement et peut atteindre des valeurs allant de 20 % jusqu'à 40 % [167]. Bien entendu, toutes ces valeurs dépendent très fortement de la force d'interaction entre les particules et donc de leurs caractéristiques (taille et indice de réfraction). Par exemple, dans le cas où des résonances sont susceptibles d'apparaître, on s'attend à ce que la validité du modèle de MG diminue grandement quelle que soit la fraction volumique. Par ailleurs, il est aussi possible que les particules ne soient pas parfaitement des dipôles et que des multipôles d'ordres supérieurs soient excités, ce qui n'est pas pris en compte dans l'AME de MG. L'impact des multipôles sur les propriétés effectives a été étudié en détail par Felderhof [168], ce qui l'a amené à formuler une correction de la formule de MG [169].

Une des propriétés de l'Éq. (III.5) est d'être asymétrique vis-à-vis de la transformation $\varepsilon_p \leftrightarrow \varepsilon_m$; en clair, il n'est pas équivalent de considérer un mélange d'une phase A insérée dans B ou un mélange de B dans A. Ce genre de comportement est recherché dans le cas où l'on modélise des structures contenant des particules bien séparées – Fig. III.1(a) – car il y a bien un matériau hôte et un matériau inséré ayant des rôles différents. En revanche, dans le cas de structures formées d'agrégats interpénétrables – Fig. III.1(b) – les différents matériaux deviennent équivalents, et interchanger les deux ne devrait pas modifier les propriétés globales. À ce moment-là, il est plus pertinent d'utiliser l'AME de Bruggeman (BG) qui est invariante par la transformation $\varepsilon_p \leftrightarrow \varepsilon_m$;

1. Tous les nœuds ne sont pas occupés par une particule, et ceux occupés sont choisis aléatoirement.

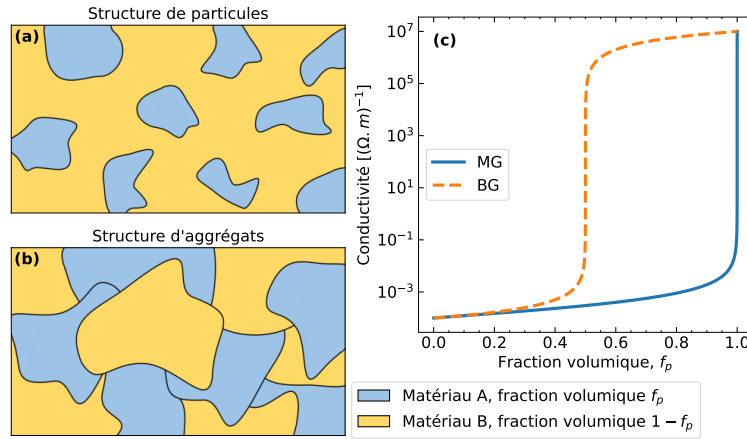


FIGURE III.1 – Comparaison entre les théories de Maxwell Garnett et de Bruggeman (a)/(b) illustration d'un mélange à deux phases ayant une micro-structure correspondant à l'AME de MG/BG. (c) Conductivité effective, calculée à l'aide des AMEs de MG et de BG, d'un matériau isolant 2D auquel on ajoute progressivement un matériau conducteur. Aucun seuil de percolation n'est visible dans l'AME de MG, contrairement à l'AME de BG avec un seuil pour $f_p = 50\%$.

elle est donnée par [170] :

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{BG}}{\varepsilon_A + (n_d - 1)\varepsilon_{BG}} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{BG}}{\varepsilon_B + (n_d - 1)\varepsilon_{BG}} = 0, \quad (\text{III.6})$$

où $f_A + f_B = 1$ et ε_{BG} est la permittivité effective. L'approche de Bruggeman consiste à ne considérer explicitement qu'une particule de matériaux A ou B et à remplacer le reste des particules par un matériau équivalent convenablement choisi et caractérisé par le paramètre ε_{BG} . L'interaction entre la particule et ce matériau équivalent permet de mimer les multiples interactions entre particules, ce qui correspond à l'approximation de champ moyen ("mean-field approximation"). À noter que cette équation est aussi connue sous le nom d'AME de Böttcher [171] ou de Polder-van Santen [172] qui l'ont exprimée sous des formes différentes, mais équivalentes.

Jusqu'à maintenant, les AMEs présentées ne permettent de considérer que des matériaux composés de deux phases différentes. Or, certains matériaux sont constitués de plus de deux phases ; par exemple, la neige mouillée est constituée de glace, d'eau et d'air. Pour homogénéiser ces composites, il est possible et assez direct de généraliser les théories de MG et BG à des mélanges contenant plus de deux phases [154] :

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{MG} + (n_d - 1)\varepsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + (n_d - 1)\varepsilon_m}, \quad (\text{III.7})$$

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{BG}}{\varepsilon_i + (n_d - 1)\varepsilon_{BG}} = 0, \quad (\text{III.8})$$

où la somme se fait sur les différentes phases. En revanche, la justification physique de l'Éq. (III.7) est moins fondée que son homologue de l'Éq. (III.5), car il est nécessaire de considérer que toutes les particules ressentent le même champ effectif \mathbf{E}_{tot} . Or, il est attendu que le champ autour de particules fortement polarisables soit plus fort que celui autour de particules moins polarisables, rendant cette approximation discutable. Au contraire, la généralisation de la formule de BG,

Éq. (III.8), ne pose pas ce genre de problèmes.

En plus de la différence de symétrie, la théorie de BG prédit l'existence d'un seuil de percolation, alors que celle de MG n'en a pas. Pour rappel, la percolation d'un système désigne l'apparition d'un chemin ininterrompu, et donc de taille infinie, formé par des particules en contact. Cette absence de seuil de percolation de la théorie de MG est d'ailleurs souvent un argument utilisé pour justifier que ce modèle n'est pas applicable aux fortes fractions volumiques pour lesquelles la probabilité d'obtenir une percolation est élevée. Cette différence est visible sur la Fig. III.1(c) qui représente la conductivité effective d'un composite 2D constitué d'un matériau isolant graduellement remplacé par un matériau conducteur, et calculé par les théories de MG et BG. Comme on peut l'observer, la théorie de MG n'a aucun seuil de percolation en ce sens que le mélange est isolant et le reste jusqu'à être complètement remplacé par le matériau conducteur. Au contraire, il est attendu qu'à partir d'une certaine fraction volumique, un chemin de percolation se crée et donc que la conduction soit possible, résultant en une forte augmentation de la conductivité. Ce phénomène est observable pour la théorie de BG avec un seuil de percolation à $f_p = 50\%$ ².

Bien que cette caractéristique du modèle de BG soit intéressante, cela ne veut pas dire que la théorie de BG décrive parfaitement la physique du système et donc permette son homogénéisation. De nombreuses études ont montré les failles et faiblesses des AMEs de MG et de BG originelles [173–175]. La plus grande limite de ces théories est l'hypothèse que les particules sont infiniment petites. Or dans la plupart des cas pratiques, cette approximation est inexacte et les particules sont de taille non négligeable. En plus d'avoir un impact potentiel sur la permittivité effective, une taille non négligeable des particules peut occasionner l'apparition d'une perméabilité magnétique effective différente de l'unité, même lorsque les particules ou le milieu environnant sont non magnétiques [139]. En ce sens, de nombreux travaux ont été menés pour inclure cet effet de taille, ce qui en retour permet d'améliorer la précision et l'applicabilité des AMEs.

La plupart des études se sont concentrées sur des extensions de l'AME de MG. On peut citer la théorie de Maxwell-Garnett-Mie (MGM) suggérée par Doyle [176] et qui consiste à remplacer la polarisabilité donnée par l'électrostatique – Éq. (III.4) – par celle de la théorie de Mie :

$$\alpha = i \frac{3a^3}{2x^3} a_1, \quad \implies \quad \varepsilon_{\text{MGM}} = \varepsilon_m \frac{x^3 + 3if_p a_1}{x^3 - 3if_p a_1/2}, \quad (\text{III.9})$$

où $x = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}a/\lambda$ est le paramètre de taille de la particule et a_1 est le coefficient de diffusion dipolaire électrique, voir par exemple [56, sect. 9.25]. L'avantage de cette AME est qu'en utilisant un raisonnement similaire, il est possible d'inclure une perméabilité effective donnée par [177] :

$$\mu_{\text{MGM}} = \mu_m \frac{x^3 + 3if_p b_1}{x^3 - 3if_p b_1/2}, \quad (\text{III.10})$$

où b_1 est le coefficient de diffusion dipolaire magnétique. En revanche, comme l'a montré Quin-ten dans son livre [57, sect. 14.1], ces relations ne sont valides que si a_1 (resp. b_1) représente entièrement le champ électrique (resp. magnétique), ce qui n'est pas toujours le cas. D'autres extensions de la théorie de MG sont disponibles dans l'étude comparative de Ruppim [178].

2. En 3D, le seuil de percolation est de $f_p = 33\%$.

Pour une extension de l'AME de BG, il est possible de se tourner vers les travaux de Belyaev et Tyurnev pour des particules métalliques dans un milieu diélectrique [179]. Leur modèle considère que le champ à l'intérieur des particules est non uniforme, permettant ainsi de prendre en compte la taille finie des particules. L'interaction entre particules est quant à elle traitée de la même manière que dans l'approche de Bruggeman (approximation de champ-moyen). En plus d'obtenir une formule pour la permittivité effective dépendant de la taille des particules, une formule pour la perméabilité effective a aussi été énoncée, toutes deux peuvent être résumées par :

$$\left\{ f_p \frac{\gamma_p J(k_p a) - \gamma_{\text{eff}}}{\gamma_p J(k_p a) + (n_d - 1)\gamma_{\text{eff}}} + (1 - f_p) f_p \frac{\gamma_m - \gamma_{\text{eff}}}{\gamma_m + (n_d - 1)\gamma_{\text{eff}}} = 0, \right. \quad (\text{III.11a})$$

$$\left. \left\{ J(x) = 2 \frac{1 - x \cot x}{x^2 + x \cot x - 1}, \right. \right. \quad (\text{III.11b})$$

où γ correspond soit à ε soit à μ , et k_p est la norme du vecteur d'onde de la particule.

Finalement, en plus des AMEs de MG et de BG originelles ou étendues, il existe de nombreuses autres formules des milieux effectifs, utilisées dans différentes branches de la science, telle que la physique du solide ou la géophysique, cf. [180, sect. 9.4] pour un catalogue des plus usuelles. Parmi ces dernières, il y en a une qu'il est particulièrement intéressant de mentionner, car elle tente d'unifier différentes AMEs. Elle a été proposée par Sihvola et repose sur des considérations heuristiques qui permettent d'obtenir pour un milieu multiphasique 3D [181] :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_m + \nu(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m)} = f \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m + \nu(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m)}, \quad (\text{III.12})$$

où ν est un nombre positif arbitraire et sans dimension. Différents choix de ν permettent de retrouver certaines des formules présentées précédemment : $\nu = 0$ donne MG, $\nu = 2$ BG et $\nu = 3$ correspond à la formule du potentiel cohérent ("*coherent potential formula*") qui est aussi une AME [180, sect. 9.2]. Par ailleurs, il est possible de montrer que le seuil de percolation de cette formule est donné par $f_p = 1/(1 + \nu)$ [182]. Le fait qu'il soit possible de regrouper des AMEs radicalement différentes dans la même expression semble indiquer qu'une théorie des milieux effectifs plus générale existe [183].

Malgré toutes les améliorations proposées depuis l'introduction des premières AMEs, l'application de ces théories reste limitée et il est nécessaire de toujours garder un esprit critique vis-à-vis des quantités effectives obtenues. Un des problèmes principaux de ces théories est qu'elles ne sont pas des approximations au sens mathématique du terme, c'est-à-dire qu'aucun terme n'est négligé dans leur formulation. Au contraire elles sont basées sur des hypothèses *ad hoc* permettant d'obtenir un modèle simplifié et résoluble, mais qui peut être déconnecté du système initial, plus complexe et souvent impossible à résoudre [184, chap. 9]. Cela rend très compliqué l'estimation de leur précision, car il n'est pas possible d'évaluer l'impact des termes négligés (ils n'existent pas), et souvent la solution exacte n'est pas connue du fait d'un manque d'informations sur la micro-structure exacte du système étudié. Face à cette difficulté à obtenir des valeurs exactes de la permittivité effective, certains chercheurs se sont penchés sur l'obtention de limites théoriques pour la permittivité effective.

III.1.2 Limites théoriques de la permittivité effective

Lorsqu'aucune information a priori n'est connue sur la micro-structure du milieu multiphasique étudié, et que seules la permittivité des constituants et, potentiellement, leur fraction volumique sont connues, alors il peut être très complexe, voire impossible, d'obtenir des valeurs exactes de la permittivité effective. Dans ces circonstances, il est préférable de chercher à borner la permittivité effective entre des limites hautes et basses. Dans le cas où le composite à n_d dimensions est constitué de deux phases dont les permittivités sont réelles et positives (avec $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$), différentes limites ont été obtenues suivant la quantité d'informations à disposition [185] :

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_{\text{eff}} \leq \varepsilon_2, \quad (\text{III.13})$$

$$\left(\frac{f_1}{\varepsilon_1} + \frac{f_2}{\varepsilon_2} \right)^{-1} \leq \varepsilon_{\text{eff}} \leq f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2, \quad (\text{III.14})$$

$$\varepsilon_1 \left[1 + \frac{n_d f_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{n_d \varepsilon_1 + f_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right] \leq \varepsilon_{\text{eff}} \leq \varepsilon_2 \left[1 + \frac{n_d f_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{n_d \varepsilon_2 + f_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right]. \quad (\text{III.15})$$

où l'Éq. (III.13) ne nécessite que la connaissance des permittivités des constituants, alors que la fraction volumique de chaque phase est aussi nécessaire pour l'Éq. (III.14), l'Éq. (III.15) requérant en plus de faire l'hypothèse que le mélange est isotrope. Clairement, l'Éq. (III.13) correspond aux limites non triviales les plus simples imaginables. L'Éq. (III.14) a été formulée pour la première fois par Wiener en 1904 [186]. La borne inférieure est atteinte pour un composite dont les constituants sont des condensateurs plans, tous alignés, soumis à un champ électrique perpendiculaire au plan, Fig. III.2(a). La borne supérieure est quant à elle obtenue lorsque le champ électrique est parallèle au plan, Fig. III.2(b). L'Éq. (III.15) a été démontrée par Hashin et Shtrikman (HS) en 1962 [187]. Un des systèmes permettant d'atteindre la borne inférieure (resp. supérieure) de HS est celui entièrement constitué de n_d -sphères du type cœur-coquille pour lesquelles le cœur est constitué d'un matériau ε_2 (resp. ε_1) et la coquille d'un matériau ε_1 (resp. ε_2). La proportion entre les deux est alors donnée par les fractions volumiques f_1 et f_2 . Par ailleurs, les sphères doivent remplir complètement l'espace impliquant que différentes tailles coexistent dans le système, Fig. III.2(c). Un autre système est celui constitué de n_d -cubes arrangés périodiquement dans l'espace [175]. Finalement, il est intéressant de noter que les limites de HS sont équivalentes (voire égales) à l'AMEs de MG.

Dans le cas où les constituants du milieu multiphasique ont des permittivités complexes, il est nécessaire de raisonner dans le plan complexe de ε et les limites sur les propriétés effectives correspondent à des zones du plan à l'intérieur desquelles ε_{eff} doit se situer. Comme dans le cas réel, il est possible d'énoncer différentes limites suivant la quantité d'informations disponibles, et plus cette quantité est importante et plus les limites seront restrictives. En ce sens, Bergman [185, 188] et Milton [189, 190] ont tous deux, et indépendamment l'un de l'autre, introduit une nouvelle méthode permettant d'obtenir ces limites qui n'est pas basée sur des principes variationnels [191]. Cette méthode se base sur une représentation analytique de la permittivité effective développée par Bergman [192] et dont on parlera plus en détail dans la section suivante. Le résultat de cette méthode est un ensemble de lignes paramétriques définissant des régions du plan complexe pour

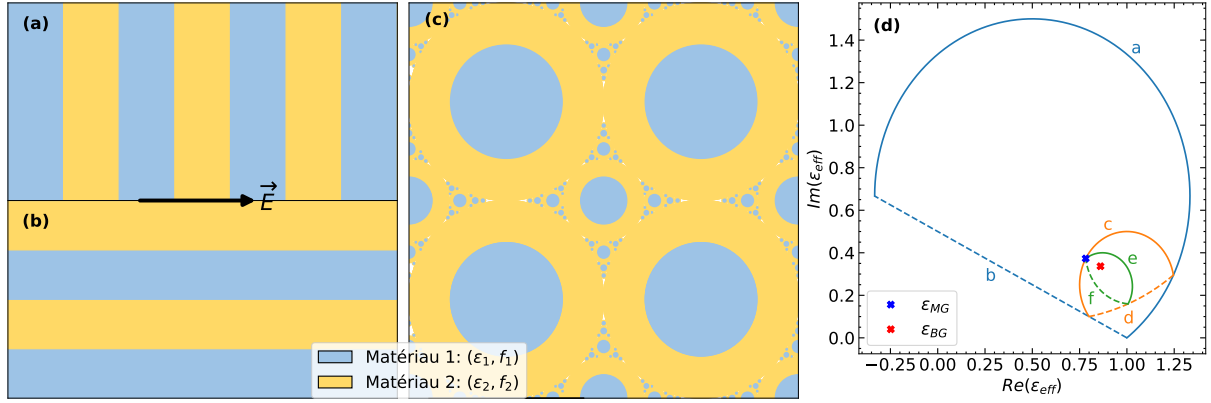


FIGURE III.2 – Exemple de limites théoriques de la permittivité effective
 (a)/(b) *Système physique atteignant les limites minimales/maximales de Wiener.* (c) *Système physique représentant les limites de Hashin et Shtrikman.* (d) *Limites dans le plan complexe décrites par les Éqs. (III.16) d'un milieu multiphasique 2D, ayant comme paramètres $s = 0.6 + 0.3i$ et $f_1 = 1 - f_2 = 15\%$.*

lesquelles ϵ_{eff} doit se situer et qui sont données par [185] :

$$(1) \begin{cases} E_a(t) = \epsilon_2 \frac{s-1}{s-t}, & 0 < t < 1, \\ E_b(t) = \epsilon_2 \frac{s-t}{s}, & 0 < t < 1, \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.16a)} \\ \text{(III.16b)} \end{matrix}$$

$$(2) \begin{cases} E_c(t) = \epsilon_2 \frac{s-t-f_1}{s-t}, & 0 < t < f_2, \\ E_d(t) = \epsilon_2 \left(1 - \frac{f_1 s - t + f_2}{s(s-t)} \right), & f_2 < t < 1, \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.16c)} \\ \text{(III.16d)} \end{matrix}$$

$$(3) \begin{cases} E_e(t) = \epsilon_2 \left(1 - \frac{f_1(s-t)}{s(s-t-f_2/n_d)} \right), & 0 < t < \frac{n_d-1}{n_d}, \\ E_f(t) = \epsilon_2 \left(1 - \frac{f_1(s-t)}{(s-t)(s-f_2/n_d) - f_2(1-t)(n_d-1)/n_d} \right), & \frac{n_d-1}{n_d} < t < 1, \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.16e)} \\ \text{(III.16f)} \end{matrix}$$

où $s = 1/(1 - \epsilon_1/\epsilon_2)$. Comme pour le cas de permittivités réelles (Éqs. (III.13-III.15)), l'ensemble d'équations (1) ne suppose que la connaissance des permittivités complexes, alors que la fraction volumique est aussi nécessaire pour l'ensemble (2), et l'ensemble (3) requiert en plus de faire l'hypothèse que le mélange est isotrope. Un exemple de ces lignes paramétriques est donné dans la Fig. III.2(d) pour $s = 0.6 + 0.3i$ et $f_1 = 1 - f_2 = 0.15$. On peut distinctement observer que les limites décrites par les lignes E_e et E_f sont les plus restrictives. Si ϵ_1 et ϵ_2 sont réelles avec $\epsilon_1 < \epsilon_2$, alors chaque ensemble d'équations se simplifie en leur homologue présenté plus haut, Éqs. (III.13-III.15). Pour une extension de ces limites à des mélanges composés de plus de deux phases, il est possible de se référer aux travaux de Golden [193].

L'avantage de la méthode développée par Bergman et Milton est qu'il est possible de rajouter autant d'informations qu'il y en a de disponibles ou, au contraire, enlever celles qui manquent. Par exemple, il est possible de calculer des limites lorsque le composite est isotrope et que ϵ_1 et ϵ_2 sont connues, mais pas f_1 et f_2 [185]. Il est même possible d'inclure des informations plus globales sur la nature même du système, telles que le fait que le composite soit composé de particules

non percolantes [194], ou encore, la relation qui existe entre la permittivité effective du milieu multiphasique original $\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ et le cas dual, pour lequel le rôle des deux phases est interchangé $\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_2, \varepsilon_1)$ [185]. En effet, Keller [195] et Mendelson [196] ont démontré pour des mélanges 2D qu'il existe une relation exacte entre $\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ et $\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_2, \varepsilon_1)$, alors que Schulgasser [197] l'a fait pour des mélanges 3D :

$$\forall \varepsilon_1, \varepsilon_2 \in \mathbb{C} \quad \begin{cases} \varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = \varepsilon_1\varepsilon_2, & (2\text{D}), \\ \varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_2, \varepsilon_1) \geq \varepsilon_1\varepsilon_2, & (3\text{D}). \end{cases} \quad \begin{matrix} (III.17a) \\ (III.17b) \end{matrix}$$

Finalement, en plus des limites présentées jusqu'à maintenant qui ne supposent que la connaissance des permittivités et des fractions volumiques des constituants et la nature isotropique ou non du mélange, il est possible d'inclure des informations structurelles plus complexes telles que les fonctions de corrélation à deux et trois particules [198], permettant d'obtenir des limites bien plus restrictives [199, 200]. En revanche, la difficulté d'obtention de ces fonctions pour de véritables matériaux rend cette approche peu applicable.

III.1.3 Théorie de Bergman et de la densité spectrale

Les différentes limites de la permittivité effective, dans le plan complexe, présentées précédemment ont été formulées à l'aide de la représentation analytique de la permittivité effective développée par Bergman en 1978 [192] et dont une démonstration rigoureuse a été formulée par Golden et Papanicolaou [201]. En plus, de permettre l'obtention de limites, cette théorie est aussi capable de prédire les propriétés effectives d'un milieu multiphasique. En revanche, en comparaison aux AMEs, elle ne fait aucune hypothèse vis-à-vis de la forme des particules ou de leur distribution. Cette méthode se veut donc plus rigoureuse et plus juste que les AMEs précédemment présentées. La seule hypothèse nécessaire est celle du régime quasi-statique qui est à la base de l'homogénéisation.

Soit un composite à n_d dimensions composé de deux matériaux de permittivités ε_1 et ε_2 et de fractions volumiques f_1 et f_2 , dont la permittivité effective est ε_{eff} . Comme le problème d'homogénéisation est linéaire, i.e. $\varepsilon_{\text{eff}}(\lambda\varepsilon_1, \lambda\varepsilon_2) = \lambda\varepsilon_{\text{eff}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ [202], seuls les ratios entre permittivités sont réellement importants et on peut donc introduire les variables complexes suivantes :

$$F(s) = 1 - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2}, \quad s = \frac{1}{1 - \varepsilon_1/\varepsilon_2}, \quad (III.18)$$

où comme on peut le remarquer s est un paramètre incluant toute la chimie des différents matériaux, c'est pourquoi il est souvent qualifié de paramètre matériau. Il a été démontré que la fonction F possède les propriétés suivantes [201] :

1. F est une fonction analytique dans l'ensemble du plan complexe s excepté sur l'intervalle $[0, 1]$,
2. l'image du demi-plan supérieur par F est le demi-plan supérieur, i.e. $\text{Im}(s) > 0 \implies \text{Im}[F(s)] \geq 0$, autrement dit F est une fonction de Herglotz [203, sect. 2.2],
3. pour tout $s > 0$, il existe un nombre M tel que $|sF(is)| \leq M$.

D'un point de vue physique, le fait que F soit une fonction de Herglotz signifie que si les maté-

riaux du mélange sont passifs³, alors le mélange est, lui aussi, passif. Finalement, ces propriétés permettent l'utilisation d'un théorème de la théorie des fonctions impliquant que [204, Vol II, sect. 59] :

$$F(s) = \int_0^1 \frac{g(x)}{s-x} dx, \quad (\text{III.19})$$

où g est la densité spectrale. C'est une mesure positive définie sur l'intervalle $[0, 1]$ qui ne dépend que de la micro-structure du mélange.

L'avantage incontesté de cette représentation est qu'elle sépare la contribution des matériaux, contenue dans la paramètre matériau s , de la contribution due à la micro-structure du mélange, contenue intégralement dans la densité spectrale g . Cela implique que si l'on connaît g pour une géométrie particulière, alors il est possible de calculer ε_{eff} pour n'importe quel couple $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ par simple application de l'Éq. (III.19). Par ailleurs, l'information sur la micro-structure du composite est contenue dans les moments g_n de la fonction g définis par :

$$g_n = \int_0^1 x^n g(x) dx. \quad (\text{III.20})$$

Le calcul des moments d'ordre 0 et 1 permet d'obtenir [192, 201] :

$$\begin{cases} g_0 = f_1, & (\text{III.21a}) \\ g_1 = f_1 f_2 / n_d, & (\text{III.21b}) \end{cases}$$

où la première équation est toujours valide, alors que la deuxième n'est valide que dans le cas d'un mélange isotrope. Pour calculer les moments d'ordre supérieur, il est nécessaire d'évaluer des fonctions de corrélation à $(n+1)$ -points [201], pour le calcul du moment d'ordre 2 se référer à [198, 200].

La véritable difficulté avec la théorie de Bergman est l'obtention de la fonction g pour une micro-structure spécifique. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître ε_{eff} pour un certain nombre de valeurs de s bien choisies, il est alors possible de trouver la fonction g qui minimise l'erreur entre les données et les valeurs calculées. À noter que les manières précises de trouver la fonction g seront discutées en plus amples détails dans la sect. III.3.2. Comme la connaissance des ε_{eff} nécessaires pour obtenir g peut être complexe à obtenir, certains auteurs ont plutôt cherché à trouver une approximation de la densité spectrale à l'aide d'un ensemble de paramètres contrôlant sa forme. Autrement dit, ils ont cherché à obtenir une formule analytique de la densité de Bergman. Un tel exemple est donné par l'Éq (16) disponible dans [205, sect. 2.1.2.5], et a été appliqué au cas du silicium poreux avec succès [205, sect. 3.3].

Pour extraire la densité spectrale, le choix des valeurs de s pour l'ajustement est crucial en ce sens que pour certaines valeurs, la permittivité effective est peu sensible à la micro-structure et n'apportera que peu d'information à propos de g , et inversement pour d'autres valeurs [147, sect. 4.5]. Pour comprendre qualitativement pourquoi, prenons le cas de $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2$ impliquant que

3. Ici, le terme passif signifie que le matériau ne présente pas de gain.

$|s| \gg 1$, il est alors possible de développer l'Éq. (III.19) en puissance de x/s :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{eff}} &= \varepsilon_2 \left(1 - \frac{1}{s} \int_0^1 \frac{g(x)}{1-x/s} dx \right), \\ &\approx \varepsilon_2 \left(1 - \frac{1}{s} \int_0^1 g(x) [1 + x/s + (x/s)^2 + \dots] dx \right), \\ &\approx \varepsilon_2 \left(1 - [f_1/s + f_1 f_2 / (n_d s^2) + \dots] \right),\end{aligned}\tag{III.22}$$

ce qui correspond au développement limité dit de couplage faible (“*weak-coupling expansion*”). Dans ce cas et jusqu'à l'ordre 2, la permittivité effective ne dépend que de la fraction volumique des composants du mélange et aucune information plus complexe sur la micro-structure n'est disponible. Au contraire, si s est très proche d'une valeur réelle x_0 de l'intervalle $[0, 1]$, alors le dénominateur $s - x$ sera quasi-nul autour de $x = x_0$ impliquant que ε_{eff} sera très dépendant de la valeur $g(x_0)$ et contiendra donc une information non négligeable sur la densité spectrale.

Pour montrer quantitativement que la densité spectrale doit être extraite pour s dans l'intervalle $[0, 1]$, il est possible d'utiliser la formule inverse de Stieltjes-Perron. Cette formule permet d'inverser l'Éq. (III.19), donnant [206] :

$$g(s') = -\frac{1}{\pi} \lim_{s'' \rightarrow 0} \text{Im} [F(s' + is'')], \quad \forall s' \in [0, 1].\tag{III.23}$$

D'après cette équation, pour obtenir des information sur g , ε_{eff} doit être calculée pour $s = s' + is''$ avec $s' \in [0, 1]$ et $s'' \rightarrow 0$, autrement dit pour :

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 1 - \frac{s'}{|s|^2} + i \frac{s''}{|s|^2} \underset{s'' \rightarrow 0}{\sim} 1 - \frac{1}{s'}.\tag{III.24}$$

Cette variation de la permittivité (négative et croissante avec une partie imaginaire presque nulle) s'observe dans le spectre de la fonction diélectrique de la plupart des matériaux et correspond aux domaines pour lesquels la probabilité que des phénomènes de résonances apparaissent est forte. Ces résonances sont dues à l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et un degré de liberté interne au matériau (phonon, plasmon, exciton...), ce qui résulte en la formation d'un polariton (phononique, plasmonique, excitonique, etc.) [207]. Ce domaine de résonances peut être délimité par le mode phonon optique transverse (ω_{TO}) et longitudinal (ω_{LO}). Le modèle de Drude pour les métaux est d'ailleurs un exemple d'une telle variation avec un pôle pour $\omega = \omega_{\text{TO}} = 0$ et un zéro à $\omega_{\text{LO}} = \omega_p$ la fréquence plasma. D'autres matériaux présenteront d'autres zéros et pôles. Par exemple des mesures faites au CEMHTI de la fonction diélectrique de la silice en fonction du nombre d'onde sont représentées sur la Fig. III.3(a). Chaque bande grisée correspond à la variation précédemment citée, et donc à une bande $\omega_{\text{TO}} - \omega_{\text{LO}}$. Finalement, il est possible d'affirmer que c'est dans les domaines fréquentiels pour lesquels des résonances sont excitées que les propriétés effectives sont sensible à la micro-structuration du milieu multiphasique [208].

Jusqu'à maintenant, le support de g a été l'intervalle $[0, 1]$, mais il est possible de restreindre ce support à un intervalle plus petit $[s_m, s_M] \subset [0, 1]$ pour des composites faits de particules non percolantes et séparées d'une certaine distance [209]. Plus la distance est grande et plus la restriction du support sera importante. D'un point de vue physique, cette restriction provient du fait que dans les mélanges avec un fort contraste entre les particules et le milieu environ-

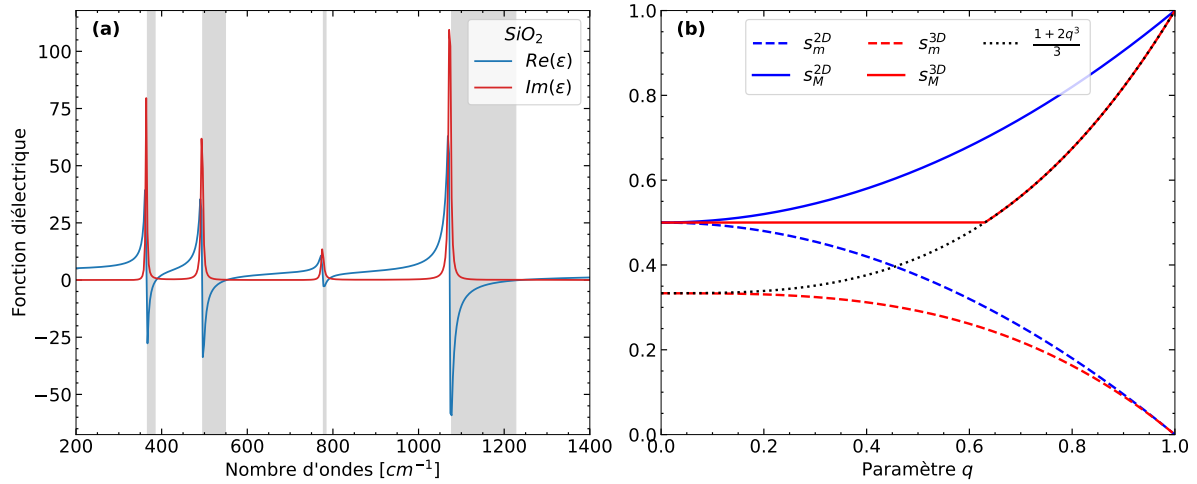


FIGURE III.3 – Fonction diélectrique de SiO_2 et support de la densité spectrale
 (a) Mesures faites au CEMHTI de la fonction diélectrique de la silice en fonction du nombre d'onde. Chaque bande grisée correspond à une variation de la permittivité négative et croissante avec une partie imaginaire presque nulle. (b) Support de la densité spectrale $[s_m, s_M]$ pour des particules circulaires (2D) ou sphériques (3D) en fonction du ratio entre le rayon de la particule et le rayon d'exclusion minimale qu'il y a autour des particules.

nant, l'énergie se concentre aux endroits où les particules sont proches, induisant l'apparition de résonances. Dès lors, si la séparation entre particules augmente, l'intensité de ces résonances diminuera, expliquant pourquoi le support de g diminue. Les valeurs de s_m et de s_M dépendent de la forme des particules et de la distance minimale entre elles ; des formules dans le cas de cercles et de sphères ont été obtenues par Bruno [209] :

$$s_m^{2D} = \frac{1 - q^2}{2}, \quad s_M^{2D} = \frac{1 + q^2}{2}, \quad (\text{cercles}), \quad (\text{III.25})$$

$$s_m^{3D} = \frac{1 - q^3}{3}, \quad \text{pas d'expression explicite pour } s_M^{3D}, \quad (\text{sphères}), \quad (\text{III.26})$$

où $q = r_p/r_\delta$ avec r_p le rayon de la particule et $r_\delta = r_p + \delta$ le rayon d'exclusion minimale qu'il y a autour des particules. L'auteur n'a pas trouvé d'expression explicite pour s_M^{3D} (cas des particules sphériques), mais a donné une séquence qu'il est possible d'évaluer numériquement (cf. l'annexe A de [209]). La valeur de s_M^{3D} est alors donnée par la valeur maximale de la séquence. La Fig. III.3(b) représente le support de la densité spectrale en fonction du paramètre q . Au vue de la variation de s_M^{3D} , il est possible de proposer l'expression heuristique suivante (que l'auteur du papier n'a curieusement pas trouvé) :

$$s_M^{3D}(q) = \begin{cases} 0.5, & \text{pour } q < 0.63, \\ \frac{1 + 2q^3}{3}, & \text{autrement.} \end{cases} \quad (\text{III.27a})$$

$$(\text{III.27b})$$

Cette fonction est représentée en pointillée noire et est en parfait accord avec s_M^{3D} pour $q > 0.63$. Il est intéressant de noter que dans le cas de particules circulaires, le support se réduit à un point lorsque la distance entre particules devient infinie, ce qui n'est pas le cas pour les particules

sphériques.

Pour finir, comme la représentation spectrale de Bergman définit un cadre général pour la permittivité effective, il est possible de calculer la densité spectrale des AMEs précédemment citées. Pour l'AME de MG, le calcul de g est simple et donné par :

$$\begin{aligned} F_{\text{MG}}(s) &= 1 - \frac{\varepsilon_{\text{MG}}}{\varepsilon_2} = \frac{n_d f_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 + (n_d - 1)\varepsilon_2 - f_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = \frac{f_1}{s - (1 - f_1)/n_d}, \\ \iff g_{\text{MG}}(x) &= f_1 \delta\left(x - \frac{1 - f_1}{n_d}\right), \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

où δ est la distribution de Dirac. Cette équation fait apparaître explicitement le pôle de MG qui est donné par $s = (1 - f_1)/n_d$. On retrouve alors que le pôle d'une particule unique ($f_1 = 0$) très petite devant la longueur d'onde est donné par $s = 1/2 \iff \varepsilon = -1$ en 2D et par $s = 1/3 \iff \varepsilon = -2$ en 3D. Pour l'AME de BG, la détermination de g est plus complexe et requiert plus d'étape, le résultat en 3D est donné par [210] :

$$g_{\text{BG}}(x) = \frac{3f_1 - 1}{2} H(3f_1 - 1)\delta(x) + \frac{3}{4\pi z} \sqrt{(x - x_L)(x_R - x)H(x - x_L)H(x_R - x)}, \quad (\text{III.29})$$

où $x_{R/L} = (1 + f_1 \pm 2\sqrt{2f_1 f_2})/3$ et H est la fonction de Heaviside. Le premier terme est la transcription mathématique du concept de percolation présent dans l'AME de BG, en ce sens qu'en dessous du seuil de percolation (valant $1/3$ en 3D) ce terme est nul. Bien entendu, il est possible de calculer la densité spectrale d'autres AMEs qui n'ont pas été évoquées dans la sect. III.1.1, voir par exemple le travail de Goncharenko *et al.* sur l'AME de Lichtenecker [211].

III.1.4 Procédure d'homogénéisation

Pour obtenir la densité spectrale, il est nécessaire de calculer la permittivité effective pour un ensemble de valeurs bien choisies du paramètre matériau s , ce qui implique d'être capable d'homogénéiser des milieux multiphasiques via simulation de leur comportement électromagnétique. Pour ce faire, il existe un certain nombre de méthodes, dont on va donner trois exemples. Dans la première méthode, l'obtention de la permittivité effective procède de la définition de la permittivité : une grandeur reliant l'induction électrique au champ électrique dans un matériau linéaire et isotrope $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. À partir de cette définition, il est possible d'établir une relation pour la permittivité effective : $\varepsilon_{\text{eff}} = \langle \mathbf{D} \rangle / \langle \mathbf{E} \rangle$, où les champs ont été moyennés sur un volume représentatif du mélange à homogénéiser [180, sect. 3.1]. Cette méthode a été utilisée avec succès par Doyle *et al.* [212] pour homogénéiser des composites faits de particules sphériques de verre dans l'air ou l'eau. Dans cet article, le calcul des champs a été effectué au moyen d'une approche multipolaire itérative.

Dans la deuxième méthode, la permittivité effective est obtenue à partir des coefficients complexes de réflexion R et de transmission T de lames constituées du milieu multiphasique à homogénéiser. Pour cela, il est possible de faire la comparaison directe entre les coefficients R et T du mélange et ceux d'une lame homogène⁴ [175, 213]. Une autre manière consiste à inverser les coefficients de réflexion et de transmission théoriques obtenus pour une lame homogène,

4. cf. par exemple [56, sect. 9.10] pour l'expression théorique de R et T pour une lame homogène.

permettant ainsi d'obtenir [214] :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_0 d n_{\text{eff}}(\omega) = \pm \arccos \left(\frac{1}{2T(\omega)} [1 - R(\omega)^2 + T(\omega)^2] \right) + 2\pi m, \end{array} \right. \quad (\text{III.30a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z_{\text{eff}}(\omega) = \pm \sqrt{\frac{[1 + R(\omega)]^2 - T(\omega)^2}{[1 + R(\omega)]^2 + T(\omega)^2}}, \end{array} \right. \quad (\text{III.30b})$$

où k est le vecteur d'onde dans le vide, d est l'épaisseur de la lame et m un entier. Les signes de n_{eff} et de z_{eff} peuvent être choisis indépendamment et sont fixés sur la base de considérations physiques (principalement le fait que le mélange doit être passif). Ces équations sont valables dans le cas d'une illumination en incidence normale et pour une lame mise dans le vide. Pour le cas plus général d'incidence oblique avec des milieux environnant la lame différents du vide, des équations similaires sont formulables [215]. À partir de là, les coefficients R et T du composite peuvent être calculés via différentes méthodes numériques telles que la FDTD [216, 217], permettant alors d'obtenir les propriétés effectives. À noter qu'à la place des coefficients R et T , il est aussi possible d'utiliser les coefficients de la matrice de diffusion ("*S-matrix*") [218].

La troisième méthode est celle qu'on va principalement utiliser dans ce manuscrit et qui sera nommée l'homogénéisation sur les flux. La permittivité effective est obtenue en comparant le champ moyen diffusé par un ensemble d'agglomérats hétérogènes (on parle d'ensemble de micro-états) avec celui diffusé par un agglomérat homogène de même taille et de même forme [219]. Typiquement, les agglomérats ont la forme d'une sphère à n_d -dimensions ($n_d = 2$ donne un cercle, $n_d = 3$ une sphère et $n_d > 3$ une hypersphère), permettant d'utiliser la théorie de Mie pour calculer la réponse de la sphère homogène. Chaque micro-état ne diffère que dans la position des hétérogénéités, leurs propriétés et fraction volumique restant constantes.

Pour être tout à fait exact, plutôt que de faire la moyenne sur un ensemble de micro-états, il serait nécessaire de faire une moyenne temporelle sur un agglomérat dont les particules se meuvent au cours du temps [44]. Toutefois, faire une moyenne temporelle est souvent problématique car cela nécessite de connaître la dynamique des particules qui peut être contrôlée par plusieurs processus physiques complexes. Par conséquent, dans la pratique, il est toujours supposé que le milieu étudié est ergodique, permettant de remplacer la moyenne temporelle sur un agglomérat par une moyenne sur un ensemble suffisamment grand de micro-états pris aléatoirement. Pour une discussion plus détaillée sur le concept d'ergodicité en lien avec notre problématique de diffusion, se référer à [220, sect. 1.5] et [221, sect. 10.4].

Dans cette approche, le champ diffusé par chaque micro-état est séparé en une composante moyenne appelée le champ cohérent et une fluctuante appelée le champ incohérent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{E} \rangle(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{E}(\mathbf{r}), \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{H} \rangle(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{H}(\mathbf{r}), \end{array} \right. \quad (\text{III.31a})$$

$$\quad \quad \quad (\text{III.31b})$$

où $\langle \cdot \rangle$ représente une moyenne d'ensemble et par définition on a $\langle \delta \mathbf{E} \rangle = \langle \delta \mathbf{H} \rangle = 0$. Il est alors possible de démontrer que dans le cas d'un milieu statistiquement homogène, le champ cohérent satisfait à l'équation de Helmholtz [222, sect. 4.2.1 dernier paragraphe] et [223] :

$$(\nabla^2 + \varepsilon_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}} k_0^2) \langle \mathbf{E} \rangle(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{III.32})$$

En conséquence, le champ cohérent peut être représenté par des ondes planes dans un milieu homogène, et en a donc les propriétés telles que la cohérence spatiale ou une direction de propagation et une polarisation bien définies (d'où le nom de champ cohérent). Par ailleurs, cela veut aussi dire qu'il est toujours possible d'associer un indice effectif au champ cohérent et cela quelle que soit la quantité d'incohérence qu'il y a dans le milieu hétérogène [224]. L'incohérence peut avoir de multiples origines, mais l'une d'entre elle est la position aléatoire des hétérogénéités dans le milieu [224].

Plutôt que le champ moyen diffusé par les agglomérats, notre procédure d'homogénéisation fait usage du flux diffusé en champ lointain des agglomérats, i.e. le vecteur de Poynting :

$$\langle \mathbf{\Pi}_{\text{tot}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \text{Re} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \right\rangle = \underbrace{\frac{1}{2} \text{Re} (\langle \mathbf{E} \rangle \times \langle \mathbf{H}^* \rangle)}_{=\mathbf{\Pi}_{\text{coh}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \text{Re} (\langle \delta \mathbf{E} \times \delta \mathbf{H}^* \rangle)}_{=\mathbf{\Pi}_{\text{incoh}}}, \quad (\text{III.33})$$

où $*$ représente le complexe conjugué et le flux a été décomposé à l'aide de l'Éq. (III.31). Le premier terme correspond à la partie cohérente du vecteur de Poynting ($\mathbf{\Pi}_{\text{coh}}$) et le second à la partie incohérente ($\mathbf{\Pi}_{\text{incoh}}$). Comme déjà précisé, pour faire de l'homogénéisation, il est nécessaire de considérer des quantités moyennées sur un ensemble de micro-états, et en ce sens, $\langle \mathbf{\Pi}_{\text{tot}} \rangle$ et $\mathbf{\Pi}_{\text{coh}}$ respectent tous deux cette exigence. En revanche, c'est bien la moyenne des champs et non celle du flux qui satisfait à l'équation de Helmholtz et qui est donc associée à des propriétés effectives. Donc, pour faire de l'homogénéisation, il est nécessaire de considérer le flux cohérent $\mathbf{\Pi}_{\text{coh}}$ et non pas le flux moyen $\langle \mathbf{\Pi}_{\text{tot}} \rangle$.

Concrètement, le milieu qu'on cherche à homogénéiser est composé de particules circulaires et non percolantes de rayon r_p et de fraction volumique f_p . Pour homogénéiser, la première étape est de générer aléatoirement une très large texture représentant ce milieu, Fig. III.4. Ensuite, N_{it} agglomérats circulaires, de rayon R_a et formant un ensemble, sont échantillonnés à différentes positions dans la texture. À partir de là, leur réponse électromagnétique est simulée à l'aide de la méthode T-matrix décrite dans la sect. II.3. Cette simulation est exacte tant que le nombre de degrés multipolaires est suffisamment grand⁵ et permet l'obtention des coefficients complexes de diffusion (β_n^k). Avec ces coefficients, il est possible de calculer un certain nombre de quantités physiques, telles que les sections efficaces de diffusion (σ_{sca} Éq. (II.43)) et d'extinction (σ_{ext} Éq. (II.44)) ou le flux diffusé en champ lointain de chaque agglomérat (Ψ Éq. (II.41)). Toutes ces grandeurs peuvent alors être moyennées sur l'ensemble des micro-états résultant en $\langle \sigma_{\text{sca}} \rangle$, $\langle \sigma_{\text{ext}} \rangle$, $\langle \Psi \rangle$. Le flux cohérent en champ lointain (Ψ_{coh}) est quant à lui calculé à l'aide de l'Éq. (II.42b), et faire la différence entre $\langle \Psi \rangle$ et Ψ_{coh} permet d'obtenir le flux incohérent $\Psi_{\text{incoh}} = \langle \Psi \rangle - \Psi_{\text{coh}}$. En faisant l'intégrale sur l'ensemble des angles de diffusion de Ψ_{coh} et de Ψ_{incoh} , il est possible d'obtenir respectivement la section efficace de diffusion cohérente σ_{coh} et incohérente σ_{incoh} . Par définition, on a $\langle \sigma_{\text{sca}} \rangle = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}}$. En lien avec ces sections efficaces, une grandeur qui nous sera particulièrement utile dans la suite du manuscrit est le taux d'incohérence (τ_{incoh}) qu'on définit comme le ratio entre la section efficace incohérente (σ_{incoh}) et celle de diffusion (σ_{sca}) : $\tau_{\text{incoh}} = \sigma_{\text{incoh}} / \sigma_{\text{sca}}$. Enfin, les propriétés effectives sont calculées en ajustant le flux diffusé par une particule circulaire homogène de rayon R_a au flux cohérent du système de nanoparticules par la méthode des moindres carrés. Pour être aussi général que possible, en plus de la permit-

5. La caractérisation du nombre de degrés multipolaires nécessaires est faite dans la sect. III.2.1.

tivité effective ε_{eff} , il est également possible de considérer une perméabilité effective μ_{eff} dans la procédure d'ajustement. Le fait qu'une perméabilité effective soit nécessaire à l'homogénéisation est discuté plus en détail dans les sect. III.3.1 et III.3.3.

III.1.5 Définition du système étudié

Dans la suite de ce chapitre, il y a une configuration qui va être particulièrement étudiée et dont on va maintenant lister les caractéristiques. Ce système est composé de particules circulaires (2D) et non percolantes, de rayon $r_p = 100$ nm et de fraction volumique $f_p = 15$ %, aléatoirement distribuées dans le vide ($\varepsilon_m = 1$) à l'aide d'une loi uniforme continue (voir la Fig. III.4 pour un exemple). Les particules ne sont pas magnétiques ($\mu_p = 1$) et leur permittivité est donnée par la formule suivante :

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{1}{c_p} + i\delta_p, \quad \text{avec } c_p, \delta_p \in \mathbb{R}, \quad (\text{III.34})$$

où δ_p sera appelé le paramètre de perte et, par abus de langage, c_p sera lui aussi appelé le paramètre matériau, bien que différent du paramètre s . La relation entre le paramètre matériau $s = s' + is''$ et les paramètres c_p et δ_p est alors donnée par :

$$s' = \frac{c_p}{1 + (c_p\delta_p)^2}, \quad \frac{1}{c_p} = \frac{s'}{s'^2 + s''^2}, \quad (\text{III.35})$$

$$s'' = \frac{\delta_p c_p^2}{1 + (c_p\delta_p)^2}, \quad \delta_p = \frac{s''}{s'^2 + s''^2}. \quad (\text{III.36})$$

L'un des objectifs de ce chapitre est d'extraire la densité spectrale de Bergman g pour ce système, en particulier lorsque l'interaction entre particules est forte. Pour ce faire, le système est illuminé par une onde plane de polarisation TM , ce qui en 2D permet d'exciter les plasmons de surface⁶ des particules [225], et de longueur d'onde $\lambda = 10$ μm . Pour comprendre le choix de cette valeur de 10 μm , il est important de remarquer que, généralement, plus la longueur d'onde est grande et moins les effets collectifs entre particules sont importants. Or, l'objectif est d'étudier l'homogénéisation dans des cas où l'interaction est relativement forte. Cette valeur spécifique a donc été choisie comme un compromis entre l'intensité des interactions entre les particules et le régime quasi-statique. Par ailleurs, d'après la thèse d'Alima Nzie [226, sect. 2.2.7] dans laquelle une étude sur le régime quasi-statique a été réalisée, une longueur d'onde de 10 μm (avec des particules de rayon 100 nm) suffit pour que le régime quasi-statique soit atteint, et donc que l'on puisse définir une représentation spectrale de l'indice effectif.

Pour calculer g à partir des propriétés effectives, il est nécessaire de faire varier le paramètre c_p dans l'intervalle $[0, 1]$ et de considérer $s'' \sim 0 \iff \delta_p \sim 0$, induisant alors que les propriétés effectives contiennent beaucoup d'informations sur g . Concrètement, prendre des valeurs trop faibles de δ_p implique de se rapprocher très près des pôles présents dans l'intervalle $[0, 1]$. Or, se rapprocher d'un pôle d'un système sous-entend qu'il devient résonant. Dès lors, deux problèmes (un physique et un numérique) touchant aux propriétés effectives se posent. Le premier est lié à la validité et l'existence même des propriétés effectives à proximité d'un pôle. En effet, rien ne permet d'affirmer que le concept d'homogénéisation soit compatible avec un système

6. Un plasmon correspond à l'oscillation collective d'un gaz d'électron, cette oscillation peut se propager le long de l'interface entre deux matériaux ayant des permittivités de signes opposés, et elle devient localisée lorsqu'elle a lieu dans une nanoparticule plus petite que la longueur d'onde d'excitation.

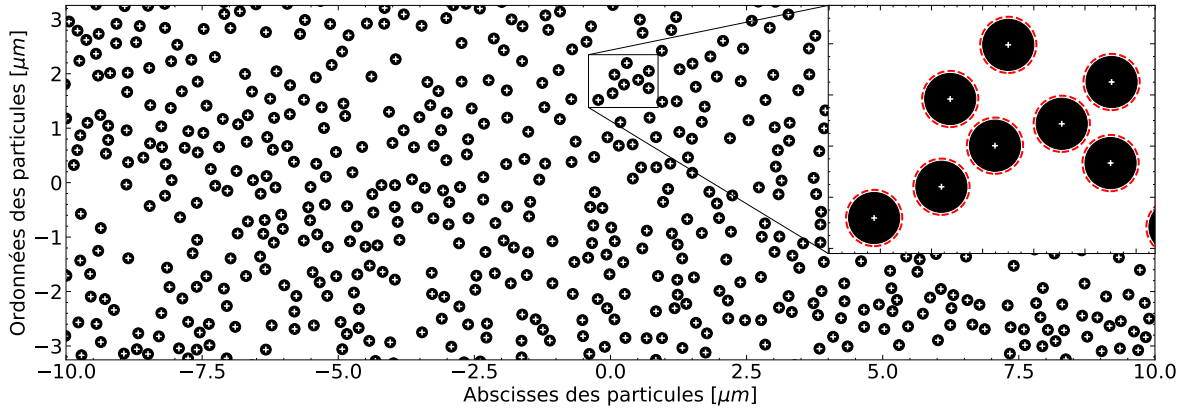


FIGURE III.4 – Exemple d’une texture de nanoparticules

Particules circulaires et non percolantes de rayon $r_p = 100$ nm, et de fraction volumique $f_p = 15\%$, aléatoirement distribuées à l’aide d’une loi uniforme continue. Le zoom permet la visualisation du rayon d’exclusion autour de chaque particule de $r_\delta = 110$ nm et matérialisé par le cercle rouge pointillé.

résonant. Le second problème est lié au fait qu’un système résonant requiert un grand nombre de degrés multipolaires pour être simulé correctement, résultant en des temps de calculs ingérables. Une manière de réduire le caractère résonant du système, et donc d’alléger les simulations, est d’augmenter l’absorption des particules, i.e. augmenter δ_p . Cependant, cette augmentation se fait au détriment de la densité spectrale qui sera alors moins représentative du milieu. Par conséquent, la valeur $\delta_p = 0.1$ a été choisie et fait office de bon compromis, et 99 valeurs de c_p sont échantillonnées de 0.01 à 0.99 tous les 0.01.

Pour éviter que les particules ne se touchent, ce qui pourrait induire des instabilités/difficultés dans la simulation du comportement électromagnétique de l’agglomérat, un rayon d’exclusion autour de chaque particule de $r_\delta = 110$ nm est considéré, voir les cercles en pointillés rouges du zoom de la Fig. III.4. Comme on a pu le voir dans la sect. III.1.3, cela implique que le support de la densité spectrale est réduit. À l’aide de l’Éq. (III.25), il est possible de calculer le nouveau support : $s_m \approx 0.087$ et $s_M \approx 0.913$. Clairement, la réduction du support est marginale. En revanche, comme on va le voir dans la sect. III.2.1, ce petit rayon d’exclusion permet de grandement faciliter les simulations.

Finalement, une fraction volumique de $f_p = 15\%$ implique que le pôle de MG est donné pour $s = 0.425$. Bien entendu, comme $\delta_p \neq 0$, le véritable pôle de notre système sera légèrement décalé par rapport à cette valeur. Néanmoins, on peut s’attendre à observer des comportements atypiques autour de $c_p \approx 0.43$.

III.2 Homogénéisation de nanoparticules fortement couplées : étude des paramètres de simulation

III.2.1 Convergence des degrés multipolaires

La première étape qu’il est absolument nécessaire de faire avant toute simulation est de vérifier la convergence en terme de degrés multipolaires du système étudié. C’est-à-dire de calculer une grandeur, telle que σ_{sca} , pour le même système et pour un nombre croissant de degrés jusqu’à

obtenir une convergence certaine. Si cette étape n'est pas validée, il est possible que le résultat de la simulation soit erroné et donc inutilisable. Dans le pire des cas où l'on ne se rendrait pas compte de cela, on s'expose au risque de tirer de fausses conclusions.

Dans notre cas, les systèmes étudiés ont été présentés dans la section précédente et consistent en des agglomérats de particules aléatoirement dispersées dans l'espace. Ce caractère aléatoire nous oblige à considérer la moyenne sur un ensemble d'agglomérats (typiquement 1000) statistiquement équivalents pour déterminer le comportement global du milieu. Bien que rigoureuse, faire l'étude de convergence sur chacun des 1000 micro-états serait complètement inefficace et prendrait un temps démesuré, d'autant plus qu'il faudrait le refaire pour chacune des 99 valeurs de c_p désirées. Pour éviter cela, il est possible de faire une étude préliminaire sur un nombre restreint d'agglomérats et de valeurs de c_p , l'objectif est de trouver le nombre de degrés multipolaires nécessaire pour obtenir une erreur relative sur σ_{sca} et σ_{abs} de moins de 1 % par rapport à la véritable valeur obtenue pour un degré multipolaire très élevé.

Pour cela, on va considérer quatre agglomérats de rayon $R_a = 10 \mu\text{m}$, illuminés par une onde plane de longueur d'onde $\lambda = 10 \mu\text{m}$, pour lesquels σ_{sca} et σ_{abs} seront calculés et dont on fera la moyenne. Ce calcul est effectué pour différentes valeurs de c_p couvrant l'intervalle $[0, 1]$. Le nombre de degrés multipolaires considérés va de 1 à 15, cette dernière valeur s'avérant suffisante pour obtenir une très bonne convergence. La Fig. III.5(a) et (b) représente respectivement l'erreur relative sur σ_{sca} et σ_{abs} par rapport au degré 15 en fonction du degré multipolaire. Chaque courbe a été décalée verticalement pour une meilleure visibilité et les zones grisées correspondent à une erreur relative de 1 %. Comme on pouvait s'y attendre, la convergence multipolaire est fortement influencée par la valeur de c_p , par exemple le degré dipolaire est suffisant pour $c_p = 0.9$, alors que cinq degrés sont nécessaires pour $c_p = 0.2$. En revanche, un résultat plus surprenant est la différence de convergence entre σ_{sca} et σ_{abs} (par exemple $c_p = 0.2$), alors que ces deux quantités sont calculées à partir des mêmes coefficients de diffusion β_n^k . Par ailleurs, il semblerait que la convergence la plus laborieuse soit obtenue pour $c_p \in [0.2, 0.3]$. Comme on le verra plus tard (section III.3.3), cela peut être mis en corrélation avec le taux d'incohérence présent dans le milieu : plus l'incohérence est forte et plus la convergence multipolaire semble lente. Finalement, cinq degrés multipolaires sont suffisants pour obtenir une erreur relative inférieure à 1 % dans tous les cas testés.

De manière complémentaire, une seconde étude de convergence multipolaire peut être faite dans les mêmes conditions et pour les mêmes valeurs de c_p que la première. La seule différence est qu'aucun rayon d'exclusion entre particules n'est considéré, c'est-à-dire $r_\delta = r_p$. Il est donc possible que certaines particules dans un agglomérat soient très proches, voire en contact, rendant la simulation de la diffusion plus complexe. En effet, comme on peut l'observer sur la Fig. III.5(c) et (d) représentant les mêmes données que la Fig. III.5(a) et (b) mais pour le cas présent, $c_p = 0.1$, $c_p = 0.2$ et $c_p = 0.3$ ne présentent aucune convergence notable en dépit du fort degré multipolaire utilisé. Le pire étant que σ_{sca} pour $c_p = 0.1$ semble converger pour des degrés inférieurs à 11, mais un brusque saut apparaît ensuite, indiquant que la convergence finale est tout autre. Ces comportements erratiques en fonction du degré multipolaire avaient déjà été observés dans la thèse d'Alima Nzie [226, sect. 2.2.4] et avaient été attribués à la présence de résonances dans l'agglomérat.

Dans notre cas et d'après l'AME de MG, des résonances sont plutôt attendues autour de $c_p \approx 0.425$, qui est le pôle de la formule de MG pour un composite de fraction volumique

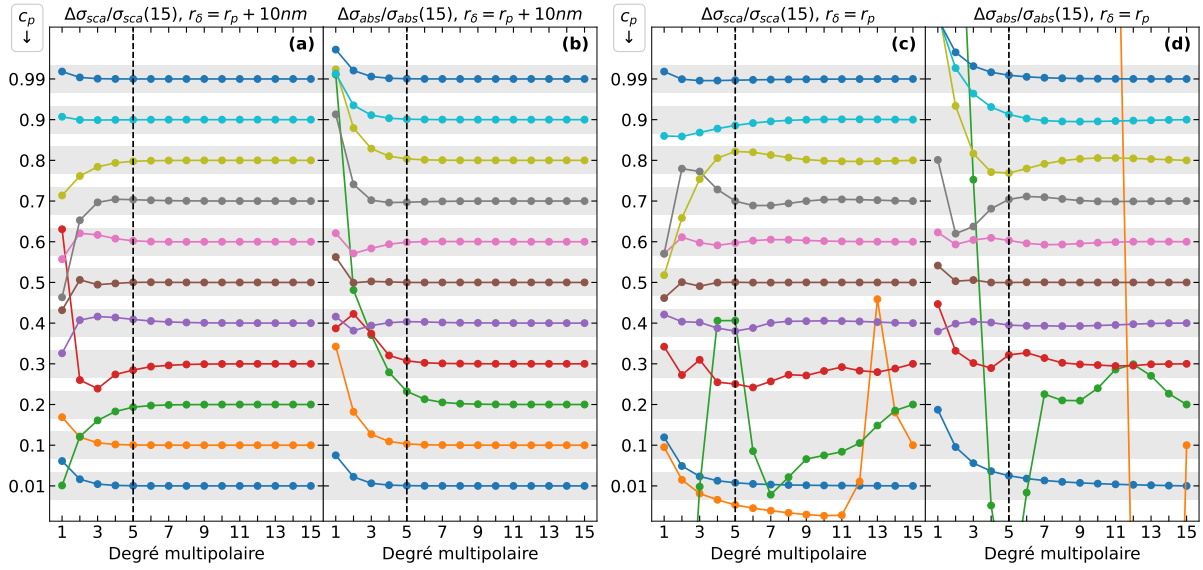


FIGURE III.5 – Convergence des propriétés radiatives en fonction du degré multipolaire
 Erreur relative des sections efficaces de (a)/(c) diffusion et (b)/(d) d'absorption moyennées sur quatre agglomérats par rapport au degré 15 en fonction du degré multipolaire d^m des particules pour différentes valeurs de c_p (voir axe des ordonnées). Chaque courbe a été décalée verticalement pour une meilleure visibilité. Les zones grisées correspondent à une erreur de 1% par rapport à $d^m = 15$.

15%. Bien entendu, au vue de toutes les failles de l'AME de MG, cette valeur n'est pas à prendre comme la vérité absolue, mais permet plutôt d'avoir une compréhension qualitative de la position d'un certain type de résonances, liées à la condition plasmon des particules. Or, autour de $c_p \sim 0.4$, aucun problème en terme de convergence multipolaire n'est observé, impliquant que les résonances ne sont pas excitées. Cela s'explique simplement par le fait qu'on a considéré une partie imaginaire de la permittivité des particules de $\delta_p = 0.1$. Cette valeur est suffisamment forte pour permettre à l'absorption de mitiger les résonances autour de $c_p \sim 0.4$. Au contraire, comme on le verra plus tard (sect. III.3.3), $c_p \approx 0.2$ est aussi associé à un certain type de résonances, non pas liées à la condition plasmon des particules mais plutôt aux effets collectifs entre particules. En effet, pour ces valeurs de c_p , le champ dans les agglomérats présente des endroits de très fortes intensités qui n'apparaissent que pour des configurations de particules très spécifiques (voir la Fig. III.18(a) et (b)). Par conséquent, la distance inter-particules est le paramètre clé pilotant l'intensité de ces résonances, ce qui explique pourquoi la diminuer complexifie la convergence en terme de degrés multipolaires.

III.2.2 Définition des limites de l'agglomérat

Chaque agglomérat (de forme circulaire) de l'ensemble utilisé pour l'homogénéisation est caractérisé par un rayon R_a et est échantillonné en balayant les différentes positions d'une texture plus large (voir la Fig. III.4 pour un exemple de texture). Toutes particules comprises dans les limites de l'agglomérat en font bien entendu partie ; en revanche juste à la frontière une incertitude survient. En effet, trois cas d'appartenance à l'agglomérat sont possibles (cf. Fig. III.6(c) pour un schéma) :

- (i) la particule ne doit pas dépasser le bord (particule bleue),

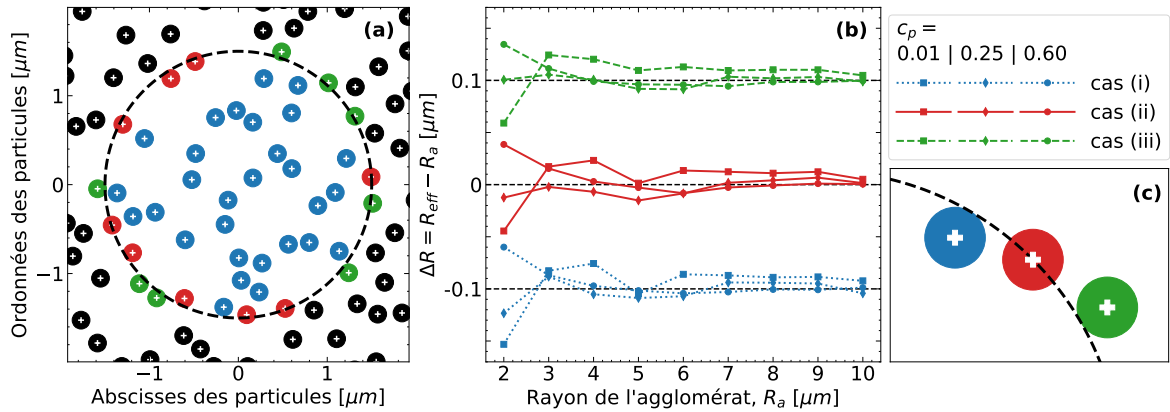


FIGURE III.6 – Impact de la définition d’un agglomérat sur l’homogénéisation
 (a) Illustration des trois cas d’appartenance à l’agglomérat sur un exemple pratique. (b) Différence entre le rayon effectif (R_{eff}) et le rayon de l’agglomérat (R_a) en fonction de ce dernier et pour différentes valeurs de c_p dans les trois cas d’appartenance. (c) Schématisation des trois cas d’appartenance.

- (ii) le centre de la particule ne doit pas dépasser le bord (particule rouge),
- (iii) la particule doit toucher le bord (particule verte).

La Fig. III.6(a) illustre ces trois cas sur un exemple pratique avec $R_a = 1.5 \mu\text{m}$ (cercle pointillé noir), les particules noires ne font pas partie de l’agglomérat, pour les autres le code couleur est le même que celui utilisé pour le schéma.

Pour tester laquelle de ces trois règles d’appartenance doit être considérée, il est possible de réaliser l’homogénéisation sur les flux en utilisant le rayon de l’agglomérat comme variable d’ajustement en plus de la permittivité effective. Théoriquement le rayon de l’agglomérat et le rayon «effectif» doivent être égaux, la règle d’appartenance à utiliser est donc celle pour laquelle $R_{\text{eff}} = R_a$. Les résultats de l’homogénéisation pour différents rayons d’agglomérats et trois valeurs de c_p sont exposés sur la Fig. III.6(b), où l’on peut observer la différence $\Delta R = R_{\text{eff}} - R_a$. Quelle que soit la valeur de c_p et de R_a , le cas (ii) est toujours celui le plus proche de la condition $R_{\text{eff}} = R_a$. Ainsi, il est logique que les cas (i)/(iii) évaluent de façon incorrecte le rayon effectif, avec une erreur égale à $\pm r_p$. Finalement, pour que l’homogénéisation soit correcte, il est nécessaire que le centre des particules ne dépasse pas les limites de l’agglomérat. Autrement dit, les particules peuvent légèrement sortir de l’agglomérat.

III.2.3 Convergence des propriétés effectives avec le nombre de micro-états

L’homogénéisation est impactée par trois paramètres principaux :

- le nombre de micro-états considérés pour le calcul du flux cohérent,
- la taille des agglomérats, en lien avec la notion de volume élémentaire représentatif (VER),
- la forme des agglomérats (cercle de rayon R_a , ellipse de demi-grand axe A_a et demi-petit axe B_a , rectangle de cotés L_x et L_y , etc.).

Les deux premiers paramètres sont simples à comprendre, dans le sens où le meilleur résultat est toujours obtenu pour un nombre infini de micro-états de taille infinie, ce qui malheureusement est impossible à réaliser numériquement. En revanche, le troisième paramètre est plus complexe à appréhender étant donné qu'il n'existe pas a priori de raisons permettant d'affirmer qu'un cercle donnera de meilleurs résultats qu'une ellipse ou inversement.

Bien entendu, en plus de dépendre fortement des paramètres du milieu multiphasique tels que c_p et δ_p , ces trois paramètres sont interdépendants. Il ne faudra pas le même nombre de micro-états pour de très gros agglomérats que pour des plus petits. Cette interdépendance complique grandement l'étude de l'impact sur l'homogénéisation des trois paramètres cités plus haut, car il n'est pas vraiment possible d'isoler leur contribution et d'en faire l'étude séparément. Néanmoins, plutôt qu'une étude complexe qui inclurait tous ces paramètres en même temps et qui serait difficilement généralisable, on va plutôt s'attacher, dans cette section et les quatre suivantes, à obtenir des valeurs imparfaites (ne fonctionnant pas dans tous les cas), mais permettant de garantir que l'homogénéisation reste valable/raisonnable.

Pour ce faire, on va utiliser un nombre restreint de valeurs de c_p , mais représentatif des différentes situations auxquelles on va être confronté, telles qu'un taux d'incohérence non négligeable ou l'excitation de résonances. Ces valeurs sont $c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$. Comme on le verra dans les sections suivantes et principalement dans la sect. III.3.3, $c_p = 0.25$ correspond au cas pour lequel le taux d'incohérence est le plus important, alors que $c_p = 0.44$ correspond approximativement à la condition de résonance de surface des particules du milieu multiphasique considéré, et une perméabilité effective μ_{eff} significativement différente de l'unité est nécessaire pour que l'homogénéisation fonctionne. Au contraire, aucune résonance ne résulte de la valeur $c_p = 0.01$ et son taux d'incohérence est négligeable, elle est donc utilisée comme un point de référence. Finalement, la valeur $c_p = 0.60$ est aussi utilisée car elle se situe au milieu de l'intervalle $[0, 1]$. On peut donc s'attendre à ce que les interactions entre particules ne soient pas trop faibles, mais pour autant aucune résonance ne devrait être présente.

Le premier paramètre qu'on se propose d'étudier est le nombre de micro-états et son influence sur les propriétés effectives. Pour ce faire, 10000 itérations ont été réalisées pour trois tailles d'agglomérats, $R_a \in [3, 5, 10] \mu\text{m}$, et le résultat de l'homogénéisation est représenté sur la Fig. III.7. Comme attendu, augmenter le nombre d'itérations résulte en une convergence des propriétés effectives. De plus, l'utilisation d'agglomérats plus gros permet en règle générale d'atteindre une convergence des propriétés plus rapidement (avec moins d'itérations), excepté pour le cas $c_p = 0.44$. En effet, pour ce cas et de manière contre-intuitive $R_a = 10 \mu\text{m}$ requiert plus d'itération pour atteindre une convergence que $R_a = 3 \mu\text{m}$ ou $R_a = 5 \mu\text{m}$. Malgré tous nos efforts, ce comportement atypique n'a pas pu être expliqué. À noter qu'une convergence est tout de même obtenue pour un nombre d'itérations supérieur à $N_{it} > 6000$, mais cela n'est pas vraiment visible du fait de l'échelle logarithme de l'axe des abscisses.

De manière plus spécifique, pour $c_p = 0.01$, la partie réelle tend vers la même valeur finale et ce quelle que soit la taille des agglomérats testés, indiquant que nous avons convergé vers l'indice de réfraction effectif représentatif du matériau. La partie imaginaire est plus problématique, mais cela s'explique par le fait qu'elle soit très faible (cf. l'échelle semi-log) impliquant que l'ajustement des moindres carrés est peu sensible à cette variable. Le cas $c_p = 0.25$ est très similaire, en ce sens que la convergence entre les différentes taille d'agglomérats est très bonne. En revanche, il est possible d'observer une petite déviation de la partie réelle de l'indice final entre $R_a = 3 \mu\text{m}$

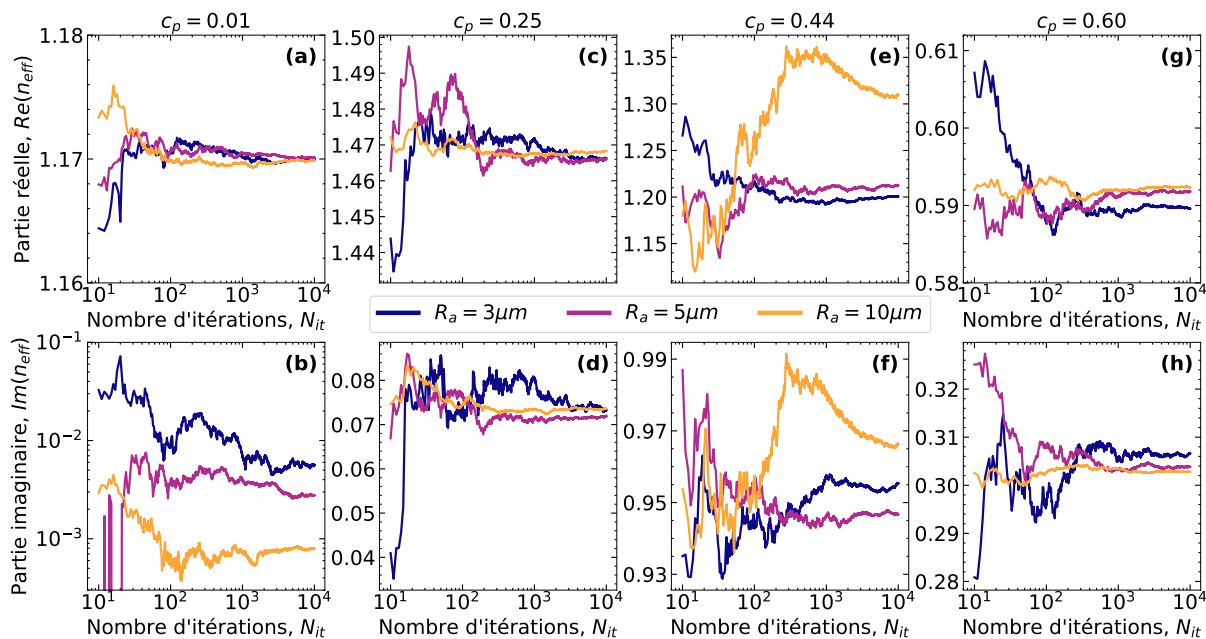


FIGURE III.7 – Évolution de l'indice de réfraction effectif en fonction du nombre d'itérations. Évolution de la partie réelle (ligne du haut) et imaginaire (ligne du bas) de l'indice de réfraction effectif en fonction du nombre d'itérations pour trois rayons d'agglomérats différents $R_a \in [3, 5, 10]$, ainsi que quatre valeurs de c_p : (a)/(b) $c_p = 0.01$, (c)/(d) $c_p = 0.25$, (e)/(f) $c_p = 0.44$ et (g)/(h) $c_p = 0.60$.

et $R_a = 10 \mu\text{m}$. On converge donc bien vers un indice de réfraction effectif, mais avec un biais sur la valeur obtenue lorsque le rayon est trop petit. Un biais similaire est observable pour le cas $c_p = 0.60$, mais c'est bien pour $c_p = 0.44$ que la plus grande déviation est obtenue. Comparé aux autres cas pour lesquels un rayon de $R_a = 10 \mu\text{m}$ semble être suffisant⁷, ici rien n'indique qu'un rayon plus grand ne donnerait pas une autre solution. C'est pourquoi, dans la section suivante, la relation entre propriétés effectives et taille de l'agglomérat est étudiée.

III.2.4 Volume élémentaire représentatif, approche intuitive

Comme on a pu le voir dans la section précédente, pour que l'homogénéisation soit correcte et n'inclut aucun biais de convergence, il n'est pas suffisant de prendre un très grand nombre de micro-états, il est aussi nécessaire que l'agglomérat ait une taille appropriée. En ce sens, il est possible d'introduire le concept de volume élémentaire représentatif (VER) défini comme étant «le volume permettant de garantir une certaine précision sur l'estimation d'une propriété, obtenue par une moyenne d'ensemble» [227]. L'objectif est donc d'estimer le VER des propriétés effectives pour les quatre valeurs de $c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$.

Pour ce faire, l'approche intuitive est d'effectuer l'homogénéisation pour des tailles d'agglomérats croissants, jusqu'à obtenir une convergence. Les résultats sont présentés sur la Fig. III.8 pour les différents c_p où, pour plus de lisibilité, chaque graphique à sa propre échelle. Il est possible d'observer que le rayon permettant d'obtenir une convergence n'est pas le même suivant la valeur de c_p . Dans le cas le plus simple, i.e. $c_p = 0.01$ (Fig. III.8(a)) un agglomérat de rayon $2 \mu\text{m}$

7. Comme la différence de propriétés effectives pour $c_p \in [0.01, 0.25, 0.60]$ est faible entre $R_a = 10 \mu\text{m}$ et $R_a = 5 \mu\text{m}$, on peut supposer qu'augmenter le rayon au delà de $10 \mu\text{m}$ ne changerait pas le résultat.

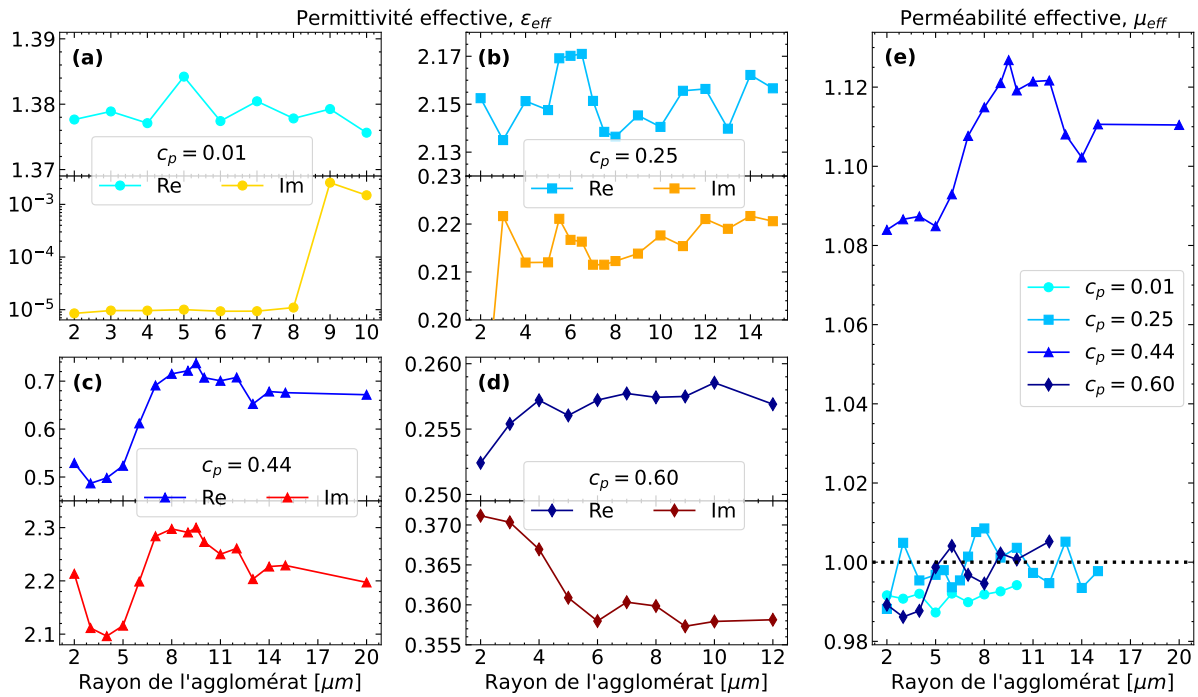


FIGURE III.8 – Évolution des propriétés effectives en fonction du rayon de l'agglomérat. La partie réelle et imaginaire de la permittivité effective pour les différents cas tests : (a) $c_p = 0.01$, (b) $c_p = 0.25$, (c) $c_p = 0.44$ et (d) $c_p = 0.60$ en fonction du rayon de l'agglomérat. (e) La partie réelle de la perméabilité effective en fonction du rayon de l'agglomérat.

et donc contenant environ 60 particules est suffisant pour obtenir une très bonne convergence sur la partie réelle. La partie imaginaire est plus problématique, mais cela s'explique comme précédemment par le fait qu'elle soit très faible (cf. l'échelle semi-log) impliquant que l'ajustement des moindres carrés est peu sensible à cette variable. Pour $c_p = 0.60$ (Fig. III.8(d)) qui est l'autre point de référence, une nette convergence des parties réelle et imaginaire de la permittivité effective est visible pour un rayon autour de $6\ \mu\text{m}$, c'est-à-dire un agglomérat contenant environ 540 particules. Pour $c_p = 0.25$ (Fig. III.8(b)), la partie réelle de la permittivité et de la perméabilité effective présentent des oscillations autour d'une valeur moyenne de 2.15 et de 1 respectivement, tandis que la partie imaginaire semble légèrement augmenter jusqu'à un plateau pour des rayons au-dessus de $12\ \mu\text{m}$ (environ 2200 particules par agglomérat). Finalement, comme attendu, c'est pour $c_p = 0.44$ (Fig. III.8(c)) que la convergence est la plus complexe. La permittivité effective semble converger pour des rayons supérieurs à $13 - 14\ \mu\text{m}$, alors que pour obtenir une perméabilité effective stable et significativement différente de l'unité⁸, il est nécessaire de considérer des rayons supérieurs à $15\ \mu\text{m}$ (plus de 3400 particules par agglomérat).

Bien qu'il ait été possible d'obtenir une convergence, au moins qualitative, pour tous les c_p testés, la méthode utilisée n'est pas optimale, en ce sens qu'il est à minima nécessaire de faire deux calculs pour valider la convergence. En effet, pour être sûr qu'un rayon donné corresponde à un VER et donc que l'homogénéisation soit valable, il est nécessaire de faire un second calcul,

8. Pour rappel, le fait qu'une perméabilité effective soit nécessaire à l'homogénéisation est discuté plus en détail dans les sect. III.3.1 et III.3.3.

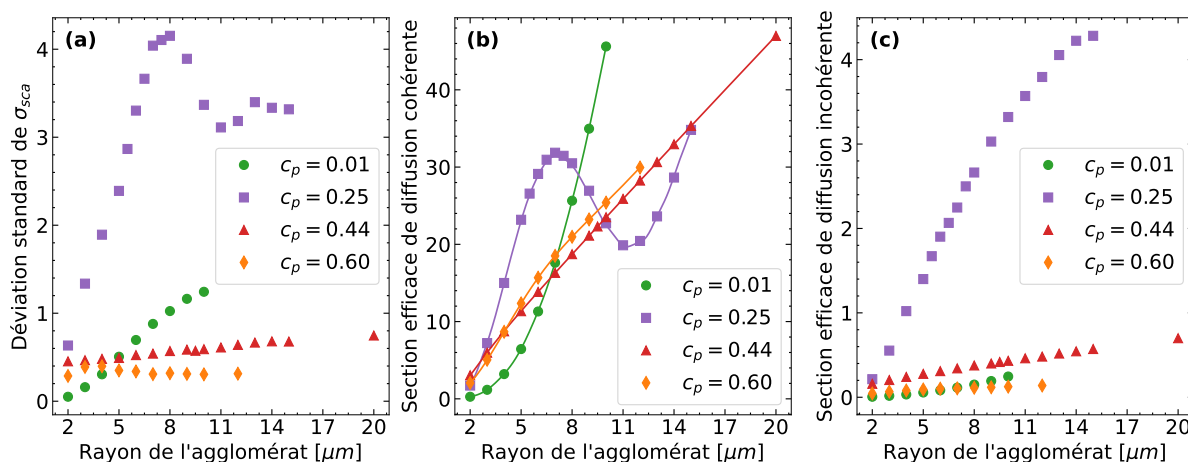


FIGURE III.9 – Évolution des propriétés radiatives en fonction du rayon de l'agglomérat (a) La déviation standard de la section efficace de diffusion, et la section efficace de diffusion (b) cohérente et (c) incohérente en fonction du rayon de l'agglomérat pour les différentes valeurs de c_p testées.

idéalement avec un rayon plus grand, permettant de vérifier l'exactitude des propriétés effectives obtenues. Ce processus peut être très long et coûteux. À titre d'exemple, avec nos serveurs de calculs, simuler le comportement électromagnétique de 1024 agglomérats en utilisant 5 degrés multipolaires prend environ 8 h pour un rayon de 10 μm , 24 h pour 12 μm et monte jusqu'à 84 h pour 15 μm . Dès lors, lorsque le nombre de systèmes à homogénéiser est grand et qu'il est attendu que leur VER diffère significativement, cette méthode n'est pas applicable dans un temps raisonnable. Dans ce cas, une autre approche permettant d'obtenir une estimation du VER est désirable. Pour cela, on peut se tourner vers les travaux de Kanit et al. [227] qui ont discuté la définition du VER mentionnée plus haut en se basant sur la déviation standard de la quantité d'intérêt.

Dans notre cas, la quantité à partir de laquelle les propriétés effectives sont extraites est le flux cohérent qui, stricto sensu, n'a pas de déviation standard ; même si, dans une certaine mesure, il est possible de considérer que le flux incohérent correspond à sa déviation standard. Quoi qu'il en soit, il est toujours possible de considérer le flux en champ lointain de chaque agglomérat, ou plus précisément sa version intégrée, la section efficace de diffusion σ_{sca} , pour qui une déviation standard peut être rigoureusement définie. Cependant, comme on le verra dans la section suivante, pour appliquer la méthode de Kanit, il est nécessaire que la déviation standard considérée tende vers 0 pour des volumes croissants. Or, comme on peut l'observer sur la Fig. III.9(a), lorsque le rayon de l'agglomérat augmente, la déviation standard de σ_{sca} a plutôt tendance à augmenter, et ne tend donc pas vers 0. Dans la section suivante, une manière de contourner ce problème permettant ainsi d'appliquer la méthodologie de Kanit est développée.

Toutefois, avant d'investiguer plus en détail cette méthodologie, il est intéressant de se pencher sur le comportement de la section efficace de diffusion cohérente σ_{coh} (Fig. III.9(b)) et incohérente σ_{incoh} (Fig. III.9(c)) en fonction du rayon de l'agglomérat.

Pour σ_{coh} , dans la majorité des cas, on peut observer une augmentation de la quantité diffusée, ce qui s'explique par le fait que plus un agglomérat est gros et plus il aura tendance à

diffuser la lumière. Dans le cas $c_p = 0.25$, des oscillations sont visibles qui ne sont pas sans rappeler celles observées dans la Fig. II.3(a) et qui provenaient d'un phénomène d'interférence lié au régime de Mie. On peut donc supposer que des phénomènes similaires sont à l'œuvre ici. Par ailleurs, les traits pleins de la Fig. III.9(b) proviennent d'un ajustement sans paramètre. Pour réaliser cet ajustement pour chaque c_p , la section efficace de diffusion σ_{sca} d'une particule circulaire homogène est calculée à l'aide de la théorie de Mie en fonction de son rayon. De plus, la permittivité et la perméabilité de cette particule homogène sont définies par les propriétés effectives convergées de la Fig. III.8 (donc le dernier point de chaque courbe). Autrement dit, un seul indice de réfraction est utilisé pour chaque c_p . Curieusement, l'accord entre les courbes et la section efficace de diffusion cohérente simulée est très bon pour tous les rayons d'agglomérats, alors même que l'utilisation de petits agglomérats induit un biais dans l'extraction des propriétés effectives. De par la présence de ce biais, on pourrait supposer que la partie cohérente du champ est mal calculée, et donc que σ_{coh} pour les petits agglomérats ne peut pas être modélisée par une particule homogène dotée des véritables propriétés effectives. Une explication possible de ce résultat inattendu réside potentiellement dans la différence entre le flux cohérent (Ψ_{coh}), qui est la grandeur utilisée pour réaliser l'homogénéisation et est une fonction de l'angle, et la section efficace de diffusion cohérente (σ_{coh}) qui est la grandeur étudiée ici et est l'intégrale du flux cohérent. Une intégration étant similaire à un calcul de moyenne, la quantité d'information contenue dans σ_{coh} est moins importante que celle dans Ψ_{coh} , i.e. l'intégration a potentiellement moyenné le biais introduit par les petits agglomérats.

Pour σ_{incoh} , quelle que soit la valeur de c_p , une augmentation monotone est observée. De plus, dans la section précédente, il a été annoncé sans justification que le cas $c_p = 0.25$ produisait la plus forte incohérence parmi tous ceux testés. Une première preuve de cela est donnée par la Fig. III.9(c), la section efficace incohérente en $c_p = 0.25$ est très supérieure aux autres.

III.2.5 Volume élémentaire représentatif, approche quantitative

L'ensemble des résultats présentés dans cette section ont fait l'objet d'un article de journal [228]. L'idée de Kanit est de dire qu'il n'existe pas un unique VER, mais une multitude qui dépendent de la précision voulue et du nombre de réalisations de la variable aléatoire qu'on est capable de générer [227]. Son objectif est alors de trouver la relation qu'il existe entre la taille du VER et le nombre de réalisations qu'il est nécessaire de considérer pour obtenir la précision voulue sur la quantité d'intérêt. Autrement dit, dans son approche, il est possible de prendre un petit volume et d'obtenir la même précision qu'un plus gros volume à condition que le nombre d'itérations soit augmenté en conséquence et surtout qu'aucun biais sur l'extraction des propriétés effectives ne soit introduit. Malheureusement, comme on a pu le voir en détail dans la section précédente, utiliser un volume trop petit introduit un biais dans l'extraction des propriétés effectives. En ce sens, la méthode de Kanit n'est pas directement applicable à notre problème, sans parler du fait que le flux cohérent n'a pas de déviation standard. L'objectif ici est donc de voir si sa méthodologie peut être étendue à notre problème, et si cela permet d'obtenir des informations utiles sur le VER des propriétés effectives

La méthode de Kanit pour estimer le VER se base sur la notion de portée intégrale (“*integral range*”) pour les fonctions aléatoires stationnaires⁹ et ergodiques (FASE) développée par Mathéron [229] et Lantuéjoul [230]. Il est possible de démontrer que la variance D_Z^2 d'une telle

9. Stationnaire signifie que deux grands échantillons doivent fournir approximativement le même résultat.

fonction Z est inversement proportionnelle au volume V ($D_Z^2(V) \propto 1/V$) dans le cas d'une combinaison additive de la variable Z sur le volume V [230]. Lorsque la variable n'est pas additive, il a été proposé d'utiliser à la place une loi en puissance : $D_Z^2(V) \propto 1/V^\alpha$ [227, 231]. Finalement, l'erreur relative ε_Z^{rel} sur le calcul de Z , résultant de N simulations indépendantes d'agglomérats de volume V , est obtenue en utilisant la notion d'intervalle de confiance et son lien avec l'erreur absolue ε_Z^{abs} [232, sect. 25.3] :

$$\varepsilon_Z^{rel} = \frac{\varepsilon_Z^{abs}}{\langle Z \rangle} = \frac{2D_Z(V)}{\langle Z \rangle \sqrt{N}}. \quad (\text{III.37})$$

En d'autres mots, à partir du moment où $D_Z(V)$ est connue, il est possible d'obtenir une certaine erreur relative soit en fixant le volume et en ajustant en conséquence le nombre d'itérations, soit l'inverse (fixer le nombre d'itérations et faire varier le volume). Pour rappel, cela suppose que le volume choisi est suffisant pour ne pas introduire de biais dans l'extraction des propriétés effectives.

Dans notre cas, la fonction aléatoire à quantifier est la section efficace de diffusion σ_{sca} de chaque agglomérat, dont la moyenne est $\langle \sigma_{sca} \rangle$ et la déviation standard D_σ . Cependant, comme le montre la Fig. III.9(a), cette quantité n'est pas une FASE en l'état, en ce sens qu'elle ne satisfait pas à la définition de l'ergodicité que l'on trouve dans [230] et qui stipule que la déviation standard d'une fonction ergodique doit tendre vers zéro à mesure que le volume augmente :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} D_Z(V) = 0. \quad (\text{III.38})$$

En revanche, l'efficacité de diffusion $Q_{sca} = \sigma_{sca}/2R_a$ peut être une FASE à la condition que le ratio entre le rayon de l'agglomérat R_a et la longueur d'onde λ soit maintenu constant lorsque la surface de l'agglomérat est augmentée. Pour se convaincre qu'une telle condition permet bien d'obtenir une FASE, il est instructif de considérer le cas simple d'une particule circulaire et homogène de rayon R_a , pour laquelle les coefficients de diffusion b_n sont donnés par l'Éq. (II.12). Pour un ratio R_a/λ constant, il est facile de démontrer que les coefficients b_n sont eux aussi constants pour une surface croissante, ce qui implique que la section efficace de diffusion, Éq. (II.16), est proportionnelle à la longueur d'onde. Donc, sous l'hypothèse que R_a/λ est constant, Q_{sca} d'une particule homogène est bien constante lorsque sa surface augmente. Dans le cas plus complexe d'un agglomérat hétérogène, si l'homogénéisation est possible impliquant que le raisonnement sur la particule homogène est applicable, l'efficacité moyenne de diffusion $\langle Q_{sca} \rangle$ devrait aussi être constante lorsque la surface est suffisamment grande. Cependant, avec l'augmentation de la surface, les agglomérats deviennent statistiquement plus similaires ; en conséquence, la déviation standard devrait diminuer. Ainsi, en gardant le rapport R_a/λ constant, la variable Q_{sca} est une FASE.

On va maintenant présenter les résultats du calcul de la déviation standard de Q_{sca} qui sont représentés sur les Fig. III.10(a) et (b). Le calcul est fait pour les quatre mêmes valeurs de $c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$ que précédemment, mais plutôt que de considérer uniquement le paramètre de perte $\delta_p = 10^{-1}$, la valeur $\delta_p = 10^{-2}$ est aussi utilisée. Pour rappel, le paramètre de perte avait été choisi de sorte à rendre les interactions entre particules gérables numériquement. En d'autres mots, diminuer ce paramètre a tendance à exacerber l'interaction entre particules, ce qui a pour conséquence une augmentation du nombre de degrés multipolaires nécessaires pour obtenir une convergence des propriétés radiatives (cf. sect. III.2.1). Après une nouvelle étude

TABLE III.1 – Les fonctions obtenues après ajustement de l'écart-type $D_Q(S)$.

$1/D_Q(S)$	$\delta_p = 10^{-1}$	$\delta_p = 10^{-2}$
$c_p = 0.01$	$10.529 S^{0.280} + 3.913 S^{0.613}$	$13.553 S^{0.362} + 0.771 S^{0.807}$
$c_p = 0.25$	$2.940 S^{0.278} + 0.037 S^{0.927}$	$2.632 S^{0.189} + 10^{-5} S^{1.892}$ (a)
$c_p = 0.44$	$5.774 S^{0.374} + 0.463 S^{0.750}$	$2.239 + 1.147 S^{0.520}$
$c_p = 0.60$	$6.102 S^{0.480} + 0.006 S^{1.235}$	$3.272 S^{0.187} + 0.282 S^{0.748}$

(a) Le second régime étant peu visible, l'ajustement n'est pas fiable.

de convergence, il s'est avéré que 5 degrés sont nécessaires pour $c_p = 0.01$, 10 pour $c_p = 0.25$, 14 pour $c_p = 0.60$ et pas moins de 17 pour $c_p = 0.44$. Le ratio R_a/λ est fixé à $1/3$ ce qui, en comparaison à un ratio de $1/2$, permet de diminuer davantage le rayon de l'agglomérat tout en conservant un rapport entre le rayon des particules r_p et λ inférieur à 0.05 , évitant ainsi que des effets de taille puissent rendre l'homogénéisation restrictive. Des ratios plus petits, tels que $1/5$, ont aussi été testés, mais ils ont le désavantage d'introduire des imprécisions dans l'extraction des propriétés effectives. En effet, lorsque $R_a \ll \lambda$, le flux diffusé par l'agglomérat a une forme dipolaire, ce qui n'est pas suffisamment discriminant pour identifier les bonnes propriétés.

Comme on peut l'observer sur les Fig. III.10(a) et (b), la déviation standard tend bien vers 0 lorsque la surface augmente et ce pour tous les cas testés. En revanche, plutôt qu'une droite résultant d'une simple loi en puissance, les courbes de D_Q en fonction de S présentent deux régimes distincts : un pour les petites surfaces et un pour les grandes surfaces, ce qu'on se propose de modéliser par la fonction suivante :

$$D_Q(S) = \frac{1}{d_1 S^{\delta_1} + d_2 S^{\delta_2}}, \quad (\text{III.39})$$

où d_i, δ_i sont les coefficients d'ajustement. Faire l'ajustement par la méthode des moindres carrés permet d'obtenir les coefficients récapitulés dans le tableau III.1 et le résultat final est illustré en trait plein sur la figure ; l'accord entre le modèle et les données est excellent. Pour le cas $c_p = 0.25$ et $\delta_p = 10^{-2}$, le deuxième régime n'est quasiment pas visible, impliquant que l'ajustement n'est pas fiable, c'est pourquoi la ligne correspondante du tableau III.1 est mise en rouge. Il n'a pas été possible de faire la simulation pour des rayons plus grands, car le nombre de degrés multipolaires étant trop important, les simulations sont hors de portée de nos serveurs.

Le fait qu'il faille une double loi en puissance plutôt qu'une simple comme celle de Kanit peut être qualitativement expliqué en analysant le comportement de l'efficacité moyenne de diffusion $\langle Q_{\text{sca}} \rangle$, voir les Fig. III.10(c) et (d). Pour rappel, la loi en puissance prescrite par les différents auteurs [227, 231] n'est applicable que pour une fonction aléatoire stationnaire et ergodique. Comme on l'a déjà démontré, pour la situation particulière où $R_a/\lambda = cte$, Q_{sca} est une fonction ergodique. En revanche, comme on peut l'observer sur les Fig. III.10(c) et (d), le régime stationnaire n'est atteint que pour de grandes surfaces, et des variations non négligeables sont visibles pour les petites surfaces. Autrement dit, si $\langle Q_{\text{sca}} \rangle$ était parfaitement constant pour l'ensemble des surfaces testées, une simple loi en puissance suffirait pour caractériser D_Q . Par ailleurs, il est tout à fait possible de proposer un modèle pour $\langle Q_{\text{sca}} \rangle$. Pour ce faire, il est pratique

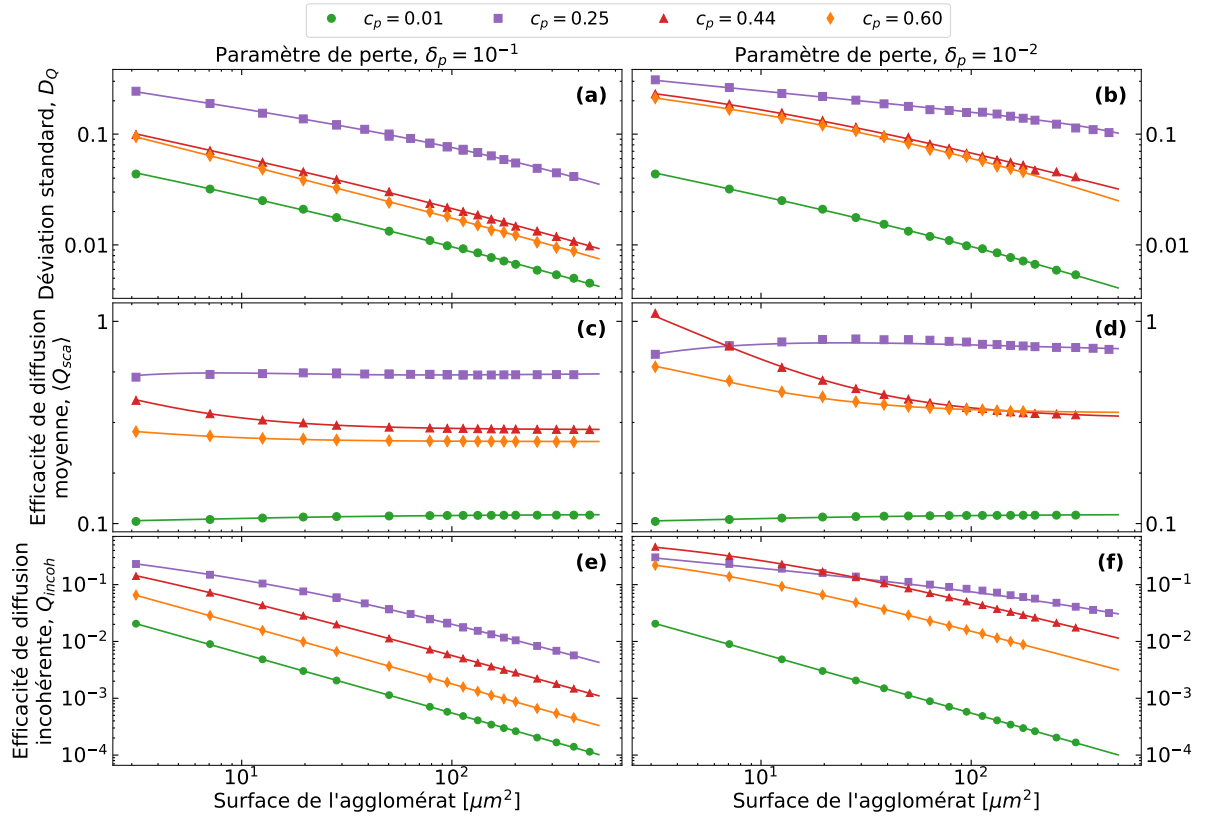


FIGURE III.10 – Évolution des propriétés radiatives en fonction de la surface de l'agglomérat (a)/(b) la déviation standard D_Q , (c)/(d) la valeur moyenne $\langle Q_{sca} \rangle$ de l'efficacité de diffusion, et (e)/(f) l'efficacité de diffusion incohérente Q_{incoh} en fonction de la surface de l'agglomérat pour les deux valeurs du paramètre de perte $\delta_p = 10^{-1}/\delta_p = 10^{-2}$.

de décomposer $\langle Q_{sca} \rangle$ en sa partie cohérente Q_{coh} et incohérente Q_{incoh} ¹⁰. Le modèle de la partie cohérente doit inclure une constante Q_∞ permettant de décrire le régime asymptotique constant, auquel une loi en puissance permettant de décrire le régime des petites surfaces est ajoutée. La partie incohérente peut être vue comme la fluctuation statistique de l'ensemble d'agglomérats, impliquant qu'elle est assimilable à une déviation standard. Il semble donc logique de modéliser Q_{incoh} par l'Éq. (III.39), ce choix étant justifié par la Fig. III.10(e) et (f) dans lesquelles de tels comportements sont observables (surtout pour le cas $\delta_p = 10^{-2}$). En résumé, le modèle suivant est utilisé pour $\langle Q_{sca} \rangle$:

$$\langle Q_{sca} \rangle (S) = \underbrace{Q_\infty - \frac{a}{S^\alpha}}_{Q_{coh}} + \underbrace{\frac{1}{b_1 S^{\beta_1} + b_2 S^{\beta_2}}}_{Q_{incoh}}, \quad (\text{III.40})$$

où les coefficients inconnus sont obtenus en ajustant indépendamment la composante cohérente et incohérente aux données calculées correspondantes. Faire l'ajustement par la méthode des moindres carrés permet d'obtenir les coefficients récapitulés dans le tableau III.2, où l'équation de Q_{incoh} du cas $c_p = 0.25$ et $\delta_p = 10^{-2}$ est mise en rouge pour la même raison que précédemment. L'ajustement final est illustré en trait plein sur la figure, et, encore une fois, un très bon accord

10. Par définition, on a $\langle Q_{sca} \rangle = Q_{coh} + Q_{incoh}$.

TABLE III.2 – Les fonctions obtenues après ajustement de Q_{coh} et Q_{incoh} .

Q_{coh}	$\delta_p = 10^{-1}$	$\delta_p = 10^{-2}$	$1/Q_{\text{incoh}}$	$\delta_p = 10^{-1}$	$\delta_p = 10^{-2}$
$c_p = 0.01$	$0.142 - 0.097/S^{0.587}$	$0.142 - 0.098/S^{0.579}$	$c_p = 0.01$	$0.322 + 14.553 S^{1.048}$	$0.789 + 14.274 S^{1.053}$
$c_p = 0.25$	$0.775 - 0.481/S^{0.579}$	$0.868 - 0.569/S^{0.539}$	$c_p = 0.25$	$2.283 S^{0.291} + 0.342 S^{1.040}$	$2.267 S^{0.330} + 0.003 S^{1.400}$ (a)
$c_p = 0.44$	$0.518 - 0.173/S^{2.413}$	≈ 0.567	$c_p = 0.44$	$1.506 S^{0.269} + 1.516 S^{1.027}$	$1.333 S^{0.078} + 0.253 S^{0.936}$
$c_p = 0.60$	$0.465 - 0.145/S^{1.720}$	$0.592 - 0.212/S^{2.503}$	$c_p = 0.60$	$0.585 + 4.471 S^{1.048}$	$2.344 S^{0.084} + 0.628 S^{0.999}$

(a) Le second régime étant peu visible, l'ajustement n'est pas fiable.

entre le modèle et les données est obtenu.

Il est intéressant de remarquer que, pour Q_{incoh} , l'exposant du second régime (surligné en orange dans le tableau III.2) est proche de l'unité pour tous les cas testés, excepté pour $c_p = 0.25$ et $\delta_p = 10^{-2}$. Ce cas singulier est très probablement dû à l'ajustement qui n'est pas fiable ; en ajoutant plus de points, l'exposant devrait tendre vers 1. Le fait que l'exposant soit unitaire implique que pour de très larges surfaces, l'efficacité de diffusion incohérente est inversement proportionnelle à la surface ($Q_{\text{incoh}}(S) \propto 1/S$). De manière similaire, Schilder et al. ont observé que dans des systèmes non résonants : $P_{\text{incoh}}/P_{\text{coh}} \propto 1/N$, où N est le nombre de diffuseurs (atomes dans leur cas) et P la puissance de diffusion [224]. Dans notre cas, N est le nombre de particules dans l'agglomérat avec $N \propto S$, et $P_{\text{incoh}}/P_{\text{coh}}$ peut être remplacé par $Q_{\text{incoh}}/Q_{\text{coh}}$. En outre, lorsque la surface augmente, Q_{coh} tend vers une constante. Par conséquent, on a bien $Q_{\text{incoh}}/Q_{\text{coh}} \propto 1/N$ pour tous les cas testés, ce qui est inattendu pour le cas $c_p = 0.44$. En effet, ce cas correspond approximativement à la condition plasmon de la texture considérée. En d'autres mots, cela devrait correspondre à un cas résonant, malgré tout l'exposant est proche de l'unité. Cela démontre bien que l'ajout d'une partie imaginaire (δ_p) a permis de diminuer le caractère résonant en restreignant les interactions entre particules. De plus, l'exposant déviant le plus de l'unité est bien celui du cas $c_p = 0.44$ et $\delta_p = 10^{-2}$ pour lequel il est attendu que les interactions entre particules soient les plus fortes.

Maintenant que la dépendance de la valeur moyenne et de la déviation standard de Q_{sca} en fonction de la surface a été caractérisés, il est possible d'élaborer des critères permettant l'extraction des propriétés effectives sans biais, i.e. permettant d'assurer d'avoir un VER. Au vu de nos données, deux critères sont possibles :

- (i) le VER est atteint lorsque le second régime de D_Q est obtenu,
- (ii) le VER est atteint lorsque $\langle Q_{\text{sca}} \rangle$ est proche de sa valeur finale Q_∞ à une tolérance près.

Pour vérifier la validité de ces critères, l'homogénéisation à partir du flux cohérent pour tous les paramètres de l'étude (c_p , δ_p et R_a) a été effectuée, les résultats se retrouvent dans la Fig. III.11, où par simplicité seulement l'indice de réfraction effectif n_{eff} a été représenté. Visiblement, une convergence des propriétés effectives est obtenue pour tous les cas testés, excepté pour $c_p = 0.44$ et $\delta_p = 10^{-2}$; les indices effectifs associés au dernier rayon d'agglomérat calculé sont donnés dans le tableau III.3, panneau de gauche. Bien que ce soit pour $c_p = 0.25$ que l'efficacité de diffusion ait le comportement le plus complexe (principalement en raison du fort taux d'incohérence), le cas conduisant aux difficultés les plus sévères dans l'extraction de n_{eff} est $c_p = 0.44$. Pour $\delta_p = 10^{-1}$, le rayon nécessaire pour obtenir une convergence est le double des valeurs trouvées

III.2. HOMOGENÉISATION DE NANOPARTICULES FORTEMENT COUPLÉES : ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE SIMULATION

TABLE III.3 – Gauche : n_{eff} extrait du dernier rayon calculé. Centre : rayon minimum $R_{min}^{1\%}$ nécessaire pour obtenir une extraction de l'indice de réfraction ayant une erreur relative de 1 %. Droite : erreur relative de l'efficacité de diffusion ΔQ_{sca} associée à $R_{min}^{1\%}$.

	n_{eff}		$R_{min}^{1\%}$		ΔQ_{sca}	
	$\delta_p = 10^{-1}$	$\delta_p = 10^{-2}$	$\delta_p = 10^{-1}$	$\delta_p = 10^{-2}$	$\delta_p = 10^{-1}$	$\delta_p = 10^{-2}$
$c_p = 0.01$	1.173 + 0.002i	1.173 + 0.002i	2 μm	2 μm	12.1 %	12.5 %
$c_p = 0.25$	1.469 + 0.057i	1.484 + 0.037i	2.5 μm	2.5 μm	1.15 %	5.00 %
$c_p = 0.44$	1.161 + 0.961i	1.174 + 1.123i	7 μm	∅ convergence	0.71 %	∅ convergence
$c_p = 0.60$	0.593 + 0.305i	0.505 + 0.265i	4 μm	4 μm	0.75 %	4.87 %

pour les autres cas, tandis qu'aucune convergence n'a été atteinte pour $\delta_p = 10^{-2}$, même pour des agglomérats aussi grands que $R_a = 10 \mu\text{m}$, contenant environ 1500 particules. Différents plateaux sont observables de 4.5 à 6 μm et de 7 à 8 μm , donnant l'illusion d'une convergence et nous empêchant donc d'extrapoler le rayon à partir duquel une convergence pourrait être atteinte. En revanche, deux raisons nous font penser qu'il suffirait d'augmenter encore plus la taille des agglomérats pour obtenir une convergence. D'une part, $\langle Q_{sca} \rangle$ tend bien vers une constante pour de larges agglomérats, ce qui est le comportement attendu d'un milieu homogénéisable lorsque R_a/λ est constant ; d'autre part, la partie incohérente de l'efficacité est bien inversement proportionnelle à la surface pour de larges agglomérats ($Q_{incoh} \propto 1/S$), ce qui indique que les résonances sont faibles [224].

À présent, nous allons montrer que les deux critères précédemment établis ne permettent pas d'estimer le rayon minimal permettant une homogénéisation sans biais. Le premier critère (i) est facilement invalidable, pour cela il suffit d'analyser le cas $c_p = 0.25$ pour lequel le second régime est à peine visible, même pour des rayons autour de $R_a = 10 \mu\text{m}$. Cela n'empêche pas l'homogénéisation de fonctionner à partir de 2.5 μm , impliquant que ce critère est invalide. Pour invalider le second critère (ii), il est intéressant d'introduire le rayon minimum $R_{min}^{1\%}$ permettant d'obtenir une erreur sur l'extraction de n_{eff} en dessous de 1 %, les résultats du calcul sont reportés dans le panneau central du tableau III.3. Intuitivement, comme la diminution du paramètre de perte renforce les interactions entre particules, on s'attendrait à ce que le rayon minimal de l'agglomérat augmente. Cependant, mise à part pour le cas $c_p = 0.44$, il semblerait que ce rayon soit insensible à une diminution du paramètre de perte δ_p . Pour confirmer cette hypothèse, de nouvelles simulations ont été réalisées pour le cas $c_p = 0.25$ avec $\delta_p = 10^{-5}$ et un rayon allant jusqu'à 7 μm . De manière surprenante, le résultat est identique au précédent, le rayon minimal obtenu est bien de 2.5 μm . La même conclusion est obtenue pour $c_p = 0.60$ et $\delta_p = 10^{-5}$, où le rayon minimal reste de 4 μm . À partir de ce rayon minimal, il est possible de calculer l'erreur relative de l'efficacité de diffusion associée de la manière suivante : $\Delta Q_{sca} = \left| \langle Q_{sca}(R_{min}^{1\%}) \rangle - Q_{\infty} \right| / Q_{\infty}$, les résultats sont présentés dans le panneau de droite du tableau III.3. On peut observer que ΔQ_{sca} est plus petit pour $\delta_p = 10^{-1}$ que pour $\delta_p = 10^{-2}$, ce qui implique que la condition de convergence est plus sévère dans le premier cas que dans le second. Ce dernier point est en contradiction avec l'extraction de n_{eff} qui a démontré que $R_{min}^{1\%}$ est indépendant de la valeur de la perte. Ainsi, le deuxième critère est lui aussi invalide.

Pour conclure, la méthodologie développée par Kanit ne semble pas applicable à notre problème. En effet, aucune relation entre le calcul de l'efficacité de diffusion et l'extraction des propriétés effectives n'a pu être obtenue. Ainsi, il ne semble pas y avoir de lien direct entre la

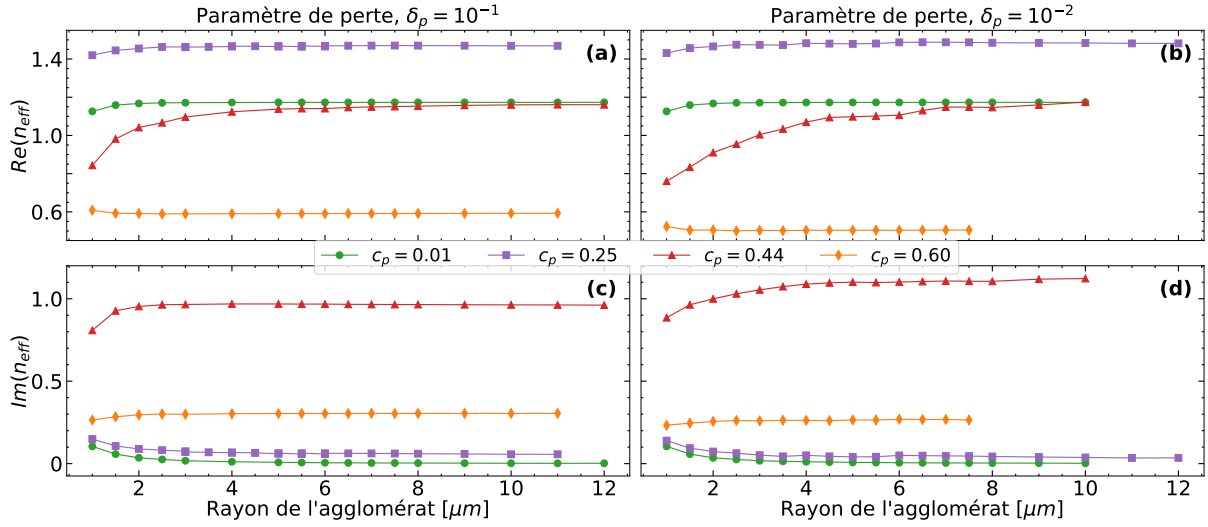


FIGURE III.11 – Évolution de l'indice de réfraction effectif en fonction de la surface de l'agglomérat

(a)/(b) La partie réelle et (c)/(d) la partie imaginaire de l'indice de réfraction effectif en fonction du rayon de l'agglomérat pour les quatre valeurs de c_p et les deux valeurs du paramètre de perte $\delta_p = 10^{-1}/\delta_p = 10^{-2}$.

précision avec laquelle le flux cohérent est calculé et la présence ou non de biais dans l'homogénéisation. Par ailleurs, le fait qu'un rapport constant R_a/λ ait dû être imposé pour pouvoir appliquer cette méthode pose de sérieux problèmes d'interprétations, car cela implique que le ratio entre la taille des particules et la longueur d'onde n'est pas constant lorsque le rayon de l'agglomérat augmente. En d'autres mots, changer la taille des agglomérats entraîne un changement du système étudié, et il n'est donc plus vraiment possible de comparer les différentes tailles d'agglomérats.

III.2.6 Impact de la forme de l'agglomérat, forme elliptique

L'ensemble des résultats présentés dans cette section ont fait l'objet d'un article de conférence pour la conférence RAD-23 [233]. Jusqu'à présent, sur les trois paramètres impactant l'homogénéisation, deux ont fait l'objet d'une investigation : le nombre d'itérations et la taille des agglomérats nécessaire pour obtenir une convergence des propriétés effectives. D'un point de vue numérique, le paramètre le plus critique est la taille des agglomérats qui dans certains cas peut être plus grande que les capacités de simulations. Pour tenter de contourner ce problème, le troisième paramètre (la forme de l'agglomérat) est potentiellement la solution. En effet, le VER d'un agglomérat circulaire ne sera vraisemblablement pas le même qu'un agglomérat ayant une autre forme.

Pour tester cette hypothèse, la simulation des quatre cas précédents ($c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$) pour différents agglomérats de formes elliptiques est réalisée. Toutes les moyennes sont prises sur 1024 micro-états, et chaque agglomérat de nanoparticules est éclairé par une onde plane venant du haut. Pour pouvoir comparer les différentes formes entre elles et décider laquelle permet la meilleure homogénéisation, il est nécessaire que leur surface soit identique, ce qui équivaut à avoir un nombre de particules constant pour chaque forme. Pour ce faire, les différents axes (demi-petit B et demi-grand A) de l'ellipse sont définis comme suit : $A = R_a\sqrt{\tau}$ et $B = R_a/\sqrt{\tau}$, avec R_a

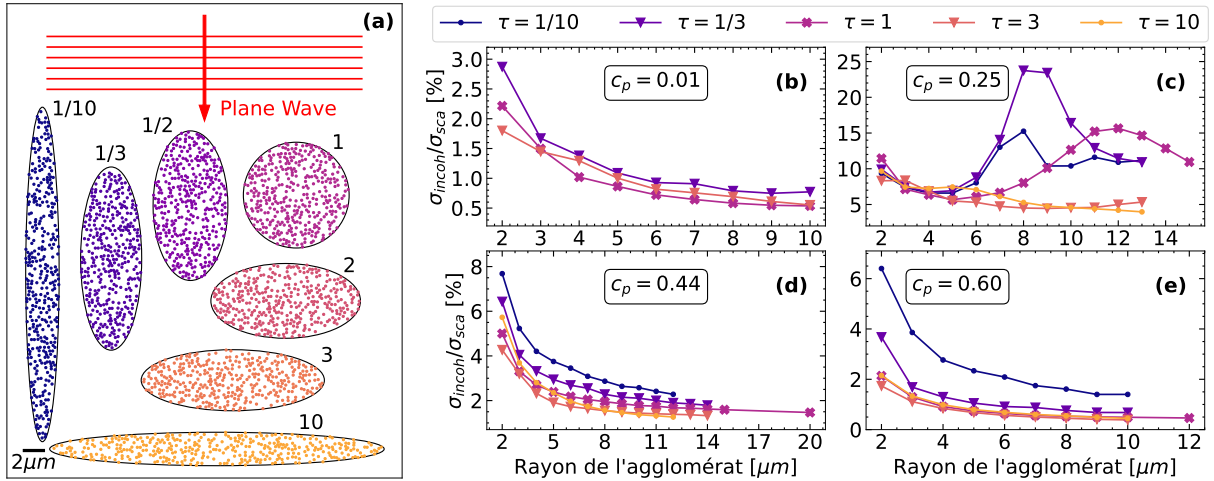


FIGURE III.12 – Évolution du taux d'incohérence pour différents agglomérats elliptiques (a) Exemples d'ellipses avec $R_a = 5 \mu\text{m}$, chaque forme est étiquetée par sa valeur τ . (b-e) Taux d'incohérence en fonction du rayon de l'agglomérat pour différentes valeurs de τ : (b) $c_p = 0.01$, (c) $c_p = 0.25$, (d) $c_p = 0.44$ et (e) $c_p = 0.60$.

le rayon de l'agglomérat circulaire et $\tau = A/B$ un ratio indiquant comment l'ellipse est étirée ($\tau = 1$ correspond au cercle). Un ratio inférieur à 1 correspond à une ellipse allongée verticalement, alors qu'un ratio supérieur à 1 implique que l'ellipse est allongée horizontalement. Quelques exemples d'ellipses avec $R_a = 5 \mu\text{m}$ et différents τ sont représentés dans la Fig. III.12(a).

Avant de présenter les résultats de l'homogénéisation, il est intéressant de se pencher sur le comportement du taux d'incohérence ($\tau_{\text{incoh}} = \sigma_{\text{incoh}} / \langle \sigma_{\text{sca}} \rangle$) en fonction de la taille des agglomérats et de leur forme (Fig. III.12). Pour rappel, l'incohérence est une mesure de l'écart type du comportement électromagnétique qu'il y a entre les différents agglomérats de l'ensemble, du fait de la position aléatoire des particules entre autres raisons. En outre, lorsque la taille des agglomérats augmente, il est attendu que le taux d'incohérence diminue puisque (i) le nombre de particules augmentant leur position exacte a moins d'importance et (ii) chaque agglomérat devient plus similaire aux autres. Pour les cas $c_p \in [0.01, 0.44, 0.60]$, augmenter la taille de l'agglomérat résulte bien en une diminution rapide du taux d'incohérence et ce quelle que soit la forme de l'agglomérat. Or, habituellement, il est supposé que l'homogénéisation est valide à partir du moment où le taux d'incohérence est négligeable [224]. Donc d'après ce critère, l'homogénéisation des cas $c_p \in [0.01, 0.44, 0.60]$ est possible. Bien entendu, comme on a pu le voir dans les sections précédentes, ce seul critère n'est pas suffisant, en ce sens que $c_p = 0.44$ et $c_p = 0.60$ ont approximativement le même taux d'incohérence, mais pas du tout le même VER.

En revanche, pour $c_p = 0.25$, la variation du taux d'incohérence est beaucoup plus complexe. Plutôt qu'une diminution avec la taille des agglomérats, le taux d'incohérence a tendance à osciller (Fig. III.12(c)), et différentes formes d'agglomérats impliquent différentes variations. Ce résultat est surprenant, car l'incohérence telle qu'on la conceptualise devrait être principalement causée par la texture étudiée (le type de nanoparticules, la fraction volumique, etc.). C'est d'ailleurs cette argument qui explique pourquoi le taux d'incohérence n'est pas le même suivant les valeurs de c_p . Or, ici, l'incohérence telle qu'on l'a définit se trouve être aussi une fonction de la tailles des agglomérats et surtout de leur forme. Pour tenter d'expliquer ce comportement atypique, il est important de rappeler que la section efficace de diffusion cohérente (σ_{coh}) est par définition de

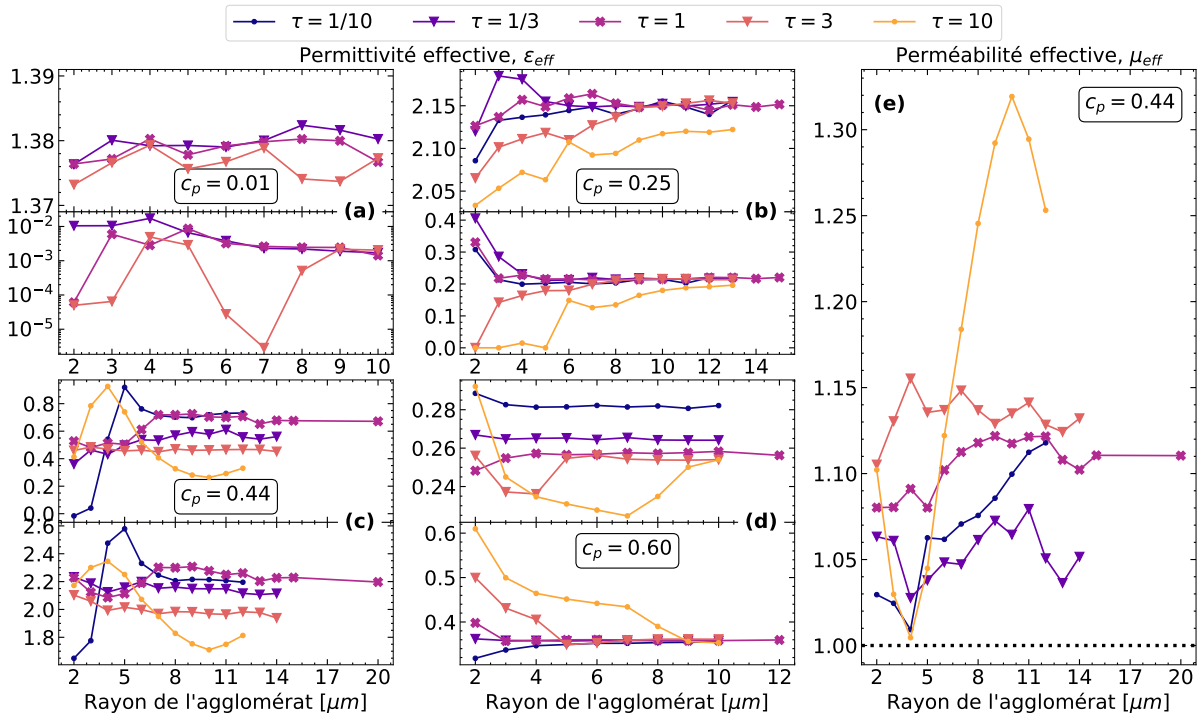


FIGURE III.13 – Évolution des propriétés effectives pour différents agglomérats elliptiques *Parties réelles et imaginaires de la permittivité effective en fonction du rayon de l'agglomérat pour différentes valeurs de τ : (a) $c_p = 0.01$, (b) $c_p = 0.25$, (c) $c_p = 0.44$ et (d) $c_p = 0.60$. (e) Perméabilité effective pour le cas $c_p = 0.44$ en fonction du rayon de l'agglomérat.*

l'homogénéisation une fonction de la taille et de la forme des agglomérats utilisés¹¹. Ce fait est illustré sur la Fig. III.9(b) où σ_{coh} en fonction du rayon des agglomérats circulaires est reproduit par la section efficace de diffusion d'une particule circulaire homogène. Or, sur cette même figure et pour la courbe $c_p = 0.25$, il est possible d'observer que σ_{coh} oscille lorsque le rayon augmente, ces oscillations étant associées au régime de diffusion de Mie (voir la Fig. II.3(a) et les explications associées pour plus de détails). Par conséquent, les oscillations du taux d'incohérence ne sont que la résultante des oscillations de σ_{coh} causées par le régime de Mie¹². Dès lors, on peut se poser la question suivante : est-ce que des oscillations similaires se produiront pour les autres valeurs de c_p pour des agglomérats plus gros ? Nous supposons que la réponse est négative dans tous les cas. Pour $c_p \in \{0.44, 0.60\}$, aucune oscillation ne devrait apparaître car l'extinction étant très forte, le régime de Mie ne présente quasiment aucune oscillation. Au contraire, pour $c_p = 0.01$ l'extinction est négligeable (donc le régime de Mie est caractérisé par de fortes oscillations), mais l'incohérence étant tellement faible, il semble peu probable que de telles oscillations apparaissent. Autrement dit, on suppose qu'il est nécessaire que le taux d'incohérence soit non négligeable pour qu'il présente des oscillations caractéristiques du régime de Mie.

Les résultats de l'homogénéisation sont présentés sur la Fig. III.13, où pour plus de simplicité,

11. Si cela n'était pas le cas, il ne serait pas possible d'obtenir les propriétés effectives d'un milieu désordonné en faisant la comparaison entre son flux cohérent diffusé en champ lointain et celui diffusé par une particule homogène de taille et forme équivalente aux agglomérats utilisés.

12. Différentes formes de particules auront chacune un régime de Mie différent, expliquant les différences d'évolutions du taux d'incohérence pour les différentes ellipses.

seule la perméabilité du cas $c_p = 0.44$ est montrée. Pour le cas $c_p = 0.25$, une convergence claire de la partie réelle et imaginaire de ε_{eff} vers une valeur unique est observée, et ce quelle que soit la valeur de τ . Autrement dit, l'homogénéisation est possible quelle que soit la valeur du taux d'incohérence. L'exemple le plus extrême de ce fait est donné pour $R_a = 8 \mu\text{m}$ et $\tau = 1/3$, quasiment 25% du flux diffusé par les agglomérats est incohérent, comparé au cas $R_a = 8 \mu\text{m}$ et $\tau = 3$ pour lequel seulement 5% est incohérent. Pourtant les propriétés effectives sont identiques dans les deux cas. De manière plus générale, on voit ici que mettre un critère sur le taux d'incohérence pour décider si l'homogénéisation est fonctionnelle n'est pas pertinent, car changer la forme de l'agglomérat change le taux d'incohérence sans pour autant changer les propriétés effectives.

Le fait qu'on obtienne une valeur unique des propriétés effectives pour $c_p = 0.25$ indique que l'homogénéisation est réalisable indépendamment de la forme des agglomérats. En revanche, on peut observer que le taux de convergence est différent suivant la valeur de τ , indiquant que le VER est une fonction de la forme des agglomérats. Par conséquent, certaines formes semblent plus favorables que d'autres pour faire de l'homogénéisation. Pour $c_p = 0.25$, un ratio inférieur à 1 semble donner les meilleurs résultats. Ce dernier point est très intéressant, surtout pour $c_p = 0.44$ où des agglomérats circulaires très larges doivent être utilisés pour que l'homogénéisation converge (sect. III.2.4). Potentiellement, prendre une ellipse permet de diminuer la taille nécessaire et donc de faciliter l'homogénéisation.

Le cas $c_p = 0.60$ ne fonctionne pas de la même manière, en ce sens, que toutes les valeurs de τ ne convergent pas vers les mêmes propriétés effectives. En effet, trois valeurs différentes de la partie réelle de la permittivité effective semblent possibles. Néanmoins, on peut observer que les trois courbes pour $\tau \in [1, 3, 10]$ sont en très bon accord et donnent le même résultat. On peut donc raisonnablement supposer que ce résultat correspond aux véritables propriétés effectives. Par conséquent, pour $c_p = 0.60$, prendre une valeur $\tau < 1$ semble introduire un biais sur l'homogénéisation. À ce stade, il est difficile d'affirmer avec certitude si une augmentation de la taille des agglomérats permettra de corriger ce biais. Cependant, au vu du comportement de la partie réelle et imaginaire pour $\tau = 10$, montrant une mauvaise convergence jusqu'à un rayon de $7 \mu\text{m}$ pour ensuite brutalement changer et produire la même homogénéisation que $\tau = 1$ et $\tau = 3$, nous supposons qu'une augmentation de la taille devrait corriger ce biais.

Finalement, le cas $c_p = 0.44$ a encore une fois le comportement le plus complexe du point de vue de l'homogénéisation. Comme pour $c_p = 0.60$, plusieurs convergences à des valeurs différentes sont observables, mais contrairement à $c_p = 0.60$, il n'y a aucun accord entre les courbes en ce sens que chacune d'elles donne un résultat différent. Autrement dit, mise à part la valeur $\tau = 10$ qui manifestement échoue complètement, il est impossible de savoir laquelle de ces valeurs est la véritable propriété effective, si tant est que l'une d'entre-elles le soit. De plus, rien n'indique que prendre des agglomérats plus grands permettrait de discriminer les bonnes propriétés effectives. Toutefois, au vu des résultats de $c_p = 0.25$ et 0.60 , et à supposer que l'homogénéisation est applicable à $c_p = 0.44$, on peut supposer qu'augmenter la taille des agglomérats devrait résoudre le problème qui se résumerait alors à un problème de VER. À noter tout de même que les cas $\tau = 1/10$ et $\tau = 1$ semble être qualitativement en accord, mais en l'absence de plus de données, impossible de conclure définitivement pour le moment. Pour des raisons organisationnelles, nous avons préféré consacrer plus de temps à d'autres thématiques, nous empêchant donc de conclure sur cette étude.

Pour conclure, l'expérience accumulée dans cette étude tend à nous faire dire qu'il est plus aisé d'homogénéiser sur des agglomérats circulaires plutôt qu'elliptique. D'une part, le cercle semble être la forme la plus polyvalente convenant à tous les cas pour lesquels une convergence claire a été obtenue. Au contraire, la forme des ellipses permettant une bonne homogénéisation est dépendante du cas, pour $c_p = 0.25$ il est préférable de considérer des ellipses allongées verticalement, alors que pour $c_p = 0.60$, des ellipses allongées horizontalement semblent meilleures. D'autre part, à cause de l'utilisation des fonctions de Mathieu développées dans le chapitre précédent, des difficultés liées à la procédure d'homogénéisation et au calcul des ellipses homogènes ont été rencontrées. Typiquement pour $c_p = 0.44$, les propriétés effectives sont telles que les fonctions de Mathieu deviennent instables et peuvent rapidement diverger, rendant l'homogénéisation complexe, ce qui n'est pas le cas pour des cercles.

III.2.7 Comparaison entre un anneau et un cercle

Comme on a pu le voir dans les sections précédentes, la taille des agglomérats est le paramètre le plus critique dans le cadre de l'homogénéisation. En effet, prendre des agglomérats trop petits induit un biais dans l'extraction des propriétés effectives que la forme des agglomérats (circulaire ou elliptique) ne permet pas de corriger systématiquement. Par conséquent, la seule solution viable pour remédier à cela est de prendre des agglomérats plus gros, jusqu'à atteindre le VER. Cependant, il arrive un moment où la charge numérique engendrée par cette augmentation dépasse nos capacités de calculs. Malheureusement, dans certain cas, cette limite ne permet pas d'obtenir une convergence des propriétés effectives, et il est donc impossible de vérifier si l'homogénéisation est fonctionnelle.

Pour tenter de contourner ce problème et de sonder plus en avant si le VER peut être atteint, nous avons pensé à une astuce numérique permettant de diminuer la charge numérique et donc de calculer des agglomérats plus gros. Plutôt que de simuler un agglomérat circulaire complet de rayon R_a , il est possible dans certain cas de ne simuler que la couronne extérieure de l'agglomérat, i.e. de complètement ignorer les particules se trouvant dans le cercle intérieur de rayon R_\emptyset (voir la Fig. III.14(a) pour un schéma). Le comportement électromagnétique de l'anneau désordonné est alors comparé à celui d'un cercle homogène de rayon R_a pour obtenir les propriétés effectives. Cette méthode contraste avec celle étudiée dans la sect. III.2.6 où le comportement électromagnétique d'agglomérats elliptiques est comparé à celui d'ellipse homogène de même taille. En effet, ici, l'objectif n'est pas d'homogénéiser des anneaux désordonnés en les comparant à un anneau homogène de même taille, chose que l'on pourrait par ailleurs tout à fait faire, mais plutôt de comparer un anneau désordonné de rayon extérieur R_a à un cercle homogène de rayon R_a quand cela est possible. Cette stratégie permet alors d'homogénéiser sur une surface valant πR_a^2 , alors que dans le calcul électromagnétique nous ne considérons qu'une surface de $\pi (R_a^2 - R_\emptyset^2)$, bien plus petite, et donc un nombre de particules largement réduit. Pour que cette méthode soit applicable, il est nécessaire que le comportement électromagnétique de l'agglomérat où les particules sont distribuées en forme d'anneau soit le même que l'agglomérat où celles-ci sont distribuées en forme de cercle. Pour cela, il faut que l'extinction du milieu soit très forte afin que le rayonnement ne puisse pas se propager loin dans l'agglomérat et soit donc empêché de sonder son centre.

Pour illustrer ce fait, la simulation de la section efficace de diffusion d'un anneau désordonné pour trois rayons $R_a \in [8, 12, 16]$ μm et les quatre valeurs de $c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$ est

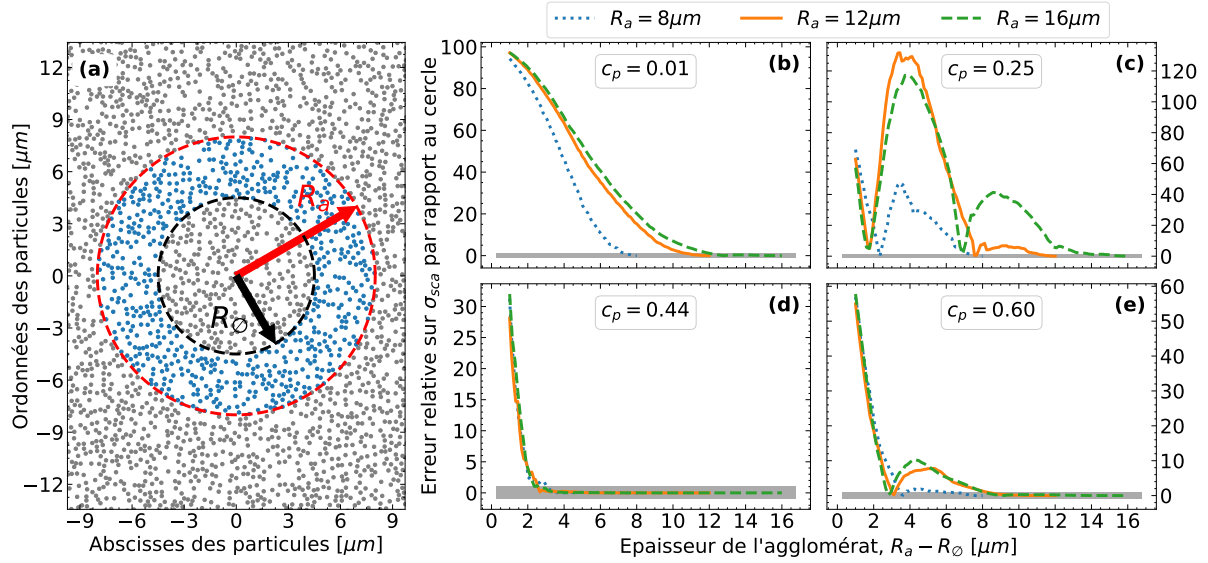


FIGURE III.14 – Comparaison entre un anneau et un cercle

(a) Illustration d'un anneau désordonné de rayon extérieur $R_a = 8 \mu\text{m}$ et intérieur $R_\emptyset = 3.5 \mu\text{m}$. Les particules bleues font partie de l'anneau désordonné. (b-e) Erreur relative entre la section efficace d'un anneau désordonné et celui du cercle complet associé en fonction de l'épaisseur de l'anneau pour (b) $c_p = 0.01$, (c) $c_p = 0.25$, (d) $c_p = 0.44$ et (e) $c_p = 0.60$.

réalisée en fonction de l'épaisseur de l'anneau ($R_a - R_\emptyset$), et l'erreur relative $|\sigma_{\text{sca}}(R_a) - \sigma_{\text{sca}}(R_a - R_\emptyset)| / \sigma_{\text{sca}}(R_a)$ entre le cercle et l'anneau est reportée sur la Fig. III.14. À noter que la bande grise correspond à une erreur relative de 1%. Comme on le verra dans la sect. III.3.3, l'extinction des cas $c_p \in \{0.01, 0.25\}$ est faible (voire négligeable), ce qui explique pourquoi le comportement de l'anneau n'est jamais équivalent à celui du cercle (l'erreur relative est toujours bien supérieure à 1%). En revanche, pour $c_p = 0.60$, et surtout $c_p = 0.44$, l'extinction est bien plus forte. Il existe alors une épaisseur, indépendante du rayon de l'agglomérat, à partir de laquelle un cercle peut être approximé par un anneau. Pour $c_p = 0.60$, cette épaisseur est environ de $10 \mu\text{m}$, alors que pour $c_p = 0.44$, elle est plutôt de $5 \mu\text{m}$.

Illustrons par un exemple le gain numérique que représente un anneau de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur en comparaison à un cercle complet. Pour un calcul fait en parallèle sur plusieurs cœurs, les agglomérats les plus larges qu'on puisse simuler ont un rayon autour de $15 \mu\text{m}$ (3375 particules), mais cela peut varier suivant le nombre de degrés multipolaire utilisés. En calcul non parallèle, le rayon maximal est autour de $30 \mu\text{m}$ (13500 particules). Sur la base de ces considérations, prendre un anneau de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur permet de considérer des rayons de $\sim 25 \mu\text{m}$ (en parallèle) et de $\sim 93 \mu\text{m}$ (en non parallèle). Clairement, cette astuce de calcul permet de considérer des agglomérats bien plus larges, ce qui est bénéfique pour l'homogénéisation et la recherche du VER. En revanche, plusieurs verrous sont à lever avant de pouvoir l'utiliser pour faire de l'homogénéisation.

Tout d'abord, pour utiliser cette astuce, il est nécessaire d'avoir une idée qualitative de l'extinction du milieu pour éviter de l'utiliser dans des cas où elle ne serait pas applicable. Il faut donc déjà avoir une idée assez précise des propriétés effectives du milieu. Ensuite, comme on l'a vu dans la sect. III.2.5, le lien entre la précision du calcul sur la section efficace de diffusion et la qualité de l'homogénéisation n'est pas trivial. Il est donc nécessaire de vérifier, dans un cas où

les propriétés effectives sont connues, si l'utilisation d'un anneau (en lieu et place d'un cercle) n'induit pas un biais numérique dans l'extraction des propriétés effectives. Enfin, l'utilisation d'agglomérats de forme et de taille différentes pour obtenir les propriétés effectives pour chaque valeur de c_p pourrait complexifier leur comparaison.

Pour conclure, cette astuce de calcul a un certain potentiel qu'il serait intéressant d'explorer plus en détail dans des travaux futurs. Mais n'étant à ce stade pas encore mature, nous avons décidé de ne pas l'utiliser dans la suite du manuscrit

III.3 Homogénéisation de nanoparticules fortement couplées : étude de cas

III.3.1 Des propriétés effectives inhabituelles

L'homogénéisation du système de nanoparticules pour l'ensemble des valeurs de c_p considérées (allant de 0.01 à 0.99 par pas de 0.01) est finalement présentée. Pour cela, $N_{it} = 1024$ micro-états circulaires de rayon $R_a = 10 \mu\text{m}$ ont été considérés. Là-dessus, deux groupes de simulations qui dépendent du degré multipolaire utilisé sont réalisés : (i) soit cinq degrés multipolaires sont considérés ($d^m = 5$, calcul complet), (ii) soit un seul ($d^m = 1$, approximation dipolaire). Ces valeurs (N_{it} , R_a et d^m) résultent d'un compromis entre les résultats des investigations précédentes, et la durée des calculs. Avec ces valeurs, simuler l'ensemble des 1024 micro-états pour chaque valeur de c_p prend environ 8 h pour le calcul complet et environ 1 h pour l'approximation dipolaire, impliquant une durée total de plus d'un mois de calculs pour le calcul complet et de seulement quatre jours pour l'approximation dipolaire¹³. L'ajustement des moindres-carré est effectué en considérant les variables $\text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}})$, $\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}})$ et $\text{Re}(\mu_{\text{eff}})$. L'obtention de la solution initiale au problème des moindres carrés est détaillé dans l'annexe E.1. La partie imaginaire de la perméabilité effective n'a pas été utilisée pour l'ajustement, car elle n'apporte pas de réelle plus-value comme on peut l'observer sur les Fig. III.15(a-d) représentant les flux cohérent et incohérent rétrodiffusés et les ajustements pour différents ensembles de variables. Visiblement, considérer ou non la partie imaginaire de la perméabilité effective (courbes bleues et vertes respectivement) ne permet pas d'améliorer significativement l'ajustement. L'enlever permet donc de minimiser le nombre de variables d'ajustement et donc certaines instabilités. En revanche, comme le montre clairement l'exemple $c_p = 0.40$, ne pas considérer la partie réelle de la perméabilité effective peut conduire à un mauvais ajustement.

On va maintenant présenter les résultats de l'homogénéisation qui a fait l'objet d'un article de journal [208]. La permittivité effective en fonction du paramètre c_p pour le calcul complet et l'approximation dipolaire sont illustrées sur la Fig. III.15(e), où les symboles bleus représentent la partie réelle et les rouges l'imaginaire. En comparaison au calcul complet, l'approximation dipolaire ne permet pas une homogénéisation correcte au centre de l'intervalle $\sim [0.25, 0.5]$, là où les interactions entre particules sont en principe les plus fortes résultant en une activation des degrés multipolaires d'ordres supérieurs. D'autre part, l'AME de MG, représentée en lignes pointillées, engendre une bien plus grande erreur et ne permet pas de modéliser les propriétés effectives dans l'intervalle $c_p \in [0.25, 0.70]$. Cette différence s'explique par le fait qu'en plus de l'approximation dipolaire, l'une des hypothèses de l'AME de MG est de négliger les interactions

13. Les calculs sont réalisés sur deux serveurs de calculs ayant respectivement un processeur de 20 cœurs avec 512 GB de RAM et 16 cœurs avec 1.5 TB.

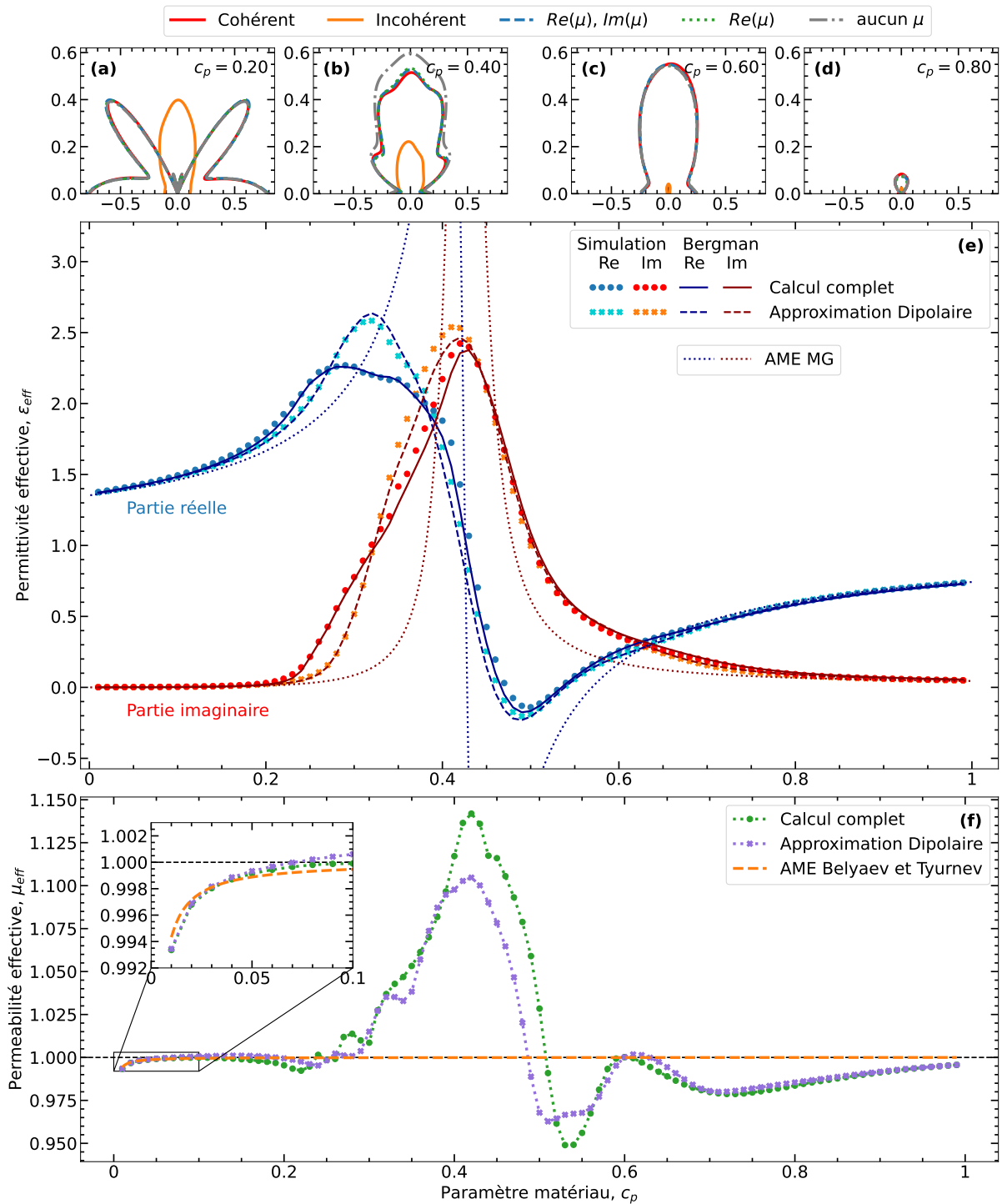


FIGURE III.15 – Homogénéisation en fonction du paramètre c_p

Les flux cohérent et incohérent rétrodiffusés et les trois ajustements possibles pour (a) $c_p = 0.20$, (b) $c_p = 0.40$, (c) $c_p = 0.60$ et (d) $c_p = 0.80$. (e) La partie réelle et imaginaire de la permittivité effective en fonction du paramètre matériau c_p obtenue après simulation (cercles) ou à l'aide des théories de Bergman et de MG (traits). (f) La partie réelle de la perméabilité effective en fonction du paramètre matériau c_p . À titre de comparaison, l'AME de Belyaev et Tyurnev donnée par l'Éq. (III.11) est utilisée, et l'encart permet de mieux visualiser ce qu'il se passe pour les faibles valeurs de c_p .

entre dipôles, ce qui s'avère être une approximation bien trop grossière ici.

À partir de ces résultats, il est possible d'obtenir la densité spectrale associée à la théorie de Bergman pour le calcul complet ou l'approximation dipolaire. Pour ce faire, l'idée est de partir d'une solution initiale de g et de l'améliorer successivement en comparant les propriétés effectives calculées à partir de g avec celles simulées (la section suivante explique en détail la méthode d'extraction et présente les courbes de g obtenues). Les ajustements finaux des deux cas sont visibles sur la Fig. III.15(e), où les lignes pleines correspondent à la permittivité effective extraite à partir de la densité spectrale, et sont en très bon accord avec la simulation. Maintenant que la densité spectrale est connue, il est possible de simuler n'importe quel mélange ayant statistiquement les mêmes propriétés texturales. Bien entendu, nous nous attendons à ce que la densité spectrale obtenue à partir du calcul complet donne de meilleurs résultats que celle issue de l'approximation dipolaire. Cela sera appliqué à un système de particules de Al_2O_3 mises dans une matrice de silice SiO_2 dans la dernière section de ce chapitre (sect. III.5).

Comme les particules ne sont pas infiniment petites par rapport à la longueur d'onde, il est possible qu'une perméabilité effective apparaisse, alors même que les matériaux ne sont pas magnétiques [139]. C'est pourquoi, en plus de la permittivité effective, la procédure d'homogénéisation a été effectuée en incluant la partie réelle de la perméabilité effective et le résultat est représenté sur la Fig. III.15(f) en fonction de c_p . Une déviation significative par rapport à l'unité est observable au centre de l'intervalle $\sim [0.3, 0.6]$. Pour tenter de modéliser cette perméabilité effective, il est possible d'employer l'une des AMEs étendue décrite dans la sect. III.1.1, comme celle de Belyaev et Tyurnev [179]. Pour rappel, cette AME permet de prendre en compte l'effet de la taille de particules métalliques sur la perméabilité effective. Calculer la perméabilité effective à partir de ce modèle permet d'obtenir la ligne pointillée orange tracée sur la Fig. III.15(f). On peut observer que pour des valeurs de c_p proches de 0, l'accord entre la simulation et l'AME est plutôt bon (voir l'encart de la Fig. III.15(f)). En revanche, pour le reste de l'intervalle $\sim [0.2, 1]$, ce modèle est incapable de rendre compte des effets observés. Dès lors, on peut supposer que l'émergence de la perméabilité effective n'est pas uniquement due à un effet de taille, mais aussi aux effets collectifs entre les particules. Une seconde explication de cette différence réside dans le fait que l'AME n'est formulée que pour des particules métalliques. Or, à mesure que c_p augmente, l'indice de réfraction des particules s'écarte de plus en plus des indices de réfraction typiques des métaux, i.e. une partie imaginaire très forte par rapport à la partie réelle.

Habituellement, l'apparition d'une perméabilité effective est observée dans les systèmes ayant une structuration périodique de la matière comme les métamatériaux [234], par exemple ceux composés de “*split ring resonators*” permettant d'obtenir une perméabilité négative [235]. Ces systèmes mis en conjonction avec une permittivité négative, créée par exemple par un arrangement de fils métalliques fins [236], ont permis l'émergence de matériaux avec un indice de réfractons négatifs [237, 238] donnant lieu à des phénomènes de réfraction négative. Ces mêmes phénomènes de réfraction négative sont observables dans les cristaux photoniques [239]. En revanche, en comparaison aux métamatériaux qui sont composés de motifs très petits devant la longueur d'onde et qui se comportent donc comme des matériaux homogènes, la période et les motifs des cristaux photoniques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, car c'est la diffraction qui permet la création des bandes interdites caractéristiques de ces systèmes [240]. Néanmoins, dans certaines situations, il est possible d'attribuer des propriétés effectives aux cristaux photoniques auquel cas des permittivités et perméabilités négatives sont bien obser-

vées [241–243]. Dans cette section, on a donc montré que des propriétés habituellement trouvées dans des systèmes structurés (perméabilité effective significative) peuvent être reproduites dans des matériaux désordonnés composés de nanoparticules.

Finalement, l’apparition d’une perméabilité effective, signe que de la diffusion est présente, l’activation de degrés multipolaires d’ordres supérieurs, ou la présence d’une forte incohérence questionnent sur la validité même de l’homogénéisation et de l’applicabilité des propriétés effectives. En ce sens, lorsque de la diffusion est présente dans le milieu multiphasique, il n’est plus possible de prédire l’aspect du milieu avec la seule utilisation de l’indice de réfraction effectif, on entre dans le régime d’homogénéisation restrictive. En plus de la diffusion, le taux d’incohérence est aussi un critère définissant si l’homogénéisation est restrictive ou non. En effet, seule la partie cohérente de l’onde peut être associée à un indice effectif. Cela implique que si le taux d’incohérence est non négligeable, alors l’indice effectif ne rendra pas compte du comportement électromagnétique global du milieu, mais seulement de la partie cohérente, et en ce sens sera restrictif.

III.3.2 Extraction de la densité de Bergman par analyse spectrale à entropie maximale

Maintenant que la permittivité effective du mélange étudié est connue pour un certain nombre de valeurs de $Re(c_p)$, l’objectif est d’extraire la densité spectrale de Bergman définie par l’Éq. (III.19). La difficulté de cette étape provient du fait qu’on cherche à caractériser une fonction continue sur l’intervalle $I = [0, 1]$ (contenant donc une infinité de points) à partir d’un nombre finie de mesures (les ε_{eff}). Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes sont possibles. Par exemple, il est possible de représenter g par une fonction polynomiale définie par morceaux sur I . Pour cela, l’intervalle $[0, 1]$ est décomposé en un nombre N de points x_i tels que $0 = x_1 < x_2 < \dots < x_N = 1$ et la fonction entre les points est reconstruite par interpolation à l’aide de $N - 1$ polynômes. Les variables qui permettent l’ajustement du modèle aux données expérimentales sont les abscisses x_i et les ordonnées $g(x_i)$. Le choix de la méthode d’interpolation (spline [244], Akima [245] ou Fritsch-Carlson [246]) est bien entendu crucial pour obtenir une solution satisfaisante. Compte tenu de la nature positive de la fonction g , le meilleur choix semble être la méthode de Fritsch-Carlson [174]. Pour plus de détails sur cette manière d’approximer la densité spectrale et son utilisation sur des cas pratiques, nous renvoyons le lecteur vers la thèse de Nzie [226, sect. 2.3.1]

En revanche, le problème avec cette manière d’approximer g réside dans les différents choix arbitraires qu’il est nécessaire de faire, tels que le choix de la méthode d’interpolation, mais aussi le nombre de points x_i . En effet, il ne doit pas être trop grand au risque que l’ajustement se fasse mal (“*overfitting*”), mais il ne doit pas être trop faible non plus, sinon on risque de rater certains détails de g . Afin d’éviter ces complications, une autre méthode d’extraction de g est nécessaire et pour cela il est possible de se tourner vers l’approche de maximisation de l’entropie (MaxEnt) [247] qui est une méthode générale qu’on retrouve dans des domaines de la science très variés tels que la biologie [248] ou la physique du solide [249]. L’idée de la méthode MaxEnt est d’obtenir le spectre le plus probable suivant les données à disposition et les contraintes physiques, mais aussi le spectre le plus consistant vis-à-vis des informations manquantes et cela en maximisant l’entropie du spectre. En d’autres mots, si deux solutions différentes sont valides et permettent la même qualité d’ajustement par rapport aux données initiales, alors il est nécessaire

de choisir celui dont l'entropie est maximale, car c'est celui qui est le moins biaisé [250]. À noter que l'entropie dont il est question dans cette méthode est celle définie par Shannon [251] :

$$S = - \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i, \quad (\text{III.41})$$

où p_i est une probabilité à définir en fonction du problème considéré.

On va maintenant expliciter pourquoi maximiser l'entropie revient à obtenir le spectre recherché, ce qui nécessite d'adopter une approche dite Bayésienne. Trois événements différents sont à prendre en compte :

- G : un spectre g se réalise,
- E : un ensemble de permittivités effectives est simulé,
- I : un ensemble d'informations sur l'expérience est connu à priori.

On cherche à obtenir le spectre avec la probabilité la plus importante de se réaliser connaissant un ensemble de permittivités effectives et d'informations, ce qui se traduit par maximiser $P_{E \cap I}(G)$. À l'aide du théorème de Bayes et de la définition d'une probabilité conditionnelle, il est possible d'écrire les égalités suivantes :

$$P_{E \cap I}(G) = \frac{P(G)}{P(E \cap I)} P_G(E \cap I) = \frac{P(G \cap I)}{P(E \cap I)} P_{G \cap I}(E) = \frac{P_I(G)}{P_I(E)} P_{G \cap I}(E), \quad (\text{III.42})$$

où $P_I(G)$ est la probabilité que le spectre g se réalise sachant des informations à priori, $P_I(E)$ représente la probabilité de simuler un ensemble de permittivités effectives sachant des informations à priori, et $P_{G \cap I}(E)$ est la probabilité de simuler un jeu de permittivités effectives connaissant le spectre et des informations. Le terme $P_I(E)$ est simplement une constante de normalisation, et il est possible de démontrer que les deux autres termes peuvent s'écrire comme [252] :

$$\begin{cases} P_I(G) = e^{\alpha S} / Z_S, & (\text{III.43a}) \\ P_{G \cap I}(E) = e^{-L} / Z_L, & (\text{III.43b}) \end{cases}$$

où L est une grandeur incluant tous les détails du dispositif expérimental, tels que la précision des mesures, Z_S et Z_L sont des fonctions de partition dont les expressions sont disponibles dans [253] et α est un paramètre de régularisation permettant de contrôler l'importance de S par rapport à L et inversement. Dans le cas typique où les erreurs de mesures sont non corrélées et suivent une loi normale, alors $L = \chi^2/2$ où χ^2 est l'écart quadratique entre les données expérimentales et celles estimées à l'aide de g normalisée par la déviation standard [253, 254]. Pour maximiser $P_{E \cap I}(G)$, il est alors possible soit de minimiser L [255], soit de maximiser l'entropie S [256] ou de faire les deux en même temps [257]. Dans notre cas, l'estimation de L n'étant pas explicite, on se contentera de maximiser S . Dès lors le paramètre α n'a pas d'importance.

À présent que l'on comprend pourquoi il est nécessaire de maximiser l'entropie pour obtenir le spectre recherché, on va pouvoir expliciter la méthodologie. La première étape consiste à définir la probabilité p_n , qui doit respecter deux règles : $0 \leq p_n \leq 1$ et $\sum_n p_n = 1$. Pour ce faire, il est possible d'utiliser l'une des propriétés de g , à savoir que son intégrale sur l'intervalle $[0, 1]$ est

égale au facteur de remplissage f :

$$\int_0^1 g(x)dx = f \implies \sum_{n=1}^N \frac{w_n g(x_n)}{f} = 1 \implies p_n = \frac{w_n g(x_n)}{f}, \quad (\text{III.44})$$

où l'intégrale a été discrétisée en un grand nombre de points N , typiquement 1000, à l'aide des méthodes de quadrature de Gauss [59, sect. 25.4], w_n sont donc les coefficients de quadrature et x_n les nœuds de quadrature. À présent, l'objectif est de maximiser la fonction S à N variables (p_n) qui est soumise à un certain nombre de contraintes. En effet, à la suite de l'homogénéisation, un ensemble de $M = 99$ permittivités effectives complexes sont disponibles. On a donc accès à $2M$ informations que sont les parties réelles et imaginaires, chacune reliée à la densité spectrale par :

$$\forall m \in [1, M], \quad \begin{cases} R_m = \frac{1 - \text{Re}(\varepsilon_{\text{eff}}^m)}{f} = \int_0^1 \frac{g(x)}{f} \frac{\text{Re}(s_m) - x}{[\text{Re}(s_m) - x]^2 + \text{Im}(s_m)^2} dx, & (\text{III.45a}) \\ I_m = \frac{\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}^m)}{f} = \int_0^1 \frac{g(x)}{f} \frac{-\text{Im}(s_m)}{[\text{Re}(s_m) - x]^2 + \text{Im}(s_m)^2} dx. & (\text{III.45b}) \end{cases}$$

Utiliser les mêmes poids et nœuds de quadrature permet de discrétiser l'intégrale en :

$$\forall m \in [1, M], \quad \begin{cases} R_m = \sum_{n=1}^N \frac{w_n g(x_n)}{f} \frac{\text{Re}(s_m) - x_n}{[\text{Re}(s_m) - x_n]^2 + \text{Im}(s_m)^2} = \sum_{n=1}^N K_{nm}^{\text{re}} p_n, & (\text{III.46a}) \\ I_m = \sum_{n=1}^N \frac{w_n g(x_n)}{f} \frac{-\text{Im}(s_m)}{[\text{Re}(s_m) - x_n]^2 + \text{Im}(s_m)^2} = \sum_{n=1}^N K_{nm}^{\text{im}} p_n. & (\text{III.46b}) \end{cases}$$

Pour obtenir le maximum de la fonction S , il est alors possible d'utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange dont l'énoncé est le suivant [258] :

Théorème 1 *Soit f une fonction C^1 de N variables $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ soumise à M contraintes de la forme $g_i(x) = 0$ où les g_i sont aussi des fonctions C^1 . L'extremum de f est alors déterminé par la résolution du système d'équations suivant :*

$$\forall n \in [1, N], \quad \frac{\partial}{\partial x_n} \left[f(x) + \sum_{m=1}^M \lambda_m g_m(x) \right] = 0, \quad (\text{III.47})$$

où les inconnues du système sont les λ_m appelés les coefficients de Lagrange.

Appliquer la méthode des multiplicateurs de Lagrange à notre problème revient à résoudre le système suivant :

$$\forall k \in [1, N], \quad \frac{\partial}{\partial p_k} \left[\sum_{n=1}^N \left(p_n \ln p_n + \lambda_{\text{norm}} p_n + \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\text{re}} K_{nm}^{\text{re}} p_n + \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\text{im}} K_{nm}^{\text{im}} p_n \right) \right] = 0, \quad (\text{III.48})$$

où le coefficient λ_{norm} est dû à la contrainte de normalisation des probabilités ($\sum_i p_i = 1$). Après

résolution de ce système, on obtient :

$$\forall n \in [1, N], \quad \begin{cases} p_n = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\text{re}} K_{nm}^{\text{re}} - \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\text{im}} K_{nm}^{\text{im}} \right), \\ Z = \sum_{n=1}^N \exp \left(- \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\text{re}} K_{nm}^{\text{re}} - \sum_{m=1}^M \lambda_m^{\text{im}} K_{nm}^{\text{im}} \right). \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.49a)} \\ \text{(III.49b)} \end{matrix}$$

Les simulations ont donc apporté $2M$ équations (ε_{eff}) à un système contenant N inconnues (p_n), alors que les multiplicateurs de Lagrange ont quant à eux apporté N équations et $2M$ inconnues (λ_m^{re} et λ_m^{im}). Au total, on a donc un système parfaitement déterminé contenant $2M + N$ équations non linéaires et $2M + N$ inconnues qu'il est possible de résoudre par une méthode itérative telle que, par exemple, celle décrite dans [256] et qu'on va maintenant expliciter.

Pour commencer, il est possible de définir un certain nombre de vecteurs :

$$P = \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_N \end{pmatrix}, \quad R_{\text{exp}} = \begin{pmatrix} R_1 \\ \vdots \\ R_M \end{pmatrix}, \quad I_{\text{exp}} = \begin{pmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_M \end{pmatrix}, \quad \lambda^{\text{re}} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{\text{re}} \\ \vdots \\ \lambda_M^{\text{re}} \end{pmatrix}, \quad \lambda^{\text{im}} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{\text{im}} \\ \vdots \\ \lambda_M^{\text{im}} \end{pmatrix}, \quad \text{(III.50)}$$

et de matrices :

$$K_{\text{re}} = \begin{pmatrix} K_{11}^{\text{re}} & \dots & K_{1M}^{\text{re}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{N1}^{\text{re}} & \dots & K_{NM}^{\text{re}} \end{pmatrix}, \quad K_{\text{im}} = \begin{pmatrix} K_{11}^{\text{im}} & \dots & K_{1M}^{\text{im}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{N1}^{\text{im}} & \dots & K_{NM}^{\text{im}} \end{pmatrix}, \quad \text{(III.51)}$$

de telle sorte qu'on ait les relations suivantes :

$$\begin{cases} R_{\text{exp}} = K_{\text{re}}^T P_{\text{sol}} = \frac{K_{\text{re}}^T}{Z_{\text{sol}}} \exp(-K_{\text{re}} \lambda_{\text{sol}}^{\text{re}} - K_{\text{im}} \lambda_{\text{sol}}^{\text{im}}), \\ I_{\text{exp}} = K_{\text{im}}^T P_{\text{sol}} = \frac{K_{\text{im}}^T}{Z_{\text{sol}}} \exp(-K_{\text{re}} \lambda_{\text{sol}}^{\text{re}} - K_{\text{im}} \lambda_{\text{sol}}^{\text{im}}), \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.52a)} \\ \text{(III.52b)} \end{matrix}$$

où T représente la transposée, P_{sol} est le vecteur de probabilité véritable solution du système associé aux coefficients de Lagrange $\lambda_{\text{sol}}^{\text{re}}$ et $\lambda_{\text{sol}}^{\text{im}}$. Dans ces équations, la fonction exponentielle s'applique à chaque élément du vecteur individuellement. Comme précisé précédemment, une méthode itérative est utilisée pour obtenir la solution. Soit P_k , λ_k^{re} et λ_k^{im} les solutions obtenues à l'itération k , l'erreur $\delta\lambda_k$ commise entre la véritable solution et celle obtenue à l'itération k peut être définie comme :

$$\begin{cases} \delta\lambda_k^{\text{re}} = \lambda_{\text{sol}}^{\text{re}} - \lambda_k^{\text{re}}, \\ \delta\lambda_k^{\text{im}} = \lambda_{\text{sol}}^{\text{im}} - \lambda_k^{\text{im}}. \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.53a)} \\ \text{(III.53b)} \end{matrix}$$

Si les produits $K_{nm}^{\text{re}} \delta\lambda_k^{\text{re}}$ et $K_{nm}^{\text{im}} \delta\lambda_k^{\text{im}}$ sont très inférieurs à 1 pour tout $m \in [1, M]$, alors il est possible de faire le développement limité au premier ordre de l'exponentielle donnant :

$$\begin{cases} R_{\text{exp}} = R_k - K_{\text{re}}^T P_k K_{\text{re}} \delta\lambda_k^{\text{re}} - K_{\text{re}}^T P_k K_{\text{im}} \delta\lambda_k^{\text{im}}, \\ I_{\text{exp}} = I_k - K_{\text{im}}^T P_k K_{\text{re}} \delta\lambda_k^{\text{re}} - K_{\text{im}}^T P_k K_{\text{im}} \delta\lambda_k^{\text{im}}. \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.54a)} \\ \text{(III.54b)} \end{matrix}$$

On peut donc définir les vecteurs et matrices par blocs suivants :

$$E_i = \begin{pmatrix} R_i \\ I_i \end{pmatrix}, \quad \lambda_k = \begin{pmatrix} \lambda_k^{\text{re}} \\ \lambda_k^{\text{im}} \end{pmatrix}, \quad \delta\lambda_k = \begin{pmatrix} \delta\lambda_k^{\text{re}} \\ \delta\lambda_k^{\text{im}} \end{pmatrix}, \quad A_k = \begin{pmatrix} K_{\text{re}}^T P_k K_{\text{re}} & K_{\text{re}}^T P_k K_{\text{im}} \\ K_{\text{im}}^T P_k K_{\text{re}} & K_{\text{im}}^T P_k K_{\text{im}} \end{pmatrix}, \quad (\text{III.55})$$

de telle sorte que la solution à l'itération $k + 1$ est obtenue par :

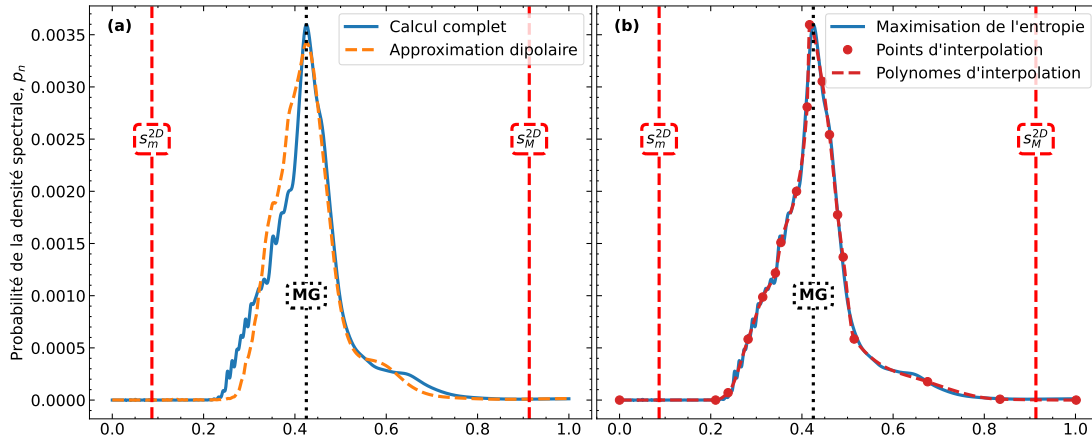
$$\begin{cases} \delta\lambda_k = A_k^{-1} (E_k - E_{\text{exp}}), & (\text{III.56a}) \\ \lambda_{k+1} = \lambda_k + \alpha\delta\lambda_k, & (\text{III.56b}) \end{cases}$$

où α est un coefficient positif inférieur à 1, typiquement 0.1 ou 0.01, permettant de moduler la variation des coefficients de Lagrange entre chaque itération et d'éviter que l'algorithme ne diverge. Une condition valable pour terminer la boucle itérative calculant les λ_k est d'imposer une tolérance minimale sur l'erreur $\delta\lambda_k$: tant qu'une seule des composantes de $\delta\lambda_k$ est supérieure à cette tolérance, la boucle itérative est continuée. L'étape cruciale pour chaque itération est de calculer l'inverse de la matrice A_k qui est souvent mal conditionnée et présente des valeurs singulières très petites. Pour éviter que l'algorithme ne diverge, l'article précédemment cité [256] préconise d'inverser la matrice par décomposition en valeurs singulières (SVD) et d'imposer un seuil à partir duquel les valeurs singulières ne sont plus prises en compte. Finalement, lorsqu'on a obtenu la convergence des λ_k pour un seuil donné, il est possible de refaire la boucle itérative en considérant un seuil plus petit, ce qui permet de prendre en compte plus de valeurs singulières et donc d'améliorer l'estimation de g .

Appliquer cette méthode aux données de l'homogénéisation obtenues dans la section précédente (sect. III.3.1) permet d'obtenir les densités spectrales représentées sur la Fig. III.16(a). Pour rappel, le calcul complet considère cinq degrés multipolaires pour chaque particule, alors que l'approximation dipolaire n'en considère qu'un seul. Les deux densités spectrales sont très similaires en ce sens que toutes deux présentent un large pic principal centré sur le pôle de MG ($x = 0.425$) et un épaulement autour de $x \approx 0.6$. En revanche, une différence notable entre ces deux densités est constaté autour de $[0.25, 0.425]$. Ceci s'explique par le fait que c'est à cet endroit que l'approximation dipolaire commet l'erreur la plus importante dans le calcul des champs, et donc dans l'extraction de la permittivité effective (Fig. III.15(e)). Par ailleurs, les limites du support restreint $s_m^{2D} \approx 0.087$ et $s_M^{2D} \approx 0.913$ sont illustrées par les deux lignes verticales rouges en pointillés. La mesure g est effectivement nulle en dehors de ces limites, démontrant leur validité. Cependant, au vu de la forme prise par g , il semblerait que des limites plus restrictives puissent exister.

L'interprétation et l'extraction d'information à partir de la forme de g n'est pas quelque chose de trivial. On peut raisonnablement supposer que le pic central correspond à la condition plasmon du milieu multiphasique, et son élargissement par rapport au Dirac de MG est dû à la taille finie des particules et à leurs interactions. En revanche, l'origine de l'épaulement n'est pas connue, et il n'est pas évident de savoir si les oscillations observées entre $[0.25, 0.40]$ sont dues à une instabilité numérique ou un véritable phénomène physique qui ne serait pas capturé par l'approximation dipolaire.

À partir de ces densités, il est possible de calculer les différents moments de g et en particulier le moment d'ordre 2. Il a été vu dans l'introduction de ce chapitre que si le mélange est isotrope,


 FIGURE III.16 – Probabilité de la densité spectrale de Bergman, $p_n(x_n)$

le moment d'ordre 2 doit théoriquement valoir $g_1 = f_p(1 - f_p)/2 = 0.06375$ (cf. sect. III.1.3). Dans notre cas, on obtient pour le calcul complet $g_1 \approx 0.06492$ et pour l'approximation dipolaire $g_1 \approx 0.06452$, ce qui est proche de la valeur théorique dans les deux cas. On peut raisonnablement en déduire que le milieu traité est bien isotrope. Finalement, il est important de se rappeler que ces densités spectrales ne sont pas les plus représentatives du milieu étudié. En effet, la véritable densité spectrale n'est obtenue, stricto sensu, que lorsque $Im(s_p) \rightarrow 0$ (équivalent à $Im(\varepsilon_p) \rightarrow 0$), or les simulations ont été effectuées avec $Im(\varepsilon_p) = 0.1$. Prendre des valeurs de la partie imaginaire plus faible pourrait avoir comme conséquence d'élargir la densité spectrale et donc de rapprocher ses limites de celles de Bruno.

Pour finir, au début de cette section, une autre méthode d'extraction de la densité spectrale a été présentée. Cette autre méthode se base sur des points x_i dont la position est variable et entre lesquelles g est reconstruite par interpolation. Pour appliquer cette méthodologie sur les résultats du calcul complet, le programme **Focus** développé par Domingos De Sousa Meneses est utilisé. Le résultat est reporté sur la Fig. III.16(b) et comparé à celui obtenu par la méthode MaxEnt. De très légères différences sont observables, principalement sur la position du pic central (légèrement décalé vers la gauche pour la méthode d'interpolation), mais aussi sur la forme de l'épaule autour de $c_p = 0.6$. Finalement, comme attendu de par l'utilisation d'une discrétisation, la méthode d'interpolation a tendance à lisser la courbe obtenue (les oscillations entre $c_p \in [0.25, 0.38]$ ne sont pas visibles), ce qui peut être un avantage si ces fluctuations ne sont qu'un bruit numérique introduit par MaxEnt, ou un désavantage si elles ont une véritable signification physique.

III.3.3 Deux régimes singuliers du comportements électromagnétique

Dans cette section, l'accent est mis sur les points $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$ car, comme on va le voir dans la suite, ces deux points sont caractéristiques de deux régimes singuliers aux mécanismes différents. Pour commencer, il est possible d'examiner leur diagramme de diffusion représenté sur la Fig. III.17. Clairement, dans les deux cas, l'accord entre le flux cohérent d'un système de nanoparticules (points noirs) et l'ajustement à un objet homogène via les moindres carrés (trait plein rouge) est très bon impliquant qu'en l'absence de biais dû à un volume trop petit, l'homogénéisation est pertinente. En revanche, de nettes différences dans leur comportement

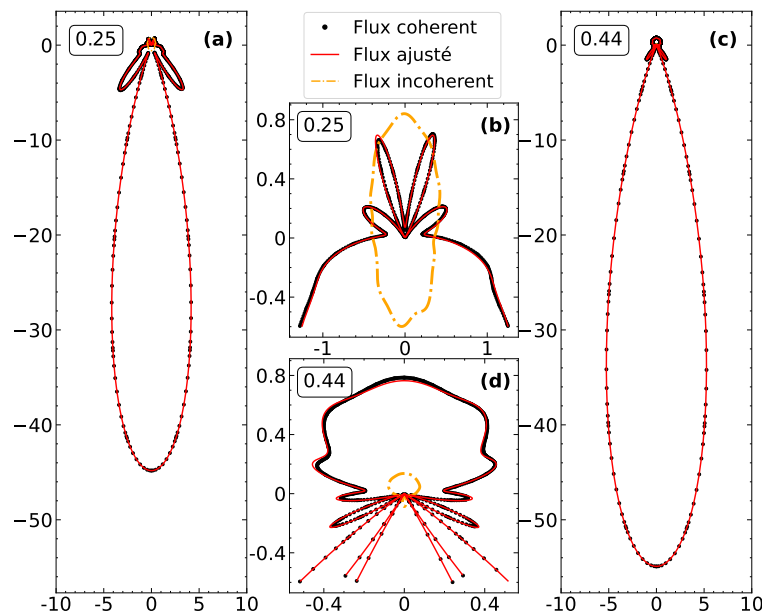

 FIGURE III.17 – Flux diffusé en champ lointain pour $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$

Diagramme de diffusion pour une onde incidente se déplaçant vers le bas : (a) $c_p = 0.25$ et (c) $c_p = 0.44$. (b,d) Images agrandies de la puissance rétrodiffusée. Les axes représentent les projections du flux d'énergie sur l'axe des x et des y .

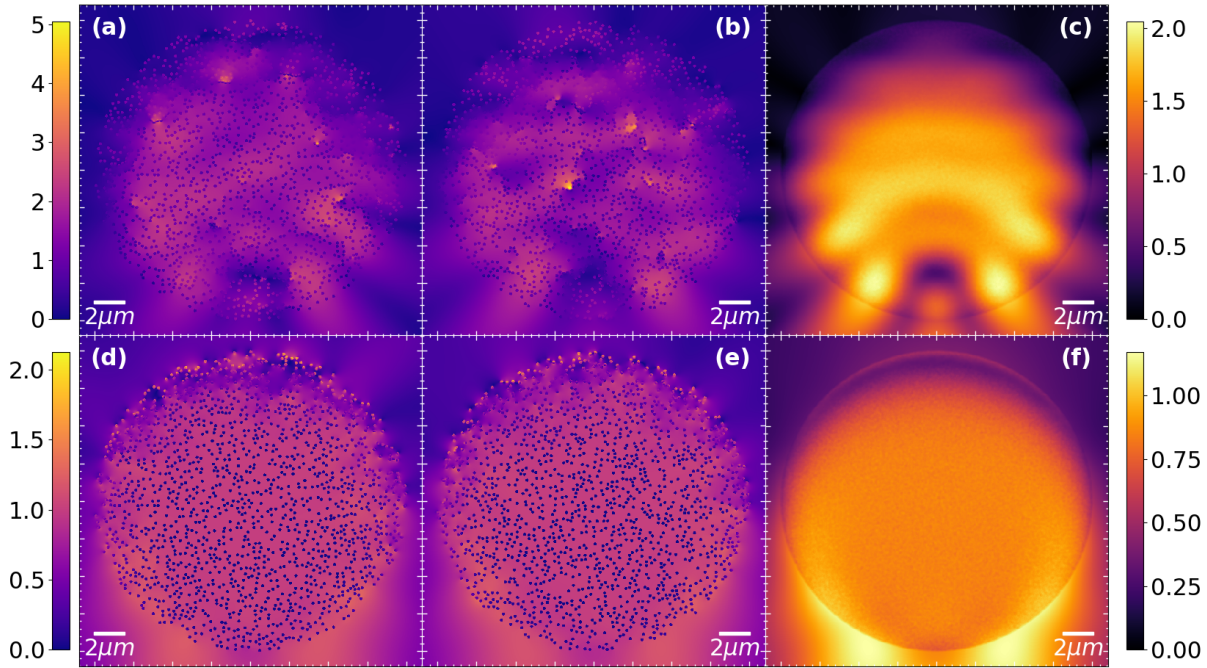
électromagnétique, notamment en rapport avec le taux d'incohérence, sont visibles.

Pour $c_p = 0.25$, il a été vu dans la sect. III.2.4 qu'un rayon de $10\ \mu\text{m}$ correspondait quasiment à un VER¹⁴ et donc que l'homogénéisation n'incorporait quasiment aucun biais. Dès lors, les propriétés effectives obtenues permettent de parfaitement reproduire le comportement cohérent du milieu hétérogène. Cependant, comme le montre l'élargissement illustré par la Fig. III.17(b), le flux incohérent (trait pointillé orange) n'est pas négligeable. Bien au contraire, c'est la composante prédominante du flux réfléchi représentant environ 64% du flux total réfléchi. Même intégré sur tous les angles, c'est-à-dire en incluant le flux transmis, le flux incohérent constitue 12.7% du total. Donc, l'homogénéisation est pertinente malgré la présence d'un flux incohérent important, mais devient restrictive.

Pour $c_p = 0.44$, un rayon de $10\ \mu\text{m}$ ne constitue pas un VER impliquant qu'une déviation par rapport aux véritables propriétés effectives est attendue. Néanmoins, la Fig. III.17(c) et son agrandissement la Fig. III.17(d) montrent distinctement que le taux d'incohérence y est très faible, contribuant seulement pour 16% de la réflexion et à peine 1.8% du total. Cela implique que les propriétés effectives permettent de rendre compte du comportement moyen du milieu hétérogène et pas seulement de sa partie cohérente. En revanche, comme il a été montré dans les sections précédentes, il est nécessaire d'inclure une perméabilité effective pour que l'ajustement des moindres carrés soit efficace, ce qui sous-entend que l'onde n'est pas seulement atténuée par absorption mais aussi par diffusion [139]. Cela implique que l'homogénéisation est restrictive.

Pour comprendre les mécanismes qui président à ces deux régimes, il est intéressant d'analyser le champ aux alentours des particules constituant les agglomérats. Pour cela, la valeur absolue

14. La convergence des propriétés effectives a plutôt été obtenue pour un rayon de $12\ \mu\text{m}$ ou supérieur (cf. Fig. III.8(b)). En revanche, les valeurs obtenues pour $10\ \mu\text{m}$ sont très proches de celles à $12\ \mu\text{m}$.


 FIGURE III.18 – Champ magnétique $|H_z|$ pour différents agglomérats

Champ magnétique $|H_z|$ aux alentours de différents agglomérats pour (a, b) $c_p = 0.25$ et (d, e) $c_p = 0.44$. Moyenne du champ magnétique $|H_z|$ pour un ensemble de 1024 agglomérats pour (c) $c_p = 0.25$ et (f) $c_p = 0.44$.

du champ magnétique $|H_z|$ pour deux micro-états différents est représentée sur les Figs. III.18(a) et (b) pour $c_p = 0.25$ et (d) et (e) pour $c_p = 0.44$. Dans tous les cas, de fortes distorsions du champ électromagnétique sont observables. En revanche, ces distorsions ne sont pas causées par les mêmes mécanismes. Pour $c_p = 0.25$, les zones de fortes intensités sont la résultante d'un arrangement particulier des particules permettant une augmentation du champ localement. Par conséquent, des micro-états distincts caractérisés par différentes dispositions spatiales des particules auront des zones de fortes intensités situées à des endroits différents. Comme le comportement électromagnétique de ces agglomérats est majoritairement dicté par la position de ces zones, une grande variance entre les agglomérats est attendue. Cela explique pourquoi l'incohérence, qui pour rappel est une mesure de la variance électromagnétique entre agglomérats [259], est forte dans ce cas. Pour $c_p = 0.44$, les zones de fortes intensités sont toutes localisées dans la couronne supérieure de l'agglomérat et sont créés par les résonances de surface des particules. Autrement dit, seule une minorité des particules contribuent au comportement électromagnétique de l'agglomérat et, qui plus est, leur position dans la couronne a peu d'importance. Tout cela résulte en une faible incohérence, car tout les agglomérats ont leur résonances au même endroit (la couronne). Pour finir sur ces cartographies du champ électromagnétique, il est possible d'en faire leur moyenne sur un grand nombre d'agglomérats (ici 1024) ce qui donne les Fig. III.18(c) et (f). Dans les deux cas, on obtient une cartographie qu'on pourrait typiquement observer pour une particule homogène de même taille, ce qui conforte dans l'idée que le milieu est homogénéisable.

Pour étudier plus en détail les différences entre ces deux régimes, il est possible de calculer le

coefficient d'extinction à partir des propriétés effectives obtenues dans les sections précédentes et défini par [260] :

$$\kappa_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im}(n_{\text{eff}}) = \kappa_{\text{sca}} + \kappa_{\text{abs}}, \quad (\text{III.57})$$

où κ_{sca} et κ_{abs} sont respectivement les coefficients de diffusion et d'absorption. À partir de cette seule définition, il n'est pas possible d'attribuer à la diffusion ou à l'absorption la part du rayonnement qui est éteint. Pour faire cette attribution, il est possible de se baser sur l'hypothèse de diffusion indépendante où les particules n'interagissent pas entre elles. Chaque coefficient est alors proportionnel à la section efficace de la particule unique via la densité d'hétérogénéités [261, sect. I.3]. En revanche, comme on a déjà pu le voir, faire cette hypothèse de non-interaction entre particules n'est absolument pas applicable pour les systèmes considérés ici. En diffusion dépendante, les relations entre les sections efficaces et les coefficients associés deviennent plus complexes et, dans le cas général, ne sont pas connus [262]. Malgré tout, il est possible d'estimer la part de l'énergie qui est convertie sous forme de chaleur à l'aide de la section efficace d'absorption de chaque agglomérat, on peut alors définir l'indicateur d'absorption donné par :

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{\langle \sigma_{\text{abs}} \rangle}{\pi R_a^2}, \quad (\text{III.58})$$

qui a la même unité que le coefficient d'extinction. Il faut toutefois faire attention à ne pas donner trop de signification à cette quantité, car rien ne permet de l'identifier avec certitude au coefficient d'absorption κ_{abs} . Finalement, la dernière quantité qui va nous importer dans cette comparaison entre $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$ est le taux d'incohérence $\tau_{\text{incoh}} = \sigma_{\text{incoh}} / \langle \sigma_{\text{sca}} \rangle$. Ces trois grandeurs (κ_{ext} , α_{abs} et τ_{incoh}) sont représentées sur les Figs. III.19(a) et (b) en fonction du paramètre matériau c_p . Il est intéressant de noter que l'indicateur α_{abs} est toujours inférieur au coefficient κ_{ext} , ce qui conforte dans l'idée que cet indicateur n'est pas complètement décorrélié du coefficient d'absorption κ_{abs} .

Autour de $c_p = 0.44$, une forte augmentation du coefficient d'extinction est observable, alors même que l'indicateur d'absorption α_{abs} reste quasiment constant et est plus d'un ordre de grandeur en dessous. Cela indique donc que cet accroissement de l'extinction peut être attribué à la diffusion plutôt qu'à l'absorption. On a donc une forte diffusion autour de $c_p = 0.44$ ce qui est confirmé par l'apparition d'une perméabilité effective qui est aussi un indicateur de la diffusion [139, 149]. Dans le même ordre d'idée, autour de $c_p = 0.01$, une faible perméabilité effective a été obtenue, ce qui est corroboré par la Fig. III.19(a) où une nette différence entre κ_{ext} et α_{abs} est observable. Néanmoins, pour $c_p = 0.01$, ces phénomènes sont dans des proportions bien inférieures à celles de $c_p = 0.44$.

À contrario, autour de $c_p = 0.25$, aucune perméabilité effective n'a été obtenue et κ_{ext} est du même ordre de grandeur que α_{abs} tout en étant substantiellement plus faible qu'autour de $c_p = 0.44$. On peut donc en conclure que la diffusion est quasiment absente de ce régime. En revanche, comme on peut l'observer sur la Fig. III.19(b) et comme il a déjà été évoqué, autour de $c_p = 0.25$ le taux d'incohérence est fort, contrairement au cas $c_p = 0.44$ pour lequel le taux d'incohérence est plutôt faible. En d'autres mots, le cas $c_p = 0.25$, et par extension toute une zone autour de ce point, correspond à un régime de forte incohérence mais de faible diffusion, alors qu'autour de $c_p = 0.44$, l'incohérence est faible mais la diffusion est forte. Ce résultat va à l'encontre de l'intuition et de ce qu'on peut trouver dans la littérature.

En effet, habituellement, l'incohérence est considérée comme un indicateur de la diffusion

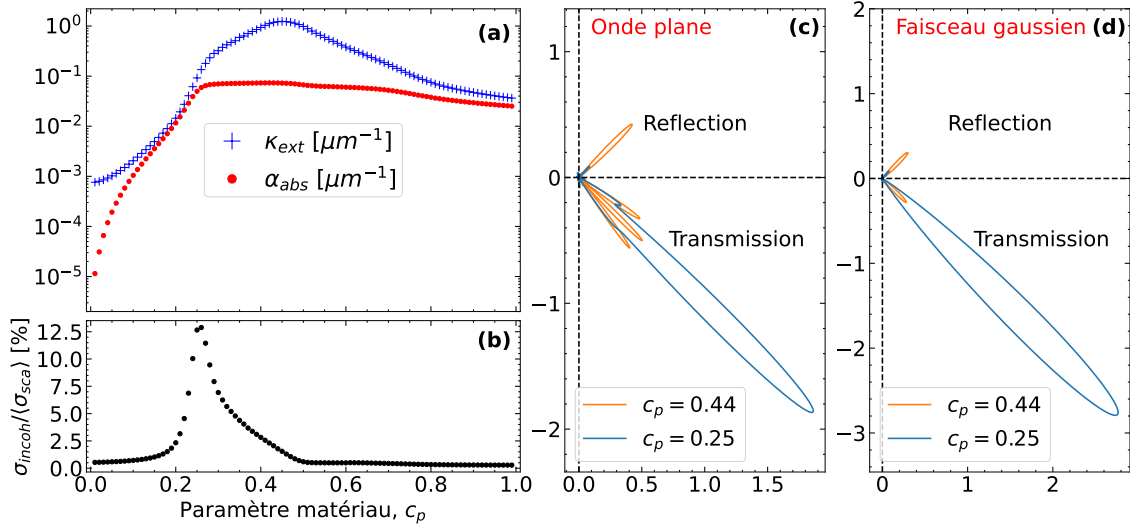


FIGURE III.19 – Comparaison entre la diffusion et l'incohérence

(a) Comparaison entre le coefficient d'extinction κ_{ext} et l'indicateur d'absorption α_{abs} , et (b) taux d'incohérence en fonction du paramètre matériau c_p . (c) Diagramme de diffusion en champ lointain d'une lame mince illuminée par une onde plane. Les axes représentent les projections du flux d'énergie sur l'axe des x et des y .

et l'augmentation de l'un équivaut à une augmentation de l'autre. Comme on vient de le voir, cette hypothèse n'est pas valable dans tous les cas, en particulier dans le cas de particules petites devant la longueur d'onde et présentant un comportement résonant. Au contraire, lorsque les particules sont non résonantes et petites devant la longueur d'onde, il est attendu que l'incohérence et à fortiori la diffusion soient négligeables. Cependant, un ratio r_p/λ croissant aura pour conséquence une augmentation de la diffusion, en même temps qu'une augmentation de l'incohérence, provenant principalement du positionnement aléatoire des particules [224]. Par conséquent, dans un cas non résonant, une augmentation de la taille des particules induira à la fois une augmentation de l'incohérence et une augmentation de la diffusion [263], ces deux quantités sont donc corrélées.

Pour finir, on se propose d'étudier une dernière configuration. Cette fois-ci, plutôt que des agglomérats circulaires, les particules sont dispersées dans une lame de longueur $L_x = 100 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $L_z = 2 \mu\text{m}$. La Fig. III.19(c) illustre le flux en champ lointain, normalisé par la largeur (Ψ/L_x), d'un échantillon lorsqu'une onde plane arrive en incidence oblique avec un angle de 45° . À noter que le flux transmis est calculé à partir de la somme du champ incident et du champ diffusé vers l'avant par l'échantillon. Par conséquent, le flux transmis considère les phénomènes d'interférences entre l'onde diffusée et incidente. Pour $c_p = 0.44$, on peut distinctement observer trois lobes qui semblent absents du cas $c_p = 0.25$. Comme l'échantillon est dix fois plus large que la longueur d'onde, on pourrait penser que les effets de bords sont négligeables, impliquant que ces lobes proviennent d'un phénomène de diffraction. Pour vérifier cela, il est possible de considérer un faisceau gaussien, plutôt qu'une onde plane. Par définition du faisceau gaussien et de sa largeur ω_x ("waist") finie, la quantité d'énergie tombant sur les bords de l'échantillon est inférieure que dans le cas de l'onde plane, et peut même être négligeable suivant la largeur utilisée. Autrement dit, le faisceau gaussien permet de limiter les effets de bord. Le résultat de la simulation pour

les mêmes échantillons avec $\omega_x = 20\ \mu\text{m}$ est récapitulé sur la Fig. III.19(d). Comparé au cas de l'onde plane, aucun lobe de diffraction n'est visible. Par conséquent, le phénomène observé précédemment provient finalement d'un effet de bord. D'ailleurs, des simulations similaires ont été réalisées en considérant, cette fois, une longueur de $L_x = 1000\ \mu\text{m}$, les résultats sont en tout points équivalents. Prendre une onde plane implique la présence de lobes qui disparaissent lorsqu'un faisceau gaussien est utilisé. Cela démontre que quelle que soit la taille des échantillons, des effets de bord sont à prévoir lorsqu'une onde plane est considérée, car son extension est infinie par définition.

En résumé, de manière générale, $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$ sont tous deux caractéristiques de deux régimes pour lesquels les propriétés effectives sont restrictives, mais pour des raisons différentes. Autour de $c_p = 0.25$, l'incohérence est forte impliquant que l'indice effectif ne permet de rendre compte que de la partie cohérente du champ diffusé et non de son intégralité. Autour de $c_p = 0.44$, le milieu diffuse une certaine partie du faisceau incident impliquant que la partie imaginaire de l'indice effectif ne permet pas de quantifier l'absorption du milieu, mais uniquement son extinction.

III.3.4 Effet de la longueur d'onde sur les propriétés effectives

Pour finir cette section sur l'homogénéisation de particules fortement couplées, il est intéressant de se tourner vers l'effet que peut avoir une augmentation ou une diminution de la longueur d'onde par rapport au $10\ \mu\text{m}$ utilisé jusqu'à maintenant. Pour rappel, cette valeur a été choisie car elle permet d'assurer l'hypothèse du régime quasi-statique nécessaire pour l'homogénéisation [226, sect. 2.2.7] tout en garantissant la présence d'interactions fortes entre particules. Théoriquement, en régime quasi-statique ($r_p \ll \lambda$), une petite variation de la longueur d'onde ne devrait pas changer les propriétés effectives du milieu. Néanmoins, il semble improbable qu'une perméabilité effective non négligeable soit obtenue pour de très grandes longueurs d'onde. Autrement dit, augmenter la longueur d'onde devrait à minima changer l'homogénéisation du cas $c_p = 0.44$, en diminuant la perméabilité effective.

Les résultats de l'homogénéisation en fonction de la longueur d'onde sont représentés sur la Fig. III.20 pour les quatre cas $c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$ utilisés jusqu'à maintenant. De manière générale, on peut observer qu'une augmentation de λ fait bien converger les propriétés effectives des différents cas vers un plateau, à partir duquel le régime quasi-statique est effectivement atteint. En revanche, il semblerait que même pour d'aussi grandes longueurs d'onde que $100\ \mu\text{m}$, la partie imaginaire de ε_{eff} de $c_p = 0.25$ n'ai pas encore atteint de plateau. Au vu de la décroissance, on peut donc conjecturer qu'elle tendra finalement vers 0, impliquant que l'extinction sera nulle. Comme il a été vu dans la sect. III.3.3, à $\lambda = 10\ \mu\text{m}$, la diffusion est négligeable pour ce cas, i.e. l'extinction est entièrement portée par l'absorption, et tout porte à croire que cela reste le cas lorsque λ augmente. De plus, au vu des cartographies du champ magnétique présentées sur la Fig. III.17, on peut supposer que cette absorption est majoritairement due aux différentes zones de fortes intensités, elles même causées par l'interaction entre particules. Or, une augmentation de la longueur d'onde aura tendance à diminuer l'interaction entre particules, ce qui diminuera l'intensité de ces zones et donc l'absorption, jusqu'à potentiellement être nulle. Par ailleurs, au vu de la diminution de μ_{eff} et du taux d'incohérence, Fig. III.20(f), on peut supposer que l'homogénéisation de $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$ avec, on le rappelle, $\delta_p = 0.1$ n'est plus restrictive

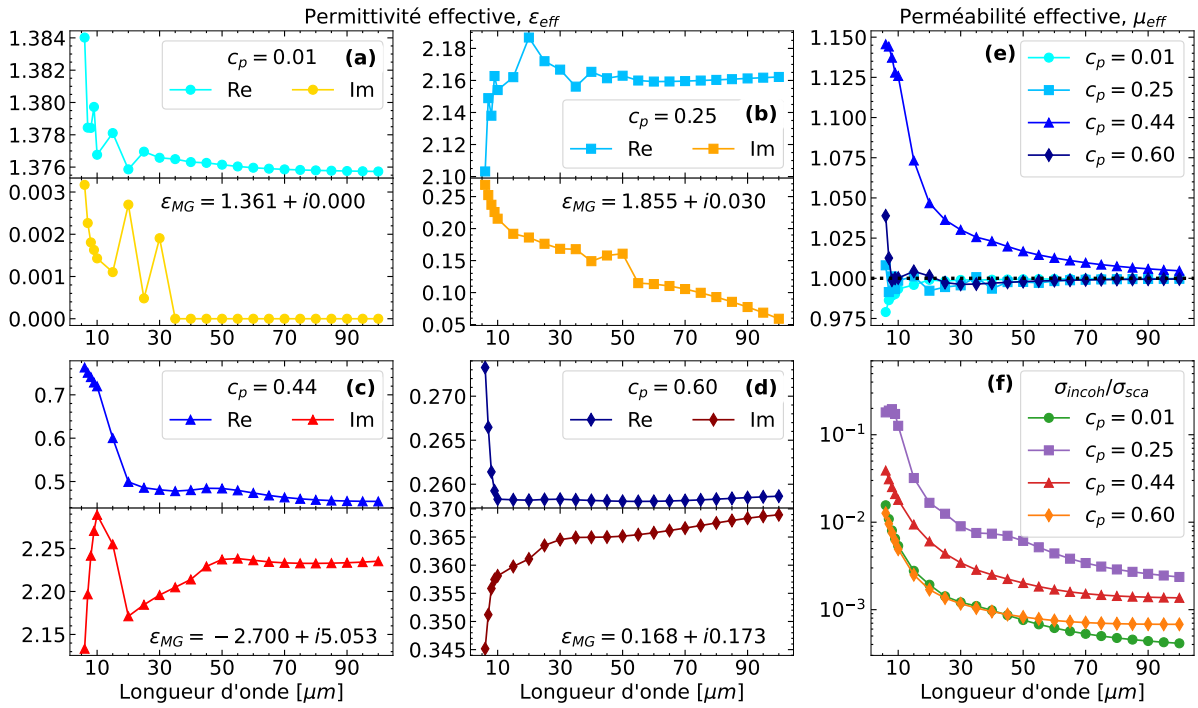


FIGURE III.20 – Effet de la longueur d’onde sur les propriétés effectives

La partie réelle et imaginaire de la permittivité effective pour les différents cas tests : (a) $c_p = 0.01$, (b) $c_p = 0.25$, (c) $c_p = 0.44$ et (d) $c_p = 0.60$ en fonction de la longueur d’onde. Pour chaque graphe, la permittivité effective donnée par l’AME de MG est indiquée. (e) La partie réelle de la perméabilité effective et (f) le taux d’incohérence en fonction de la longueur d’onde.

pour des longueurs d’ondes de $100 \mu\text{m}$ et au delà.

Selon toute vraisemblance, une augmentation de la longueur d’onde devrait nous permettre d’utiliser les AMEs discutées dans la sect. III.1.1 avec moins de restrictions, et notamment celle de MG. Pour vérifier cette hypothèse, la valeur de la permittivité effective prédite par l’AME de MG, ϵ_{MG} , est reportée sur la Fig. III.20 pour chaque cas. Pour tous les cas un peu sensibles, i.e. $c_p \in [0.25, 0.44, 0.60]$, une erreur significative entre l’homogénéisation et le modèle de MG est observable même pour des longueurs d’onde aussi grandes que $100 \mu\text{m}$, l’erreur la plus grande étant bien entendu pour $c_p = 0.44$. Cela montre que même en régime quasi-statique, les interactions entre particules ne sont pas toujours négligeables, ce qui est pourtant l’une des hypothèses du modèle de MG.

Finalement, une augmentation de λ s’accompagne d’une diminution du taux d’incohérence, Fig. III.20(f), ce qui s’explique qualitativement par le fait que la lumière devient de moins en moins capable de percevoir les détails de la micro-structure. Par ailleurs, on peut constater que le taux d’incohérence de $c_p \in \{0.44, 0.60\}$ tend vers une constante différente de 0, ce qui peut s’expliquer par plusieurs raisons. Premièrement, comme on vient de le montrer, les interactions entre particules ne sont jamais vraiment nulles, ce qui peut être à l’origine d’une certaine incohérence. Secondement, le nombre de particules contenues dans chaque agglomérat de l’ensemble n’est pas constant, mais fluctue autour d’une moyenne (ici 1500). Il est fort probable que cette fluctuation engendre une certaine incohérence, et comme elle est indépendante de la longueur

d'onde, il existera toujours une incohérence résiduelle.

Au contraire, une diminution de λ par rapport à $10\ \mu\text{m}$ aura tendance à exacerber tous les phénomènes qu'on a pu voir jusqu'à maintenant : apparition d'une perméabilité effective et incohérence très forte. En revanche, aucun problème d'homogénéisation n'a été observé même pour des ratios de $r_p/\lambda = 60$, en ce sens que l'ajustement des moindres carrés fonctionne parfaitement. Or, il est attendu que pour une certaine longueur d'onde, l'homogénéisation ne soit plus possible, impliquant que l'ajustement des moindres carrés ne donne aucune solution. Ainsi, comme perspective d'étude, il serait intéressant de trouver à partir de quelle longueur d'onde, l'ajustement n'est plus possible et pour quelles raisons exactes.

III.4 Développement d'une nouvelle procédure d'homogénéisation : Généralisation de l'approche de Maxwell Garnett

Comme on a pu le voir jusqu'à maintenant, il est possible d'homogénéiser de manière restrictive des milieux comportant de fortes interactions entre les particules. En revanche, cela implique d'être capable de simuler de très larges agglomérats constitués de milliers de particules, ce qui peut être très complexe. L'alternative à ces calculs est l'utilisation des AMEs introduites dans la sect. III.1.1, et typiquement celle de MG. Or, comme de nombreuses études ont pu le montrer et nous-mêmes par la même occasion, l'AME de MG peut être complètement fautive, d'autant plus lorsque des interactions entre particules sont possibles. Dans le but de combler le vide qu'il y a entre une simulation exacte mais très complexe, et une formule analytique très simple d'utilisation mais limitée dans sa validité, nous proposons de développer un nouveau modèle.

Pour ce faire, on se propose de généraliser l'approche permettant de calculer l'AME de MG et qui se base sur une particule type cœur-coquille, dont la détermination a été faite dans l'annexe B.2. En revanche, avant de présenter cette nouvelle méthode qui a fait l'objet d'une courte communication à la conférence EOSAM23 [264], il est important de comprendre comment l'AME de MG est calculée à partir d'une particule type cœur-coquille. L'idée de ce calcul est de ne considérer explicitement qu'une particule du milieu multiphasique, de l'entourer par une coquille composée du milieu environnant de telle sorte à ce que le rapport des surfaces égal la fraction volumique des particules. Le tout est alors mis dans un milieu effectif remplissant tout l'espace et dont les propriétés peuvent varier. La condition permettant d'obtenir les propriétés effectives du mélange est alors donnée par l'absence de diffusion de la particule type cœur-coquille illuminée par une onde plane. En d'autres mots, on cherche ε_{eff} de telle sorte à ce que $\sigma_{\text{sca}} = 0$. Dans la limite du régime statique ($r_p \ll \lambda$), il est possible de calculer analytiquement cette condition, ce qui permet d'obtenir la formule de MG.

Pour généraliser cette méthode, l'idée est la suivante : au lieu de ne considérer explicitement qu'une seule particule, un nombre N_p de particules sont incorporées. En d'autres mots, la généralisation considère une particule «mère» composée de N_p particules «filles» et cherche à minimiser la diffusion d'un tel composite. Le développement théorique de la diffusion par un tel système est reporté dans l'annexe D. Comme le placement des particules «filles» à l'intérieur de la particule «mère» est aléatoire, il est nécessaire de considérer un certain nombre de micro-états pour en faire la moyenne et ainsi minimiser la section efficace de diffusion cohérente σ_{coh} . Pour calculer σ_{coh} , il faut simuler les coefficients de diffusion b_n de la particule «mère» avec l'Éq. (D.2a) pour ensuite en faire la moyenne $\langle b_n \rangle$, ce qui est possible seulement après résolution numérique de

l'Éq. (D.4). En utilisant $\langle b_n \rangle$, il est alors possible de calculer σ_{coh} à l'aide de l'Éq. (II.16), et donc de la minimiser en faisant varier les propriétés effectives du milieu environnant.

Théoriquement, cette généralisation de MG (GMG) devrait être exacte dans la limite où le nombre de particules et de micro-états sont infinis¹⁵. En revanche, pour que cette méthode soit utilisable et compétitive par rapport aux autres, il est plus intéressant de ne considérer qu'un petit nombre de particules permettant de grandement simplifier les simulations numériques. Les calculs peuvent alors se faire sur n'importe quels types d'ordinateurs, plutôt que sur des serveurs de calculs dédiés. Pour tester l'efficacité de cette méthode, on va dans un premier temps évaluer l'impact du nombre d'itérations sur la convergence des propriétés effectives pour les deux cas les plus sensibles, i.e. $c_p = 0.25$ et $c_p = 0.44$, en utilisant deux, quatre ou six particules «filles». Les résultats sont représentés sur la première ligne de la Fig. III.21.

En comparaison à l'AME de MG (dont la valeur est rappelée sur chaque graphique), cette nouvelle méthode est en bonne adéquation avec l'homogénéisation sur les flux (symbolisé par le trait pointillé rouge), même pour un faible nombre de particules «filles». De manière générale,

15. Plus le nombre de particules «filles» est grand, et plus le modèle capture d'interactions différentes, devenant donc de plus en plus précis.

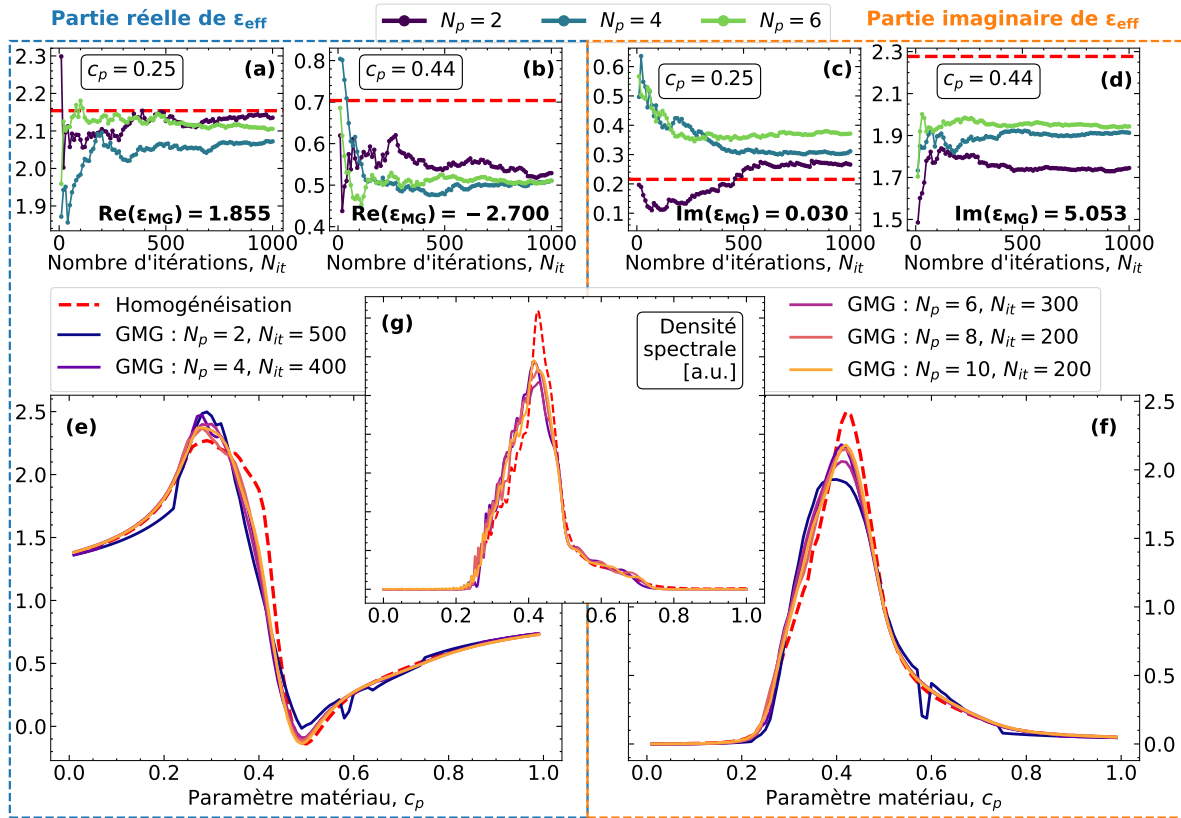


FIGURE III.21 – Effet du nombre de particules et d'itérations sur la généralisation de MG
 La partie réelle/imaginaire de la permittivité effective en fonction du nombre d'itérations pour les cas : (a)/(c) $c_p = 0.25$ et (b)/(d) $c_p = 0.44$, et pour différents nombres de particules «filles». La partie réelle (e) et imaginaire (f) de ϵ_{eff} en fonction du paramètre matériau. (g) Les densités spectrales associées. Toutes les courbes en pointillées rouges représentent les résultats obtenus à partir de l'homogénéisation sur les flux.

plus le nombre de particules «filles» est grand, plus la convergence des propriétés effectives est rapide, ce qui n'est pas sans rappeler le comportement de l'homogénéisation exacte avec le nombre d'itérations et la tailles des agglomérats (sect. III.2.3). Comme pour la simulation exacte pour laquelle la taille de l'agglomérat est un paramètre critique contrôlant l'apparition d'un biais, il est attendu qu'un faible nombre de particules «filles» induise un biais dans l'extraction des propriétés effectives, et que plus leur nombre est important, plus ce biais diminue. Ce genre de comportements est bien observé pour $c_p = 0.44$, surtout pour la partie imaginaire Fig. III.21(d). En revanche, pour $c_p = 0.25$, le phénomène inverse est observé, et une augmentation du nombre de particules «filles» semble détériorer la qualité de l'extraction. Ces résultats contradictoires peuvent être en partie expliqués par le fait que les deux cas testés correspondent aux cas pour lesquels l'homogénéisation est la plus complexe. Ils mettent donc en évidence une des limites de cette méthode : lorsque peu de particules «filles» sont considérées, il n'est pas possible de modéliser précisément des systèmes où les interactions entre particules sont très importantes.

Afin d'étudier plus en détails les capacités de cette méthode, la simulation pour l'ensemble des valeurs de c_p pour différentes valeurs de N_p a été effectuée, les résultats sont disponibles sur la deuxième ligne de la Fig. III.21. Ici, augmenter le nombre de particules résulte bien en une meilleure approximation de la courbe obtenue à l'aide de l'homogénéisation sur les flux. Cela est particulièrement visible pour la partie imaginaire de ε_{eff} , Fig. III.21(f). Globalement, les courbes obtenues sont en très bon accord avec celles de l'homogénéisation sur les flux, et une bonne partie de leurs caractéristiques sont reproduites. En revanche, une erreur significative est obtenue autour du cas $c_p \sim 0.40$ pour lequel il a été montré qu'une perméabilité effective était nécessaire pour homogénéiser correctement. Malgré tous nos efforts, nous n'avons pas réussi à faire apparaître une perméabilité effective en utilisant cette nouvelle méthode avec un nombre restreint de particules, expliquant l'écart observé. Comme ce phénomène est sous-tendu par les interactions collectives entre de multiples particules, nous sommes enclins à penser qu'en considérant plus de particules (autour d'une centaine ou plus), cette méthode devrait prédire l'apparition d'une perméabilité effective. Cela démontre bien que l'utilisation de peu de particules limite la précision sur les propriétés effectives. À partir de ces résultats, il est possible d'extraire les densités spectrales associées et de les comparer à celle obtenue à l'aide de la simulation complète.

Les résultats de l'extraction de la densité spectrale à l'aide de la méthode développée sect. III.3.2 sont représentés sur la Fig. III.21(g) et sont comparés à la densité spectrale obtenue à partir de l'homogénéisation sur les flux (courbe en pointillés rouges). De manière générale, tous les résultats sont en bonnes adéquations et la généralisation de MG permet bien de reproduire les différentes caractéristiques de la densité spectrale, telles que l'épaulement autour de $c_p \sim 0.6$. Bien entendu, l'accord n'est pas parfait et des différences sont observables, principalement autour de $c_p \sim 0.40$. Ces différences ont la même origine que celles pour ε_{eff} , l'incapacité de la généralisation de MG à prédire l'apparition d'une perméabilité effective. Dans la section suivante, on verra que malgré ces différences, la densité spectrale obtenue à partir de l'homogénéisation sur les flux et celle obtenue à l'aide de la généralisation MG avec $N_p = 10$ et $N_{it} = 200$ permettent d'obtenir des résultats très similaires sur un cas pratique de particules d'alumine mise dans une matrice de silice.

L'atout principal de cette méthode est d'être capable de donner des résultats similaires à l'homogénéisation sur les flux (surtout lorsque les interactions entre particules sont modérées),

tout en considérant très peu de particules, rendant de facto les simulations très simples et accessibles. Pour illustration, avec cette nouvelle méthode, l'obtention de ε_{eff} pour une valeur de c_p lorsque $N_p = 10$ et $N_{it} = 200$ sont utilisés prend environ 2 min sur un ordinateur portable. En comparaison, l'homogénéisation sur les flux prend environ 8 h sur des serveurs de calculs dédiés lorsque $R_a = 10 \mu\text{m}$ et $N_{it} = 1024$ sont considérés. Autrement dit, cette nouvelle méthode est environ 240 fois plus rapide et permet l'obtention de résultats raisonnablement justes (pour rappel, la gamme $c_p \in [0, 1]$ correspond à l'intervalle le plus complexe à simuler).

Cette rapidité nous ouvre la possibilité d'explorer et d'étudier les relations qu'il peut y avoir entre homogénéisation et fraction volumique (f_p) ou homogénéisation et ratio entre taille des particules et longueur d'onde (r_p/λ). Pour ce faire, le calcul des propriétés effectives pour tous les c_p avec un rayon de particules $r_p \in [10, 20, 30, 60, 100]$ nm et une fraction volumique $f_p \in [1, 5, 10, 15]\%$ a été réalisé en utilisant 10 particules et 200 itérations. Tous les résultats sont visibles sur la Fig. III.22 et sont comparés à l'AME de MG. Les deux résultats les plus frappants de cette étude sont les suivants :

- plus la fraction volumique est faible et plus les résultats sont proches de l'AME de MG et cela quelle que soit la valeur du paramètre matériau et la taille des particules,
- plus la fraction volumique est forte et plus la taille des particules devient un paramètre important, influençant alors grandement le résultat de l'homogénéisation.

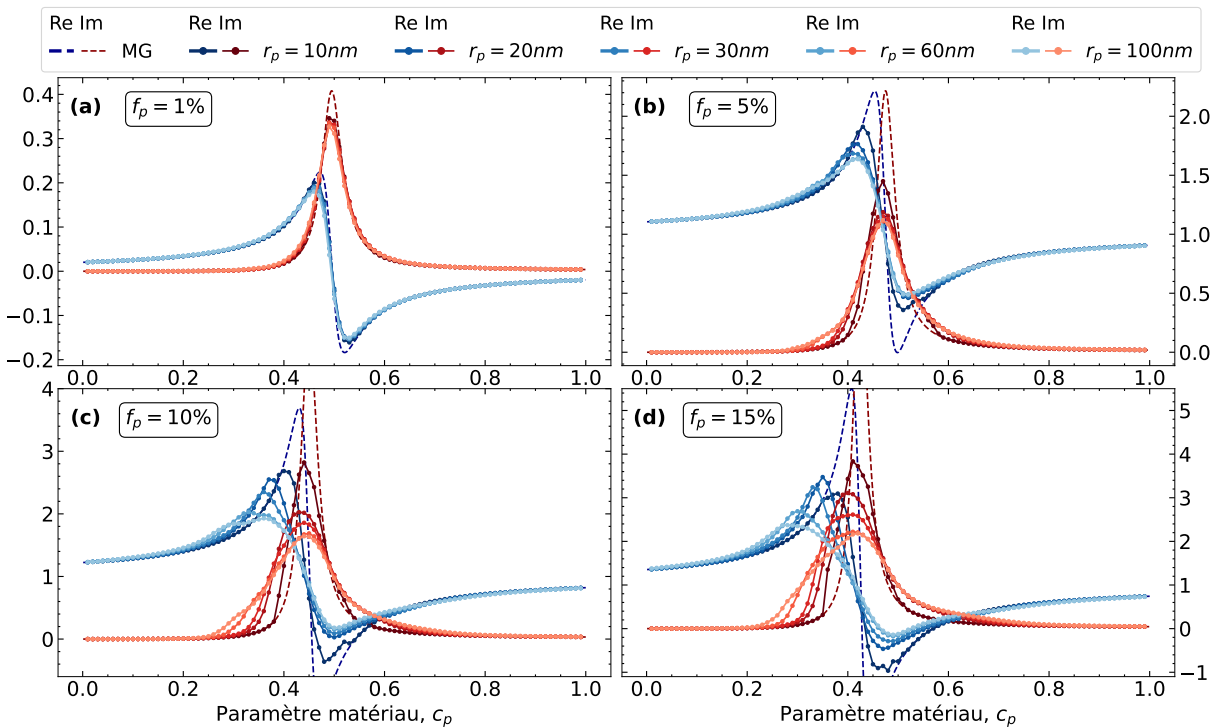


FIGURE III.22 – Étude de l'impact de la taille des particules et de la fraction volumique sur l'homogénéisation à l'aide de GMG

Parties réelle et imaginaire de la permittivité effective en fonction du paramètre matériau pour différentes tailles de particules et différentes fractions volumiques : (a) $f_p = 1\%$, (b) $f_p = 5\%$, (c) $f_p = 10\%$ et (d) $f_p = 15\%$. Pour plus de visibilité, la partie réelle du cas $f_p = 1\%$ a été décalée vers le bas de 1.

Ces deux résultats sont sous-tendus par la même explication. Lorsque la fraction volumique est faible, la distance moyenne entre particules devient importante, réduisant de fait les interactions entre elles (quelle que soit leur taille) ce qui correspond à l'une des approximations de l'AME de MG. Au contraire, lorsque la fraction volumique augmente, la distance moyenne entre particule se réduit et de plus en plus d'interactions deviennent possibles. Un des paramètres régissant ces interactions est alors la taille des particules, expliquant les fortes différences observées.

De manière générale, augmenter la taille des particules a tendance à élargir le pic de la partie imaginaire de ε_{eff} tout en diminuant son intensité et à aplatir celui de la partie réelle. Cela implique que plus les particules sont larges et plus l'extinction maximale diminue¹⁶. Un comportement similaire est observable pour une particule unique. En effet, pour une particule unique prise à la résonance plasmon ($\varepsilon_p = -1$), une augmentation de la taille induit une décroissance de l'efficacité d'extinction, voir la courbe orange de la Fig. II.3(a). On peut donc supposer que l'effet observé est similaire : une augmentation de la taille des particules induit une diminution de l'intensité des plasmons de surfaces [265], expliquant la baisse d'extinction.

Finalement, jusqu'à maintenant, les composites considérés ne contenaient qu'un seul type de particules dont la taille était constante. Or, généralement dans les matériaux réels, les particules présentent à minima une dispersion en taille, voire plusieurs types de particules sont présentes. Avec cette nouvelle méthode, il devrait être possible de prendre en compte ces différents cas. On pourrait alors imaginer étudier l'impact qu'une dispersion en taille pourrait avoir sur les propriétés effectives et sur la densité spectrale. Bien entendu, il est d'abord nécessaire de vérifier l'applicabilité de cette méthode dans ces différents cas en faisant la comparaison avec l'homogénéisation sur les flux.

III.5 Comparaison des théories de milieux effectifs avec la simulation, cas pratique

Pour finir ce chapitre sur l'homogénéisation, une étude comparative des différents modèles est réalisée sur un cas pratique. Pour cela, le milieu est constitué de silice (SiO_2) et les particules de rayon $r_p = 100$ nm et de fraction volumique $f_p = 15\%$ sont faites d'alumine (Al_2O_3). Des structures similaires ont été expérimentalement étudiées par Laura Martel et al. [266]. Pour assurer que le régime quasi-statique est respecté, la gamme de longueur d'onde utilisée est $\lambda \in [10, 20]$ μm . Par conséquent, le ratio entre la longueur d'onde et la taille des particules est supérieur à 100. Les indices de réfraction de chaque matériau en fonction de la longueur d'onde pour la gamme $\lambda \in [10, 20]$ μm sont tracés sur la Fig. III.23(a). Pour obtenir ces indices, des mesures de réflectance et d'émittance ont été réalisées au CEMHTI à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. À l'aide d'un modèle de la fonction diélectrique, il est alors possible de remonter aux indices de réfraction des différents matériaux.

Pour obtenir les propriétés effectives d'un tel milieu multiphasique, différentes méthodes peuvent être utilisées :

- utilisation de l'AME de MG,

16. Le coefficient d'extinction est directement proportionnel à la partie imaginaire de l'indice de réfraction effectif.

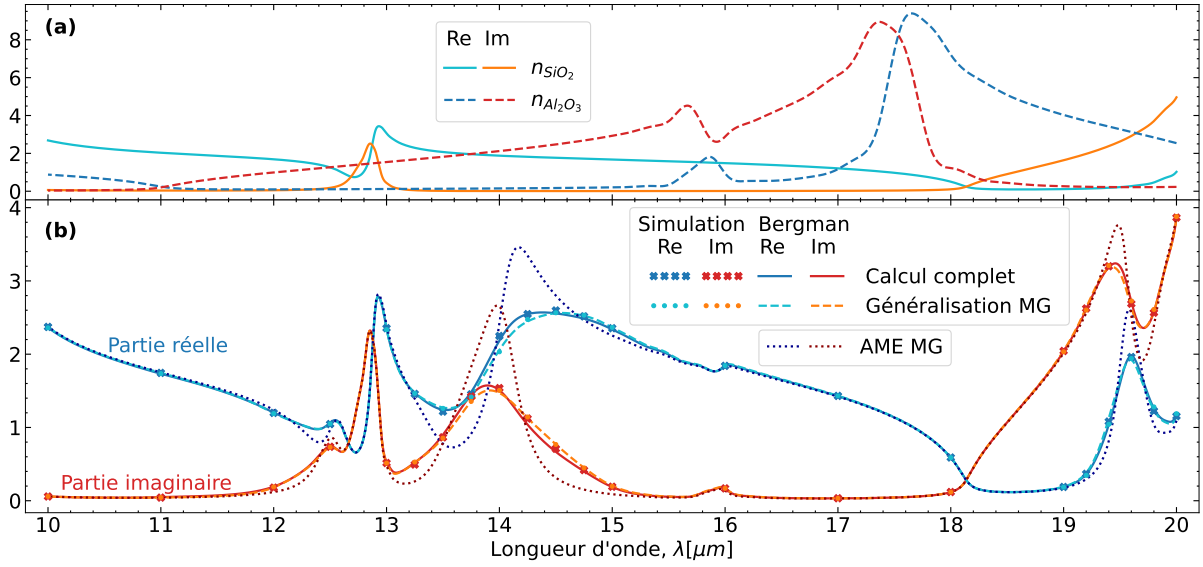


FIGURE III.23 – Homogénéisation de particules d'alumine mises dans de la silice
 (a) Indice de réfraction de la silice et de l'alumine dans la gamme $\lambda \in [10, 20] \mu m$. (b) Homogénéisation du mélange associé en utilisant les différentes méthodes à disposition.

- utilisation de la théorie de Bergman, Éq. (III.19), et des différentes densités spectrales obtenues dans les sections précédentes (g_{HF} de l'homogénéisation sur les flux et g_{GMG} de la généralisation de MG),
- homogénéisation sur les flux ($R_a = 10 \mu m$ et $N_{it} = 1024$),
- homogénéisation à l'aide de la généralisation de MG ($N_p = 10$ et $N_{it} = 100$).

Pour rappel, une densité spectrale contient toute l'information sur la microstructure du milieu désordonné qu'elle représente. Elle peut donc être utilisée pour calculer les propriétés effectives de n'importe quelle texture, à condition que la microstructuration soit la même. De plus, les différentes densités spectrales obtenues précédemment ont été calculées à une longueur d'onde de $10 \mu m$. Leur utilisation pour d'autres longueurs d'onde suppose d'être en régime quasi-statique, donc cela fonctionne typiquement pour des longueurs d'onde supérieures à $10 \mu m$. Le calcul des propriétés effectives à partir des densités spectrales se fait à l'aide de l'Éq. (III.19) qui devient ici :

$$1 - \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{SiO_2}} = \int_0^1 \frac{g(x)}{\frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{Al_2O_3}} - x} dx. \quad (\text{III.59})$$

Comme l'homogénéisation sur les flux prend beaucoup de temps, il est intéressant de la réserver pour les longueurs d'onde présentant un écart significatif entre la théorie de MG et de Bergman. À cet effet, le résultat des deux théories des milieux effectifs est représenté sur la Fig. III.23(b) à l'aide de traits continus. Même si l'accord entre les deux théories est acceptable dans l'ensemble, il existe des bandes spectrales pour lesquelles l'AME de MG ne parvient pas à prédire les valeurs correctes. Cela démontre bien que même si les particules sont très petites par rapport à la longueur d'onde, des interactions entre particules sont toujours possibles pour certaines gammes de longueurs d'onde, impliquant que l'AME de MG ne sera pas capable de prédire les propriétés effectives. Par ailleurs, malgré des différences notables entre les deux densités spectrales (Fig. III.21(g)), les propriétés effectives extraites à partir de g_{HF} et de g_{GMG} sont

quasiment identique. On peut donc en conclure que pour des cas où les interactions entre particules ne sont pas excessives, une densité spectrale approximative (g_{GMG}) suffit pour inclure tous les mécanismes d'intérêt et donc pour prédire les propriétés effectives. Cela veut donc dire que l'autre densité spectrale obtenue sect. III.3.3 à partir des données de l'approximation dipolaire permet d'obtenir des résultats similaires, malgré ses imperfections.

Maintenant que les bandes spectrales pour lesquelles il existe un désaccord entre les deux théories sont connues, il est possible de vérifier laquelle des deux théories est la plus précise en faisant l'homogénéisation soit sur les flux (croix) soit à l'aide de la généralisation de MG (points). Comme attendu, l'homogénéisation directe est en accord quasi-parfait avec les résultats de la théorie de Bergman, démontrant bien la puissance de cette théorie. De plus, les deux méthodes d'homogénéisation sont aussi en très bonne adéquation, montrant encore une fois que la généralisation de MG développée précédemment est une méthode prometteuse lorsque les intensités d'interaction entre particules sont raisonnables.

III.6 Points clés du chapitre

- La texture dont on cherche les propriétés effectives est composée de nanoparticules de rayon $r_p = 100$ nm, de fraction volumique $f_p = 15\%$ et dont la permittivité est donnée par $\varepsilon_p = 1 - 1/c_p + i\delta_p$ avec $c_p \in [0, 1]$ et $\delta_p = 0.1$. Cette définition nous permet d'accéder à la bande du $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ dans laquelle des résonances sont possibles. Par ailleurs, un rayon d'exclusion autour de chaque particule de $r_\delta = 110$ nm est considéré, ce qui permet de ne considérer que cinq degrés multipolaires.
- La méthode pour homogénéiser une texture désordonnée composée de nanoparticules peut être résumée en trois étapes clés : (i) créer un ensemble de N_{it} agglomérats ayant une certaine forme (cercle, ellipse, etc.) et des dimensions suffisamment grandes, (ii) calculer le flux cohérent en champ lointain diffusé par cet ensemble de micro-états, et (iii) ajuster par la méthode des moindres carrés le flux diffusé par un objet homogène, de mêmes forme et taille que les agglomérats, au flux cohérent. Dans cette dernière étape, les variables d'ajustement sont la permittivité et la perméabilité effectives (ε_{eff} et μ_{eff}).
- Les trois paramètres influençant le plus l'homogénéisation sont : le nombre d'itérations (N_{it}), la taille des agglomérats considérés (VER) et leur forme. Plus le nombre d'itérations et la taille des agglomérats sont grands et meilleure sera l'homogénéisation. Dans le cas contraire, un biais dans l'extraction des propriétés effectives apparaît.
- Pour $c_p = 0.44$, le rayon d'agglomérat nécessaire pour obtenir la convergence des propriétés effectives (VER) dépasse nos capacités de simulation, et il n'est donc pas possible de l'évaluer par une méthode itérative.
- En se basant sur la méthodologie développée par Kanit [227], nous avons tenté d'extrapoler le VER à partir des résultats obtenus pour les agglomérats trop petits (induisant donc un biais). La mise en place de cette méthodologie dans nos systèmes implique de considérer un ratio constant entre le rayon des agglomérats et la longueur d'onde. Par conséquent, lorsque le rayon des agglomérats augmente, la longueur d'onde augmente elle aussi, changeant ainsi le ratio entre le rayon des particules et la longueur d'onde. Autrement dit, changer de taille

d'agglomérats entraîne un changement du système étudié, rendant donc les interprétations et les comparaisons complexes.

- La forme des agglomérats (circulaire, elliptique, etc.) a un impact sur le VER des systèmes étudiés. En effet, la convergence des propriétés effectives n'est pas la même si l'agglomérat est un cercle ou une ellipse. En revanche, suivant l'indice de réfraction des particules, la modification engendrée par un changement de forme n'est pas systématiquement la même, empêchant donc la généralisation de cette méthode.
- Le calcul des propriétés effectives pour $c_p \in [0, 1]$ a permis de mettre en lumière une bande ($c_p \in [0.3, 0.6]$) pour laquelle une perméabilité effective significativement différente de l'unité est observée. Ce phénomène ne pouvant pas être uniquement attribué à un effet de taille, cela implique que des effets collectifs sont forcements en jeu.
- Deux régimes diamétralement opposés ont été discutés. Le premier autour de $c_p = 0.44$ consiste en une forte perméabilité effective, corroborée par un taux élevé de diffusion ($\kappa_{\text{sca}} \neq 0$), alors même que le taux d'incohérence (τ_{incoh}) est faible. Au contraire, le second régime autour de $c_p = 0.25$ est caractérisé par une perméabilité effective négligeable et une faible diffusion, mais un très haut taux d'incohérence.
- De manière générale, le taux d'incohérence a plutôt tendance à diminuer lorsque la taille des agglomérats augmente, et cela, quelle que soit leur forme. En revanche, pour certains cas spécifiques de permittivité où le taux d'incohérence n'est pas négligeable, des oscillations du taux d'incohérence sont observées. Celles-ci peuvent être expliquées par les oscillations du régime de Mie liées à la taille des agglomérats.
- Dans tous les cas testés, l'homogénéisation est réalisable quelle que soit la quantité d'incohérence. Autrement dit, il n'est pas pertinent de mettre un critère sur la valeur du taux d'incohérence pour décider si oui ou non l'homogénéisation est fonctionnelle.
- À partir des permittivités effectives simulées, une densité spectrale de Bergman a été extraite à l'aide de la maximisation de l'entropie. En plus d'être en très bon accord avec les données calculées, cette densité est capable de fournir des informations micro-structurelles fondamentales sur le composite. Elle a d'ailleurs été appliquée avec succès à l'homogénéisation d'une texture de particules d'alumine dans une matrice de silice.

Chapitre IV

Absorption quasi-parfaite et sélectivité spectrale avec des milieux aléatoires

La quasi-totalité des résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une lettre publiée dans PRB [267].

IV.1 Contexte et état de l'art

IV.1.1 Intérêt d'une absorption parfaite

L'absorption de la lumière est un phénomène tellement fondamental et présent dans un si grand nombre d'applications qu'il en devient complexe d'explicitier son intérêt. S'il n'y avait qu'un seul exemple à donner de son importance, cela serait sans nul doute la photosynthèse qui à elle seule impacte, directement ou indirectement, quasiment toute la vie sur Terre [268], ce qui explique pourquoi un pan de la recherche entier est dédié à son amélioration [269].

En dehors de cela, l'absorption de la lumière est également d'une grande importance dans de nombreuses applications technologiques [270–272], dont l'une des plus connues est le photovoltaïque (PV). L'effet photovoltaïque se base sur la création d'une paire électron-trou dans un matériau semi-conducteur à la suite de l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite [273]. Plus l'absorption dans la cellule est grande et plus le nombre de paires créées est grand, induisant un courant plus important. Obtenir une absorption parfaite est donc d'une importance capitale pour le PV. En parallèle, l'épaisseur de la couche de semi-conducteur est aussi un critère très important. En effet, pour être récupéré et donc utilisé, l'électron créé par l'effet PV doit diffuser à l'intérieur du semi-conducteur jusqu'à l'électrode. Plus cette diffusion prend du temps et plus l'électron a de chance d'être absorbé/recombiné, induisant une perte d'efficacité. Au contraire, plus l'épaisseur de semi-conducteur est faible et plus les électrodes seront proches du lieu de création de la paire électron-trou, minimisant alors les pertes. Tout cela explique pourquoi il est intéressant de maximiser l'absorption dans des couches très minces pour le PV [39, 274].

Une autre application évidente de l'optoélectronique pouvant bénéficier d'une absorption parfaite est la photodétection qui est à la base de toute l'imagerie et de la spectroscopie [275]. Une meilleure absorption est équivalente à de meilleures performances du détecteur [276]. Dans le même ordre d'idée, la détection de gaz et de molécules est aussi améliorée lorsque l'absorption augmente. Différentes techniques de détection existent dont l'une très populaire qui utilise les

plasmons de surfaces localisés¹ [277]. À partir de ce mécanisme physique, deux grandes familles de détecteurs basés sur deux méthodologies différentes peuvent être imaginées. Dans la première catégorie, le détecteur ne fonctionne qu'à une longueur d'onde et mesure le changement d'intensité induit par l'adsorption des molécules cibles [278, 279]. La seconde catégorie s'appuie sur la variation de la fréquence de résonance des plasmons suite à un changement des propriétés optiques du milieu environnant induit par les molécules cibles.

En comparaison au photovoltaïque qui utilise des procédés complexes pour faire directement de l'électricité à partir de la lumière, il est possible d'utiliser la lumière pour chauffer un matériau à de très hautes températures, permettant alors de faire fonctionner un moteur thermique (typiquement une turbine à vapeur) relié à un générateur d'électricité [280]. De cette manière, on peut faire de l'électricité à partir de la lumière sans utiliser de semi-conducteurs. Pour améliorer la captation des rayons lumineux, il est alors possible d'utiliser des miroirs permettant de faire converger plus de rayons vers la cible absorbante, on parle alors de centrale solaire thermique à concentration [281, 282]. Bien entendu, le matériau cible doit absorber le maximum du spectre solaire, mais surtout, il doit être stable à de très hautes températures [283].

Dans le domaine de la photocatalyse pour laquelle des porteurs de charges créés par effet PV sont utilisés pour initier des réactions d'oxydations (ce qui revient à convertir de l'énergie solaire en énergie potentielle chimique) [284], la meilleure absorption possible est aussi très désirée. Ici, deux objectifs différents sont recherchés. D'une part, la lumière peut être transformée en énergie utilisable, telle que de l'électricité ou de la chaleur comme déjà discuté, mais aussi des carburants comme de l'hydrogène [285], ou encore en énergie mécanique à l'aide de machines moléculaires [286]; pour un article de synthèse sur ce sujet voir [287]. D'autre part, la lumière peut être utilisée pour permettre la synthèse de composés organiques complexes [288]. Dans le même esprit que la photocatalyse, la lumière peut être utilisée pour le dessalement de l'eau de mer [289]. Pour ce faire, l'absorption doit bien entendu être la plus forte possible pour induire une plus grande élévation de la température, mais aussi localisée pour permettre un meilleur transfert de la chaleur entre l'élément chauffant et l'eau [290].

Enfin, pour certaines applications, l'absorption des matériaux n'est pas directement la quantité d'intérêt, mais plutôt leur émission. Cependant, en vertu de la loi de Kirchhoff, ces deux grandeurs sont égales : un matériau absorbant une fréquence particulière, émettra cette même fréquence. Parmi les exemples d'applications bénéficiant d'une émission élevée, on peut citer le refroidissement radiatif [16, 291] et le thermophotovoltaïque (TPV) [292]. Pour que le refroidissement radiatif soit le plus efficace possible, il est nécessaire que le matériau n'absorbe aucune lumière du Soleil (UV, visible et proche infrarouge) et, qu'en même temps, il émette un maximum dans la bande de transparence de l'atmosphère allant de 8 à 13 μm . Le TPV est quant à lui basé sur l'idée que le rayonnement du Soleil est trop étendu pour les cellules PV, impliquant qu'une grande partie de l'énergie lumineuse n'est pas utilisée (celle en dessous de la bande interdite), voire détériore le rendement des cellules photovoltaïques [293]. En effet, lorsqu'un photon ayant une énergie bien supérieure à la bande interdite crée un électron de même énergie par effet PV, le surplus d'énergie par rapport à la bande interdite va être converti sous forme de phonon, augmentant alors la température de la cellule PV. Or, le rendement des cellules diminue avec la température de fonctionnement [294]. Pour éviter cet effet, le TPV remplace le

1. Un plasmon correspond à l'oscillation collective d'un gaz d'électron, cette oscillation peut se propager le long de l'interface entre deux matériaux ayant des permittivités de signe opposées, et elle devient localisée lorsqu'elle a lieu dans une nanoparticule plus petite que la longueur d'onde d'excitation.

rayonnement du Soleil par un émetteur chauffé à la bonne température et dont l'émission est contrôlée et maximisée, ce qui permet théoriquement d'obtenir de meilleurs rendements que le PV [295].

IV.1.2 Absorption parfaite dans une lame homogène

Maintenant que l'on comprend l'importance que peut avoir une absorption parfaite, on va pouvoir se pencher sur sa réalisation dans des cas pratiques. Les premiers systèmes qui vont nous intéresser sont des lames ayant une certaine épaisseur e , faites d'un matériau homogène de permittivité ε , de perméabilité μ et mises dans le vide. Pour caractériser la capacité d'un tel système à absorber, réfléchir ou transmettre la lumière, les concepts d'absorptance (A), de réflectance (R) et de transmittance (T) sont essentiels. Ce sont des grandeurs sans dimension et comprises entre 0 et 1 qui font référence aux propriétés de volume ("bulk") d'un système et qui sont définies par :

$$R(e, \varepsilon, \mu) = \frac{I_r}{I_0}, \quad T(e, \varepsilon, \mu) = \frac{I_t}{I_0}, \quad A(e, \varepsilon, \mu) = \frac{I_a}{I_0}, \quad R + T + A = 1, \quad (\text{IV.1})$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente sur le système et I_r , I_t et I_a sont respectivement les intensités lumineuses réfléchies, transmises et absorbées par le système. Pour une incidence normale de la lumière par rapport à la surface de la lame, ces quantités sont données par [56, sect. 9.10] :

$$R = \left| \frac{(\sqrt{\mu} + \sqrt{\varepsilon})(\sqrt{\mu} - \sqrt{\varepsilon})(1 - e^{2ike})}{(\sqrt{\mu} + \sqrt{\varepsilon})^2 - (\sqrt{\mu} - \sqrt{\varepsilon})^2 e^{2ike}} \right|^2, \quad T = \left| \frac{4\sqrt{\varepsilon\mu}e^{i(k-k_0)e}}{(\sqrt{\mu} + \sqrt{\varepsilon})^2 - (\sqrt{\mu} - \sqrt{\varepsilon})^2 e^{2ike}} \right|^2, \quad (\text{IV.2})$$

où $k = k_0\sqrt{\varepsilon\mu} = 2\pi\sqrt{\varepsilon\mu}/\lambda$. Expérimentalement, ces quantités peuvent être mesurées à l'aide de spectromètres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [296]. Un banc de mesure a d'ailleurs été développé au CEMHTI permettant la mesure de l'émittance (égale à l'absorptance en vertu de la loi de Kirchhoff) [297].

Ces notions ne sont pas à confondre avec celles très similaires de la réflectivité (ρ), de la transmittivité (τ) et de l'absorptivité (α) définies par [56, sect. 9.6] :

$$\rho = \left| \frac{\sqrt{\mu} - \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\mu} + \sqrt{\varepsilon}} \right|^2, \quad \tau = 1 - \rho, \quad \alpha = \begin{cases} \tau & \text{si } \text{Im}(\varepsilon) \neq 0, \\ 0 & \text{autrement.} \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

Bien que ces dernières soient aussi des grandeurs sans dimension et comprises entre 0 et 1, elles correspondent aux propriétés d'une interface et non pas du «volume». En effet, la réflectivité et la transmittivité correspondent aux quantités de lumière qui sont respectivement réfléchies et transmises à l'interface entre deux milieux semi-infinis², et l'absorptivité à la quantité qui est absorbée dans le second milieu.

Pour des matériaux présentant de l'absorption, la réflectivité (ρ) et l'absorptivité (α) peuvent être vues comme la limite de la réflectance (R) et de l'absorptance (A) lorsque l'épaisseur de la lame tend vers l'infini : $\rho = \lim_{e \rightarrow \infty} R$ et $\alpha = \lim_{e \rightarrow \infty} A$. Ce comportement est observable sur la Fig. IV.1(a) comparant R , T et A en fonction de l'épaisseur d'une lame de silice à $\lambda = 10 \mu\text{m}$ ($n \approx 2.55 + 0.39i$) avec les valeurs de ρ et τ . Pour une épaisseur supérieure à $10 \mu\text{m}$,

2. On a donc la condition $\rho + \tau = 1$.

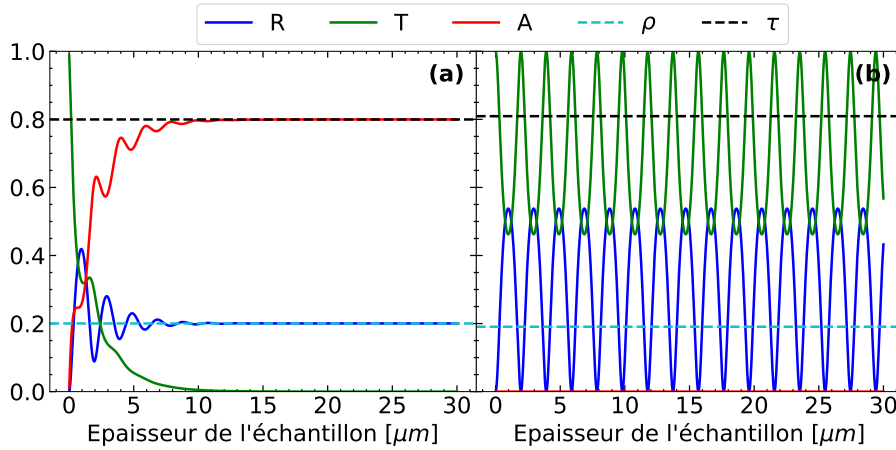


FIGURE IV.1 – Propriétés radiatives d’une lame homogène en fonction de son épaisseur
Les propriétés radiatives d’une lame homogène en fonction de son épaisseur pour un indice de réfraction de (a) $n = 2.55 + 0.39i$ et (b) $n = 2.55$. La longueur d’onde est fixée à $\lambda = 10 \mu\text{m}$.

on a bien $R = \rho$ et $A = \tau = \alpha$. En revanche, lorsque la partie imaginaire de l’indice de réfraction est artificiellement mise à 0, voir la Fig. IV.1(b), alors il n’existe plus de lien entre les différents concepts. Au contraire, des oscillations de Fabry-Pérot dues à l’épaisseur finie de la lame sont observées. Dans toute la suite de ce chapitre, les termes de transmission, de réflexion et d’absorption font respectivement référence à la transmittance, la réflectance et l’absorbance.

Notre objectif est d’obtenir une absorbance parfaite ($A = 1$) ce qui implique que la réflectance et la transmittance soient nulles.

D’une part, une réflectance nulle suppose une adaptation d’impédances entre l’impédance du milieu extérieur et celle du système. Comme le milieu environnant est le vide (impédance $Z_0 = 1$), il est nécessaire d’avoir $Z = \sqrt{\mu/\varepsilon} = 1 = Z_0$. De fait, pour n’avoir aucune réflectance et cela quelle que soit la taille du système, la condition $\varepsilon = \mu$ est nécessaire et suffisante, ce qui est facilement vérifiable avec l’Éq. (IV.2). À noter qu’on retrouve le même type d’effet dans la théorie de Mie pour une particule sphérique : la condition $\varepsilon = \mu$ implique que la particule ne rétrodiffuse aucune lumière (effet Kerker) [298].

D’autre part, pour que la transmittance soit (quasi-)nulle, il est nécessaire que la partie imaginaire de l’indice de réfraction ($n = \sqrt{\varepsilon\mu}$) de la lame soit «suffisamment» élevée. Pour montrer cela, le terme exponentiel au numérateur de l’Éq. (IV.2) peut être réécrit sous la forme $e^{i(k-k_0)e} = e^{ik_0(\text{Re}(n)-1)e} e^{-k_0\text{Im}(n)e}$. Si le terme $k_0\text{Im}(n)e$ est suffisamment grand, alors l’atténuation dans la lame sera élevée et donc la transmittance négligeable. Cela peut être réalisé soit en augmentant le ratio e/λ et donc l’épaisseur du système, soit en augmentant la partie imaginaire de l’indice de réfraction $\text{Im}(n)$.

Pour une lame mince par rapport à la longueur d’onde ($e \ll \lambda$) et ne présentant pas de perméabilité ($\mu = 1$), il est possible de démontrer que le maximum d’absorbance atteignable est de 50 % [299–301]. Une démonstration visuelle de cet effet est fournie sur la Fig. IV.2(a) représentant l’absorbance en fonction des parties réelle et imaginaire de la permittivité d’une lame 100 fois plus petite que la longueur d’onde. Le maximum est atteint pour $\varepsilon = 0.327 + 31.9i$ et est à peine supérieur à la limite théorique avec : $A \approx 50.07\%$. Le reste de l’énergie est alors partagé quasiment également entre la réflectance $R \approx 25.02\%$ et la transmittance $T \approx 24.91\%$.

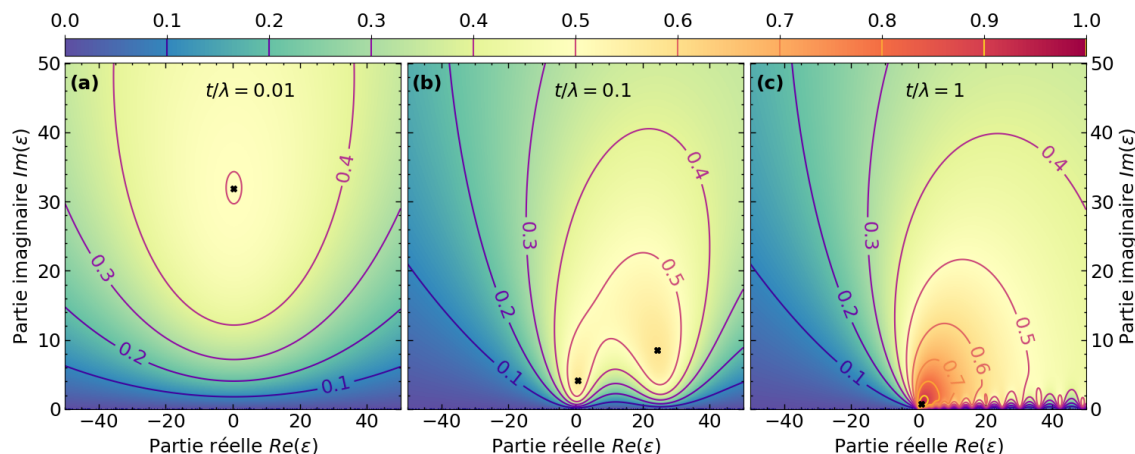


FIGURE IV.2 – Absorptance d'une lame homogène en fonction de sa permittivité
 L'absorptance d'une lame homogène en fonction de sa permittivité pour une épaisseur de (a) $e/\lambda = 0.01$, (b) $e/\lambda = 0.1$ et $e/\lambda = 1$.

Comme attendu, augmenter l'épaisseur de la lame permet bien de dépasser cette limite comme l'illustrent les Fig. IV.2(b) et (c). D'ailleurs, à mesure que l'épaisseur augmente, il est possible d'observer que le maximum d'absorptance se rapproche de la valeur $\varepsilon = 1$, ce qui est nécessaire pour que la réflectance soit nulle ($\varepsilon = \mu = 1$)³.

Afin de saisir la signification physique de cette limite théorique de 50 % d'absorptance des lames minces par rapport à la longueur d'onde, il est possible d'utiliser un raisonnement basé sur la parité [302]. Tout d'abord, il est important de noter qu'une lame est un système à deux ports : la lumière peut être injectée de chaque côté de la structure, constituant ainsi chacun un port. En calculant d'une part les modes optiques présents dans une lame (voir la méthode développée dans [303]), il est possible de montrer qu'une lame mince ne supporte qu'un seul mode pair et aucun mode impair. D'autre part, comme toute fonction, une onde plane incidente par un côté de la lame peut être décomposée en une partie paire et une impaire telles que :

$$f(z) = Ae^{ikz} = A \underbrace{\frac{e^{ikz} + e^{-ikz}}{2}}_{\text{pair}} + A \underbrace{\frac{e^{ikz} - e^{-ikz}}{2}}_{\text{impair}} = \frac{A}{2} \left(2e^{ikz} + e^{-ikz} + e^{-i(kz+\pi)} \right). \quad (\text{IV.4})$$

Autrement dit, une onde plane venant d'un côté sur un système à deux ports peut être décomposée en deux ondes illuminant chaque côté. Comme la lame mince ne présente qu'un seul mode pair, seul la partie paire de l'onde incidente peut se coupler et donc être absorbée. Comme elle ne transporte que la moitié de l'énergie, l'absorptance maximale est de 50 %.

À partir de ce raisonnement, il est possible d'imaginer des stratégies permettant de surpasser cette limite de 50 % tout en utilisant des systèmes minces. La première idée est de passer d'un système à deux ports à un système n'ayant qu'un port. Comme l'onde ne peut venir que d'un côté, la décomposition de l'onde en parties paire et impaire devient impossible. Pour faire cela, il est possible de placer un miroir métallique ou de Bragg en face arrière du système, empêchant ainsi toute transmission à travers le système. Atteindre 100 % d'absorption dans un tel système

3. Pour $e/\lambda = 1$, le maximum est obtenu pour $\varepsilon \approx 0.985 + 0.734i$, $e/\lambda = 10$ implique $\varepsilon \approx 1.000 + 0.132i$ et $e/\lambda = 100$ donne $\varepsilon \approx 1.000 + 0.020i$.

revient à faire du couplage critique (sect. IV.1.3). La deuxième idée est de passer d'un système ne présentant qu'un mode pair à un système qui en présente deux de parités différentes, permettant donc d'absorber l'ensemble de l'onde incidente. Un tel phénomène a été nommé couplage critique dégénéré (sect. IV.1.4). Finalement, la dernière idée est d'utiliser deux ondes incidentes, chacune illuminant un côté. En ajustant correctement les phases et amplitudes de chaque onde, il est possible de réaliser une absorption parfaite dite cohérente ("*coherent perfect absorption*") discutée dans la sect. IV.1.5.

Avant de passer à l'étude détaillée de ces différentes stratégies, il est intéressant de faire mention d'un des premiers dispositifs permettant une absorption parfaite (originellement des ondes radio) : l'écran de Salisbury dont le brevet a été déposé en 1952 [304]. Cet écran est constitué d'une fine couche absorbante et d'un miroir métallique, les deux étant séparés par une lame diélectrique. Le principe de fonctionnement est le même que pour les revêtements antireflets utilisés sur les verres de lunettes et les empêchant de réfléchir la lumière, ce qui appliqué à l'écran de Salisbury suppose que : l'épaisseur de la couche diélectrique doit être d'un quart celle de la longueur d'onde à absorber pour que la lumière réfléchi soit en opposition de phase par rapport à l'onde incidente et que les deux interfèrent destructivement. L'un des problèmes principaux de ce dispositif est cette exigence d'une épaisseur d'un quart de longueur d'onde, le rendant potentiellement trop épais, surtout pour les grandes longueurs d'onde. De plus, l'absorption n'est parfaite que pour une longueur d'onde unique, ce qui est bien souvent trop peu. Il est cependant possible de concevoir des multicouches permettant d'absorber plusieurs longueurs d'onde, mais cela se fait au détriment de l'épaisseur [305]. Malgré tout, cette configuration continue à être utilisée et étudiée, par exemple en conjonction avec le graphène [306, 307].

IV.1.3 Introduction au couplage critique

Initialement, la théorie du couplage critique a été développée pour les systèmes constitués d'un guide d'onde couplé à un résonateur unique via un seul port, typiquement des résonateurs annulaires [308] ou des micro-résonateurs [309]. Suivant le système, les équations régissant le couplage critique peuvent être un peu différentes, mais l'idée de base est la suivante : le résonateur est caractérisé par un taux de décroissance intrinsèque τ_0 (i.e. dû aux pertes internes/non radiatives, c'est donc un phénomène irréversible) et lors de son interaction avec le guide d'onde, un second taux de décroissance τ_e dû aux pertes radiatives dans le guide d'onde apparaît (aussi appelé taux de décroissance de couplage). La condition de couplage critique stipule alors qu'à la résonance l'absorption est parfaite lorsque $\tau_0 = \tau_e$ [310, sect. 7.2].

Prenons l'exemple d'un résonateur annulaire présentant des pertes intrinsèques (α) et couplé (coefficient de couplage κ) à un guide d'onde de transmittivité t [308]. Le schéma d'une telle configuration est reporté sur la Fig. IV.3(a). Le couplage est considéré sans perte, i.e. $|t|^2 + |\kappa|^2 = 1$. Si le système est excité par un seul port et que la réflexion est négligée, il est possible de décrire l'interaction à l'aide de la matrice unitaire suivante [311] :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t & \kappa \\ -\kappa^* & t^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.5})$$

où a_i et b_i sont respectivement les amplitudes des modes complexes entrant et sortant du système. En considérant l'atténuation due à la propagation dans l'anneau et donnée par : $a_2 = \alpha e^{i\theta} b_2$,

où θ correspond au déphasage induit par un tour, il est possible de résoudre ce système, ce qui permet de calculer la transmission du guide d'onde [308] :

$$T = \left| \frac{b_1}{a_1} \right|^2 = \frac{\alpha^2 + |t|^2 - 2\alpha|t| \cos \theta}{1 + \alpha^2|t|^2 - 2\alpha|t| \cos \theta}. \quad (\text{IV.6})$$

À la résonance ($\theta = 2\pi m$ avec m un entier) et pour $\alpha = t$, l'ensemble de l'énergie est absorbé par le résonateur et plus aucune transmission n'est mesurée, c'est le couplage critique. Toutes ces équations sont généralisables à un nombre arbitraire de résonateurs annulaires soit mis le long du guide d'onde [312], soit connectés les uns aux autres en chaîne [313].

Depuis ses débuts, le concept de couplage critique a été élargi à d'autres systèmes, et on le retrouve typiquement dans les cristaux photoniques, dont on peut retrouver des exemples sur les Fig. IV.3(b-d). Pour modéliser ces systèmes, il est possible d'utiliser la théorie phénoménologique des modes couplés ("*coupled mode theory*") qui permet de décrire la relation entre les propriétés d'entrée et de sortie d'un résonateur [314]. Dans ce formalisme, le cristal photonique est remplacé par un résonateur ayant un unique mode d'amplitude a à la pulsation ω_0 . Si aucune transmission à travers le résonateur n'est possible (e.g. présence d'un miroir en face arrière), l'évolution temporelle du mode sous l'effet d'une excitation s_+ est donné par :

$$\frac{da}{dt} = i\omega_0 a - \underbrace{\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_e} \right)}_{\text{pertes}} a + \underbrace{\sqrt{\frac{2}{\tau_e}} s_+}_{\text{couplage à l'excitation}}, \quad (\text{IV.7})$$

qui est une équation différentielle du premier ordre facilement résolue lorsque $s_+ \propto \exp(i\omega t)$. Suite à cette interaction, une onde réfléchie s_- se propage en sens opposé, dont la relation avec s_+ et a est donnée par :

$$s_- = -s_+ + \sqrt{\frac{2}{\tau_e}} a. \quad (\text{IV.8})$$

Pour comprendre cette relation, il est instructif de prendre les cas : (i) $a = 0$ et (ii) $s_+ = 0$. Dans le premier cas, aucune énergie n'est transférée dans le mode du résonateur, et donc, par conservation de l'énergie, toute l'énergie incidente est réfléchie. On a donc bien $s_- = -s_+$ (le signe moins indiquant que l'onde se propage dans le sens opposé). Dans le second cas, aucune onde ne vient exciter le mode, impliquant que l'onde s_- ne peut provenir que des pertes radiatives du résonateur, donc liées à τ_e . Par ailleurs, il est possible de montrer que la puissance s'échappant du mode est donnée par : $|s_-|^2 = |a|^2 2/\tau_e$, ce qui explique le préfacteur de l'Éq. (IV.8). Finalement, à partir de l'Éq. (IV.8) et de la solution à l'Éq. (IV.7), il est possible de calculer le coefficient de réflexion Γ et donc l'absorptance du résonateur A :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma = \frac{s_-}{s_+} = \frac{1/\tau_e - 1/\tau_0 - i(\omega - \omega_0)}{1/\tau_e + 1/\tau_0 + i(\omega - \omega_0)}, \end{array} \right. \quad (\text{IV.9a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 1 - |\Gamma|^2 = \frac{4(1/\tau_e)(1/\tau_0)}{(1/\tau_0 + 1/\tau_e)^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \end{array} \right. \quad (\text{IV.9b})$$

Comme pour les résonateurs précédents fonctionnant en transmission (Éq. (IV.6)), à la résonance ($\omega = \omega_0$), il est possible d'avoir 100 % d'absorption au couplage critique ($\tau_0 = \tau_e$).

Cette équation de l'absorptance étant valable pour tout résonateur présentant un unique mode et accessible via un seul port, de nombreux systèmes satisfaisants à la condition du couplage critique peuvent être proposés et implémentés pour obtenir une absorption parfaite. Une première configuration est reportée sur la Fig. IV.3(b) où le cristal photonique est fait à partir d'une lame de silicium dans laquelle un réseau périodique carré (de période Λ) de trous cylindriques traversants (de rayon r) est percé⁴. Par-dessus le cristal photonique est déposée une feuille de graphène non dopée, qui est l'élément permettant l'absorption de la lumière, et un miroir (métallique ou de Bragg) est placé en dessous. Ce design a été proposé pour la première fois par Piper et Fan en 2014 [302] qui ont alors démontré numériquement que le couplage critique est accessible autour de $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ dès lors que le ratio r/Λ est fixé à 0.17. En faisant varier l'épaisseur du cristal photonique, la période du cristal (mais en gardant le ratio r/Λ constant) ou encore le matériau composant le cristal, il est possible de faire varier la fréquence de résonance. La validation expérimentale de ce design a été apportée la même année par Liu et al. [315]. La seule différence par rapport au design numérique est la présence d'un substrat de verre entre le miroir et le cristal photonique induisant de par son épaisseur finie des oscillations de Fabry-Pérot (visibles sur la Fig. IV.3(b)) et empêchant l'obtention d'une absorption parfaite. L'absorptance maximale mesurée est autour de 85 %. À noter qu'une étude numérique se basant sur le même cristal photonique mais en remplaçant la feuille de graphène par une feuille de borophène a permis l'obtention de résultats similaires [316].

Le graphène étant un matériau attirant beaucoup d'attentions, d'autres configurations l'utilisant et permettant une absorption parfaite à l'aide du couplage critique ont été explorées. De manière non exhaustive, on peut citer :

- un réseau périodique de bandes composées d'une structure multicouches sur laquelle une feuille de graphène est posée [317] (travail numérique),
- une feuille de graphène insérée entre un réseau périodique de bandes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et une couche de pentaoxyde de tantale (Ta_2O_5), le tout mis sur un substrat de verre [318] (travail numérique),
- une version simplifiée de la configuration précédente où la couche de Ta_2O_5 est retirée et permettant d'obtenir expérimentalement des absorptances supérieures à 99 % autour de $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ [319] (travail expérimental),
- un réseau périodique de bandes de dioxyde de titane sur lesquelles une feuille de graphène est placée et le tout déposé sur un cristal photonique 1D [320] (travail numérique),
- un cristal photonique formé de rainures en forme de croix dans du silicium sur lequel une couche de PMMA est déposée et entre lesquelles la feuille de graphène est insérée [321] (travail numérique).

En revanche, l'utilisation du graphène n'est pas une condition nécessaire pour faire du couplage critique, et d'autres configurations sont explorables. Cependant, faire la liste de toutes les configurations possibles (et de tous les articles associés) serait bien trop long et pourrait faire le sujet d'un article de synthèse. Ainsi, pour finir sur cette thématique, seules deux configurations sont examinées. La première consiste en un réseau carré de micro-piliers cylindriques

4. Les trous sont donc composés d'air.

de silicium déposés sur une plaque métallique, les deux étant séparés par une couche de silice (voir la Fig. IV.3(c) pour un schéma) [322]. Pour satisfaire la condition de couplage critique, il est nécessaire d'utiliser deux rayons de piliers différents avec $R_1 = 0.6 \mu\text{m}$ et $R_2 = 0.7 \mu\text{m}$. Par ailleurs, en faisant varier la période du cristal, il est possible de faire varier la fréquence de résonance, tandis que la largeur du pic est modulable en faisant varier l'épaisseur de la couche de silice. La configuration a été testée expérimentalement, montrant de très fortes absorptances et démontrant sa faisabilité.

La seconde configuration (étude numérique) consiste en un réseau périodique de bandes d'arséniure d'indium (InAs) déposées sur un miroir d'aluminium [323]. Pour cette structure, le couplage critique est obtenu à $\lambda = 16 \mu\text{m}$ pour un angle d'incidence de $\theta = 61.28^\circ$ et donc bien différent de l'incidence normale habituellement utilisée. Mais le réel intérêt de ce système réside dans son utilisation de l'InAs qui est un matériau magnéto-optique. Sous l'effet d'un fort champ magnétique (3 Teslas dans l'article), il est alors possible de contredire la loi de Kirchhoff, impliquant que l'émittance et l'absorptance directionnelles spectrales ne sont plus égales (rayonnement non réciproque). Depuis cette première démonstration, des améliorations ont été apportées ; l'une de ces modifications est illustrée sur la Fig. IV.3(d). Ici, la structure consiste en un film d'InAs déposé sur un réseau de silicium, le tout sur un miroir d'argent [324]. La non-réciprocité est alors obtenue pour des champs magnétiques de 2 T à $\lambda = 15.835 \mu\text{m}$. Un autre groupe a quant à lui réussi à obtenir un tel effet pour des champs magnétiques aussi bas que 0.3 T, mais pour des longueurs d'onde autour de $\lambda = 25 \mu\text{m}$ [325]. La structure de leur système consiste en un réseau de carbure de silicium déposé sur une couche d'InAs, le tout sur un miroir d'aluminium.

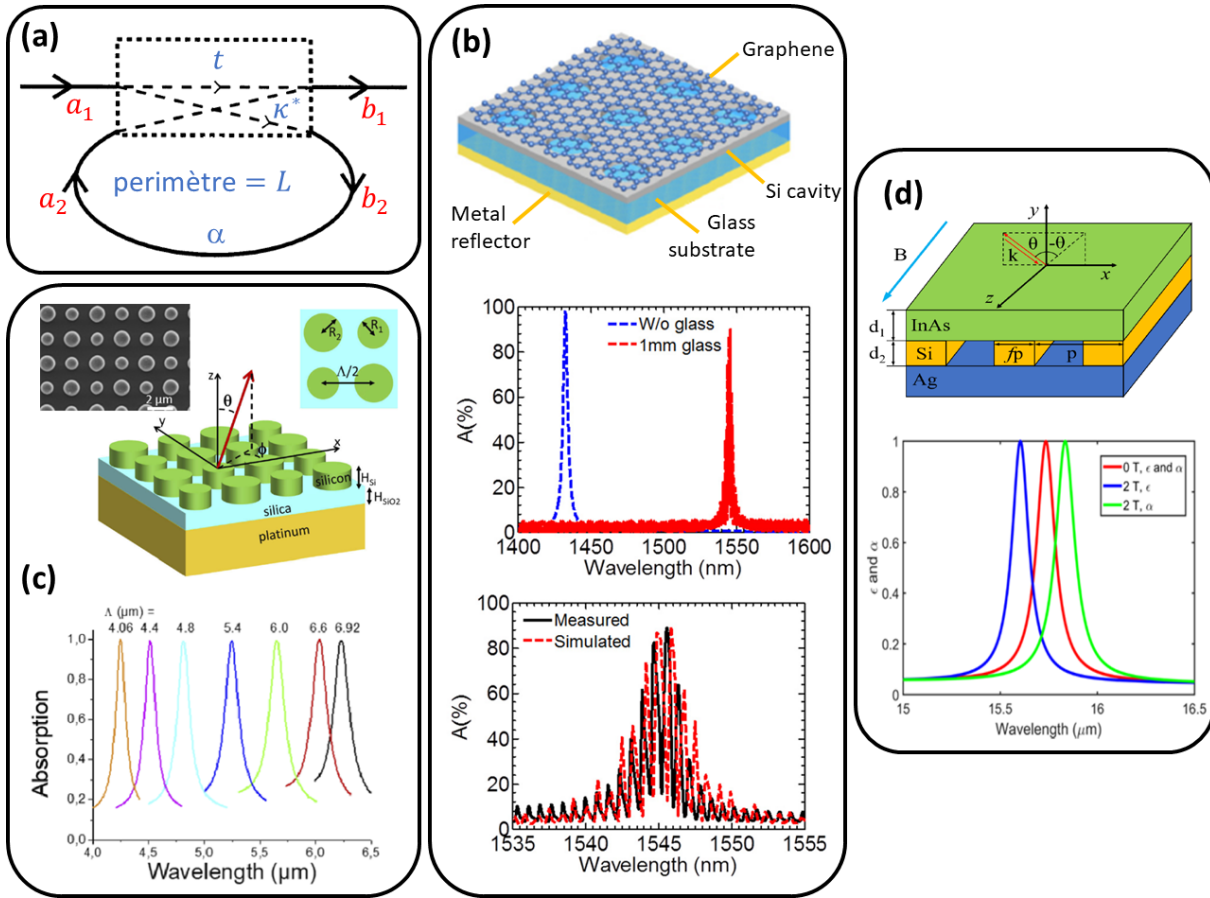


FIGURE IV.3 – Assortiment de systèmes utilisant le couplage critique

(a) Une configuration typique d'un résonateur annulaire de longueur L et d'atténuation α couplé à un guide d'onde de transmittivité t avec un coefficient de couplage κ . L'onde incidente ne peut venir que de la gauche (a_1) et la réflexion est négligée. (b) Gauche : un cristal photonique de silicium constitué d'un réseau périodique carré de trous cylindriques déposé sur un substrat de verre ayant un miroir métallique en face arrière. Cette configuration est basée sur le design de [302]. Droite : l'absorptance du système au couplage critique en fonction de la longueur d'onde. Due à la présence de la couche de verre d'épaisseur finie, l'absorptance maximale n'est que de $\sim 85\%$ et des oscillations de Fabry-Pérot sont observables. (c) Gauche : cristal photonique composé d'un réseau périodique carré de cylindres de silicium posé sur une couche de silice ayant un miroir de platine en face arrière. Droite : l'absorptance en fonction de la longueur d'onde pour différentes périodes du cristal photonique permettant de varier la position du maximum. (d) Gauche : réseau périodique de bandes de silicium pris entre une couche d'InAs et un miroir d'argent. Droite : l'absorptance et l'émittance en fonction de la longueur d'onde. L'utilisation de l'InAs qui est un matériau magnéto-optique permet, sous l'action d'un champ magnétique, de contredire la loi de Kirchhoff : l'absorptance et l'émittance ne sont plus égales. Figures extraites de (a) [308], (b) [315], (c) [322], (d) [324].

IV.1.4 Par delà le couplage critique

Comme on vient de le voir, le couplage critique dans des systèmes ne possédant qu'un port permet d'obtenir une absorption parfaite. Pour des systèmes types lames minces, cela sous-entend l'utilisation d'un miroir pour éliminer la transmission. Cependant, les miroirs métalliques n'étant jamais parfaits, ils induisent inévitablement des pertes ohmiques détériorant les performances des systèmes. Les miroirs de Bragg nécessitent quant à eux des techniques de croissance sophistiquées limitant leurs utilisations à certains types de matériaux. Pour ces raisons, il est intéressant de concevoir une absorption parfaite dans des systèmes ne présentant pas de miroir et donc ayant deux ports. L'équation de l'absorptance, obtenue à l'aide de la théorie des modes couplés, d'un système ayant un mode et couplé à deux ports est très similaire à l'Éq. (IV.9b) calculé précédemment et vaut [326, annexe B] et [327] :

$$A = \frac{2(1/\tau_e)(1/\tau_0)}{(1/\tau_0 + 1/\tau_e)^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \quad (\text{IV.10})$$

La seule différence réside dans le coefficient du numérateur qui est passé de 4 à 2. Donc, à la résonance, le couplage critique dans ces systèmes ne permet qu'une absorption de la lumière de 50 %.

Pour aller au-delà de cette limite, plusieurs stratégies sont possibles dont le point commun est de considérer des systèmes possédant deux modes ayant la même fréquence de résonance (modes dégénérés). La première stratégie est de considérer des modes ayant une parité différente et qui absorberont donc une partie différente de l'onde incidente. Chaque mode i est associé à un taux de décroissance intrinsèque τ_0^i et de couplage τ_e^i . Si les modes sont orthogonaux et donc s'il n'y a pas de couplage entre les modes (ou qu'il est négligeable), il est alors possible de démontrer à l'aide de la théorie des modes couplés que l'absorptance est donnée par [328] : $A = A_S + A_A$ où A_S (resp. A_A) est l'absorptance du mode symétrique (resp. du mode antisymétrique) dont la formule est donnée par l'Éq. (IV.10). Si chaque mode est en couplage critique $\tau_0^i = \tau_e^i$, alors 100 % d'absorption est obtenue à la résonance ; on parle alors de couplage critique dégénéré.

Un tel phénomène a été démontré numériquement par Peretti et al [328], où une absorptance de 85 % a été obtenue dans un cristal photonique de silicium constitué d'un réseau périodique carré de trous cylindriques (Fig. IV.4(a)), donc un système à deux ports. Lorsque les modes ne sont pas dégénérés, deux pics d'absorption de 50 %, correspondant au couplage critique de chaque mode indépendamment l'un de l'autre, sont observables. Au contraire, lorsqu'ils ont la même fréquence de résonance, un unique pic d'absorption de 85 % est obtenu, dépassant donc la limite de 50 %, sans pour autant atteindre les 100 % recherchés. Dans l'article, les auteurs affirment qu'en ajustant plus finement les paramètres du cristal photonique, une absorption parfaite devrait être réalisée. Par la suite et avec le même cristal photonique mais en ajoutant une feuille de graphène sur l'une des faces, Piper et al. ont réussi à obtenir numériquement une absorption parfaite par couplage critique dégénéré autour de $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ [329]. Ils ont aussi étudié l'effet de l'épaisseur du cristal photonique sur la dynamique des modes et ont permis de mettre en évidence des phénomènes de croisement et d'anti-croisement ("*crossing*" et "*anti-crossing*") des différents modes. Lors d'un croisement, l'absorption est considérablement augmentée par couplage critique dégénéré, alors qu'à un anti-croisement, l'absorption reste bornée à 50 %.

Depuis ces premières démonstrations, d'autres géométries présentant ce même phénomène de couplage critique dégénéré ont été proposées. Par exemple, Ming et al. [330] ont numériquement

démonstré que la configuration proposée par Cole et al. [331] permet une absorption parfaite à l'aide de ce phénomène. Le système consiste en un réseau carré de pastilles diélectriques insérées au centre d'une matrice de faible indice de réfraction et permettant d'obtenir une absorption parfaite dans la gamme du térahertz. Similairement, une absorption parfaite (numérique et expérimentale) dans la gamme du térahertz est aussi réalisable si les pastilles sont placées au-dessus du substrat plutôt qu'à l'intérieur (voir la Fig. IV.4(b) pour un schéma) [332, 333]. Pour ce faire, les pastilles sont composées de silicium et déposées sur un substrat de PDMS. Le même système, mais avec d'autres matériaux (pastilles de germanium Ge déposées sur du PMMA), permet une absorption parfaite numériquement et de 80 % expérimentalement dans le proche infrarouge (~ 1200 nm) [334]. Bien que les auteurs de ces différentes études ne reconnaissent pas explicitement qu'ils se basent sur un phénomène de couplage critique dégénéré, leur absorption parfaite est obtenue à partir de l'interférence entre deux modes orthogonaux et dégénérés. Finalement, pour une absorption parfaite numériquement et de 88 % expérimentalement dans le visible (~ 800 nm) par couplage critique dégénéré, un réseau de cubes auxquels une barre est accolée et composés d'arséniure de gallium (GaAs) (Fig. IV.4(d)) a été testé avec succès [335, 336].

La notion de couplage critique dégénéré étant très récente, beaucoup de travaux antérieurs s'intéressant à une absorption parfaite dans des systèmes ayant deux ports ne font pas mention d'un tel concept. Un exemple typique est donné par les travaux de Landy et al. démontrant une absorption parfaite numériquement et de 88 % expérimentalement dans la gamme du gigahertz à l'aide d'un métamatériau [337]. La Fig. IV.4(c) illustre leur système qui est composé d'un double résonateur à anneau fendu ("*split-ring resonator*") connectés ensemble et d'une bande métallique, les deux étant séparés par un substrat. Chaque élément permet la création d'une résonance de parité différente qu'il est alors possible de dégénérer en changeant les dimensions du système. De manière générale, depuis leur introduction théorique par Veselago en 1968 [338] et les démonstrations expérimentales faites par Smith et Shelby dans les années 2000 [237, 339], l'utilisation de métamatériaux pour fabriquer des absorbeurs parfaits est un champ de recherche très actif, dont une synthèse détaillée a été faite par Watts et al. [340].

Dans tous les exemples précédents, il a été considéré que les deux modes de parités différentes sont aussi orthogonaux entre eux et donc qu'aucun couplage entre les modes n'est possible. Dernièrement, il a été démontré qu'une telle condition n'est pas nécessaire pour obtenir une absorption parfaite [341]. La théorie des modes couplés étant toujours applicable lorsque deux modes sont non orthogonaux et donc en interaction à travers un coefficient de couplage κ [342], il est possible de calculer les conditions que les différents coefficients doivent satisfaire pour obtenir une absorption parfaite, elle est donnée par [341] :

$$\begin{cases} \frac{\tau_0^1}{\tau_e^1} = 1 - \frac{\kappa}{\sqrt{\tau_e^1 \tau_e^2}}, & \text{(IV.11a)} \\ \frac{\tau_0^2}{\tau_e^2} = 1 + \frac{\kappa}{\sqrt{\tau_e^1 \tau_e^2}}, & \text{(IV.11b)} \end{cases}$$

où il a été considéré que le mode 1 est symétrique et le 2 antisymétrique. Lorsque $\kappa = 0$, on retrouve les conditions du couplage critique dégénéré obtenues précédemment. Le système permettant de démontrer numériquement et expérimentalement la validité de ce modèle est illustré Fig. IV.4(e). Il consiste en un arrangement périodique de deux familles (ayant des orientations

différentes) de cylindres elliptiques composés de trois couches Si-Ge-Si déposées sur un substrat de silice. Numériquement, un tel système permet d'obtenir une absorption parfaite, tandis que la validation expérimentale ne permet que 71 % d'absorption autour de $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$. Cette différence a été attribuée à la difficulté de fabrication créant des imperfections dans le système final, telles qu'une taille réduite des cylindres.

En plus du fait qu'il n'est pas nécessaire que les deux modes soient orthogonaux pour obtenir une absorption parfaite, il n'est pas non plus nécessaire que les deux modes participent à l'absorption. En effet, il a été récemment démontré qu'une absorption parfaite est possible dans un système contenant deux modes en interaction et de nature différente : l'un étant absorbant tandis que l'autre est utilisé comme réflecteur interne parfait (100 % de réflexion) [343]. À noter qu'une configuration fonctionnant sur le même principe, mais permettant d'obtenir un laser unidirectionnel (et donc utilisant un milieu à gain plutôt qu'à perte), a été proposée par le même groupe [344]. Pour atteindre l'absorption parfaite, il est nécessaire que le couplage entre les deux modes respecte une certaine relation (équivalent donc à la condition de couplage critique) qu'il est possible d'obtenir à l'aide de la théorie des modes couplés. Le système permettant de valider cette approche est reporté sur la Fig. IV.4(f). Il est composé d'un réseau périodique de silicium sur lequel une feuille de graphène non dopée est posée, le tout étant mis sur un substrat en verre. Sans la feuille de graphène, le système est un réflecteur parfait à une longueur d'onde de $\sim 1.54 \mu\text{m}$ (mode réflecteur). L'ajout du graphène et donc du mode absorbant permet d'obtenir un absorbeur parfait à cette même longueur d'onde lorsque les paramètres du système sont fixés correctement. Conceptuellement, cette approche revient à mimer un système à un port avec un système à deux ports et cela en utilisant un mode réfléchissant la lumière jouant le rôle du miroir. Finalement, une amélioration du système a été proposée par le même groupe permettant de corriger l'imprécision sur les propriétés du graphène⁵ et donc d'obtenir une absorption parfaite malgré des variations dans les propriétés du graphène [345]. La variable d'ajustement devient alors l'angle d'incidence du faisceau.

5. La qualité/présence d'impuretés du graphène synthétisé est complexe à maîtriser, rendant quelque peu imprévisible ses propriétés entre différentes synthèses.

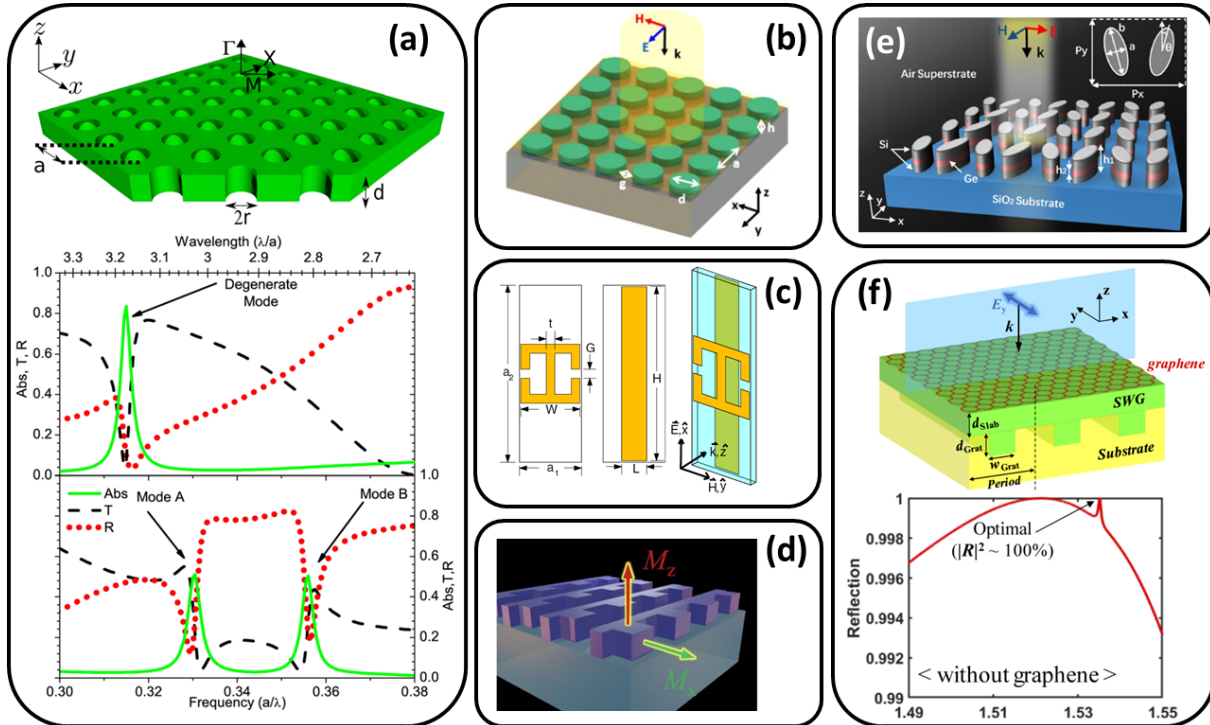


FIGURE IV.4 – Assortiment de systèmes utilisant une généralisation du couplage critique
 (a) Haut : cristal photonique constitué d'un réseau périodique carré de trous cylindriques dans du silicium. Bas : absorptance (vert), réflectance (rouge) et transmittance (noir) en fonction de la fréquence dans le cas où les deux résonances de parités différentes sont dégénérées (haut), permettant une amélioration significative de l'absorption, ou non dégénérées (bas), auquel cas l'absorption maximale est de 50% et deux pics sont visibles. (b) Cristal photonique constitué d'un arrangement périodique de pastilles de germanium déposées sur une couche de PMMA et permettant une absorption expérimentale de 80% dans le proche infrarouge (~ 1200 nm). (c) Métamatériau constitué d'un double résonateur à anneau fendu ("split-ring resonator") connectés et d'une bande métallique, les deux étant séparés par un substrat et permettant une absorption expérimentale de 88% dans la gamme du gigahertz. (d) Cristal photonique d'arséniure de gallium composé de cubes auxquels une barre est accolée, le tout déposé sur un substrat de silice et permettant une absorption expérimentale de 88% dans le visible (~ 800 nm). (e) Arrangement périodique de deux distributions (ayant des orientations différentes) de cylindres elliptiques composés de trois couches Si-Ge-Si déposées sur un substrat de silice et permettant une absorption expérimentale de 71% autour de $\lambda = 1.1$ μm . (f) Haut : réseau périodique de silicium sur lequel une feuille de graphène non dopée est posée, le tout mis sur un substrat de verre. Bas : réflectance en fonction de la longueur d'onde du système sans le graphène démontrant que le système est un réflecteur parfait. L'ajout du graphène permet alors une absorption parfaite autour de ~ 1.54 μm . Figures extraites de (a) [328], (b) [334], (c) [337], (d) [336], (e) [341], (f) [343].

IV.1.5 Absorption parfaite cohérente

Plutôt que de modifier le système absorbant pour réaliser une absorption parfaite d'une onde incidente (via le couplage critique par exemple), une autre stratégie consiste à faire l'inverse et à ajuster les ondes incidentes au système absorbant. Avec cette stratégie, il a été montré qu'en principe n'importe quel objet absorbant une partie de la lumière à la capacité de réaliser une absorption parfaite, à condition que l'onde incidente soit correctement ajustée au système : un tel phénomène a été nommé absorption parfaite cohérente CPA (*“coherent perfect absorption”*) [346, 347]. En pratique, le CPA fonctionne en injectant des ondes d'amplitudes et de phases spécifiques à partir de tous les ports d'entrée du système et en les faisant absorber par le système à l'aide d'interférences destructives. Pour comprendre ce phénomène, il est instructif d'utiliser le formalisme de la matrice de diffusion \hat{S} qui relie l'amplitude complexe des ondes sortantes \mathbf{B} d'un système à celles entrantes \mathbf{A} par : $\mathbf{B} = \hat{S}(\omega)\mathbf{A}$. Comme précisé, la matrice de diffusion dépend de la longueur d'onde de l'onde incidente, mais aussi et surtout du système considéré : sa géométrie, le choix des matériaux... Pour un système linéaire ne comportant que deux ports, cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & t_{12} \\ t_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.12})$$

ou r_{ii} et t_{ij} sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission du port i . À noter que ce formalisme est complètement généralisable à des systèmes possédant plus que deux ports. Suivant les propriétés du système (symétries et linéarité), il est possible de simplifier cette équation. Par exemple, si le système est symétrique par rapport à un échange des ports, alors $r_{11} = r_{22}$ [346]

Pour un système donné et donc une matrice de diffusion spécifique, une absorption parfaite cohérente implique qu'aucune onde de sortie n'existe, ce qui est mathématiquement exprimé par :

$$\hat{S}(\omega)\mathbf{A}_{\text{CPA}} = \mathbf{0}, \quad (\text{IV.13})$$

où \mathbf{A}_{CPA} est différent du vecteur nul. Pour qu'une telle condition existe, il est nécessaire qu'au moins l'une des valeurs propres de \hat{S} soit nulle ; \mathbf{A}_{CPA} est alors le vecteur propre associé. Généralement, les zéros de \hat{S} sont associés à une pulsation ω complexe. Par exemple, pour des systèmes sans pertes, il est possible de montrer que les zéros se trouvent dans le demi-plan supérieur ($\text{Im}(\omega) > 0$). Or, des zéros associés à une pulsation complexe ne sont pas directement accessibles par une onde statique⁶. En effet, la fréquence d'une onde statique est forcément réelle, elle ne peut donc pas exciter un mode ayant une fréquence complexe. En revanche, lorsque des pertes sont ajoutées dans le système, la partie imaginaire de la pulsation complexe associée à un zéro aura tendance à diminuer (la position des zéros aura tendance à «descendre»). Cela implique que pour des pertes croissantes, certains zéros croiseront l'axe des réels et seront donc accessibles par une onde statique [348] (Fig. IV.5(a)).

En plus des zéros, la matrice \hat{S} présente aussi des pôles⁷ dans le plan complexe, qui pour un système sans perte sont le symétrique des zéros par rapport à l'axe des réels. Plutôt que des

6. Ici, le terme statique fait référence au fait que l'amplitude initiale de l'onde incidente ne change pas au cours du temps.

7. Un pôle correspond à une valeur propre de \hat{S} qui diverge.

perdes, ajouter du gain dans le système aura tendance à faire augmenter la partie imaginaire de la pulsation complexe associée aux pôles (la position des pôles «monte») [349]. Lorsqu'un pôle croise alors l'axe des réels et qu'il devient donc accessible, il est alors possible de réaliser un laser à partir du système. Cette relation entre zéros (liés aux pertes) et pôles (liés aux gains) implique que la condition de CPA et le seuil laser sont eux aussi reliés. En effet, l'un peut être vu comme l'inversion temporelle de l'autre [348].

De par son énorme potentiel, le CPA a été étudié et réalisé expérimentalement dans un grand nombre de systèmes. Pour ne citer que quelques exemples, ce phénomène a été démontré pour différents types de films, tels qu'un wafer de silicium [350], un film conducteur et transparent [351] ou un film de graphène [352], mais aussi pour des réseaux de diffraction [353, 354], et pour des métamatériaux [355]. Pour une synthèse plus détaillée de toutes les dernières avancées, Baranov et al. ont rédigé un article de synthèse [346].

En revanche, cette approche de l'absorption parfaite n'est pas sans défaut, le principal étant que l'absorption parfaite n'a lieu que pour une onde incidente bien spécifique. En effet, il est nécessaire que l'onde incidente soit un vecteur propre de \hat{S} associé à une valeur propre nulle pour que l'absorption soit parfaite. Cela impose une forme bien particulière de l'onde incidente, et il est donc nécessaire d'ajuster l'amplitude et la phase des différentes ondes incidentes pour que l'absorption soit parfaite. Autrement dit, il est nécessaire de façonner l'onde incidente ("*wavefront shaping*"), ce qui peut être très complexe [356]. Un décalage par rapport à l'optimale aura pour effet de détériorer l'absorption.

Pour contourner ce problème et permettre l'absorption parfaite d'un grand nombre d'ondes incidentes différentes et cela à partir du même système, Slobodkin et al. ont récemment mis au point un nouveau système qu'ils ont nommé l'absorbeur parfait cohérent massivement dégénéré [357], dont un schéma est reporté sur la Fig. IV.5(b). Pour ce faire, ils se sont basés sur le fait que le CPA est l'inversion temporelle de l'émission laser. Pour obtenir une absorption parfaite de plusieurs modes, il est donc nécessaire d'inverser un laser qui émet ces différents modes en parallèle. Un tel système correspond à un laser à cavité dégénérée [358], dont la validation expérimentale a déjà été faite [359, 360]. Le système permettant un tel phénomène d'absorption dégénérée consiste alors en un faible absorbeur placé dans une cavité avec deux lentilles en configuration $4f$. En ajustant la longueur de la cavité, il est possible d'absorber un grand nombre de modes. Néanmoins, chaque mode est parfaitement absorbé à une longueur de cavité légèrement différente, mais tant que cette différence est faible par rapport à la longueur d'onde, l'absorption générale sera quasiment parfaite.

Sur la base du phénomène de CPA, il est possible d'imaginer un autre mécanisme qui est l'absorption cohérente virtuelle [361]. Ici, le terme virtuel signifie que la lumière n'est pas vraiment absorbée et transformée sous forme de chaleur, mais plutôt stockée pour une durée indéterminée. Pour ce faire, il est nécessaire que le système n'absorbe pas la lumière (sans perte), impliquant que les zéros de la matrice de diffusion sont complexes. Malgré tout, si l'onde incidente est un vecteur propre de \hat{S} associé à un des zéros, alors effectivement aucune onde ne sortira du système, et l'entièreté de l'onde incidente est donc parfaitement stockée dans le système. Faire cela nécessite d'utiliser des pulsations complexes, ce qui physiquement impose une croissance exponentielle de l'amplitude de l'onde incidente⁸. Par exemple, pour un système ayant deux ports,

8. Si $\omega = \omega' + i\omega''$, alors $e^{-i\omega t} = e^{\omega''t} e^{-i\omega't}$, la présence du terme $e^{\omega''t}$ impose la croissance exponentielle.

une absorption cohérente virtuelle suppose l'illumination du système par deux ondes cohérentes dont l'amplitude croît exponentiellement au fil du temps (Fig. IV.5(c)). Bien entendu, il n'est pas possible de maintenir une telle croissance indéfiniment, cela impliquerait des énergies tendant vers l'infini. Par conséquent, le stockage de l'énergie ne peut être fait que pendant un court instant, et lorsque la modulation exponentielle est coupée, l'entièreté de l'énergie stockée dans le système est alors réémise. Un tel phénomène a été expérimentalement démontré pour des ondes élastodynamiques [362], et numériquement étudié dans les résonateurs annulaires en vue d'applications pour la photonique intégrée [363]. Cependant, il a été démontré que la croissance exponentielle de l'onde n'est pas nécessaire pour faire de l'absorption cohérente virtuelle [364]. Le système permettant cela est constitué d'un résonateur couplé à un guide d'onde, et l'idée est de moduler le coefficient de couplage entre les deux au cours du temps (Fig. IV.5(d)). Modéliser ce système à l'aide de la théorie des modes couplés permet d'établir la relation que le coefficient de couplage doit respecter pour obtenir une absorption cohérente virtuelle.

Finalement, il est possible de montrer que le CPA est un cas particulier d'une théorie plus générale qu'est la théorie des modes de diffusion sans réflexion ("*theory of reflectionless scattering modes*", RSM) [365, 366]. Cette théorie s'applique principalement (mais pas exclusivement) aux systèmes étant composés de plus de deux ports (trois ou plus), pour lesquels les notions de réflexion et de transmission (au sens global) peuvent devenir complexes à définir rigoureusement. En effet, dans une telle situation, seules la diffusion entre les ports (t_{ij}) et la réflexion dans le même port (r_{ii}) sont définissables. Le cœur de cette théorie réside dans la définition de la notion de RSM correspondant à une onde incidente particulière qui excite une structure à travers des ports d'entrée spécifiques de telle sorte à ce qu'aucune réflexion n'ait lieu dans ces mêmes ports (voir la Fig. IV.5(e) pour une illustration). Soit un système à N ports illuminé par N_{in} de ces ports en même temps ($N_{\text{in}} \leq N$). Par commodité le vecteur \mathbf{A} est défini de telle sorte que les N_{in} premiers termes correspondent aux N_{in} ports d'entrées. Un RSM implique donc que le vecteur de sortie \mathbf{B} a ses N_{in} premiers termes nuls. L'énergie portée par les $N_{\text{out}} = N - N_{\text{in}}$ ports de sortie peut alors être inférieure, égale ou supérieure à l'énergie incidente, selon que le système est atténuant, sans perte ou amplificateur. À partir de cette définition, on peut remarquer que le CPA correspond à un cas particulier de cette théorie pour lequel $N_{\text{in}} = N$ impliquant qu'aucune énergie n'est diffusée par le système ($N_{\text{out}} = 0$).

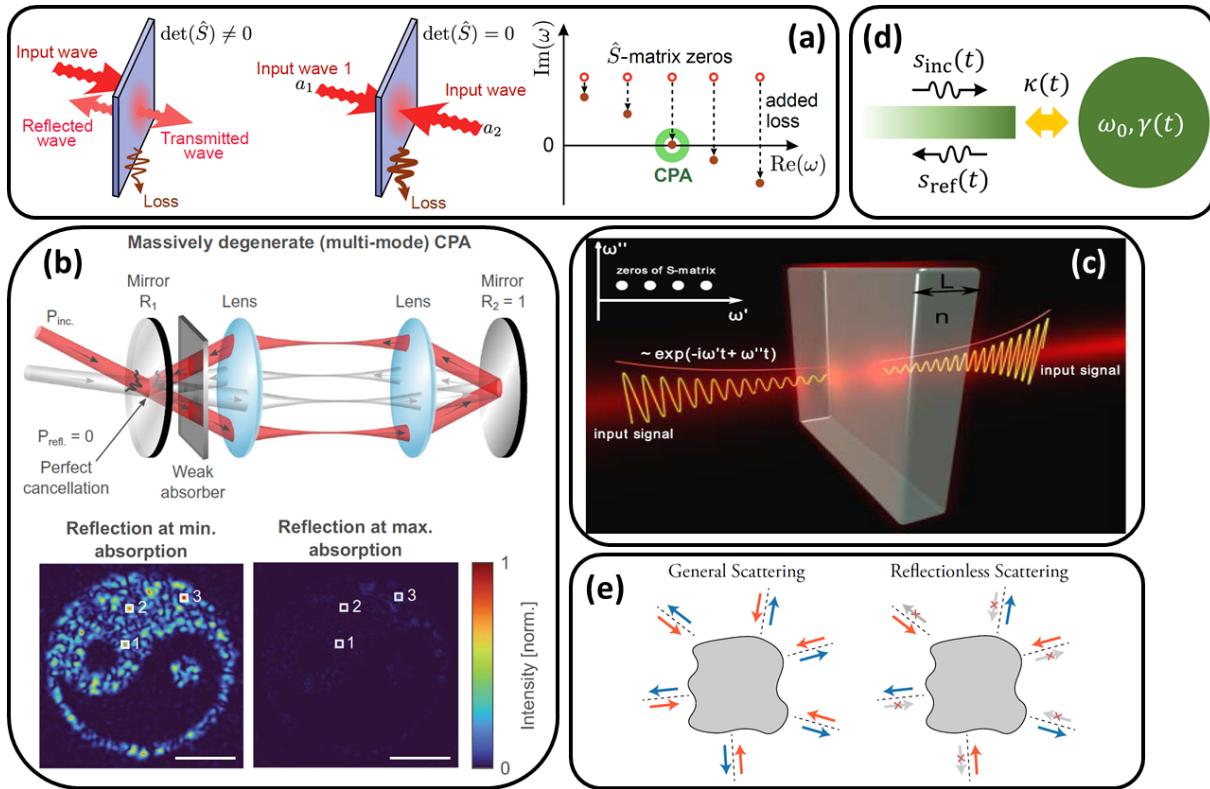


FIGURE IV.5 – Assortiment de systèmes utilisant une version de l'absorption parfaite cohérente (a) Gauche : schéma d'un système à deux ports illuminé par un seul côté donnant lieu à une onde réfléchie et transmise et donc à une absorption non parfaite. Milieu : le même système, mais illuminé de manière cohérente par les deux côtés et permettant donc d'obtenir une absorption parfaite cohérente. Droite : les zéros de la matrice de diffusion d'un système sans perte et représentés dans le plan complexe de la pulsation. Lors de l'ajout de pertes, les zéros ont tendance à «descendre», éventuellement, ils croiseront l'axe des réels et seront donc accessibles, donnant lieu au CPA. (b) Gauche : schéma d'un absorbeur parfait cohérent massivement dégénéré où un faible absorbeur est placé dans une cavité avec deux lentilles en configuration $4f$. En variant la longueur de la cavité, une absorption parfaite est possible. Droite : distribution de l'intensité réfléchie par le système lorsque la cavité est réglée pour une absorption minimale, montrant la complexité du faisceau incident. Lorsque la cavité est parfaitement ajustée, l'entière de l'énergie est absorbée. (c) Schéma d'un système sans perte à deux ports illuminé de manière cohérente par les deux côtés par une onde dont l'amplitude augmente exponentiellement au cours du temps. Si les ondes incidentes sont bien ajustées, l'entière de l'énergie est stockée dans le système et peut être réémis lorsque la modulation exponentielle est arrêtée. (d) Schéma d'un résonateur ayant un unique mode sans perte et couplé dynamiquement (le coefficient de couplage change au fil du temps) avec un guide d'onde. Lorsque le coefficient de couplage suit une certaine fonction, l'entière de l'onde incidente est stockée dans le système. (e) Schématisation de la théorie des modes sans réflexion. Dans le cas général, un système est illuminé par un certain nombre de ports (dits d'entrée) et de la diffusion a lieu dans tous les ports (d'entrée ou de sortie). Pour un mode sans réflexion, les différents ports d'entrée n'expérimentent aucune réflexion, et seuls les ports par lesquels aucune onde n'est incidente peuvent diffuser la lumière. Figures extraites de (a) [346], (b) [357], (c) [361], (d) [364], (e) [365].

IV.1.6 Absorption parfaite dans des milieux désordonnés

L'ensemble des systèmes discutés dans les sections précédentes et pour lesquels une absorption parfaite a été démontrée présentent tous une caractéristique en commun : ce sont tous des systèmes homogènes (film de graphène ou wafer de silicium) ou ordonnés (cristaux photoniques ou métamatériaux). Or, rien n'indique que les concepts permettant cette absorption parfaite (couplage critique, CPA, RSM...) ne peuvent être appliqués dans d'autres situations. De plus, pour les matériaux ordonnés, les propriétés recherchées sont bien souvent très sensibles aux différents défauts introduits par l'étape de fabrication, ce qui impose des contraintes fortes sur la qualité de fabrication. De plus, les différentes méthodes de fabrication (telles que la lithographie à faisceau d'électrons) sont bien souvent complexes et coûteuses [367–369], ce qui couplé à l'exigence de qualité peut entraver la production de masse.

En comparaison, les milieux désordonnés, tels que ceux étudiés dans le chapitre précédent, sont généralement plus simples à fabriquer, et donc à produire en masse, mais aussi moins sensibles à des défauts de fabrication de par leur aspect désordonné. En revanche, le désordre de ces systèmes introduit bien souvent des phénomènes physiques complexes à modéliser/comprendre et à manipuler. D'ailleurs, alors que l'absorption parfaite dans les milieux ordonnés est maîtrisée depuis quelque décennies, ce n'est que très récemment qu'une absorption parfaite dans un milieu désordonné a été réalisée. Pour ce faire, deux approches radicalement différentes ont été explorées dans la littérature. Pour rappel, dans le formalisme de la matrice de diffusion, l'absorption parfaite peut s'écrire sous la forme mathématique suivante : $\hat{S}\mathbf{A} = 0$. Pour réaliser une telle condition, deux approches sont donc possibles : (i) ajuster \mathbf{A} pour un \hat{S} donné, ce qui revient à modifier l'onde incidente et donc à faire du CPA, ou (ii) ajuster \hat{S} pour un \mathbf{A} fixé, ce qui implique de modifier le système.

La première approche consiste à faire du CPA dans les milieux désordonnés. Théoriquement, le CPA est un phénomène général qui ne requiert aucun arrangement géométrique spécifique du système [348]. Cela implique qu'une telle condition doit être réalisable dans des matériaux désordonnés, ce qui a été récemment démontré par deux études théoriques [370, 371]. Sur la base de ces études, deux démonstrations expérimentales de ce phénomène ont été mises en place par Pichler et al. [372] et Chen et al. [373]. Ces deux expériences utilisent un système désordonné dans lequel l'absorption est variable et contrôlée par un unique élément (antenne ou atténuateur variable). Pour identifier un zéro de la matrice de diffusion se trouvant sur l'axe des réels, il est alors possible d'explorer un large espace de fréquences et de valeurs d'absorption.

Le système étudié par Pichler et al. [372] est composé d'un guide d'onde supportant quatre modes dans l'intervalle de fréquences de 6 à 7.5 GHz, ce qui suppose que huit antennes (quatre de chaque côté du guide d'onde) sont nécessaires pour complètement contrôler le champ injecté. Au centre du guide d'onde est placé une antenne absorbante autour de laquelle 60 diffuseurs cylindriques en téflon sont placés aléatoirement (Fig. IV.6(a)). En faisant varier la taille de l'antenne absorbante (ce qui permet de varier la force d'absorption) et les phases et amplitudes des huit antennes émettrices, une absorption parfaite est réalisable. En revanche, la moindre imprécision sur les amplitudes et les phases des ondes injectées se traduit en une diminution immédiate de l'absorption.

Le système étudié par Chen et al. [373] est constitué de quatre nœuds (physiquement représentés par trois doubles jonctions en T et un circulateur) reliés ensemble par des câbles coaxiaux,

le tout formant alors un tétraèdre. Deux des nœuds sont connectés à un analyseur de réseau PNA-X (générateur des ondes incidentes) avec un déphaseur placé entre les deux, tandis qu'un autre nœud est connecté à un atténuateur variable (Fig. IV.6(b)). Pour différentes valeurs de l'atténuation, les auteurs ont mesuré la matrice de diffusion du système à différentes fréquences (allant de 10 MHz à 18 GHz) et calculé ses valeurs propres. Faire cela, leur a permis d'étudier la dynamique des valeurs propres et donc de chercher celles qui croisent l'axe des réels. Ils ont alors identifié différentes fréquences qui couplées avec la bonne atténuation permet d'obtenir une absorption parfaite.

Dans la seconde approche, l'onde incidente est arbitraire, mais fixée, et c'est le système qui est changé dynamiquement pour atteindre la condition d'absorption parfaite. Pour ce faire, le groupe de del Hougne a mis au point une expérience où le système est une cavité désordonnée (présence d'une sphère octante) accédée par un unique port. Pour atteindre la condition d'absorption parfaite (aucune réflexion) pour une onde spécifique (fréquence, amplitude et phase), les auteurs ont alors placé à l'intérieur de la cavité une surface de 4×4 méta-atomes programmables et binaires [374] (Fig. IV.6(c)). Dans ce contexte, un méta-atome programmable et binaire est un réflecteur de phase ayant deux modes accessibles électroniquement : (i) un mode résonant à une fréquence f_0 et entraînant un déphasage de π de l'onde réfléchie et (ii) un mode sans déphasage de l'onde réfléchie. Un exemple de système permettant de réaliser une telle propriété est illustré sur la Fig. IV.6(d) [375]. Ce système est composé d'un rectangle dont les dimensions sont ajustées pour être résonant à f_0 , et couplé à une bande ayant deux longueurs possibles déterminées par la polarisation d'une diode. Suivant la polarisation de la diode, l'un ou l'autre des deux modes est accessible. En utilisant plusieurs de ces méta-atomes, il est alors possible d'ajuster dynamiquement les propriétés de diffusion d'une cavité. Plus le nombre N de méta-atomes est grand et plus la probabilité de trouver une configuration (parmi les 2^N configurations possibles) permettant une absorption parfaite est grande. Grâce à cette méthode, le groupe de del Hougne a obtenu une absorption parfaite dans la gamme du gigahertz pour différentes cavités (contenant plus ou moins de désordre et de ports d'entrée/sortie) [374, 376, 377].

Pour conclure, obtenir une absorption parfaite dans les milieux désordonnés est possible et a été démontrée. En revanche, les solutions trouvées s'appuient soit sur une modification de l'onde incidente pour réaliser le CPA, soit sur une reconfiguration du système à l'aide d'éléments dynamiques. Or, de nombreuses applications ne peuvent pas bénéficier de ces solutions, car elles doivent fonctionner avec un rayonnement non cohérent et non polarisé (souvent le Soleil) et ne sont pas compatibles avec l'intégration d'éléments reconfigurables. Comme exemples, on peut citer diverses technologies du transfert radiatif et importantes pour la transition écologique telles que : le thermophotovoltaïque [292], l'énergie solaire à concentration [280] ou le refroidissement radiatif [16, 291]. À noter d'ailleurs que toutes les solutions obtenues fonctionnent dans la gamme du gigahertz, alors que les applications citées fonctionnent dans l'infrarouge. C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre, notre objectif est de concevoir une absorption parfaite dans l'infrarouge pour des milieux désordonnés composés de particules, et cela sans utiliser de métasurfaces programmables et sans façonner l'onde incidente. Les seules variables d'ajustement sont les paramètres constitutifs des particules (taille, fraction volumique, matériau...).

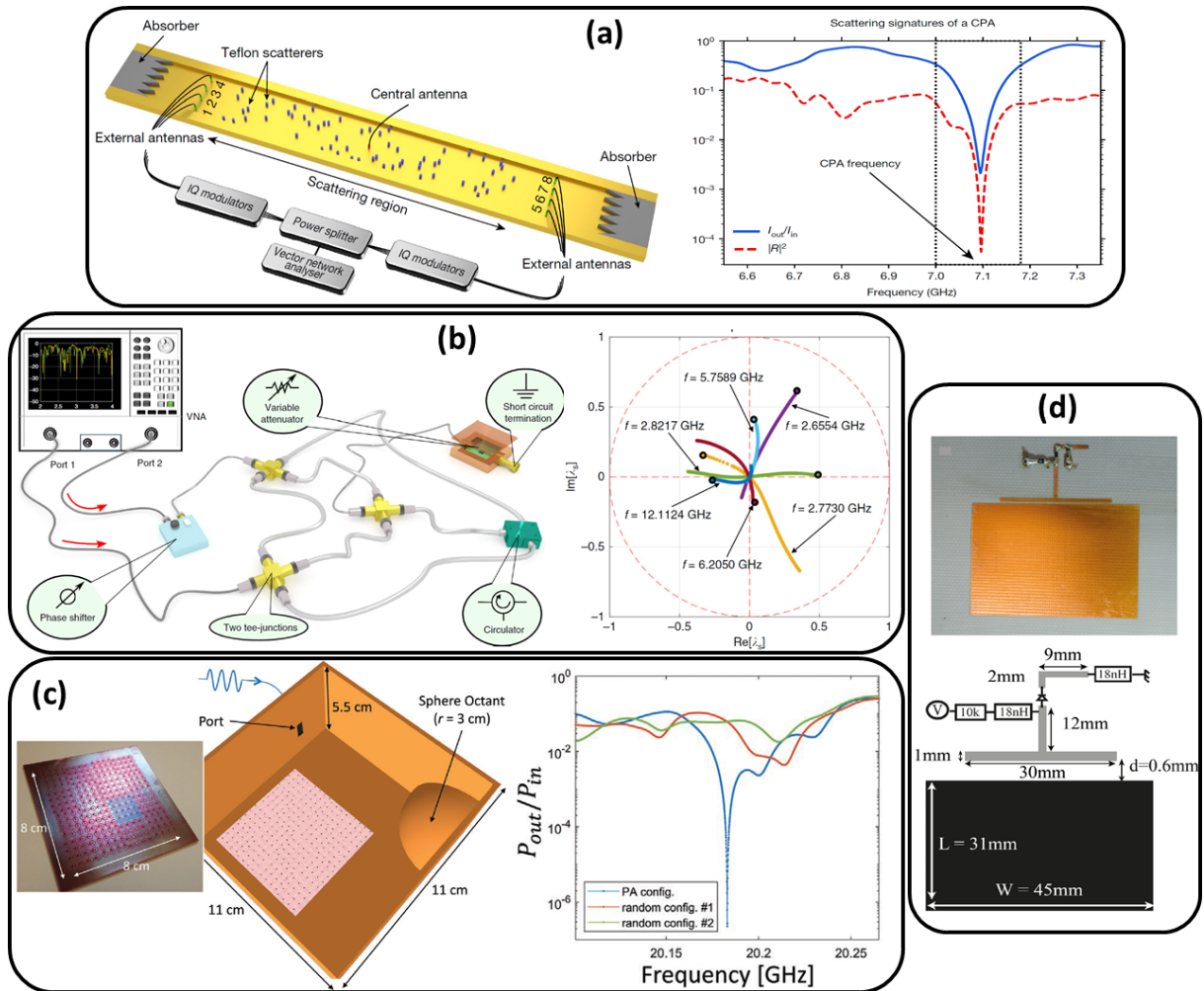


FIGURE IV.6 – Absorption parfaite dans des systèmes désordonnés

(a) Gauche : un guide d'onde excité par huit antennes (quatre de chaque côté du guide d'onde) au centre duquel est mise une antenne absorbante autour de laquelle 60 diffuseurs cylindriques en téflon sont placés aléatoirement. Droite : l'intensité diffusée par le système en fonction de la fréquence. En faisant varier la hauteur de l'antenne et donc son absorption, et en utilisant les bonnes phases et amplitudes pour les huit antennes émettrices, un creux dans la diffusion est observable, ce qui indique une absorption quasiment parfaite. (b) Gauche : trois doubles jonctions en T et un circulateur reliés ensemble par des câbles coaxiaux, le tout formant un tétraèdre. Deux des nœuds sont connectés à un analyseur de réseau PNA-X (générateur des ondes incidentes) avec un déphaseur placé entre les deux, tandis qu'un autre nœud est connecté à un atténuateur variable. Droite : la dynamique de certains modes propres de la matrice de diffusion du système dans le plan complexe de la longueur d'onde lorsque l'absorption est variée. Pour la bonne valeur d'absorption, les modes propres croisent l'axe des réels et permettent donc d'accéder à une absorption parfaite cohérente, si l'onde incidente est ajustée correctement. (c) Gauche : une cavité rectangulaire ayant un port d'entrée et perturbée par une sphère octante, dont les propriétés de diffusion sont dynamiquement ajustées à l'aide d'une surface de 4×4 méta-atomes programmables et binaires, dont un zoom est donné. Droite : la réflexion dans le port d'entrée en fonction de la fréquence pour différentes configurations de la metasurface. Pour une configuration particulière des méta-atomes, une absorption parfaite est obtenue (aucune réflexion). (d) Haut : photo d'un méta-atome programmable et binaire composé d'un rectangle dont les dimensions sont ajustées pour être résonant à f_0 , et couplé à une bande ayant deux longueurs possibles déterminées par la polarisation d'une diode. Bas : le schéma du méta-atome avec les dimensions. Figures extraites de (a) [372], (b) [373], (c) [374], (d) [375].

IV.2 Milieux monophasiques : cas des nanoparticules absorbantes

IV.2.1 Définition de l'absorptance d'une lame hétérogène

Les systèmes qui vont nous intéresser dans la suite de ce chapitre sont des lames d'épaisseur L_z et de longueur L_x , composées de nanoparticules de rayon r_p aléatoirement placées dans l'échantillon avec une fraction volumique f_p . L'un des objectifs de ce chapitre est de concevoir un système présentant une absorption parfaite à une longueur d'onde. Autrement dit, son absorptance doit être égale à $A(\lambda) = 1$. Or, la capacité d'un échantillon de taille finie à absorber la lumière est définie par son efficacité d'absorption Q_{abs} qui, lorsque le système est illuminé par une onde plane, est donnée en 2D par le ratio entre la section efficace d'absorption et sa section transversale : $Q_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}}/L_x$. Dans le cas général, il n'existe pas de lien entre l'absorptance et l'efficacité d'absorption. En revanche, si la longueur de la lame est très grande devant la longueur d'onde ($L_x \gg \lambda$), alors l'absorptance et l'efficacité d'absorption sont approximativement égales [52, sect. 3.4]. Pour comprendre pourquoi une telle relation existe, il est intéressant de se rappeler que l'absorptance est une grandeur provenant de l'optique géométrique, alors que l'efficacité d'absorption provient de la résolution des équations de Maxwell. Ainsi, la définition $A = \lim_{L_x \rightarrow \infty} Q_{\text{abs}}$ n'est que la conséquence du fait que l'optique géométrique est une approximation de l'optique ondulatoire lorsque le système devient grand devant la longueur d'onde.

En parallèle de l'absorptance, il est aussi possible de définir la réflectance et la transmittance du système à l'aide de la section efficace de diffusion, toujours lorsque $L_x \gg \lambda$. Pour la réflectance, il est nécessaire de calculer la section efficace de diffusion rétrodiffusée (σ_{sca}^r , cf. Éq. (II.17a) pour une définition) et de la normaliser par L_x . Pour la transmittance, le flux en transmission est composé du flux diffusé vers l'avant par le système, mais aussi du flux incident ; des interférences sont alors possibles entre les deux ondes. Donc, avant de calculer le flux en transmission, il est nécessaire d'ajouter la contribution du champ incident à celui diffusé vers l'avant, permettant ainsi d'obtenir la section efficace de diffusion transmise ($\sigma_{\text{sca}}^{t+\text{inc}}$). Normalisée par la longueur de la plaque, cette dernière quantité permet de définir la transmittance. Comme on peut le voir, l'absorptance, la réflectance et la transmittance sont calculées indépendamment les unes des autres. Cela nous permet de vérifier après chaque calcul le critère de conservation d'énergie : $A + R + T = 1$.

Jusqu'à maintenant, l'onde illuminant le système a toujours été une onde plane. Cependant, dans le cas de cette étude, faire ce choix pourrait induire des biais dans le calcul de A , R et T . En effet, numériquement, une onde plane a une extension infinie, ce qui implique que quelle que soit la longueur de l'échantillon, des effets de bord sont à prévoir. Pour pallier à ce problème, il est possible de considérer un faisceau gaussien au lieu d'une onde plane. Par nature, le faisceau gaussien permet de limiter l'énergie lumineuse aux bords de l'échantillon, et cela en faisant varier la largeur du faisceau ("*waist*"), notée ω_x . Cela est illustré sur la Fig. IV.7(a) représentant l'intensité lumineuse suivant la longueur d'un échantillon pour différentes largeurs de faisceaux. Prendre une largeur de plus en plus petite permet bien de réduire l'intensité aux bords de l'échantillon, ce qui devrait limiter les effets de bord. En revanche, prendre une largeur de faisceau trop faible implique que seulement une faible portion de l'échantillon (potentiellement non-représentative) est sondée, ce qui peut aussi avoir un effet délétère sur le calcul des propriétés radiatives. En comparaison à l'onde plane, la normalisation permettant d'obtenir A , R et T change un peu lorsqu'un faisceau gaussien est considéré. Plutôt que de normaliser les différentes

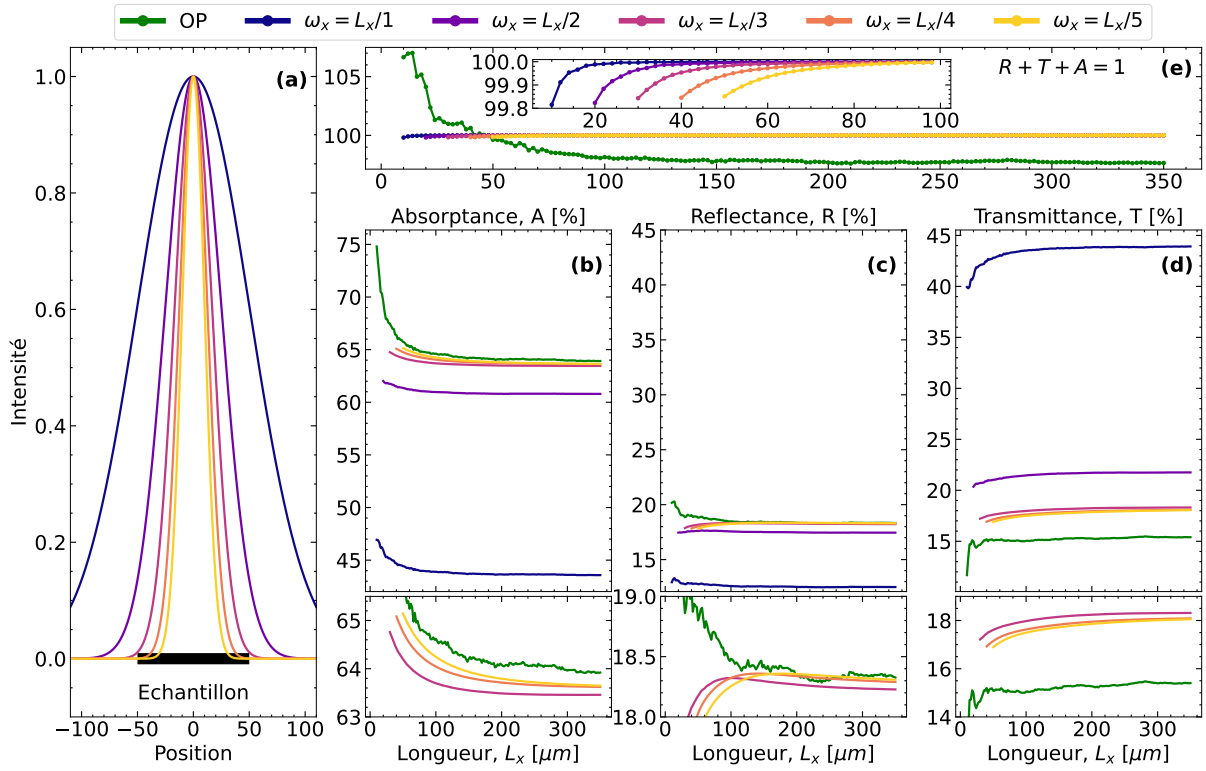


FIGURE IV.7 – Convergence des propriétés radiatives en fonction de la longueur de l'échantillon (a) Intensité normalisée d'un faisceau gaussien ayant différentes largeurs en fonction de la position. (b-e) La moyenne sur 200 échantillons de l'absorptance (b), la réflectance (c), la transmittance (d) et leur somme (e) en fonction de la longueur de l'échantillon et calculées avec une onde plane ou un faisceau gaussien ayant différentes largeurs. L'encart de (e) permet de visualiser la très rapide convergence du calcul utilisant un faisceau gaussien. La fraction volumique des particules est $f_p = 3\%$. Dans l'annexe F.2 se trouvent les mêmes figures pour d'autres fractions volumiques.

sections efficaces (σ_{abs} , σ_{sca}^r et $\sigma_{\text{sca}}^{t+\text{inc}}$) par la longueur de l'échantillon, il est nécessaire de les normaliser par l'intégrale de l'intensité du faisceau gaussien suivant sa largeur, donnée par :

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{2x^2}{\omega_x^2}\right) dx. \quad (\text{IV.14})$$

Numériquement, il n'est pas possible de simuler des échantillons de longueur infinie. Il est donc nécessaire de caractériser la taille minimale L_x permettant une bonne approximation des propriétés radiatives à partir des sections efficaces normalisées. Pour cela, le calcul des moyennes⁹ de A , R et T en fonction de $L_x \in [10, 350] \mu\text{m}$ pour une onde plane (notée OP) et des faisceaux gaussiens ayant différents ω_x est représenté sur la Fig. IV.7. Les moyennes ont été réalisées avec 200 agglomérats statistiquement équivalents (seule la position des particules diffère) et composés de nanoparticules de permittivité $\varepsilon_p = -1.026 + 0.0200i$ et de rayon $r_p = 100 \text{ nm}$, dont la fraction

9. Comme dans le chapitre précédent, les milieux considérés sont aléatoires impliquant qu'il est nécessaire de considérer des moyennes pour être représentatif.

volumique est $f_p = 3\%$ ¹⁰. La longueur d'onde est fixée à $10\ \mu\text{m}$ impliquant que la plaque testée la plus étendue est 35 fois plus grande que la longueur d'onde.

Concernant les résultats de l'onde plane, comme attendu, un biais dans le calcul des propriétés radiatives est observable, en ce sens que la conservation de l'énergie n'est pas respectée (Fig. IV.7(e)). En comparaison au faisceau gaussien, la plus grande erreur est commise sur le calcul de la transmittance. Cette erreur peut s'expliquer par le fait que l'onde diffusée vers l'avant par le système interfère avec la partie de l'onde incidente qui n'a pas traversé le système, causant une diminution de la transmittance. Si le système était véritablement infini, une telle erreur ne serait pas commise. Au contraire, le calcul de la réflectance ne souffre pas d'une telle imprécision, car seul le système participe à la réflexion. Finalement, si L_x est suffisamment grand, alors le calcul de l'absorptance avec une onde plane est en bon accord avec l'utilisation d'un faisceau gaussien, même si un petit biais est observable. Cette erreur provient sans doute des bords de l'échantillon où l'environnement des particules est différent de celui des particules dans le volume, induisant une absorption différente.

Pour le faisceau gaussien, cinq largeurs de faisceau ont été considérées dont la définition est donnée par $\omega_x = L_x/\tau_\omega$ avec $\tau_\omega \in \llbracket 1, 5 \rrbracket$. Pour des raisons numériques, il n'est pas possible de faire la simulation si la largeur du faisceau est inférieure à la longueur d'onde ($\omega_x < \lambda$), ce qui explique pourquoi les différentes courbes commencent à des longueurs différentes. Dans tous les cas, la conservation de l'énergie est parfaitement respectée pour quasiment toutes les tailles d'échantillons. Une très légère erreur est observable pour les plus petites tailles, mais est très vite corrigée (voir encart de la Fig. IV.7(e)). Concernant le choix de la largeur du faisceau, prendre les valeurs de $\omega_x = L_x$ ou $\omega_x = L_x/2$ induit une très forte erreur dans le calcul des propriétés radiatives, ce qui s'explique par de très forts effets de bord. Au contraire, prendre une valeur plus faible telle que $\omega_x = L_x/5$ a tendance à diminuer la vitesse de convergence de A , R et T avec L_x , il est alors nécessaire de considérer des longueurs plus grandes rendant la simulation plus complexe. En conséquence, les valeurs $\omega_x = L_x/3$ et $\omega_x = L_x/4$ semblent être les plus optimales, et pour lesquelles une bonne convergence est obtenue pour environ $L_x \gtrsim 150\ \mu\text{m}$ et $L_x \gtrsim 220\ \mu\text{m}$, respectivement. Au vu de nos capacités de simulation, il a été décidé de prendre $\omega_x = L_x/3$ pour la suite de ce chapitre, permettant, lorsqu'il est nécessaire, de considérer des tailles plus faibles (et donc d'accélérer les simulations) tout en limitant la perte de précision.

IV.2.2 Absorption des milieux précédemment homogénéisés

Pour commencer cette quête de l'absorption parfaite dans les milieux désordonnés, il est instructif de se pencher sur les milieux étudiés dans le chapitre précédent et pour lesquels des propriétés effectives (ε_{eff} et μ_{eff}) ont été obtenues (Fig. III.15). Pour rappel, ces systèmes sont constitués de nanoparticules de rayon $r_p = 100\ \text{nm}$, de fraction volumique $f_p = 15\%$, dont la permittivité est donnée par la relation : $\varepsilon_p = 1 - 1/c_p + i\delta_p$. Comme les propriétés effectives correspondantes sont connues, il est possible de faire la comparaison entre les propriétés radiatives (i) obtenues à partir de la simulation faite avec un faisceau gaussien incident sur un système de nanoparticules, et celles (ii) obtenues à l'aide d'une plaque homogène définie par les propriétés effectives correspondantes et calculées à partir de l'Éq. (IV.2) (où $\varepsilon = \varepsilon_{\text{eff}}$ et $\mu = \mu_{\text{eff}}$). Pour ce faire, les échantillons considérés ont pour dimensions $L_x = 350\ \mu\text{m}$ et $L_z = 2\ \mu\text{m}$. Autrement

10. Il n'a pas été possible de faire le même type d'étude pour $f_p = 15\%$, car le calcul prend énormément de temps. Rien que pour $f_p = 3\%$, 13 jours de simulation ont été nécessaires. Cela dit, des résultats très similaires ont été obtenus pour des fractions volumiques plus faibles, voir annexe F.2.

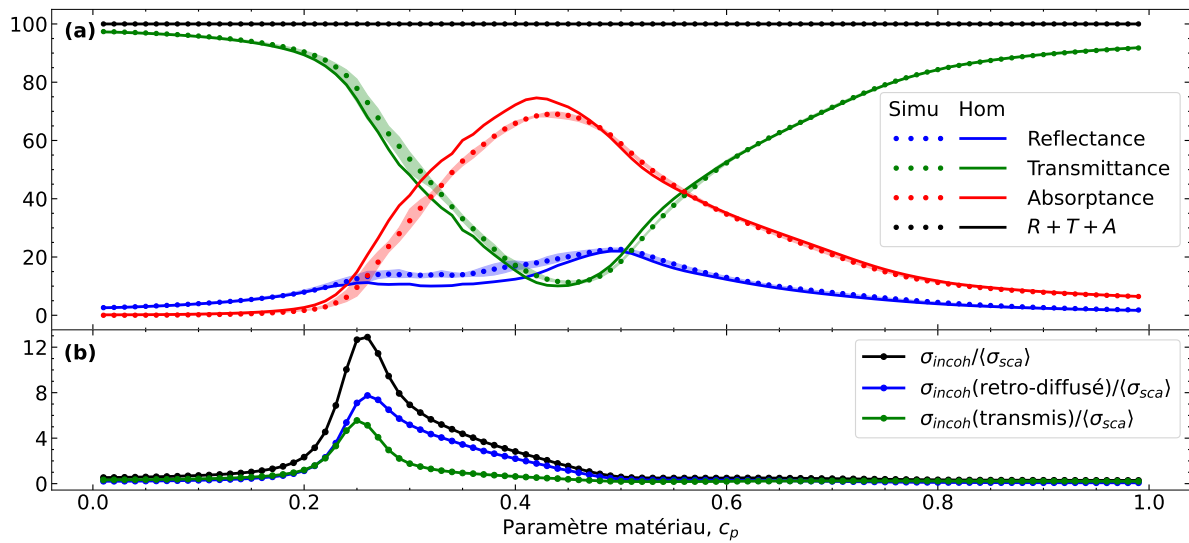


FIGURE IV.8 – Propriétés radiatives en fonction du paramètre matériau

(a) La moyenne sur quatre échantillons de l'absorptance, la réflectance et la transmittance en fonction du paramètre matériau calculées soit avec un faisceau gaussien (simu), soit avec une lame homogène (hom) utilisant les propriétés effectives de la sect. III.3.1. Les zones en couleurs englobent les quatre valeurs obtenues. (b) Les taux d'incohérence total, rétrodiffusé et transmis en fonction du paramètre matériau.

dit, l'épaisseur des échantillons est cinq fois plus petite que la longueur d'onde de $10\ \mu\text{m}$. Une telle configuration est défavorable à l'obtention d'une absorption parfaite, car plus l'épaisseur est faible, et plus il est attendu que la transmittance soit forte. Malgré tout, dans la plupart des applications visées par cette étude, l'épaisseur des échantillons est un enjeu majeur, et obtenir une absorptance parfaite avec un système très fin par rapport à la longueur d'onde est un des objectifs recherchés. C'est pourquoi un tel choix a été fait.

Le calcul de A , R et T à l'aide du faisceau gaussien pour toutes les valeurs de c_p est représenté sur la Fig. IV.8(a) sous forme de points. Chaque point a été obtenu en faisant la moyenne sur quatre échantillons, illuminés par un faisceau gaussien de largeur $\omega_x = L_x/3 \approx 117\ \mu\text{m}$. Les zones en couleurs permettent de visualiser l'ensemble des quatre valeurs obtenues pour A , R et T , ce qui permet d'avoir une appréhension qualitative de l'écart-type pour chaque cas. Les courbes en trait plein proviennent, quant à elles, du calcul de la lame homogène. Globalement, les deux méthodes de calculs sont en accord pour un grand nombre de valeurs de c_p , excepté dans l'intervalle $[0.2, 0.5]$ où des différences significatives sont observables et dans l'intervalle $[0.5, 0.6]$ où de faibles déviations sont visibles. Pour tenter d'expliquer ces différences, les taux d'incohérence totale, rétrodiffusé et transmis sont reportés sur la Fig. IV.8(b). Pour rappel, l'homogénéisation ne considère que la partie cohérente de la réponse électromagnétique du milieu désordonnée, et fait abstraction de la partie incohérente. Lorsque le taux d'incohérence est fort, l'homogénéisation devient restrictive et ne permet plus de rendre compte du comportement électromagnétique global du milieu, ce qui est typiquement le cas autour de $c_p = 0.25$. Or, la simulation de A , R et T à l'aide d'un faisceau gaussien ne fait pas la distinction entre partie cohérente et incohérente. Cela peut donc expliquer les différences obtenues pour $c_p \in [0.2, 0.5]$ où le taux d'incohérence est non-négligeable. En revanche, une telle justification ne permet pas

d'expliquer les différences observables dans l'intervalle $[0.5, 0.6]$, où l'incohérence est très faible. Potentiellement, cet écart-là ne provient que d'un problème de statistique (seulement quatre agglomérats ont été considérés), mais rien ne permet de l'affirmer définitivement.

Le maximum d'absorptance, obtenu à partir de la simulation avec un faisceau gaussien, est de $A \approx 69.0\%$ pour $c_p = 0.44$. La réflectance associée est de $R \approx 19.4\%$, alors que la transmittance est de $T \approx 11.6\%$. Le fait que l'absorptance soit maximale en $c_p = 0.44$ n'est en-soi pas étonnant au vu des résultats du chapitre précédent. En effet, obtenir une absorption maximale implique que la réflectance doit être la plus faible possible, ce qui sous-entend une adaptation d'impédances entre les milieux émetteur et récepteur. Comme le milieu émetteur est le vide, il est nécessaire que l'impédance effective du milieu désordonné soit égale à celle du vide ($Z_{\text{eff}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}/\varepsilon_{\text{eff}}} = 1$). Pour ce faire, il est donc obligatoire qu'une perméabilité effective soit présente lors de l'homogénéisation, ce qui se trouve être le cas autour de $c_p = 0.44$. En revanche, la perméabilité effective obtenue ne permet pas de parfaitement compenser la permittivité effective, d'où la forte réflectance calculée. Par ailleurs, une absorption parfaite signifie aussi que la transmittance est nulle. Pour cela, il est nécessaire que le coefficient d'extinction (κ_{ext} défini par l'Éq. (III.57)) dans le milieu désordonné soit très fort. Encore une fois, le coefficient d'extinction maximal calculé à partir de l'indice de réfraction effectif (Fig. III.19) a été obtenu autour de $c_p = 0.44$. Finalement, dans un cas où l'absorption n'est pas parfaite, une compétition entre la transmittance et la réflectance s'opère, souvent l'une est diminuée au détriment de l'autre. Par exemple, si l'on augmente l'extinction, il est fort probable que l'adaptation d'impédances soit moins bonne, et au contraire améliorer l'adaptation d'impédances (lorsque $\mu \approx 1$) aura tendance à diminuer l'extinction.

Sans aucune optimisation, il a été possible d'obtenir une absorptance de $A \approx 69.0\%$, ce qui est encore loin de l'absorption parfaite désirée, mais représente tout de même une absorption significative. En comparaison, le maximum d'absorptance d'une lame homogène sans perméabilité et de même taille est de 73.83% . Cette valeur est obtenue par optimisation numérique pour $\varepsilon = 4.030 + 4.304i$ et $\mu = 1$. Autrement dit, le système désordonné est un peu moins bon que la meilleure lame homogène présentant le maximum d'absorption. C'est pourquoi dans la section suivante, on va essayer d'améliorer ce résultat en cherchant à optimiser le milieu désordonné.

IV.2.3 Maximisation de l'absorption, limite des nanoparticules absorbantes seules

L'objectif est de maximiser l'absorptance d'un milieu désordonné en vue d'applications pour l'infrarouge. Plus spécifiquement, mes encadrants faisant partie de l'équipe-projet [TREE](#)¹¹ portée par Rodolphe Vaillon du [LAAS](#) et pour laquelle, à ce jour, deux "*workshop*" (en [2022](#) et [2023](#)) ont été réalisés, nous nous intéressons particulièrement aux applications liées au thermophotovoltaïque. En ce sens, il a été décidé de changer de longueur d'onde de travail et de passer de $10\ \mu\text{m}$ à $\lambda_0 = 2\ \mu\text{m}$ (la pulsation vaut donc $\omega_0 \approx 9.418 \times 10^{14}\ \text{rad s}^{-1}$), plus intéressante pour le TPV. Conformément, l'épaisseur des échantillons a été diminuée de $2\ \mu\text{m}$ à $400\ \text{nm}$ pour garder un système fin par rapport à la longueur d'onde. Plus important encore, le rayon des particules a lui aussi été diminué de $100\ \text{nm}$ à $20\ \text{nm}$, ce qui implique que le ratio entre le rayon des particules et la longueur d'onde est le même que dans le chapitre précédent. Comme les

11. Un des thèmes de recherche traité par l'équipe-projet est la conversion d'énergie thermique, disponible sous forme radiative, en énergie électrique, principalement à travers le thermophotovoltaïque, la thermophotonique et la conversion thermoradiative.

équations de l'électromagnétisme sont invariantes sous une telle transformation¹², il est toujours possible d'appliquer un certain nombre des résultats du chapitre précédent, tels que la convergence en degrés multipolaires de la sect. III.2.1 ou les différents régimes d'homogénéisation de la sect. III.3.3.

Plus important encore, le ratio entre la longueur minimale L_x et la longueur d'onde, obtenu à la section précédente et permettant au calcul de A , R et T d'être suffisamment précis, est lui aussi inchangé sous cette transformation. Par conséquent, une longueur de $L_x = 30 \mu\text{m}$ avec une largeur de faisceau de $\omega_x = L_x/3 = 10 \mu\text{m}$ est suffisant pour calculer les propriétés radiatives avec une bonne précision. Cependant, dans la suite de ce chapitre, et sauf indication contraire, les échantillons considérés ont toujours une longueur de $L_x = 70 \mu\text{m}$ ¹³ et une épaisseur de $L_z = 400 \text{nm}$ ¹⁴, ils sont aussi toujours illuminés par un faisceau gaussien de largeur $\omega_x = L_x/3 \approx 23.3 \mu\text{m}$ en incidence normale. Finalement, pour être le plus général possible et permettre aux particules d'interagir au maximum, plus aucune distance minimale n'est considérée entre elles; autrement dit $r_\delta = r_p = 20 \text{nm}$. Dans le chapitre précédent, une distance minimale était nécessaire pour que le calcul des sections efficaces de diffusion et d'absorption soit suffisamment précis avec un nombre restreint de degrés multipolaires. Sans cette distance minimale, aucune convergence des propriétés n'a été observée pour des valeurs de $c_p \in [0.1, 0.3]$ même lorsque 15 degrés multipolaires sont utilisés (Fig. III.5). Or, comme on va le voir dans les prochains paragraphes, les valeurs de c_p adaptées à l'obtention du maximum d'absorptance sont autour de $c_p \in [0.4, 0.5]$ pour lesquelles aucun problème de convergence n'a été noté.

Pour obtenir un maximum d'absorptance, outre la longueur d'onde et le rayon des particules qui sont fixés, il est possible de faire varier trois paramètres : (i) la fraction volumique de particules f_p , (ii) la partie réelle de la permittivité des particules $\text{Re}(\varepsilon_p)$ et (iii) la partie imaginaire de la permittivité des particules $\text{Im}(\varepsilon_p)$. Intuitivement, on s'attend à ce que plus la fraction volumique de particules absorbantes est élevée, plus l'absorptance est grande. C'est pourquoi, plutôt que d'utiliser la fraction volumique comme une variable d'ajustement, dans la suite de ce chapitre, on va étudier l'évolution du maximum d'absorptance avec la fraction volumique. Pour ce faire, sept valeurs de la fraction volumique ont été sélectionnées : $f_p \in [1 - 5, 10, 15] \%$. Par ailleurs, comme dans le chapitre précédent, au lieu d'utiliser la permittivité ε_p comme variable, on va utiliser les paramètres matériau c_p et de perte δ_p . Pour rappel, la relation entre ces grandeurs est donnée par : $\varepsilon_p = 1 - 1/c_p + i\delta_p$. Pour obtenir le maximum d'absorptance pour chaque fraction volumique, il est alors possible d'utiliser un algorithme de minimisation, tel que la méthode du gradient conjugué ou les méthodes quasi-Newton [378], sur la fonction $1 - A(c_p, \delta_p)$ ¹⁵. En revanche, comme le milieu est désordonné, il est préférable de considérer la moyenne de l'absorptance $\langle A \rangle_N$ sur un nombre N d'échantillons pour être plus précis sur la détermination du meilleur couple (c_p, δ_p) , ce qui revient à minimiser $1 - \langle A \rangle_N(c_p, \delta_p)$.

Le résultat de la minimisation (i.e. les valeurs de c_p et δ_p permettant d'obtenir l'absorptance maximale) pour $N \in [1, 5, 50]$ en fonction de la fraction volumique est représenté sur les Fig. IV.9(a) et (b). L'ensemble des valeurs optimales sont disponibles dans la Table F.1 de l'an-

12. La transformation en question : changer le rayon des particules et la longueur d'onde, mais en gardant leur ratio et l'indice de réfraction constants.

13. Prendre une telle longueur permet d'assurer que les propriétés radiatives sont bien calculées.

14. Il y a donc un rapport cinq entre la longueur d'onde et l'épaisseur des échantillons.

15. Comme le maximum de l'absorptance est 1, trouver son maximum revient à trouver le minimum de la fonction $1 - A(c_p, \delta_p)$.

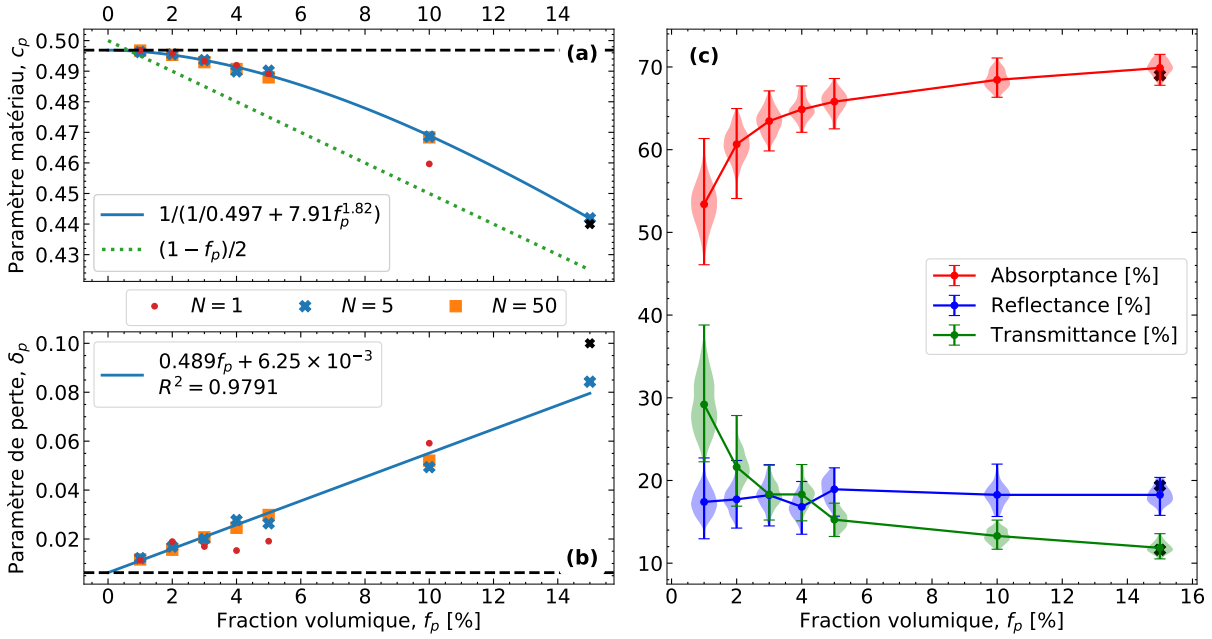


FIGURE IV.9 – Résultats de la maximisation de l’absorptance d’une texture de particules absorbantes

(a) le paramètre matériaux et (b) le paramètre de perte permettant de maximiser l’absorptance d’une texture de particules absorbantes et obtenues pour différentes nombre N d’échantillons en fonction de la fraction volumique. (c) Les propriétés radiatives associées aux paramètres optimaux et moyennées sur un ensemble d’échantillons en fonction de la fraction volumique, le tout mis sous la forme d’un diagramme de violon (“violin plot”). Les barres d’erreur englobent l’ensemble des réalisations. Les croix noires correspondent au cas $c_p = 0.44$ et $\delta_p = 0.1$ avec $f_p = 15\%$.

nexe F.1. On peut observer que les résultats obtenus avec $N = 5$ et $N = 50$ sont en très bon accord entre eux, alors qu’utiliser un seul agglomérat pour la minimisation tend à introduire une erreur dans l’extraction des valeurs optimales. En comparaison à la section précédente où le maximum d’absorptance a été obtenu pour $c_p = 0.44$ et $\delta_p = 0.1$ (voir les croix noires), ici les paramètres optimisés pour une fraction volumique de 15 % sont : $c_p = 0.4419$ et $\delta_p = 0.08429$. Ces deux couples de paramètres étant très proches, on peut s’attendre à ce que l’absorptance maximale pour $f_p = 15\%$ ne soit pas très loin des 69.0 % obtenus précédemment. Mais avant de passer aux résultats concernant les propriétés radiatives, il est intéressant d’étudier plus en détails le comportement des paramètres matériau et de perte avec la fraction volumique.

Comme on l’a vu dans le chapitre II, en 2D, la condition plasmon (donnant lieu au maximum d’absorption) pour une particule unique de taille infinitésimale est donnée par [69] : $\varepsilon_p = -1 \Leftrightarrow c_p = 0.5, \delta_p = 0$. Dans le cas d’une particule de taille non-nulle, mais toujours petite devant la longueur d’onde ($r_p/\lambda \lesssim 0.04$), on a vu dans la sect. II.2.3 que les paramètres matériau et de perte permettant d’obtenir le maximum de la section efficace d’absorption sont des fonctions du ratio r_p/λ données par l’Éq. (II.24). Pour une particule de rayon $r_p = 20$ nm et une longueur d’onde de $\lambda_0 = 2$ μ m, appliquer cette équation donne : $c_p^0 = 0.497$ et $\delta_p^0 = 6.25 \times 10^{-3}$; ces valeurs sont représentées par les lignes noires horizontales en pointillées des Fig. IV.9(a) et (b). Lorsque la fraction volumique tend vers 0 (et donc qu’on se rapproche du comportement de la particule unique), les paramètres extraits doivent tendre vers ces valeurs c_p^0 et δ_p^0 . Au contraire, lorsque la

fraction volumique augmente, les interactions entre particules deviennent plus nombreuses, il est alors attendu que la condition plasmon dévie fortement de ces valeurs (c_p^0 et δ_p^0). D'après l'AME de MG, la condition plasmon en fonction de la fraction volumique est donnée par $c_p = (1 - f_p)/2$ (cf. l'Éq. (III.28) pour la justification). Une telle évolution est illustrée par la courbe verte en pointillée de la Fig. IV.9(a), et n'est clairement pas en adéquation avec les valeurs extraites. Au contraire, une fonction ayant une forme similaire que celle pour la particule unique permet de très bien reproduire le comportement de c_p . Pour le paramètre de perte, une évolution linéaire avec la fraction volumique est observable. Pour chacun des paramètres, les fonctions extraites à partir des données pour $N = 5$ sont :

$$\begin{cases} \frac{1}{c_p} = \frac{1}{0.497} + 7.91f_p^{1.82}, & \text{(IV.15a)} \\ \delta_p = 0.489f_p + 6.25 \times 10^{-3}, \quad (R^2 = 0.9791). & \text{(IV.15b)} \end{cases}$$

À l'aide des paramètres obtenus avec $N = 5$, il est finalement possible de calculer la moyenne de A , R et T sur un ensemble d'échantillons dont le nombre dépend de la fraction volumique¹⁶ ; les quantités suivantes ont été utilisées : $N_{it} \in [400, 300, 200, 100, 50, 50, 50]$ pour respectivement $f_p \in [1, 2, 3, 4, 5, 10, 15]$ %. Les propriétés radiatives calculées sont reportées sur la Fig. IV.9(c) sous forme de graphes de violon ("*violin plot*") auxquels la valeur moyenne est superposée. Ce type de graphique est similaire au diagramme en boîte ("*box plot*"), sauf qu'il montre également la densité de probabilité des données pour différentes valeurs (les zones en couleurs) et les barres d'erreur représentent donc l'ensemble des valeurs obtenues. Comme attendu, l'absorptance est une fonction croissante de la fraction volumique, impliquant que le maximum d'absorptance est donnée pour $f_p = 15$ %. Ce maximum (~ 69.9 %) est très proche de la valeur obtenue pour $c_p = 0.44$ et $\delta_p = 0.1$ dans la section précédente (cf. les croix noires). Autrement dit, malgré l'optimisation des systèmes, aucune amélioration significative de l'absorptance n'est observée. La raison principale qui empêche les systèmes étudiés d'atteindre des absorptances plus élevées est leur réflectance qui, quelle que soit la fraction volumique, est constante autour de 18 %. En clair, l'adaptation d'impédances ne s'améliore pas avec la fraction volumique. A contrario, comme on pouvait s'y attendre, augmenter la fraction volumique tend bien à faire diminuer la transmittance. Malgré tout, elle reste supérieur à 10 % même pour $f_p = 15$ %, ce qui est bien trop élevée. Une telle transmittance peut s'expliquer par l'épaisseur très fine des échantillons (seulement 400 nm) en comparaison à la longueur d'onde (2 μm).

En conclusion, un système désordonné composé d'un seul type de nanoparticules ne permet pas d'obtenir une absorption parfaite et cela lorsqu'il est mis sous la forme d'une lame dont l'épaisseur est très fine par rapport à la longueur d'onde. Comme il a été présenté dans l'introduction de ce chapitre, l'obtention d'une absorption parfaite peut être réalisée à l'aide du couplage critique, dont la condition est que les pertes radiatives et non-radiatives soient égales. Dans notre cas, une telle condition est donnée par $\sigma_{\text{sca}} = \sigma_{\text{abs}}$. Or, il est possible de montrer que des particules petites devant la longueur d'onde et très absorbantes auront tendance à faiblement diffuser la lumière, i.e. $\sigma_{\text{sca}} < \sigma_{\text{abs}}$. Donc en vertu du couplage critique, il est normal que l'absorption des systèmes étudiés dans cette section ne soit pas parfaite. À noter tout de même que le concept de couplage critique n'est, en toute rigueur, strictement applicable que

16. Comme le temps de simulation d'un échantillon est beaucoup plus long pour $f_p = 15$ % que pour $f_p = 1$ %, il a été décidé que le nombre d'échantillons dépendrait de la fraction volumique.

dans des systèmes avec des résonances isolées [366], ce qui, compte tenu du caractère aléatoire des systèmes particuliers étudiés et des fortes interactions entre particules, a peu de chance de se produire. Malgré cela, et face au constat que $\sigma_{\text{sca}} < \sigma_{\text{abs}}$, nous avons eu l'idée de doter le milieu désordonné d'un second type de particules dont l'unique rôle est de diffuser la lumière. Cela devrait permettre d'augmenter l'absorption générale par un effet similaire au couplage critique. Comme on va le voir dans la section suivante, lorsque les caractéristiques de ce second type de particules sont ajustées correctement, il est possible d'obtenir une amélioration significative de l'absorptance par rapport aux résultats de cette section. Pour faciliter la comparaison entre les résultats des différentes sections, dans la suite de ce chapitre, les données illustrées sur la Fig. IV.9 sont renommées $c_p^{\text{mono}}(f_p)$, $\delta_p^{\text{mono}}(f_p)$, $A_{\text{mono}}(f_p)$, $R_{\text{mono}}(f_p)$ et $T_{\text{mono}}(f_p)$, car elles ont été obtenues pour des textures monophasiques (en comparaison aux textures biphasiques qu'on va maintenant étudier).

IV.3 Milieux biphasiques : ajout de nanoparticules diffusantes

IV.3.1 Définition du système biphasique et convergence des degrés multiples

L'idée pour améliorer l'absorptance des systèmes particuliers étudiés est d'y incorporer un second type de particules, dont le rôle est de diffuser la lumière, et ayant des caractéristiques (rayon et permittivité) différentes des premières. Donc, on passe d'un système monophasique, à un système biphasique. Néanmoins, il ne serait pas intéressant que l'absorption augmente juste à cause d'un ajout de particules absorbantes (l'objectif étant plutôt d'obtenir une absorption parfaite et une sélectivité spectrale en se basant sur les interactions entre particules). En conséquence, pour éviter cela, il est imposé que ce second type de particules n'absorbe pas la lumière, et cela en forçant la partie imaginaire de leur indice de réfraction à être nulle. En résumé, en se basant sur les acquis du couplage critique, l'obtention d'une absorption parfaite est investiguée dans des systèmes biphasiques constitués d'une part de particules absorbantes, typiquement celles étudiées dans la section précédente, dont le rôle est d'absorber la lumière, et d'autre part de particules diffusantes dont le rôle est de diffuser la lumière.

Les différentes étapes de la création d'une texture biphasique de longueur L_x et d'épaisseur L_z sont illustrées sur la Fig. IV.10. À noter que les limites des échantillons illustrées sur ces figures par des rectangles noirs ne sont que figuratives. En d'autres termes, les particules sont positionnées dans le vide et aucune limite physique n'existe entre le milieu extérieur et l'échantillon. Cela implique qu'aucun échantillon ne présente une surface plane à l'onde incidente, tous ont une rugosité de surface. La première étape consiste à générer aléatoirement une texture de particules absorbantes¹⁷ de rayon $r_p = 20$ nm et de fraction volumique f_p . Dans cette texture initiale, le nombre de particules N_p^i est donné par :

$$N_p^i = f_p \frac{L_x L_z}{\pi r_p^2}. \quad (\text{IV.16})$$

Pour la deuxième étape, il est nécessaire de générer aléatoirement une texture de particules diffusantes¹⁸ de rayon R_d dont le nombre N_d reste à définir. La troisième et dernière étape consiste

17. Dans la suite du manuscrit, on abrégera le nom en «texture absorbante».

18. Pareil, on abrégera le nom en «texture diffusante».

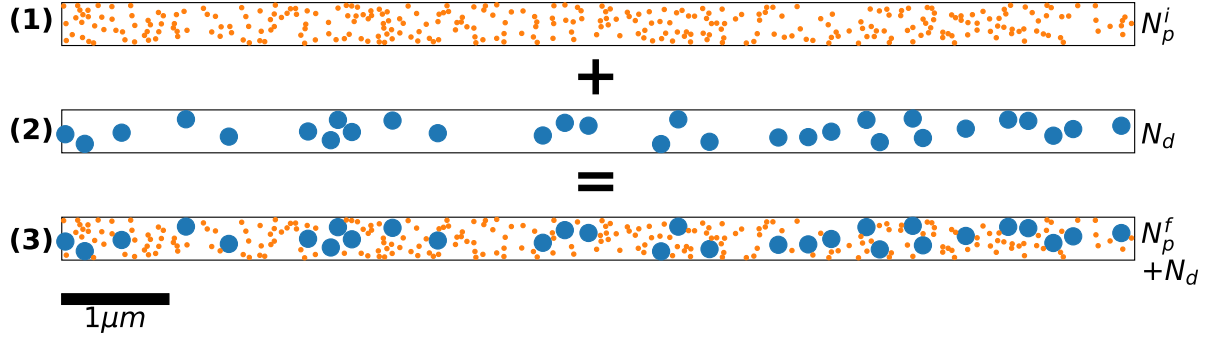


FIGURE IV.10 – Les différentes étapes de la création d'une texture biphasique

à fusionner les deux textures ensemble permettant d'obtenir la texture biphasique. Bien entendu, durant cette opération, il est possible que des particules de différents types se superposent, ce qui n'est pas souhaité. Ce problème est résolu en supprimant toutes les particules absorbantes qui s'intersectent avec les particules diffusantes. Autrement dit, le nombre de particules absorbantes dans la texture finale N_p^f est inférieur à celui de la texture initiale ($N_p^f \leq N_p^i$) et est donné par :

$$N_p^f = N_p^i - N_b N_p^{in}, \quad \text{avec} \quad N_p^{in} = f_p \left(\frac{R_d + r_p}{r_p} \right)^2, \quad (\text{IV.17})$$

où N_p^{in} représente le nombre moyen de particules absorbantes qui s'intersectent avec une particule diffusante. Finalement, pour fixer le nombre de particules diffusantes, on fixe un ratio $R_{p/d}$ entre le nombre de particules absorbantes dans la texture finale et celui de diffusantes, i.e. $R_{p/d} = N_p^f / N_d$. Avec cette définition, le nombre de particules diffusantes est donné par :

$$N_d = \frac{N_p^i}{R_{p/d} + N_p^{in}}. \quad (\text{IV.18})$$

Comme le système est constitué de deux types de particules différentes, il est possible que le nombre de degrés multipolaires nécessaire pour obtenir une convergence des propriétés radiatives soit modifié par rapport au chapitre précédent (sect. III.2.1). En particulier, le fait qu'aucune distance minimale entre les particules ne soit considérée peut complexifier cette convergence. À noter que pour cette étude de convergence, le rayon des particules diffusantes est fixé à $R_d = 80$ nm, ce choix est justifié et discuté dans la sect. IV.3.3. En premier lieu, seules les particules absorbantes (texture 1) sont considérées.

L'erreur relative de l'absorptance moyenne¹⁹ en fonction du degré multipolaire des particules absorbantes (noté d_a^m) est représenté sur la Fig. IV.11(a) pour différentes fractions volumiques. Cette erreur relative est calculée en normalisant la différence entre l'absorptance calculée à un degré d_a^m et celle à $d_a^m = 25$ par l'absorptance calculée à $d_a^m = 25$: $|\langle A \rangle_5(25) - \langle A \rangle_5(d_a^m)| / \langle A \rangle_5(25)$. Seulement deux degrés multipolaires sont nécessaires pour obtenir une erreur relative inférieure à 0.1 % (symbolisée par le trait en pointillé noir) et ce quelle que soit la fraction volumique. Pour la texture 2, constituée seulement des particules diffusantes, des résultats similaires sont

19. Cinq échantillons différents sont considérés pour chaque fraction volumique.

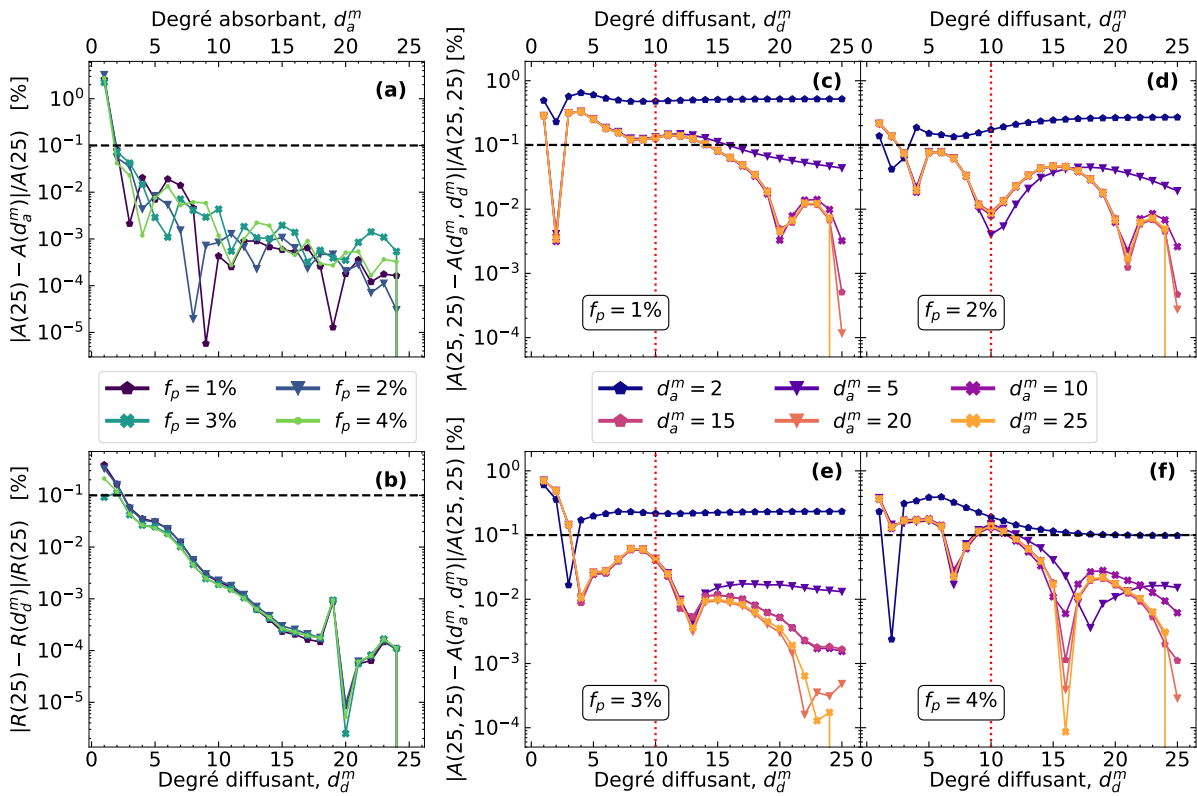


FIGURE IV.11 – Convergence des propriétés radiatives avec le nombre de degrés multipolaires (a)/(b) l'erreur relative de la moyenne sur cinq échantillons de l'absorptance/la réflectance pour une texture de particules absorbantes/diffusantes en fonction du nombre de degrés multipolaires et pour différentes fractions volumiques. (c-f) L'erreur relative de la moyenne sur cinq échantillons de l'absorptance de la texture biphasique en fonction du degré multipolaire des particules diffusantes d_d^m pour différents degrés multipolaires des particules absorbantes d_a^m et cela pour différentes fractions volumiques (c) $f_p = 1\%$, (d) $f_p = 2\%$, (e) $f_p = 3\%$ et (f) $f_p = 4\%$.

obtenus, et trois degrés multipolaires suffisent largement. À noter que les particules diffusantes n'absorbant pas la lumière, la propriété pertinente est donc la réflectance R du système plutôt que l'absorptance A .

Pour la texture 3, constituée du système biphasique, chaque type de particules peut avoir un degré multipolaire indépendamment de l'autre. Donc, au lieu d'une simple ligne (erreur en fonction du degré), il est nécessaire de calculer une cartographie. Une telle figure étant peu lisible, il a été décidé de tracer l'erreur de l'absorptance moyenne (sur les cinq échantillons $\langle A \rangle_5$) en fonction du degré multipolaire des particules diffusantes (noté d_d^m) et cela pour différents degrés des particules absorbantes (noté d_a^m). Les Fig. IV.11(c-f) représentent les résultats pour différentes fractions volumiques. Comme on peut le voir, le comportement est beaucoup plus complexe que pour les deux premières textures : la convergence est plus lente et présente des oscillations plutôt qu'une décroissance monotone. De plus, prendre seulement deux degrés multipolaires n'est absolument plus suffisant pour obtenir une précision acceptable. De manière intéressante, il semblerait que le degré multipolaire des particules diffusantes a plus d'importance que celui des particules absorbantes. En effet, passer de $d_a^m = 10 \rightarrow 25$ (courbe violette à jaune) ne change quasiment pas le résultat lorsque $d_d^m \leq 15$ (les courbes sont superposées), alors que faire de

même pour les particules diffusantes change significativement l'erreur. Cela semble indiquer que les différents mécanismes physiques au sein des échantillons sont en grande partie pilotés par les particules diffusantes, plutôt que celles absorbantes. Finalement, prendre $d_a^m = d_d^m = 10$ permet d'atteindre des erreurs suffisamment faibles (autour de 0.1%) sur l'extraction des propriétés radiatives.

IV.3.2 Effet de l'indice de réfraction des particules diffusantes sur l'absorption

Maintenant que le système a été défini et qu'on a déterminé le nombre de degrés multipolaires nécessaires, il est possible d'essayer de maximiser l'absorptance. Cependant, comparé à la sect. IV.2.3 où seuls deux paramètres (c_p et δ_p) étaient variés pour obtenir le maximum d'absorptance, avec cette texture biphasique, il y a désormais six paramètres variables : c_p , δ_p , ε_d , μ_d , R_d et $R_{p/d}$. L'espace des solutions étant bien plus grand que précédemment, il n'est pas envisageable de faire une recherche à l'aveugle de la solution, alors même que plusieurs solutions potentielles peuvent exister. En premier lieu, il est donc nécessaire d'étudier et de comprendre l'effet des particules diffusantes sur les propriétés radiatives de la texture. Pour commencer, on va s'intéresser à l'effet de leur indice de réfraction, tandis que dans la prochaine section l'effet de leur taille sera exploré. La fraction volumique de particules absorbantes est fixée à $f_p = 4\%$ et le ratio entre absorbantes et diffusantes est de $R_{p/d} = 5$. Encore une fois, le rayon des particules diffusantes est fixé à $R_d = 80$ nm, et la permittivité des particules absorbantes est de $\varepsilon_p = -1.028 + 0.0345i$.

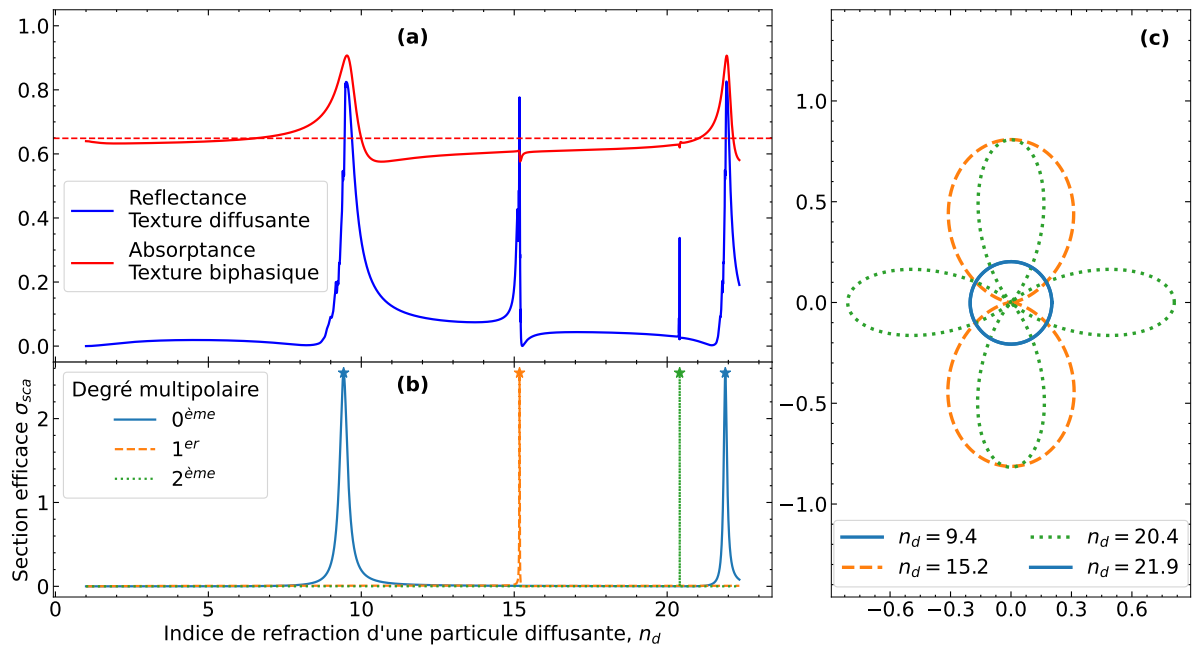


FIGURE IV.12 – Effet de l'indice de réfraction des particules diffusantes sur l'absorption (a) L'absorptance d'un échantillon biphasique de fraction volumique $f_p = 4\%$ et la réflectance de la texture diffusante associée et (b) la section efficace de diffusion pour différents degrés multipolaires d'une particule diffusante en fonction de l'indice de réfraction des particules diffusantes. Le trait horizontal en pointillé rouge correspond au maximum d'absorptance de la texture absorbante associée $A_{mono}(4\%)$. (c) Le diagramme de diffusion associé aux pics de la section efficace de diffusion de chaque ordre multipolaire (soulignés par une étoile).

Le calcul de l'absorptance d'un échantillon biphasique en fonction de l'indice de réfraction des particules diffusantes ($n_d = \sqrt{\varepsilon_d \mu_d}$) est reporté sur la Fig. IV.12(a). À noter que seule la permittivité est variée pour le moment ($\mu_d = 1$), l'effet de la perméabilité est discuté peu après. Le trait horizontal en pointillé représente l'absorptance de la texture absorbante associée culminant à $A_{\text{mono}}(4\%) = 64.7\%$. On peut observer que pour certains indices de réfraction (autour de $n_d \sim 9.5$ et $n_d \sim 22$), l'absorptance présente une forte augmentation, montant jusqu'à un maximum de 90.7%. Autrement dit, lorsque l'indice des particules diffusantes est ajusté correctement, une augmentation significative de l'absorptance est observée par rapport aux seules particules absorbantes. Par conséquent, l'utilisation d'une texture biphasique est prometteuse pour l'obtention d'une absorptance parfaite. Pour comprendre les mécanismes sous-jacents à cette augmentation, il est intéressant de se pencher sur l'évolution, en fonction de l'indice, de la réflectance de la texture diffusante associée (cf. la courbe bleue de la Fig. IV.12(a)). Remarquablement, certains pics de réflectance (autour de $n_d \sim 9.5$ et $n_d \sim 22$) sont fortement corrélés aux pics d'absorptance, alors que d'autres pics de réflectance (autour de $n_d \sim 15$ et $n_d \sim 20.5$) auront plutôt tendance à diminuer l'absorptance globale par rapport à la seule texture absorbante. À noter que le fait que le système de particules diffusantes constitue un très bon réflecteur et que cela soit corroboré avec une absorption améliorée n'est pas sans rappeler les articles de Lee et al. [343, 345] pour lesquelles une absorption parfaite est obtenue dans des cristaux photoniques en couplant deux modes de natures différentes et dont l'un des modes correspond à un réflecteur parfait. En conséquence, le système biphasique serait potentiellement un moyen de mimer un système à un port, permettant ainsi d'obtenir une absorption parfaite. Ce point est discuté un peu plus en détails dans la sect. IV.3.5.

Pour aller plus loin dans l'analyse, il est possible d'étudier le comportement de la section efficace de diffusion de chaque ordre multipolaire d'une unique particule diffusante en fonction de son indice. Les résultats sont reportés sur la Fig. IV.12(b). Encore une fois, on peut observer une très forte corrélation entre les pics de la section efficace de diffusion et ceux de la réflectance, les deux se produisant approximativement pour les mêmes indices. De plus, les deux pics de réflectance induisant une augmentation de l'absorptance proviennent tous deux d'un pic lié à l'ordre monopolaire ($n = 0$), alors que les ordres dipolaire ($n = 1$) et quadrupolaire ($n = 2$) impliquent tous deux une diminution de l'absorptance. De ce fait, juste avec le comportement d'une particule diffusante (section efficace de diffusion), il est possible d'inférer le comportement général de la texture diffusante (réflectance) et donc de la texture biphasique (absorptance). Avoir cette information va grandement simplifier l'obtention d'un maximum d'absorptance, car, au lieu de chercher de manière plus ou moins aléatoire parmi toutes les solutions possibles, il suffit de chercher la solution autour des paramètres (taille, permittivité) donnant lieu à une très forte réponse du degré monopolaire de la particule diffusante. À noter qu'il existe par conséquent une infinité de solutions, toutes mathématiquement équivalentes, permettant d'améliorer l'absorptance de la texture biphasique.

Pour finir sur ces courbes, il est possible de calculer le flux en champ lointain d'une particule diffusante pour chacun des pics de la section efficace de diffusion (illustrés par une étoile sur la Fig. IV.12(b)), les résultats sont représentés sur la Fig. IV.12(c). Les deux pics pour $n_d \sim 9.4$ et $n_d \sim 21.9$ produisent un flux quasiment isotrope, alors que pour les deux autres pics, le flux est plus directif. Qualitativement, le degré monopolaire, de par son caractère isotrope, a tendance à rediriger l'énergie dans l'ensemble de l'échantillon, permettant alors aux particules absorbantes

d'absorber plus de lumière. Cet effet est observable sur la Fig. F.5 de l'annexe F.3. Au contraire, les degrés dipolaire et quadrupolaire présentent un motif en champ lointain beaucoup plus directif, ce qui a pour conséquence de diffuser la lumière en dehors de l'échantillon, empêchant donc les particules absorbantes de l'absorber.

Les résultats précédents ont été obtenus en faisant varier seulement la permittivité (ε_d) de la particule diffusante (avec $\mu_d = 1$). Néanmoins, il est aussi possible de faire varier en parallèle la perméabilité (μ_d), mais toujours de manière à ce que la particule n'absorbe pas la lumière. Cela permet d'obtenir une cartographie de l'absorptance de la texture biphasique en fonction de la permittivité et de la perméabilité. Le calcul d'une telle cartographie prenant beaucoup de temps, la fraction volumique des particules absorbantes est fixée à $f_p = 1\%$, leur permittivité à $\varepsilon_p = -1.012 + 0.0119i$ et le ratio à $R_{p/d} = 2$. La cartographie de la différence entre l'absorptance de la texture biphasique (A_{bi}) et celle de la texture absorbante associée (A_{mono}) est reportée sur la Fig. IV.13(a). Il est possible d'observer une succession de pics (zones rouges) et de creux (zones bleues) correspondant respectivement à une augmentation et une diminution de l'absorptance par rapport à A_{mono} . Pour obtenir l'absorptance maximale, il est alors possible de chercher les

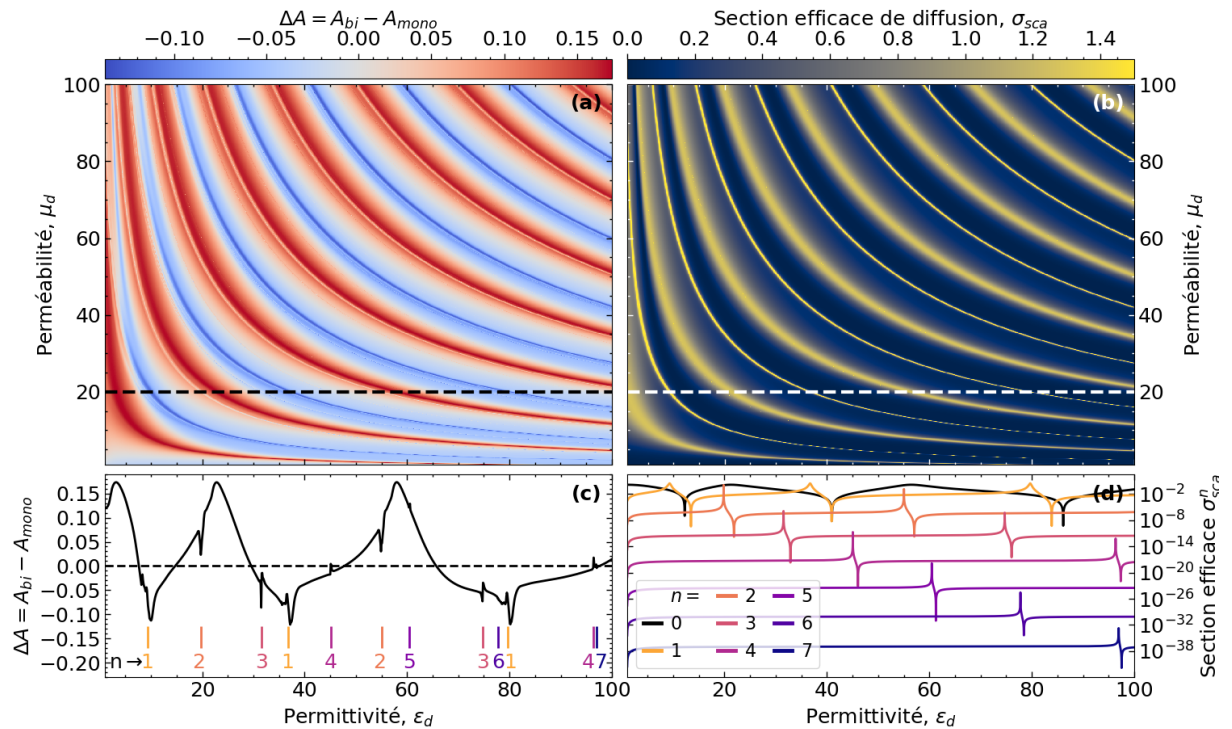


FIGURE IV.13 – Effet de la permittivité et de la perméabilité des particules diffusantes sur l'absorptance

(a) La différence entre l'absorptance d'un échantillon biphasique (A_{bi}) et le maximum d'absorptance de la texture absorbante (A_{mono}) pour $f_p = 1\%$ et (b) la section efficace de diffusion d'une particule diffusante en fonction de sa permittivité et sa perméabilité. Les graphes (c) et (d) représentent des coupes pour $\mu_d = 20$ des cartographies associées. (c) De nombreuses structures très fines parsèment la coupe de l'absorptance, et pour chacune d'entre elle, un pic d'un des ordres multipolaires de la particule diffusante leur est attribuable. (d) Chaque courbe représente la section efficace de diffusion d'un ordre multipolaire σ_{sca}^n .

paramètres optimaux dans une des zones rouges.

Encore une fois, il est possible de mettre ce résultat en corrélation quasi-parfaite avec la cartographie de la section efficace de diffusion d'une particule diffusante, Fig. IV.13(b). Les zones claires et larges correspondent à la résonance du monopôle et sont corrélées avec une augmentation de l'absorptance, alors que les zones claires et fines sont liées à l'ordre dipolaire et induisent une diminution de l'absorptance. De manière plus précise, il est possible de ne s'intéresser qu'à une coupe de ces cartographies, les Fig. IV.13(c-d) sont prises pour $\mu_d = 20$. Il est alors possible d'observer de nombreuses structures très fines parsemant la courbe de l'absorptance, et pour chacune d'entre elle, un ordre multipolaire de la particule diffusante leur est attribuable. En effet, les annotations de la Fig. IV.13(c) correspondent aux positions exactes des maxima de la section efficace de diffusion des différents ordre multipolaires de la particule diffusante (cf. la Fig. IV.13(d) pour les courbes). Par ailleurs, chaque large augmentation de l'absorptance est encore une fois attribuable au monopôle de la particule diffusante (courbe noire de la Fig. IV.13(d)).

Finalement, du point de vue de l'absorptance de la texture biphasique, il est équivalent de faire varier la permittivité (ε_d) ou la perméabilité (μ_d) des particules diffusantes. Autrement dit, pour une valeur de ε_d (resp. μ_d), il est toujours possible de trouver une ou plusieurs valeurs de μ_d (resp. ε_d) permettant un maximum de l'absorptance. Comme les matériaux diélectriques présentant des propriétés magnétiques ne sont pas communs, dans la suite de ce chapitre, seule ε_d sera utilisée comme variable d'ajustement, et la perméabilité sera toujours fixée à $\mu_d = 1$. Par ailleurs, il est possible de remarquer que les indices de réfraction nécessaires pour obtenir un gain d'absorptance sont très élevés : $n_d \sim 9.5$. Ce genre d'indice de réfraction n'est pas envisageable avec des matériaux conventionnels à $\lambda_0 = 2 \mu\text{m}$. En revanche, comme on le verra dans la section suivante, il est possible de considérer des indices de réfraction plus faible, à condition d'augmenter le rayon des particules diffusantes.

IV.3.3 Effet de la taille des particules diffusantes sur l'absorption

Maintenant qu'on a une idée plus précise de l'indice de réfraction des particules diffusantes nécessaire pour obtenir un maximum d'absorptance, il est possible d'étudier l'impact de leur taille. Pour ce faire, il est possible d'appliquer un algorithme de minimisation sur la quantité $1 - \langle A \rangle_N$, comme dans la sect. IV.2.3, pour différents rayons des particules diffusantes, et cela en considérant les variables d'ajustement suivantes : c_p , δ_p , n_d et $R_{p/d}$ ²⁰. La difficulté de cette étude réside dans la détermination du ratio $R_{p/d}$ permettant d'obtenir un maximum, le ratio $R_{p/d}$ étant un paramètre un peu spécial en comparaison aux trois autres. En effet, pour un rayon R_d fixé, changer de ratio implique que la micro-structuration des échantillons changent, car le nombre de particules diffusantes à insérer dans la texture absorbante change. Or, changer de système implique que l'absorptance calculée change elle aussi, ce qui fausserait complètement l'algorithme de minimisation²¹. La seule manière d'éviter ce problème serait de prendre un très grand nombre d'échantillon (N) pour calculer $\langle A \rangle_N$, permettant ainsi d'avoir une valeur stable, mais au détriment du temps de calcul qui deviendrait ingérable. Cette solution n'étant pas applicable, il est nécessaire de fixer le ratio $R_{p/d}$ avant chaque procédure de minimisation. En

20. Il est attendu que pour deux rayons de particules diffusantes différents, deux ratios différents soient requis.

21. Un changement du ratio $R_{p/d}$ induit une discontinuité dans la fonction à minimiser ce qui est très mal géré par les algorithmes de minimisation. Celui utilisé ici correspond à l'algorithme du simplexe développé par Lagarias et al. [379] et codé en Matlab.

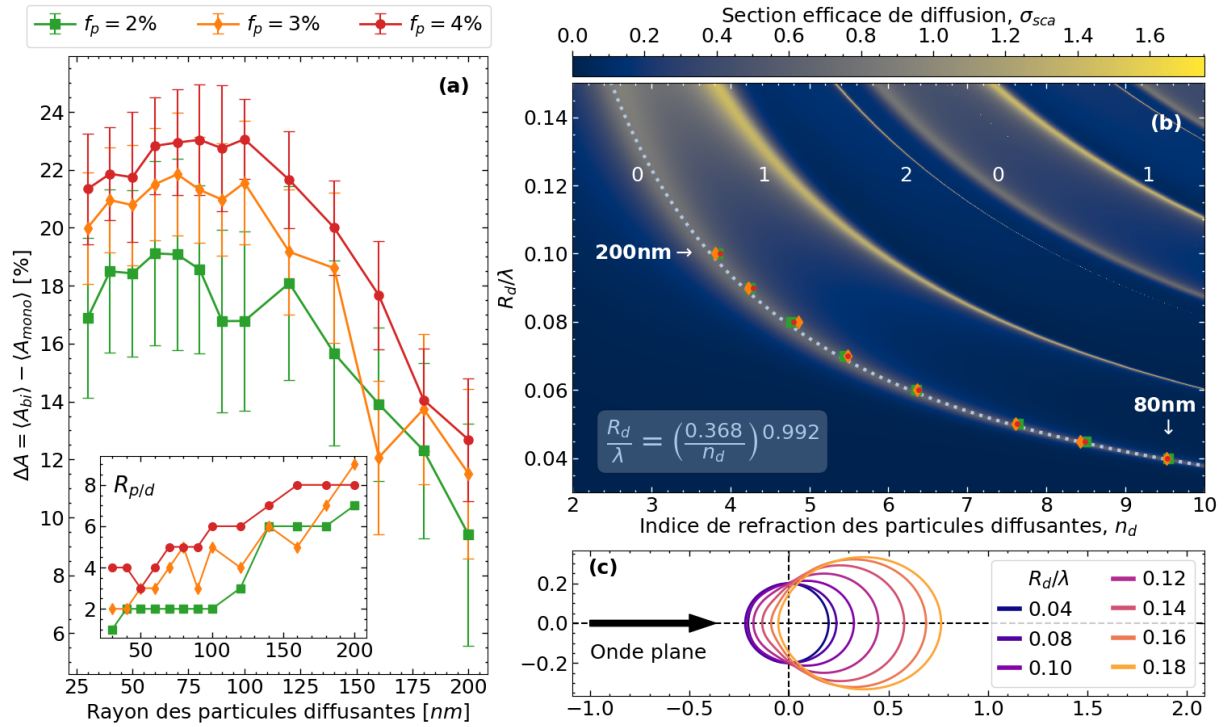


FIGURE IV.14 – Effet du rayon des particules diffusantes sur l’absorptance

(a) La différence entre la moyenne sur 50 échantillons de l’absorptance de la texture biphasique et le maximum d’absorptance de la texture absorbante en fonction du rayon des particules diffusantes, pour différentes fractions volumiques et une longueur d’onde de $2\ \mu\text{m}$. Les barres d’erreur représentent la déviation standard. (b) La section efficace de diffusion d’une particule diffusante en fonction de son indice de réfraction et du ratio entre sa taille et la longueur d’onde. Les annotations correspondent aux degrés multipolaires associés à chaque bande. Les symboles correspondent aux paramètres optimaux permettant d’obtenir l’absorptance maximale. (c) Le diagramme de diffusion pour différents ratios entre le rayon de la particule et la longueur d’onde. Les indices de réfraction permettant de calculer ces diagrammes ont été obtenus à l’aide de l’Éq. (IV.19).

conséquence, pour chaque rayon de particule R_d , la procédure de minimisation doit être lancée pour un ensemble de ratios fixés à $R_{p/d} \in [1 - 10, 15, 20, 25, 30]$, augmentant significativement le nombre de calculs nécessaires pour trouver la solution. Pour garder un temps de simulation acceptable, la minimisation se fait sur un échantillon ($N = 1$) de longueur $L_x = 30\ \mu\text{m}$. À la fin de cette procédure, le quadruplet $(c_p, \delta_p, n_d, R_{p/d})$ optimal permettant la meilleure absorptance pour chaque rayon de particules diffusantes est sélectionné.

Avec l’obtention de la meilleure solution pour chaque rayon des particules diffusantes, il est maintenant possible de calculer l’absorptance moyenne sur 50 agglomérats de longueur $L_x = 70\ \mu\text{m}$. Le résultat d’une telle étude pour trois fractions volumiques est reporté sur la Fig. IV.14(a), représentant la différence entre l’absorptance de la texture biphasique (A_{bi}) et le maximum d’absorptance ($A_{mono}(f_p)$) obtenue pour la texture absorbante. Les barres d’erreur représentent la déviation standard. Comme l’épaisseur des échantillons est de $400\ \text{nm}$, le rayon maximum autorisé pour les particules diffusantes est de $200\ \text{nm}$. Au-delà de cette valeur, les particules se trouveraient en dehors des limites de l’échantillon. Quel que soit le rayon des particules diffusantes, une augmentation de l’absorptance par rapport au maximum établi par les particules absorbante (texture monophasique) est observable (la différence étant positive). Pour

des rayons inférieurs à 100 nm, l'augmentation d'absorptances est globalement indépendante du rayon, et un semblant de plateau est observé. Les fluctuations observées autour de $R_p = 100$ nm pour $f_p = 2\%$ et la faible décroissance pour les petits rayons peuvent être expliquées par deux arguments complémentaires : (i) le fait qu'un seul échantillon ait été utilisé pour la minimisation induisant des paramètres sous-optimaux très dépendants de la micro-structuration particulière de l'échantillon utilisé, (ii) l'utilisation de nombres entiers pour le ratio R_p/d qui limite les possibilités. Pour des rayons supérieurs à 100 nm, une décroissance quasi-linéaire de l'absorptance est obtenue. Encore une fois, deux explications complémentaires peuvent être produites : (i) les rayons sont trop grand par rapport à l'épaisseur des échantillons et (ii) trop de particules absorbantes sont retirées par l'ajout de particules diffusantes, réduisant donc leur apport global. Le ratio R_p/d permettant la meilleure absorptance pour chaque rayon est reporté sur l'encart de la Fig. IV.14(a). De manière générale, augmenter la taille des particules diffusantes résulte en une augmentation du ratio, i.e. en une diminution du nombre de particules diffusantes incorporées.

Comme pour l'étude de l'effet de l'indice de réfraction, étudier le comportement d'une unique particule diffusante permet d'obtenir une bonne compréhension des mécanismes sous-tendant l'augmentation d'absorptance. À cet effet, la cartographie de la section efficace de diffusion d'une particule diffusante en fonction de son indice de réfraction et du ratio rayon sur longueur d'onde R_d/λ est représentée sur la Fig. IV.14(b). De même que dans la Fig. IV.13(b), différents modes représentant différents ordres multipolaires sont visibles, et chacun des modes a été annoté avec l'ordre correspondant. En outre, à la suite de la minimisation, les indices de réfractifs optimaux en fonction du rayon de la particule sont obtenus ; il est donc possible de les tracer sur cette cartographie. Les couleurs et les symboles utilisés sont les mêmes que pour la Fig. IV.13(a). On peut observer que les valeurs de n_d obtenues sont en très bon accord avec l'un des modes de la cartographie, associé à l'ordre monopolaire de la particule unique. Il est d'ailleurs possible de faire correspondre une loi empirique en puissance à ce mode donnée par :

$$\frac{R_d}{\lambda} = \left(\frac{0.368}{n_d} \right)^{0.992}. \quad (\text{IV.19})$$

Cette équation permet de grandement simplifier la recherche des solutions optimales, car on a là un moyen simple et rapide permettant d'obtenir de très bonnes approximations à la solution finale.

Toutefois, il est possible de remarquer que plus le rayon est grand et plus l'indice optimal obtenu dévie légèrement de la bande correspondant à l'ordre monopolaire. Cela s'explique par le fait que plus la particule est grande et plus les ordres monopolaire et dipolaire se rapprochent l'un de l'autre. Or comme l'ordre dipolaire a une plus grande intensité, il tend à effacer la contribution du monopôle. Cela a pour conséquence de déformer le diagramme du flux en champ lointain, et de le rendre plus directif, voir la Fig. IV.14(c) pour des exemples de diagrammes de diffusion pour différentes tailles de particules dont l'indice de réfraction a été calculé avec l'Éq. (IV.19). Pour rappel, c'est lorsque le diagramme de diffusion de la particule diffusante est isotrope que l'augmentation d'absorptance est la plus forte. Donc, il existe potentiellement une limite fondamentale sur le ratio rayon de la particule sur longueur d'onde (R_d/λ) à partir de laquelle aucune augmentation d'absorptance ne sera plus obtenue.

Précédemment (sect. IV.3.2), un rayon de $R_d = 80$ nm avait été sélectionné, ce qui, conjoin-

tement avec une longueur d'onde de $2\ \mu\text{m}$, imposent des indices de réfractons très élevés (autour de $n_d \sim 9.44$) qui ne se retrouvent pas dans les matériaux «conventionnels». Afin de diminuer l'indice nécessaire, permettant alors l'utilisation de matériaux réels tels que le silicium²², il est possible d'augmenter la taille des particules, ce qui aura comme conséquence de diminuer le gain d'absorptance (cf. Fig. IV.14(a)). Autrement dit, il existe un compromis entre taille des particules, indice de réfraction et amélioration de l'absorptance. Pour la suite de ce chapitre, on se propose de continuer à utiliser $R_d = 80\ \text{nm}$. Vu que les meilleures améliorations d'absorptance sont obtenus autour de ce rayon de particules, faire ce choix permet d'obtenir les meilleures absorptances possibles et donc d'étudier les limites de cette méthode.

IV.3.4 Maximisation de l'absorption

À présent que l'effet des particules diffusantes sur l'absorptance de la texture biphasique a été caractérisé, il est possible de chercher le maximum d'absorptance en fonction de la fraction volumique. Pour chaque fraction volumique et comme précédemment, la procédure de minimisation de $1 - \langle A \rangle_N$ est effectuée sur un échantillon ($N = 1$) de longueur $L_x = 30\ \mu\text{m}$, cela pour un ensemble de ratios fixés à $R_{p/d} \in [1 - 10, 15, 20, 25, 30]$ et en utilisant les variables suivantes : c_p , δ_p et n_d . À la suite de cette procédure, un triplet (c_p, δ_p, n_d) optimal est obtenu pour chaque ratio $R_{p/d}$. Pour discriminer le ratio idéal parmi ceux testés, une dernière simulation utilisant les différents paramètres obtenus est effectuée sur un échantillon de longueur $L_x = 70\ \mu\text{m}$. Le quadruplet $(c_p, \delta_p, n_d, R_{p/d})$ donnant la meilleure absorptance sur cette dernière simulation est alors sélectionné comme le couple de paramètres optimaux. L'ensemble de ces valeurs optimales sont disponibles dans la Table F.1 de l'annexe F.1.

L'indice de réfraction optimal des particules diffusantes est représenté sur la Fig. IV.15(a) en fonction de la fraction volumique. De manière intéressante, les valeurs obtenues sont globalement indépendantes de la fraction volumique et oscille autour d'une valeur moyenne de ~ 9.55 (trait horizontal en pointillés bleus). Plusieurs explications sont possibles pour ces fluctuations, par exemple, le fait qu'un seul échantillon ait été utilisé pour la minimisation ($N = 1$). Les paramètres obtenus sont alors dépendants de la micro-structuration de cet échantillon particulier et auront donc tendance à fluctuer suivant les différents échantillons. Pour diminuer l'impact de la micro-structuration sur les paramètres, il serait nécessaire d'utiliser la moyenne de l'absorptance $\langle A \rangle_N$, comme il a été fait pour le cas monophasique (sect. IV.2.3). Cela n'a pas été fait pour éviter des temps d'optimisation trop importants. Une autre raison de ces fluctuations est le fait qu'on se soit borné à des valeurs entières du ratio $R_{p/d}$ (voir la Fig. IV.15(b) pour les ratios optimaux) limitant les potentielles solutions. Finalement, la valeur calculée à l'aide de l'Éq. (IV.19) est de 9.44, ce qui est très proche des valeurs obtenues après optimisation. Ainsi, l'étude d'une particule diffusante permet d'inférer le comportement électromagnétique global de la texture biphasique. Malgré tout, dans la texture biphasique, de nombreuses interactions entre les particules sont possibles, expliquant le décalage, même faible, entre les indices obtenus lors de la minimisation et celui de l'Éq. (IV.19).

Concernant les paramètres c_p et δ_p , les résultats sont respectivement représentés sur les Fig. IV.15(c) et (d), à l'aide de croix bleues. Pour permettre une comparaison facilitée, les résultats de la sect. IV.9 sont eux aussi repérés à l'aide de points oranges. Pour rappel, les traits

22. Plus précisément, l'indice de réfraction du silicium à $2\ \mu\text{m}$ est de $n = 3.4490$ [380]. Utiliser l'Éq. (IV.19) implique un rayon de particules diffusantes de $217\ \text{nm}$.

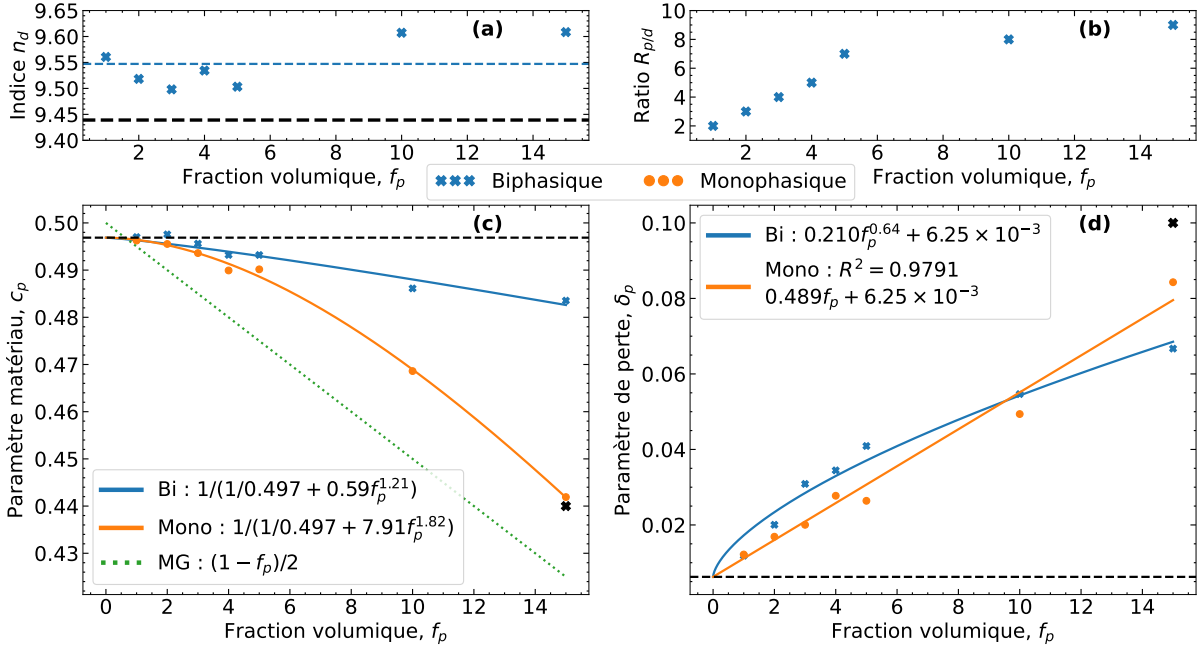


FIGURE IV.15 – Paramètres optimaux des textures biphasiques

(a) L'indice de réfraction n_d des particules diffusante, (b) le ratio $R_{p/d}$, (c) le paramètre matériau c_p et (d) le paramètre de perte δ_p en fonction de la fraction volumique. Pour une comparaison facilité, les résultats de la Fig. IV.9 ont été reproduits ici.

horizontaux en pointillés noirs correspondent aux paramètres (c_p^0 et δ_p^0) maximisant la section efficace d'absorption d'une unique particule de rayon $r_p = 20$ nm, alors que la courbe en pointillé vert correspond à la condition plasmon extraite à partir de l'AME de MG. Comme dans le cas monophasique, il est possible de modéliser l'évolution des paramètres en fonction de la fraction volumique à l'aide de lois en puissance, ce qui donne :

$$\begin{cases} \frac{1}{c_p} = \frac{1}{0.497} + 0.59f_p^{1.21}, & \text{(IV.20a)} \\ \delta_p = 0.210f_p^{0.64} + 6.25 \times 10^{-3}. & \text{(IV.20b)} \end{cases}$$

En comparaison au cas monophasique (Éq. (IV.15a)), la déviation du paramètre matériau de la texture biphasique (c_p^{bi}) par rapport au cas de la particule unique (c_p^0) est moins forte. Plus la fraction volumique est élevée et plus le nombre d'interactions potentielles entre particules absorbantes est fort. Or, il a été argumenté dans la sect. IV.2.3 que la déviation du paramètre c_p par rapport à c_p^0 est causée par les interactions entre les particules absorbantes. En conséquence, il est normal que la déviation augmente avec la fraction volumique. Par ailleurs, vu que c_p^{bi} dévie moins que c_p^{mono} , on peut conjecturer que les interactions entre particules absorbantes sont moins fortes dans le cas de la texture biphasique que dans celle monophasique, ce qui est corroboré par l'étude de convergence des degrés multipolaires. En effet, dans la sect. IV.3.1, on a vu que les degrés multipolaires des particules absorbantes ont moins d'importance que ceux des particules diffusantes pour atteindre une convergence des propriétés radiatives. Typiquement, cela indique que les interactions sont moins importantes. D'autre part, plutôt qu'une augmentation linéaire du paramètre de perte δ_p comme dans le cas monophasique, une augmentation suivant une loi en puissance est observée. Un changement de modèle démontre souvent que les phénomènes sous-

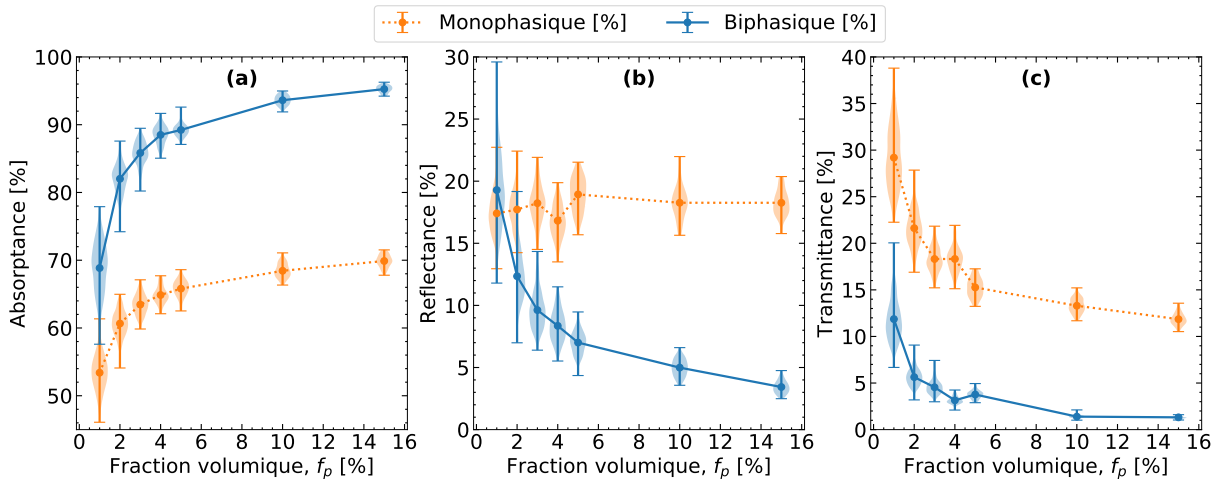


FIGURE IV.16 – Les propriétés radiatives des milieux biphasiques optimisés

La moyenne de (a) l'absorbance, (b) la réflectance et (c) la transmittance en fonction de la fraction volumique. Pour une comparaison facilitée, les résultats de la Fig. IV.9 ont été reproduits ici. Les barres d'erreur englobent l'ensemble des réalisations et leur densité de probabilité est représentée sous forme de diagramme de violon.

jacents changent, impliquant encore une fois que les interactions entre les particules absorbantes sont modifiées par l'introduction des particules diffusantes.

En utilisant ces paramètres optimisés, il est finalement possible de calculer les propriétés radiatives de la texture biphasique en fonction de la fraction volumique. Le calcul de leur moyenne sur un ensemble d'échantillons²³ est représenté sur la Fig. IV.16 à l'aide d'un diagramme en violon, permettant de visualiser les densités de probabilité de chaque cas. À noter que les valeurs exactes d'absorbance, de réflectance et de transmittance sont aussi reportés dans la Table F.2 de l'annexe F.1. Grâce aux barres d'erreur des courbes, il est possible de remarquer que la déviation standard diminue avec la fraction volumique. Autrement dit, plus la fraction volumique est grande et moins les échantillons diffèrent les uns des autres en terme de propriétés radiatives, malgré une micro-structuration désordonnée. Pour faciliter la comparaison avec le cas monophasique, les résultats de la sect. IV.2.3 sont reportés sur la figure à l'aide de points oranges. Comme pour le cas monophasique, augmenter la fraction volumique résulte en une forte augmentation de l'absorbance de la texture, atteignant un maximum de $\langle A_{\text{bi}} \rangle_{50} (15\%) = 95.25\%$ bien supérieur à celui du cas monophasique de $\langle A_{\text{mono}} \rangle_{50} (15\%) = 69.89\%$. De fait, même pour $f_p = 1\%$, la texture biphasique permet d'obtenir des valeurs proches du maximum d'absorption de la texture monophasique.

L'une des causes d'une absorbance si élevée des textures biphasiques est leur transmittance bien inférieure au cas monophasique. En effet, comme on peut le voir sur la Fig. IV.16(c), alors que la transmittance du cas monophasique peine à atteindre les 10%, celle du cas biphasique est rapidement inférieure à 5% atteignant un minimum de $\langle T_{\text{bi}} \rangle_{50} (15\%) = 1.32\%$, et cela malgré la nature très fine des échantillons par rapport à la longueur d'onde ($400\text{ nm} < 2\text{ }\mu\text{m}$). De manière intéressante, si l'on ne se concentre que sur la diffusion des échantillons vers l'avant (sans ajouter

23. Le nombre d'échantillons utilisés dépend de la fraction volumique et est donné par $N_{it} \in [400, 300, 200, 100, 50, 50, 50]$ pour respectivement $f_p \in [1, 2, 3, 4, 5, 10, 15]\%$.

la contribution du champ incident), et qu'on calcule la section efficace de diffusion transmise (σ_{sca}^t , cf. Éq. (II.17b) pour une définition) moyennée sur l'ensemble des échantillons, on obtient alors que le cas biphasique diffuse deux à trois fois plus vers l'avant que le cas monophasique $\langle \sigma_{\text{sca}}^{t,\text{bi}} \rangle > \langle \sigma_{\text{sca}}^{t,\text{mono}} \rangle$. Malgré tout, le cas biphasique transmet beaucoup moins la lumière. Cela s'explique par le fait que l'onde transmise est en quasi-opposition de phase avec l'onde incidente, les deux s'atténuent donc par interférences destructrices. La preuve quantitative de cette différence de phases entre onde incidente et onde diffusé par le système vers l'avant est fournie dans l'annexe F.4. Ainsi, pour obtenir la transmittance la plus faible possible, il est nécessaire que le système diffuse le maximum de lumière vers l'avant pour que in fine les interférences destructrices réduisent fortement la transmittance. Comme les particules absorbantes sont petites devant la longueur d'onde ($20 \text{ nm} \ll 2 \text{ }\mu\text{m}$) et présentent une forte absorption, elles diffusent peu la lumière ce qui limite l'atténuation de la transmittance. Le rôle des particules diffusantes est alors de compenser ce manque de diffusion, ce qui est réalisé en ajustant leur indice de réfraction et leur taille.

Un autre avantage des particules diffusantes est leur capacité à atténuer la réflectance à mesure que la fraction volumique est augmentée. Comme le rappelle la Fig. IV.16(b), la réflectance du cas monophasique est globalement indépendante de f_p et oscille autour d'une valeur moyenne de 18%. Au contraire, la réflectance du cas biphasique diminue pour des fractions volumiques croissantes et atteint des valeurs aussi basses que $\langle A_{\text{bi}} \rangle_{50}$ (15%) = 3.43%. Par conséquent, l'incorporation des particules diffusantes permet une meilleure adaptation d'impédances entre le milieu désordonné et le vide. Pour quantifier cette amélioration, il serait nécessaire de faire l'homogénéisation des milieux biphasiques ce qui permettrait de calculer l'impédance effective. Une telle étude est faite dans la sect. IV.5. En attendant, et dans l'optique d'avoir une idée qualitative des phénomènes en jeu, il est possible d'utiliser l'AME de MG et sa généralisation à un nombre arbitraire de milieux (Éq. (III.7)) pour calculer la permittivité effective des différentes textures. Faire ce calcul pour $f_p = 15\%$ permet d'obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{\text{eff}}^{\text{mono}} = -1.4111 + 0.6474i \implies |Z_{\text{eff}}^{\text{mono}}| = 0.8026, \\ \varepsilon_{\text{eff}}^{\text{bi}} = -1.4305 + 0.5990i \implies |Z_{\text{eff}}^{\text{bi}}| = 0.8030. \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV.21a)} \\ \text{(IV.21b)} \end{array}$$

Du point de vue de l'AME de MG, il n'existe quasiment aucune différence entre les deux textures. On peut donc en déduire que l'amélioration de l'adaptation d'impédances n'est pas liée à la permittivité effective, mais plutôt à une perméabilité effective forte.

Pour finir, il est possible d'avoir une compréhension visuelle de ce que représente 95% d'absorption en comparaison à 70%. Pour ce faire, la norme du vecteur de Poynting est simulée en tout point du plan autour d'un échantillon de fraction volumique $f_p = 15\%$ et de longueur $L_x = 70 \text{ }\mu\text{m}$, illuminé par un faisceau gaussien de largeur $\omega_x = 23.3 \text{ }\mu\text{m}$ incident avec un angle de $\theta_0 = 18^\circ$. De tels calculs pour les textures absorbantes, diffusantes et biphasique sont respectivement représentés sur les Fig. IV.17(a), (b) et (c). Pour chaque simulation, les quantités d'absorptance, de réflectance et de transmittance associées sont reportées au-dessus de chaque cartographie, et une tranche de chaque échantillon est représentée en dessous. En comparaison au cas monophasique où il est possible d'observer la réfraction et la transmission du faisceau gaussien, il est quasiment impossible de discerner de tels phénomènes pour le cas biphasique, exhibant donc une absorption quasi-parfaite. L'échantillon diffusant présente quant à lui prin-

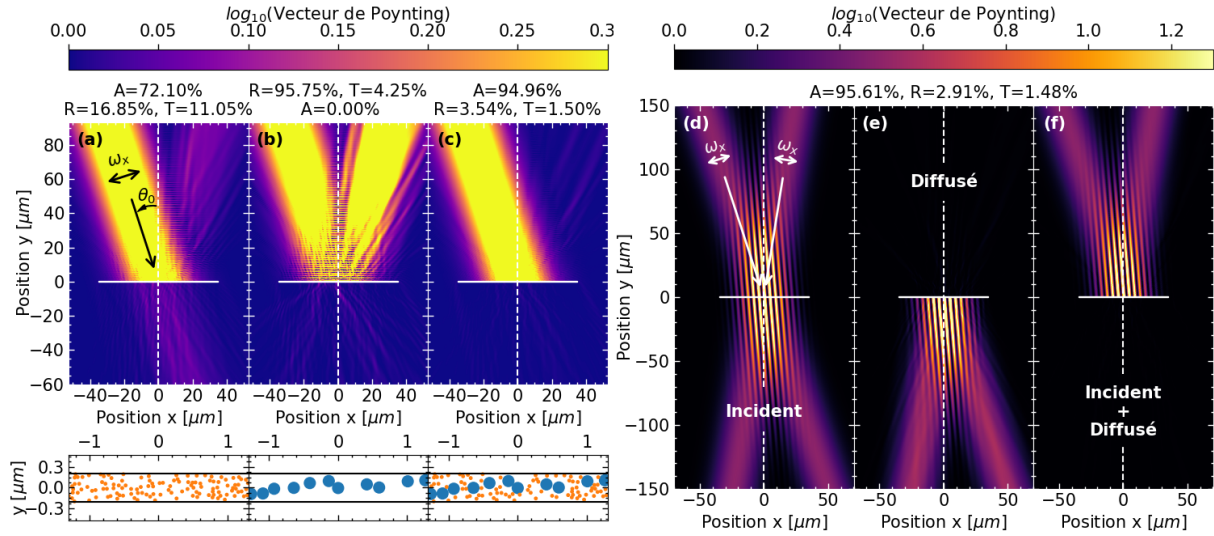


FIGURE IV.17 – Cartographie du vecteur de Poynting autour d'un échantillon
 La norme du vecteur de Poynting autour d'un échantillon avec une fraction volumique de $f_p = 15\%$ et constitué uniquement des particules (a) absorbantes et (b) diffusantes ou (c) fait du milieu biphasique. Chaque système est illuminé par un unique faisceau gaussien en incidence oblique. En dessous de chaque cartographie, une tranche de l'échantillon est représentée, et les propriétés radiatives associées sont reportées au-dessus. Les mêmes cartographies pour d'autres fractions volumiques sont disponibles dans l'annexe F.5. La norme du vecteur de Poynting (d) incident, (e) diffusé et (f) total (incident plus diffusé) autour du même échantillon biphasique que (c) mais pour un double éclairage.

cipalement de la réflexion et un peu de transmission. Le même type de calculs pour les autres fractions volumiques sont reportés sur la Fig. F.7 de l'annexe F.5.

Par ailleurs, il est possible de montrer que cette absorption quasi-parfaite est indépendante de l'onde illuminant l'échantillon. Pour ce faire, plutôt qu'un unique faisceau gaussien, deux faisceaux illuminent le même échantillon biphasique avec deux angles d'incidence différents ($\theta_0 \in [9, 18]^\circ$) sont considérés. Les Fig. IV.17(d), (e) et (f) représentent respectivement une cartographie de l'onde incidente, diffusé et la somme des deux autour de l'échantillon. On a là une démonstration visuelle que les échantillons ne rétrodiffusent quasiment aucune lumière, mais au contraire diffusent énormément la lumière vers l'avant (Fig. IV.17(e)). Cela implique que leur transmission quasi-nulle provient exclusivement des interférences destructives entre l'onde incidente et diffusé. Les propriétés radiatives de l'échantillon sous ces conditions d'illumination sont reportées au-dessus des cartographies. Comme on le verra dans la sect. IV.4.1, l'absorptance des échantillons varie avec l'angle d'incidence du faisceau gaussien, ce qui explique pourquoi l'absorptance obtenue avec les deux faisceaux ($A = 95.61\%$) est légèrement différente que dans le cas d'un seul faisceau ($A = 94.96\%$).

IV.3.5 Sélectivité spectrale

Tirant parti de ces hautes valeurs d'absorptances, il est possible d'obtenir une sélectivité spectrale, i.e. un pic d'absorption centré à $2\mu\text{m}$ et aucune absorption dans une large bande autour. Pour cela, l'indice de réfraction des particules diffusantes est considéré constant dans la

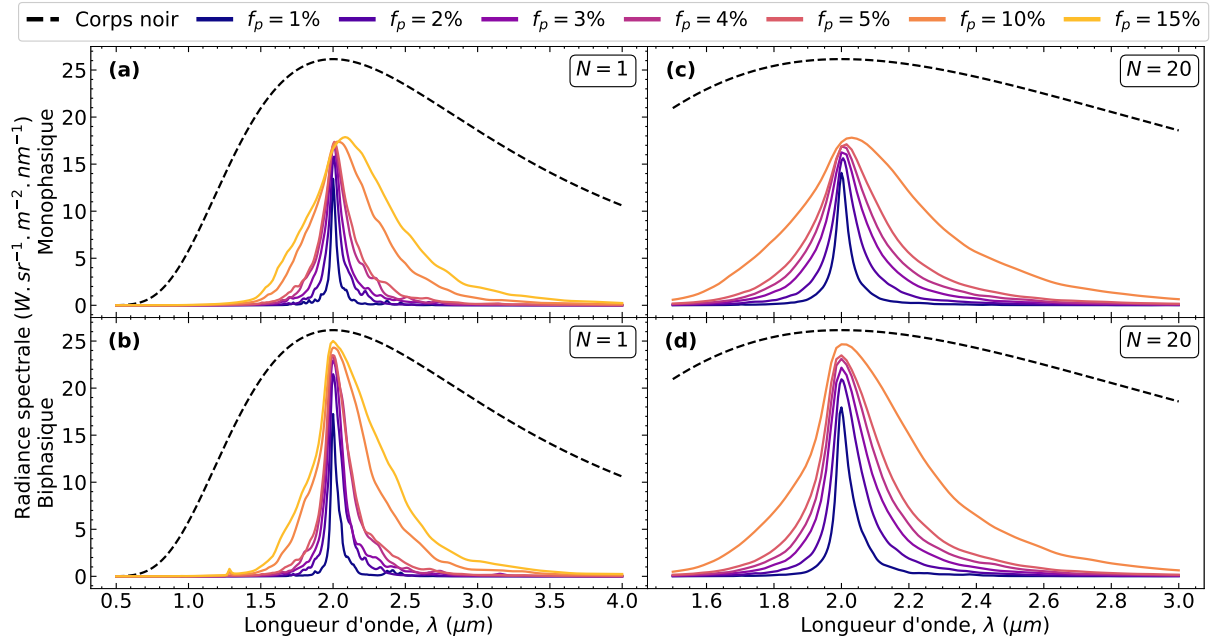


FIGURE IV.18 – Radiance spectrale d’absorption des milieux mono et biphasique
La radiance spectrale d’absorption en fonction de la longueur d’onde pour différentes fractions volumiques et comparée au corps noir pour (a)/(b) $N = 1$ échantillon ou (c)/(d) $N = 20$ échantillons monophasiques/biphasiques. La température du corps noir est fixée à 1449 K.

gamme de longueur d’onde d’intérêt (car aucun mécanisme d’absorption n’est présent dans cette gamme). Au contraire, la fonction diélectrique des particules absorbantes est modélisée à l’aide du modèle de Drude [381, sect. 5.1.2] :

$$\varepsilon_p(\omega) = 1 - \frac{(\omega_0\omega_p)^2}{\omega^2 + i\omega\omega_0\gamma}, \quad (\text{IV.22})$$

où ω_p et γ sont respectivement la pulsation plasma et l’amortissement normalisés par la pulsation $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$. La relation entre ces paramètres et les paramètres c_p et δ_p est obtenue en imposant que $\varepsilon_p(\omega_0) = 1 - 1/c_p + i\delta_p$, ce qui donne :

$$\begin{cases} \omega_p^2 = \frac{1 + (c_p\delta_p)^2}{c_p}, & (\text{IV.23a}) \\ \gamma = c_p\delta_p. & (\text{IV.23b}) \end{cases}$$

Le calcul de la radiance spectrale d’absorption de la texture mono/biphasique en fonction de la longueur d’onde et pour différentes fractions volumiques est reportée sur les Fig. IV.18(a)/(b) pour un échantillon de longueur $L_x = 70\mu\text{m}$ et (c)/(d) pour un ensemble statistique où la moyenne est réalisée pour 20 échantillons. Ces courbes ont été obtenues en multipliant l’absorptance par la loi de Planck prise à une température de 1449 K (représentée par les courbes en pointillé noir). Cette température correspond au maximum d’absorption d’un corps noir à $2\mu\text{m}$ d’après la loi de Wien. Comme attendu, la texture biphasique permet d’obtenir une bien meilleure sélectivité spectrale que la texture monophasique. Sur les courbes calculées avec un seul échantillon, des sous-structures (pics et oscillations) sont visibles, alors que rien de tel n’est

visible sur les courbes moyennées. Dès lors, ces fluctuations sont entièrement dues au caractère désordonné des échantillons. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur est contrôlable via la fraction volumique. En effet, plus la fraction volumique est élevée et plus le pic d'absorption est large. Il est donc possible de faire un compromis entre la largeur du pic d'absorption et sa hauteur maximale.

À partir de ces mêmes simulations qui ont permis d'obtenir la radiance spectrale d'absorption des textures monophasiques et biphasiques, il est possible de calculer la moyenne sur les 20 échantillons des sections efficaces de diffusion ($\langle \sigma_{sca} \rangle_{20}$) et d'absorption ($\langle \sigma_{abs} \rangle_{20}$) en fonction de la longueur d'onde. Ces résultats sont reportés sur la Fig. IV.19. Comme annoncé à la fin de la sect. IV.2.3, dans le cas des textures monophasiques, on a bien que les particules absorbantes ont tendance à peu diffuser la lumière, impliquant que $\langle \sigma_{sca} \rangle_{20} < \langle \sigma_{abs} \rangle_{20}$ à $2 \mu\text{m}$. Par ailleurs, comme attendu, les sections efficaces de diffusion et d'absorption des textures biphasiques sont supérieures à celles des monophasiques, et plus la fraction volumique est grande et plus l'amplitude du pic d'absorption est élevée. En revanche, il est intéressant de noter que le comportement à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ n'est pas le même pour les textures monophasiques que pour les biphasiques. En effet, alors que $\langle \sigma_{sca}^{\text{mono}} \rangle_{20}$ et $\langle \sigma_{abs}^{\text{mono}} \rangle_{20}$ des textures monophasiques semblent relativement indépendantes l'une de l'autre, les systèmes biphasiques sont caractérisés par une convergence de leurs sections efficaces. À noter tout de même que l'écart négligeable entre $\langle \sigma_{sca}^{\text{bi}} \rangle_{20}$ et $\langle \sigma_{abs}^{\text{bi}} \rangle_{20}$ observé à $f_p = 5\%$ ne se retrouve pas pour les fractions volumiques plus élevées et pour lesquelles un écart similaire à celui de $f_p = 3\%$ et $f_p = 4\%$ est obtenu.

Cette caractéristique clé de convergence de σ_{sca} et de σ_{abs} n'est pas sans rappeler le mécanisme de couplage critique, requérant que $\sigma_{sca} = \sigma_{abs}$ à la résonance. En revanche, comme il a déjà été précisé, il est peu probable que le concept de couplage critique soit applicable à nos systèmes désordonnés, en ce sens qu'il est nécessaire que la résonance critiquelement couplée soit isolée [366].

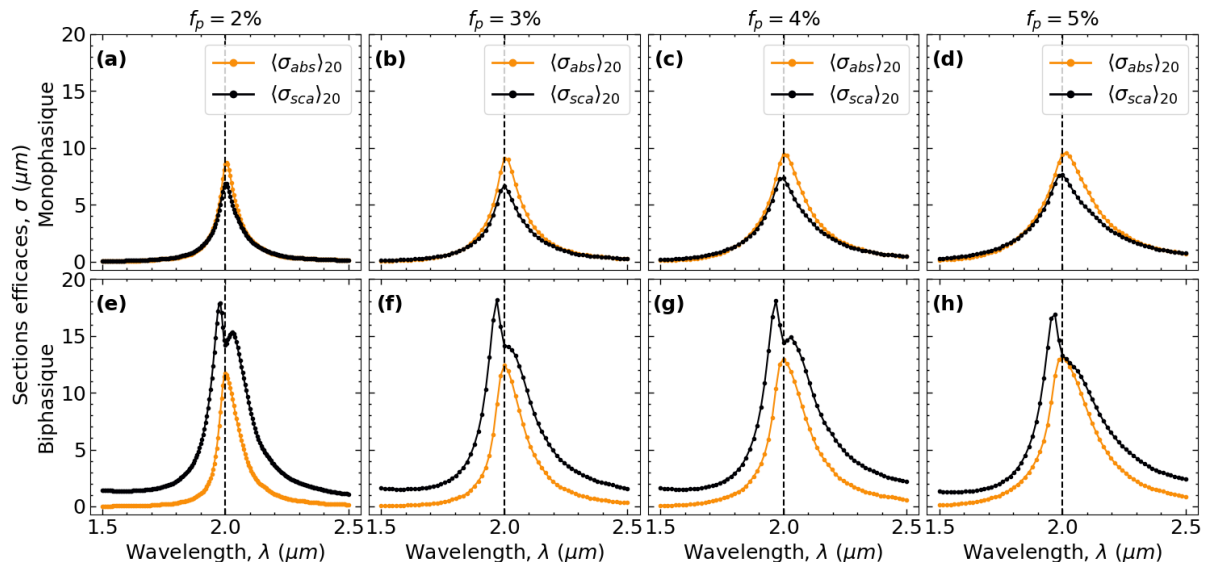


FIGURE IV.19 – Sections efficaces de diffusion et d'absorption des milieux mono et biphasiques. La moyenne sur 20 échantillons des sections efficaces de diffusion $\langle \sigma_{sca} \rangle_{20}$ et d'absorption $\langle \sigma_{abs} \rangle_{20}$ des textures monophasiques/biphasiques en fonction de la longueur d'onde pour différentes fractions volumiques : (a)/(e) $f_p = 2\%$, (b)/(f) $f_p = 3\%$, (c)/(g) $f_p = 4\%$ et (d)/(h) $f_p = 5\%$.

Un tel phénomène est peu probable dans nos systèmes désordonnés où de fortes interactions entre particules sont observées. Néanmoins, la convergence de $\langle \sigma_{\text{sca}}^{\text{bi}} \rangle_{20}$ et $\langle \sigma_{\text{abs}}^{\text{bi}} \rangle_{20}$ à $2 \mu\text{m}$ pourrait alors plutôt indiquer un couplage critique dégénéré entre plusieurs modes [328, 329]. D’ailleurs, un tel phénomène de couplage critique dégénéré a déjà été obtenu dans le cas d’une particule unique, permettant d’obtenir des “*superscatterer*” [61, 65] ou des “*superabsorber*” [66, 67]. Finalement, dans la sect. IV.3.2, il a été noté que les particules diffusantes agissent comme un réflecteur parfait, ce qui ressemble aux travaux de Lee et al. [343, 345] pour lesquelles une absorption parfaite dans des cristaux photoniques est obtenue en combinant deux modes différents, dont l’un agit comme un réflecteur parfait. De manière plus générale, il serait très intéressant de pouvoir étudier plus en détails qui de la théorie de Lee et al., du couplage critique (simple ou dégénéré), ou d’une autre théorie permet de rendre compte au mieux du fonctionnement des milieux biphases.

IV.4 Perturbation du cas idéal

IV.4.1 Effet de l’incidence oblique sur les propriétés radiatives

L’ensemble des données présentées dans la sect. IV.3 (excepté les cartographies du vecteur de Poynting) ont été obtenues pour une incidence normale ($\theta_0 = 0^\circ$) du faisceau gaussien par rapport à la surface de l’échantillon. Ainsi, l’optimisation de l’absorptance a été faite pour une incidence normale. Or, il est à prévoir que l’absorptance varie avec l’angle d’incidence, et vraisemblablement diminue. Numériquement, varier l’angle d’incidence du faisceau gaussien n’a rien de compliqué. En revanche, cela implique de devoir augmenter la taille des échantillons pour éviter les effets de bord. En effet, pour une largeur de faisceau ω_x fixée, augmenter l’angle d’incidence implique que «l’ombre» projetée $\tilde{\omega}_x$ sur la surface de l’échantillon grandit. Autrement dit, à mesure que l’angle d’incidence augmente, de plus en plus d’énergie sera déposée sur les bords de l’échantillon, augmentant les effets de bord.

Pour éviter cela, les calculs ont été réalisés en considérant les longueurs suivantes : $L_x \in [70, 70, 70, 70, 150, 150, 200, 200, 200] \mu\text{m}$, pour chacun des angles d’incidence suivants : $\theta_0 \in [0, 9, 18, 27, 36, 45, 54, 63, 70.2]^\circ$, tandis que la largeur du faisceau est fixée à $\omega_x = 23.3 \mu\text{m}$. À noter que plutôt que ces valeurs discrètes, il est possible de calculer la longueur adéquate de l’échantillon pour chaque angle. D’après la sect. IV.2.1, une longueur trois fois supérieure à la largeur du faisceau est suffisante pour obtenir une bonne convergence des propriétés radiatives. Sachant que la largeur dont il est question ici est l’ombre projetée du faisceau sur la surface de l’échantillon, la relation entre longueur et angle d’incidence est donnée par :

$$L_x(\theta_0) = 3\tilde{\omega}_x(\theta_0) = 3 \frac{\omega_x}{\cos \theta_0}. \quad (\text{IV.24})$$

Une telle relation est visible sur l’encart de la Fig. IV.20 (courbe bleue), de même que les valeurs réellement utilisées (croix orange). Bien entendu, augmenter la taille des échantillons implique de devoir simuler un nombre très important de particules. Par exemple, pour $f_p = 15\%$, une longueur de $200 \mu\text{m}$ (l’épaisseur valant 400 nm) suppose la simulation d’environ 7500 particules (~ 6750 particules absorbantes et ~ 750 particules diffusantes) avec 10 degrés multipolaires chacune (induisant des matrices de 100 GB). Les temps de calcul devenant rapidement ingérables, toutes les simulations n’ont pu être faites.

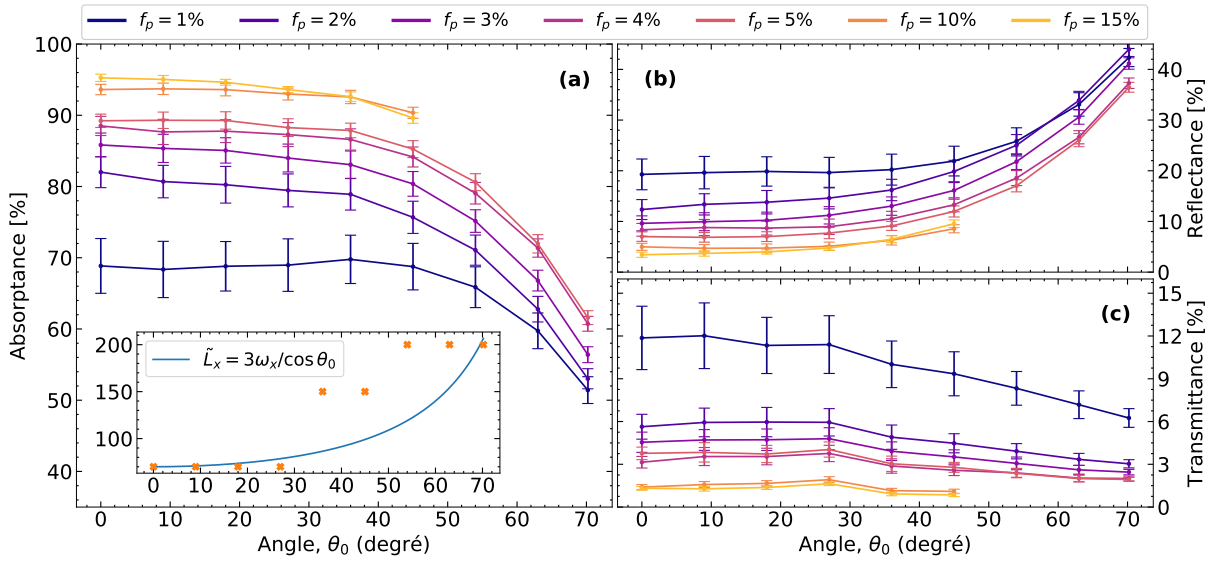


FIGURE IV.20 – Effet de l’angle d’incidence sur les propriétés radiatives des milieux biphasiques. La moyenne de (a) l’absorptance, (b) la réflectance et (c) la transmittance en fonction de l’angle d’incidence du faisceau gaussien pour différentes fractions volumiques. Les barres d’erreur représentent la déviation standard. Encart : la longueur d’échantillon nécessaire en fonction de l’angle d’incidence (courbe bleue) et les valeurs réellement utilisées (points oranges).

Les résultats de l’absorptance moyennée sur un ensemble d’échantillons²⁴ pour différentes fractions volumiques sont reportés sur la Fig. IV.20(a) en fonction de l’angle d’incidence. Les barres d’erreur représentent la déviation standard. Comme attendu, l’absorptance a tendance à décroître lorsque l’angle d’incidence augmente, surtout pour des angles au-dessus de 45° . Pour des angles plus faibles, l’absorptance est globalement constante, démontrant que l’absorption du système biphasique est robuste à un changement d’angle. La baisse de l’absorptance pour des angles supérieurs à 45° est causée par l’augmentation subite de la réflectance.

En ce qui concerne la transmittance (Fig. IV.20(c)), augmenter l’angle d’incidence tend à la faire diminuer. Cela s’explique simplement par le fait que le faisceau parcourt une plus grande distance (donnée par $L_z/\cos\theta_0$) à l’intérieur de l’échantillon, permettant alors à une plus grande partie du faisceau d’être absorbée. Il est intéressant de noter que les points pour 27° semblent légèrement mal calculés, en ce sens qu’une faible augmentation de la transmittance par rapport à la valeur obtenue à 19° peut être observée (particulièrement visible pour 10 et 15%). Cela provient encore une fois des effets de bord qui induisent une erreur dans le calcul. En effet, pour cet angle en particulier, la déviation entre la longueur utilisée ($70\ \mu\text{m}$) et celle qu’il serait nécessaire de prendre ($\sim 79\ \mu\text{m}$) est la plus grande de tous les angles testés. Cela résulte donc en un faible biais dans l’extraction de la transmittance.

Finalement, en plus de montrer que l’absorptance des systèmes biphasiques est peu sensible à un changement de l’angle d’incidence et ce jusqu’à des angles d’environ 45° , ces données vont nous permettre d’homogénéiser les systèmes biphasiques et donc d’extraire des propriétés effectives. En effet, il est tout à fait possible de chercher le matériau homogène permettant de reproduire le comportement en angle des propriétés radiatives obtenues ici. Cette étude sera menée dans la

24. Le même nombre d’échantillons que précédemment a été utilisé, i.e. $N \in [400, 300, 200, 100, 50, 50, 50]$ pour respectivement $f_p \in [1, 2, 3, 4, 5, 10, 15]\%$.

sect. IV.5.

IV.4.2 Effet d'une distribution en taille des particules sur l'absorption

Jusqu'à maintenant l'ensemble des particules du même type (resp. absorbante et diffusante) avaient toutes exactement le même rayon (resp. 20 nm et 80 nm). Un tel niveau de précision n'est possible que numériquement, et expérimentalement, les particules présenteront toujours une distribution en taille. Pour cette raison, il est intéressant d'étudier l'effet que peut avoir une distribution en taille sur les propriétés radiatives. Par simplicité, la distribution en taille des deux types de particules est modélisée par une loi normal de déviation standard $\sigma \in [1, 2, 3]$ nm (Fig. IV.21(a) et (b)). Ce genre de déviation standard est assez typique de ce qu'on trouve dans la littérature [382, 383]. À noter que pour les particules absorbantes, une loi log-normale aurait été plus adéquate qu'une loi normale [384, 385].

Pour chaque valeur de déviations standards et de fractions volumiques, les propriétés radiatives de la texture biphasique sont calculées sur un ensemble d'échantillons dans trois cas différents : (i) seules les particules absorbantes ont une distribution en taille, (ii) seules les particules diffusantes en ont une et (iii) les deux types de particules présentent une distribution en taille. Pour simplifier la visualisation de toutes ces données, il est commode d'étudier la différence entre les propriétés radiatives obtenues avec une distribution en taille et celles sans

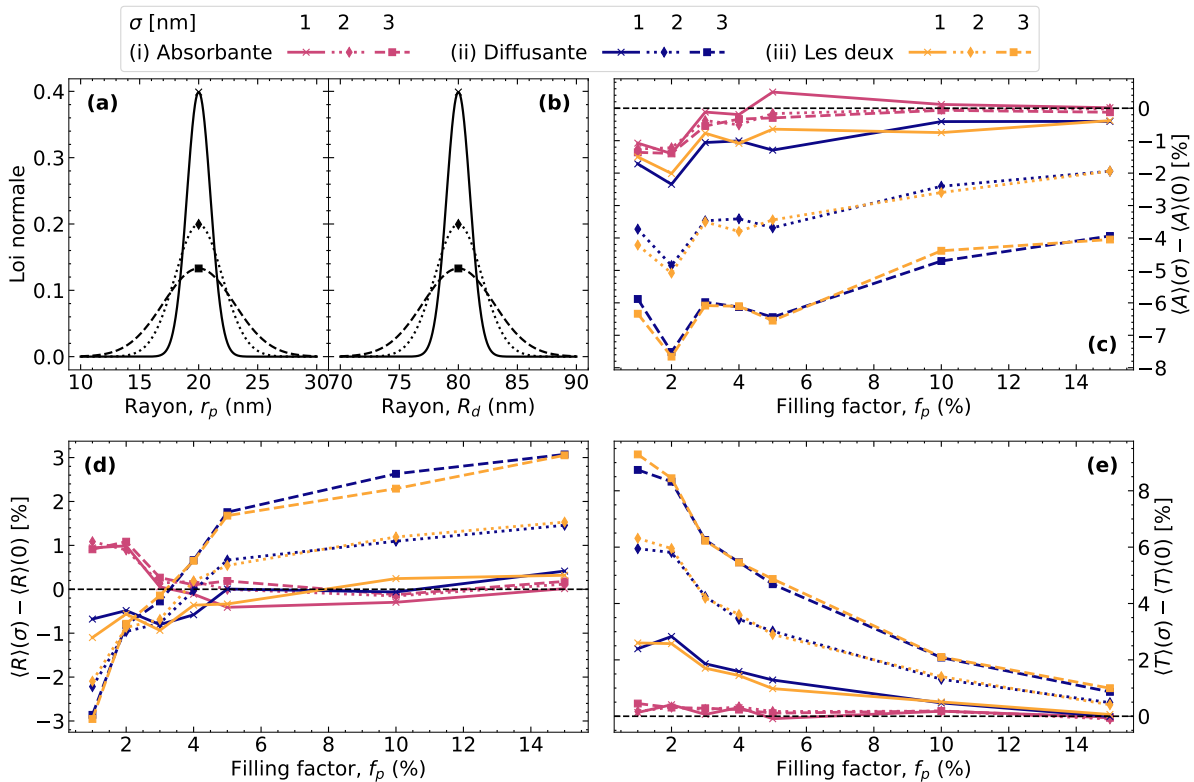


FIGURE IV.21 – Effet d'une distribution en taille des particules sur les propriétés radiatives (a)/(b) la loi normale modélisant la distribution en taille des particules absorbantes/diffusantes. La différence (c) d'absorptance, (d) de réflectance et (e) de transmittance entre les cas avec distribution en taille des particules et celui sans distribution en fonction de la fraction volumique.

distribution obtenues dans la sect. IV.3.4. Une valeur négative (resp. positive) implique alors que la distribution en taille diminue (resp. augmente) la propriété considérée par rapport au cas sans distribution.

Concernant l'absorptance (Fig. IV.21(c)), on peut observer que quel que soit le cas et la valeur de σ , la différence $\langle A \rangle(\sigma) - \langle A \rangle(0)$ est croissante et tend vers une constante négative pour une fraction volumique croissante. Donc, plus la fraction volumique est grande et moins les distributions en taille ont d'importance. De plus, comme attendu, plus σ est grand et plus la perte d'absorptance est grande. En revanche, les différentes particules n'ont pas le même impact sur la perte d'absorptance. En effet, alors que le cas (ii) et (iii) sont quasiment identiques, le cas (i) ne présente qu'une perte d'absorptance marginale (inférieure à 1 % quelles que soit f_p et σ). De ce fait, une distribution en taille des particules diffusantes est beaucoup plus préjudiciable pour l'absorptance de la texture biphasique qu'une distribution en taille des particules absorbantes.

Des conclusions quasiment similaires peuvent être tirées pour la transmittance (Fig. IV.21(e)). À noter que pour cette dernière, la distribution en taille des particules absorbantes (i) n'a vraiment aucun effet, en ce sens que $\langle T \rangle(\sigma) - \langle T \rangle(0)$ vaut quasiment 0. Pour la réflectance (Fig. IV.21(d)), les observations sont un peu différentes et dépendent grandement de la fraction volumique. Pour le cas (i), excepté à faible fraction volumique (1 et 2 %), une distribution en taille n'a aucun effet. Pour les cas (ii) et (iii), toujours identiques, une faible fraction volumique tend à améliorer/diminuer la réflectance, alors que l'inverse est observable pour les fortes fractions volumiques. De manière générale, il semblerait que la réflectance tende vers une constante à mesure que la fraction volumique augmente.

Pour conclure, une distribution en taille des particules absorbantes n'a quasiment aucun effet sur l'absorptance des textures biphasiques. Au contraire, une distribution en taille des particules diffusantes diminuera l'absorptance d'autant plus que la déviation standard est grande.

IV.4.3 Effet d'un décalage des indices de réfraction des particules

Comme cela a déjà été indiqué, un indice de réfraction de $n_d \sim 9.5$ à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ ne se trouve pas avec des matériaux réels. De plus, lors de la fabrication des systèmes, il est généralement très complexe voire impossible de trouver le matériau parfait qui se trouve avoir l'indice de réfraction nécessaire à la bonne longueur d'onde. Bien souvent, il est nécessaire de faire des compromis et les indices de réfraction sont alors un peu différents de ceux qu'il faudrait idéalement considérer. En ce sens, il est donc intéressant d'étudier comment le système évolue face à une petite variation de l'indice de réfraction des particules diffusantes.

Pour ce faire, le calcul des propriétés radiatives de 50 échantillons biphasiques²⁵ en fonction de l'indice de réfraction pris dans l'intervalle $n_d \in [8.5, 10.5]$ est réalisé. Pour évaluer l'effet de l'indice de réfraction des particules diffusantes sur les propriétés radiatives, il est commode de considérer la différence entre (i) la moyenne des propriétés du cas biphasique et (ii) celles de la texture monophasique obtenues dans la sect. IV.2.3. Un tel calcul est représenté sur la Fig. IV.22 pour différentes fractions volumiques. De manière générale, il est plus intéressant de considérer un indice inférieur à celui optimal, car la perte d'absorptance est moins rapide que pour des indices supérieurs. Cette asymétrie de l'absorptance entre indice inférieur et supérieur à l'optimal se retrouve dans les courbes de réflectance. Au contraire, les courbes de la transmittance présente une bonne symétrie par rapport à l'indice optimale.

25. Excepté pour 10 % où seulement 4 échantillons ont été considérés.

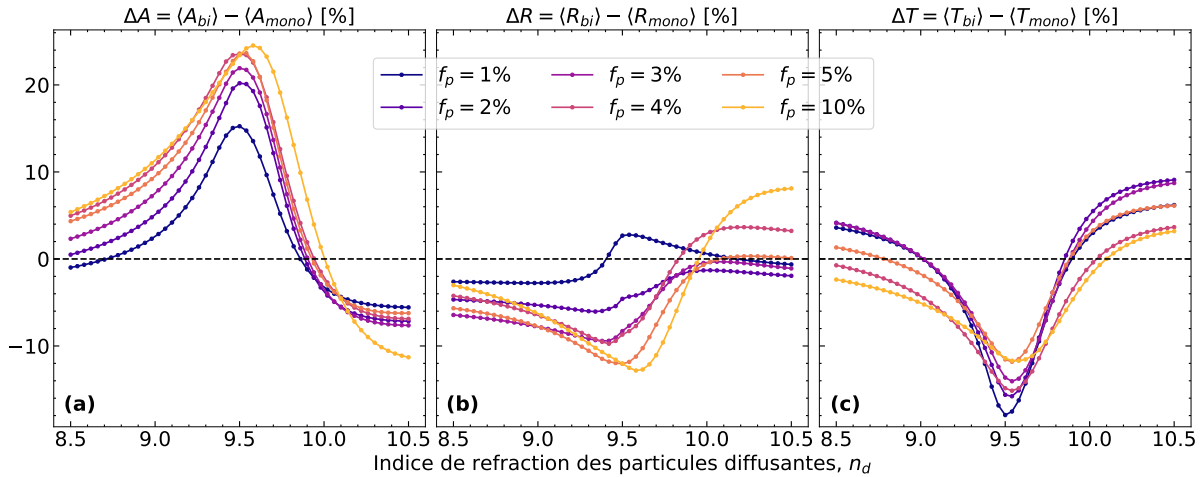


FIGURE IV.22 – Effet d’une variation de l’indice de réfraction des particules diffusantes sur les propriétés radiatives

La différence de (a) l’absorptance, (b) la réflectance et (c) la transmittance entre les textures biphasiques et monophasiques moyennées sur 20 échantillons (excepté pour 10% où seul quatre échantillons ont été utilisés) en fonction de l’indice de réfraction des particules diffusantes et pour différentes fractions volumiques.

Finalement, il est possible d’observer que plus la fraction volumique est élevée et moins la perte d’absorptance est rapide (pour des indices inférieurs à l’optimal). En d’autres termes, un facteur de remplissage élevé se traduit non seulement par une meilleure absorptance générale (Fig. IV.16), mais permet également d’envisager des indices s’écartant plus de l’optimal tout en conservant une amélioration non-négligeable par rapport au cas monophasique.

IV.4.4 Effet d’un changement d’illumination

Pour vérifier que la forte amélioration en absorptance des milieux biphasiques est bien une propriété du milieu et donc qu’il est indépendant de la nature de l’onde incidente (onde plane, faisceau gaussien, point source...), dans la sect. IV.3.4, deux faisceaux gaussiens ont été utilisés, résultant en une très forte absorption des deux faisceaux. Ici, on se propose d’aller plus loin et de complètement changer le type d’illumination. En effet, au lieu d’un faisceau gaussien, un point source illuminant de manière isotrope l’ensemble de l’espace est utilisé (Fig. IV.23). Ce point source est placé au centre d’une cavité délimitée par une fine paroi²⁶ de forme irrégulière et constituée du milieu biphasique optimisé de fraction volumique $f_p = 15\%$. En plus de la rugosité de surface imposée par la position aléatoire des particules, une rugosité plus importante encore a été définie en creusant la coquille à certains endroits.

Une cartographie du courant du vecteur de Poynting de ce nouveau système est représentée sur la Fig. IV.23(a), où les couleurs indiquent l’intensité du vecteur. Dans la cavité, il est possible d’observer que les flèches pointent globalement vers l’extérieur (en comparaison, les flèches du point source seul sont complètement rectilignes). Par conséquent, la réflexion à l’intérieur de la cavité est négligeable et ne perturbe que très légèrement le champ émis par le point source. De plus, bien que de manière générale l’épaisseur de la paroi soit inférieure à la longueur d’onde, et ne soit par endroit constituée que de quelques particules absorbantes, la puissance la traversant

26. L’épaisseur de la paroi varie d’environ 100 nm à environ 1000 nm.

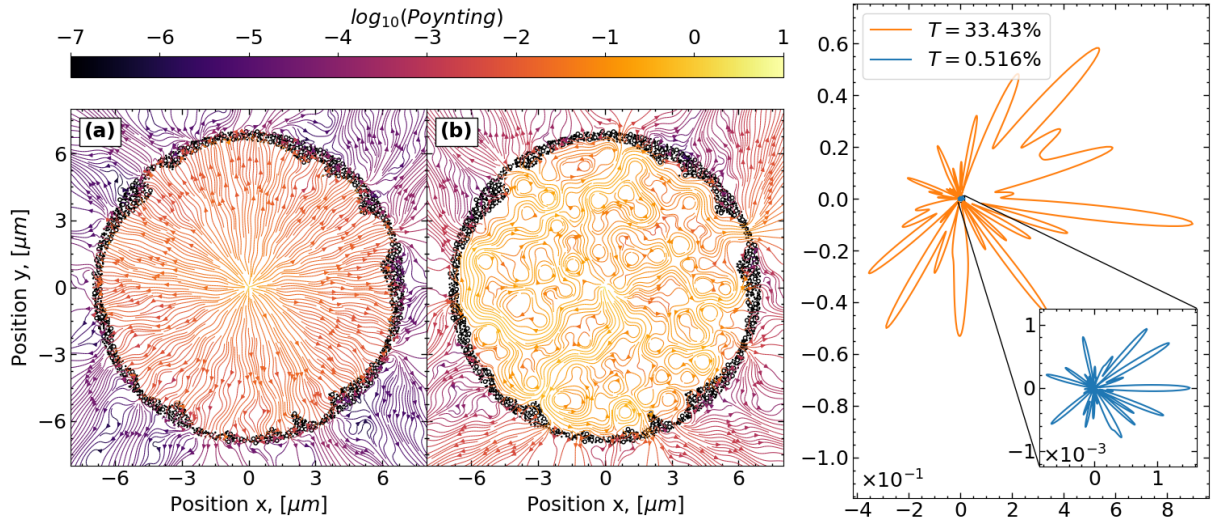


FIGURE IV.23 – Cartographie du courant du vecteur de Poynting dans une cavité biphasique ($f_p = 15\%$) faite de particules absorbantes (a) optimisées ou (b) dont l'indice de réfraction vaut $n_p = 2 + i$. (c) Les diagrammes de diffusion associés aux deux cavités précédentes.

et intégrée sur l'ensemble des angles est environ 200 fois plus faible que la puissance incidente provenant du point source. Ceci est confirmé par le diagramme de diffusion de la Fig. IV.23(c) montrant le flux en champ lointain transmis à travers la cavité (courbe bleue). En intégrant sur l'ensemble des angles et en normalisant par le flux incident, on obtient une transmittance valant $T = 0.516\%$. Tout cela permet de démontrer que la très forte absorption des milieux biphasiques est bien indépendante de l'onde incidente et est donc une propriété du matériau.

À titre de comparaison, le même type de cartographie dans le cas où l'indice des particules absorbantes est modifié à $n_p = 2 + i$ (qui est une valeur utilisée dans [386] dans un autre contexte) est reportée sur la Fig. IV.23(b). Plutôt que des lignes quasi-rectilignes, des structures très complexes constituées de nombreux vortex sont observables dans la cavité, suggérant une réflexion substantielle. Par ailleurs, le flux en champ lointain traversant la cavité (voir la courbe orange de la Fig. IV.23(c)) est environ deux ordres de grandeurs plus intense que dans le cas précédent. Intégrer ce flux et le normaliser permet de calculer une transmittance de $T = 33.43\%$, et donc une absorption associée relativement modeste.

IV.5 Homogénéisation des milieux biphasiques

IV.5.1 À partir du flux cohérent

Dans la sect. IV.3.4, il a été noté que la réflectance des textures biphasiques diminue à mesure que la fraction volumique f_p est augmentée. Cela contraste avec le comportement des textures monophasiques associées, pour lesquelles la réflectance demeure constante autour de 18% (Fig. IV.16(b)). Cette diminution suggère que l'adaptation d'impédances entre le milieu désordonné et le vide s'améliore, autrement dit l'impédance effective $Z_{\text{eff}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}/\varepsilon_{\text{eff}}}$ des milieux désordonnés se rapproche de $Z_0 = 1$. Pour vérifier cela, on se propose d'homogénéiser les différentes textures biphasiques à l'aide de l'homogénéisation sur les flux développée dans le chapitre III.

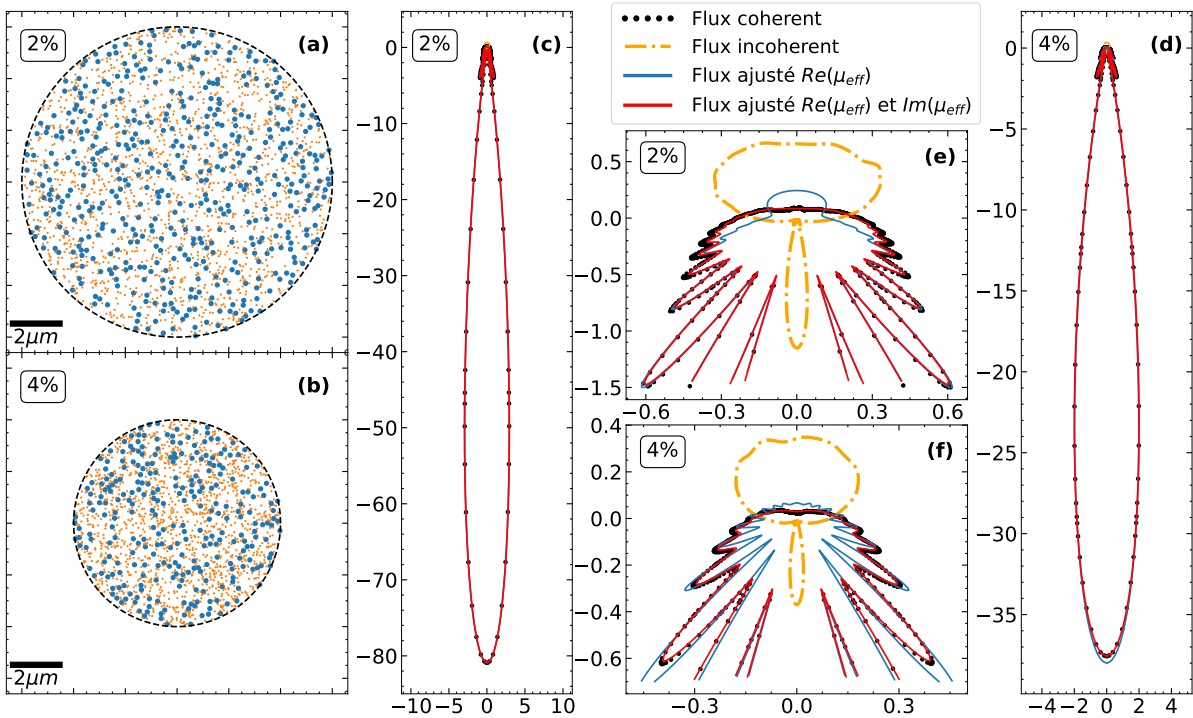


FIGURE IV.24 – Diagrammes de diffusion des milieux biphasiques utilisés pour leur homogénéisation

(a)/(b) Un exemple d'agglomérat circulaire constitué de la texture biphasique pour une fraction volumique de 2%/4%. Les particules diffusantes sont représentées par les cercles bleus et les absorbantes par ceux en oranges. (c-f) Diagramme de diffusion pour une onde incidente se déplaçant vers les z négatifs pour (c) $f_p = 2\%$ et (d) $f_p = 4\%$. (e-f) Images agrandies de la puissance rétrodiffusée. Les axes x et y représentent les projections du flux d'énergie.

Pour faire cela, un ensemble composé de N_{it} agglomérats circulaires de rayon R_a est utilisé pour calculer le flux cohérent et incohérent de chaque texture biphasique. Pour rappel, un grand nombre de degrés multipolaires (10) sont nécessaires pour simuler avec précision le comportement électromagnétique de chaque agglomérat. En parallèle de cela, l'homogénéisation requiert des volumes élémentaires représentatifs pour être correcte et donc des tailles d'agglomérats suffisamment grandes. Ces deux conditions mises ensemble augmentent considérablement les temps de calculs, ce qui explique pourquoi seules les fractions volumiques les plus faibles ($f_p \in [1, 5]\%$) ont pu être homogénéisées. Les paramètres (N_{it} et R_a) utilisés pour chaque fraction volumique sont résumés dans la Table IV.1, ainsi que les résultats de l'ajustement par la méthode des moindres carrés. La Fig. IV.24 illustre cette étude pour respectivement $f_p = 2\%$ ($R_{p/d} = 4$) et $f_p = 4\%$ ($R_{p/d} = 5$). Les mêmes figures pour $f_p = 1$ et 5% sont disponibles dans l'annexe F.6.

Contrairement aux textures monophasiques du chapitre III pour lesquelles la partie imaginaire de leur perméabilité effective est si faible qu'il est préférable de la négliger et de ne faire l'ajustement qu'avec la partie réelle²⁷, cela n'est pas le cas ici. En effet, pour les textures biphasiques considérées dans ce chapitre, il est absolument nécessaire d'incorporer la partie imaginaire

²⁷. Faire cela permet de diminuer le nombre de variables d'ajustement et donc de réduire certaines instabilités lors de l'ajustement avec les moindres carrés.

TABLE IV.1 – Tableau récapitulatif de l’homogénéisation sur les flux des milieux biphasiques.

f_p	N_{it}	R_a [μm]	ε_{eff}	μ_{eff}	n_{eff}	Z_{eff}
0.01	1600	7.0	1.066+0.272i	1.171+0.831i	1.141+0.528i	1.123+0.209i
0.02	1600	6.0	1.079+0.681i	1.445+1.795i	1.280+1.141i	1.326+0.221i
0.03	1600	5.0	1.365+0.975i	2.291+2.324i	1.780+1.519i	1.390+0.120i
0.04	1600	4.0	1.196+1.107i	1.648+2.048i	1.412+1.513i	1.267+0.093i
0.05	1600	3.0	1.885+2.056i	3.145+3.341i	2.435+2.621i	1.283-0.008i

de la perméabilité effective. Autrement, l’ajustement des moindres carrés ne donne pas des résultats satisfaisants. Cet effet est visible sur les Fig. IV.24(c) et (d), et plus particulièrement leur agrandissement Fig. IV.24(e) et (f), représentant respectivement le diagramme de diffusion des cas $f_p = 2\%$ et $f_p = 4\%$. Les courbes bleues sont obtenues en faisant l’ajustement uniquement avec la partie réelle de la perméabilité effective, alors que les rouges considèrent aussi la partie imaginaire. Ne prendre que la partie réelle ne permet pas de modéliser le flux cohérent. Au contraire, considérer la partie imaginaire permet un bien meilleur accord entre flux cohérent et homogène. Malgré tout, l’accord n’est pas parfait et de petites différences (surtout liées à l’intensité des franges) sont visibles. Dans le meilleur des cas, ces écarts peuvent être attribués à un nombre d’agglomérats insuffisant impliquant que le flux cohérent n’est pas parfaitement calculé, et/ou à un volume insuffisant ne permettant pas d’atteindre une représentativité parfaite. Dans le pire des cas, ces écarts pourraient indiquer que les textures biphasiques ne sont pas homogénéisables : en cause un comportement trop résonant.

Comme anticipé dans la sect. IV.3.4, la perméabilité effective extraite diffère significativement de l’unité (cf. la Table IV.1 pour les valeurs exactes), ce qui est nécessaire pour obtenir une égalité entre Z_0 et Z_{eff} , et donc par suite une faible réflectance en même temps qu’une forte absorptance. En parallèle, comme il a été montré dans la sect. III.3.3, une forte perméabilité effective tend à indiquer que le milieu considéré présente des résonances et donc diffuse fortement la lumière, ce qui est corroboré par la faible transmittance des milieux biphasiques. En effet, comme les échantillons sont minces par rapport à la longueur d’onde, l’atténuation de la transmittance ne peut se faire qu’à l’aide d’interférences destructives entre l’onde incidente et celle diffusée.

À partir de la permittivité et de la perméabilité effective, il est possible de calculer l’indice de réfraction effectif et l’impédance effective du milieu (voir les deux dernières colonnes de la Table IV.1). Concernant l’indice de réfraction effectif, on peut observer que sa partie imaginaire augmente avec la fraction volumique. Cela implique que le coefficient d’extinction κ_{ext} augmente lui aussi, ce qui est corroboré par l’augmentation de l’absorptance des textures. Comme il a déjà été discuté dans la sect. III.3.3, le coefficient d’extinction est la somme de celui de diffusion et d’absorption : $\kappa_{\text{ext}} = \kappa_{\text{sca}} + \kappa_{\text{abs}}$. De manière générale, pouvoir calculer κ_{sca} et κ_{abs} est très intéressant, et utile par exemple pour la description du transfert radiatif dans les matériaux à l’aide de l’équation du transfert radiatif (ETR) [387]. Mais la seule connaissance de κ_{ext} ne permet pas ce calcul. Néanmoins, d’autres données, comme l’absorptance du système, sont à notre disposition maintenant. Là-dessus, il serait très intéressant de travailler sur le lien qu’il peut y avoir entre l’absorptance simulée à partir d’un faisceau gaussien et le coefficient d’absorption.

Concernant l’impédance effective, à mesure que la fraction volumique augmente, sa partie imaginaire tend globalement vers 0, indiquant bien une amélioration de l’adaptation d’impé-

dances. En revanche, l'évolution de sa partie réelle est plus erratique et aucune tendance ne se dégage clairement. D'ailleurs, l'impédance effective se rapprochant le plus de l'unité (du point de vue de la distance dans le plan complexe calculée par $|Z_{\text{eff}} - 1|$) est celle pour $f_p = 1\%$. Ainsi, d'après l'homogénéisation, la réflectance la plus faible est obtenue pour $f_p = 1\%$, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus dans la sect. IV.3.4 montrant que $f_p = 1\%$ correspond à la réflectance la plus élevée. On peut donc déjà conjecturer que les propriétés effectives obtenues ici ne permettent pas de rendre compte des propriétés radiatives simulées à l'aide du faisceau gaussien. La provenance de cette contradiction est explorée plus en détails dans la section suivante, où (a) les propriétés radiatives d'une lame homogène calculées avec les propriétés effectives extraites ici sont comparées (b) aux propriétés radiatives calculées à partir du faisceau gaussien.

IV.5.2 Comparaison avec les propriétés radiatives

À partir des propriétés effectives calculées dans la section précédente, il est possible de calculer l'absorptance, la réflectance et la transmittance de la lame homogénéisée correspondante, d'épaisseur 400 nm en fonction de l'angle d'incidence pour une longueur d'onde de 2 μm . Le résultat de ce calcul pour $f_p \in [1, 2, 3, 5]\%$ est représenté sur les Fig. IV.25(a-d) (voir les courbes en pointillées libellées «Hom»). Superposés à ces courbes se trouvent les propriétés radiatives des échantillons biphasiques (voir les points libellés «Sim») obtenues à l'aide du faisceau gaussien (ces résultats sont les mêmes que ceux présentés sur la Fig. IV.20). Comme anticipé dans la section précédente, les propriétés effectives calculées à l'aide de l'homogénéisation sur les flux ne permettent pas de modéliser les propriétés radiatives du milieu particulaire. Dans tous les cas testés, la réflectance ainsi que la transmittance sont sous-estimées (excepté pour $f_p = 1\%$ où une très large surestimation de la transmittance est observée), alors que l'absorptance est surestimée.

Comme attendu au vue de l'impédance effective, la plus grande erreur sur la réflectance est obtenue pour $f_p = 1\%$. Pour quantifier cette erreur, il est possible de considérer la quantité suivante : $\Delta R = \sum_i [R(\theta_i) - R_{\text{hom}}(\theta_i)] / R(\theta_i)$ qui est représentée sur la Fig. IV.25(e) en fonction de la fraction volumique. Pour expliquer cette erreur, il est important de se rappeler que l'homogénéisation sur les flux ne considère que le flux cohérent et ignore le flux incohérent. Autrement dit, lorsque le flux incohérent est non-négligeable, l'homogénéisation devient restrictive, en ce sens qu'elle ne permet pas de rendre compte du comportement global de la texture. Or, il est possible d'observer sur les diagrammes de diffusion des Fig. IV.24(e) et (f) que la composante principale du flux rétrodiffusé des textures biphasiques est le flux incohérent. Donc, la majeure partie du flux rétrodiffusé n'est pas considérée par l'homogénéisation. Pour aller plus loin dans l'analyse, il est possible de calculer le taux d'incohérence rétrodiffusé, défini comme le ratio entre la section efficace de diffusion rétrodiffusé incohérente ($\sigma_{\text{incoh}}(\text{rétro})$) et la section efficace de diffusion moyenne ($\langle \sigma_{\text{sca}} \rangle$). Le résultat est reporté sur un autre axe de la Fig. IV.25(e) et montre que le flux incohérent contribue à plus de 80 % du flux rétrodiffusé. De plus, on peut observer une très forte corrélation entre le taux d'incohérence rétrodiffusée et l'erreur sur la réflectance. On peut donc en déduire que c'est bien la présence d'incohérence rétrodiffusé non prise en compte par l'homogénéisation qui empêche les propriétés effectives de modéliser la réflectance simulée.

Concernant la transmittance, une analyse similaire peut être faite. L'erreur sur la transmittance (calculée avec une formule similaire à celle de la réflectance) et le taux d'incohérence transmise sont représentés sur la Fig. IV.25(f) sur deux axes différents. En comparaison à la réflectance, ici aucune corrélation n'est observable. En effet, le taux d'incohérence ne fait que

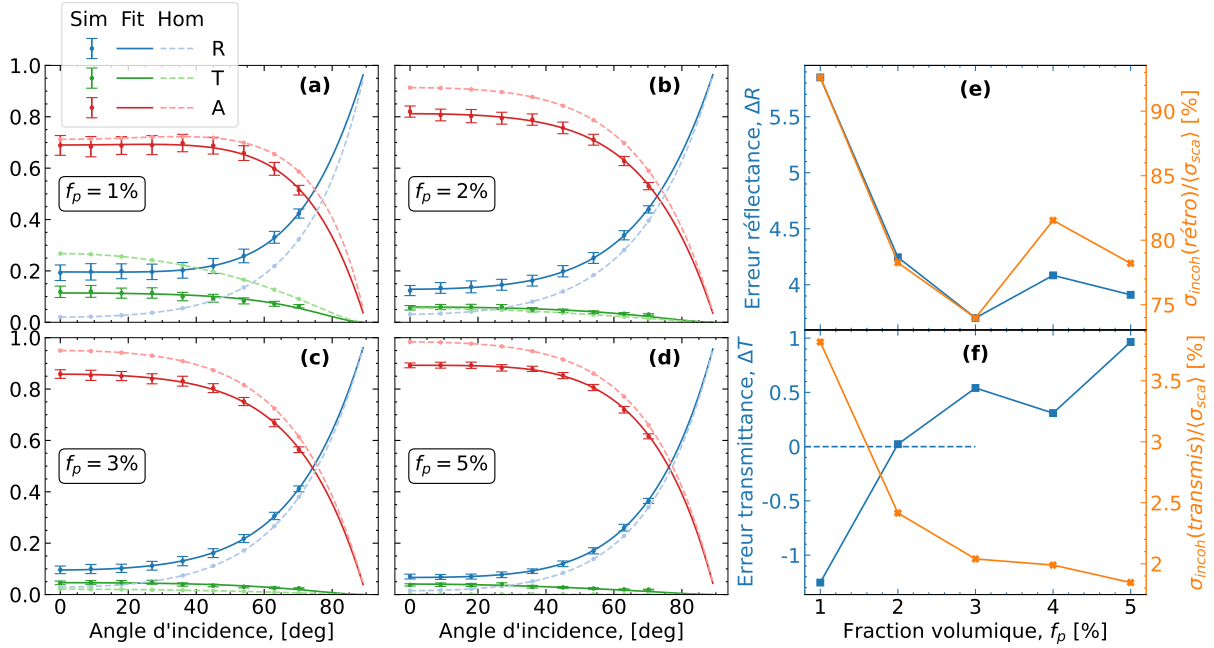


FIGURE IV.25 – Homogénéisation sur les propriétés radiatives

Les propriétés radiatives en fonction de l'angle d'incidence pour une fraction volumique de (a) 1%, (b) 2%, (c) 3% et (d) 5%. Les propriétés radiatives sont calculées avec un faisceau gaussien (sim), une plaque homogène dont l'indice est ajusté pour reproduire les propriétés (fit) ou une plaque homogène avec les propriétés effectives de l'homogénéisation sur les flux (hom). (e)/(f) Comparaison entre l'erreur sur la réflectance/transmittance et le flux incohérent rétrodiffusé/transmis en fonction de la fraction volumique.

diminuer alors que l'erreur sur la transmittance passe par un minimum pour $f_p = 2\%$ ²⁸. De ce fait, l'incohérence transmise ne permet pas d'expliquer l'erreur sur la transmittance. Pour comprendre pourquoi l'incohérence rétrodiffusée explique l'erreur sur la réflectance, alors que l'incohérence transmise ne le permet pas pour la transmittance, il est nécessaire de rappeler la différence fondamentale entre ces deux quantités. D'une part, la réflectance ne peut être générée que par le système étudié; s'il n'y a pas de système, il n'y a pas de réflectance. Par conséquent, la réflectance est directement proportionnelle aux flux cohérent et incohérent diffusés par le système. En comparaison, deux contributions génèrent la transmittance : l'onde diffusée par le système et l'onde incidente. Les interférences entre les deux ondes complexifient alors le lien entre les flux cohérent et incohérent et la transmittance.

Comme l'homogénéisation sur les flux ne permet pas de modéliser les propriétés radiatives simulées par un faisceau gaussien, il paraît intéressant de chercher s'il existe une lame homogène permettant de modéliser au mieux ces données. Faire cet ajustement par la méthode des moindres carrés permet d'obtenir les courbes en trait plein (libellées «Fit») des Fig. IV.25(a-d). Les ajustements obtenus permettent la parfaite modélisation des données en fonction de l'angle d'incidence. En revanche, la solution obtenue n'est pas unique et un certain nombre de couples $(\varepsilon_{\text{eff}}, \mu_{\text{eff}})$ (potentiellement une infinité?) permettent de modéliser les propriétés radiatives. Cet effet est visible sur la Fig. IV.26(a) où les données pour $f_p = 1\%$ sont parfaitement modélisées

28. Une erreur négative signifie que la transmittance est surestimée, et positive implique une sous-estimation.

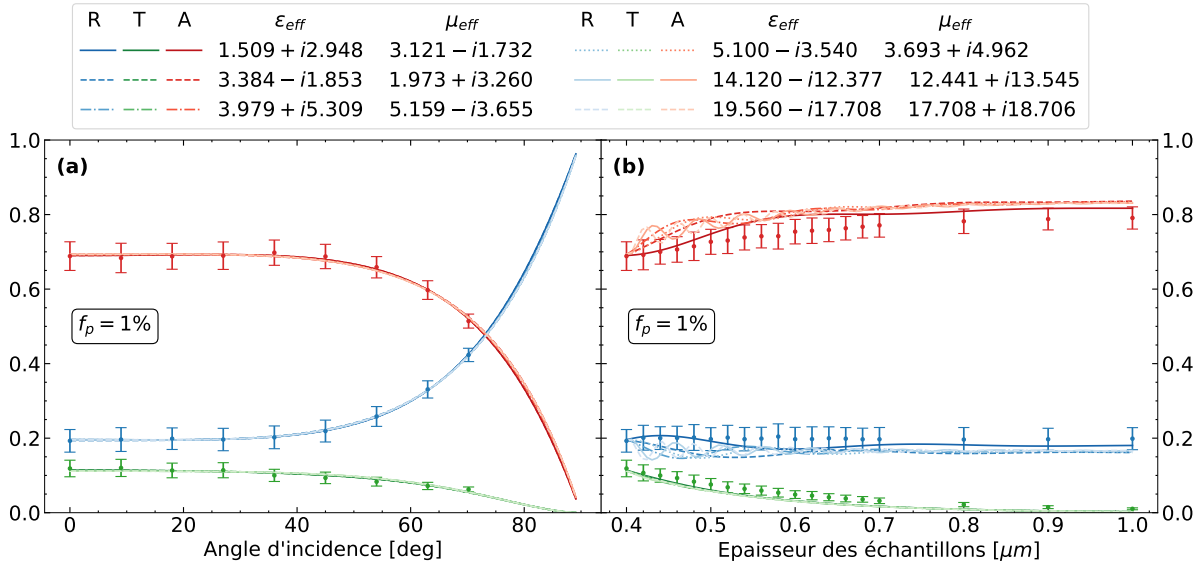


FIGURE IV.26 – Différentes propriétés effectives équivalentes en terme de propriétés radiatives (a) Les propriétés radiatives en fonction de l’angle d’incidence pour une fraction volumique $f_p = 1\%$. Les six courbes obtenues avec six couples de propriétés effectives différentes sont superposées et permettent toutes une parfaite correspondance avec les données simulées. (b) Les propriétés radiatives en fonction de l’épaisseur des échantillons pour $f_p = 1\%$. Aucune des six propriétés effectives trouvées pour (a) ne permettent de modéliser l’évolution en fonction de l’épaisseur.

par six couples différents (d’autres couples peuvent être obtenus). L’accord est tellement bon qu’il est quasiment impossible de voir les différences entre les solutions.

Pour tenter de discriminer la véritable solution parmi toutes celles obtenues, il est possible d’utiliser une autre variable que l’angle d’incidence : l’épaisseur des échantillons. Le calcul des propriétés radiatives moyennées sur 400 échantillons en incidence normale et pour une épaisseur croissante est reporté sur la Fig. IV.26(b) pour une fraction volumique $f_p = 1\%$. Superposées à ces courbes, celles obtenues à partir d’une lame homogène et des six couples de propriétés effectives sont aussi représentées. Aucune des solutions ne permet de modéliser l’évolution des propriétés radiatives simulées. Donc, les propriétés effectives obtenues pour une épaisseur ne sont pas applicables pour une autre épaisseur. De plus, même en faisant un ajustement directement sur ces données en fonction de l’épaisseur, aucune solution permettant de les modéliser n’a été trouvée. Cela pose la question du sens physique et de la véracité des propriétés effectives obtenues à l’aide des propriétés radiatives. En effet, on sait que les propriétés effectives ne permettent de modéliser que la partie cohérente de la réponse électromagnétique des échantillons. Or, la manière dont les propriétés radiatives ont été calculées ne permet pas de faire la distinction entre partie cohérente et incohérente. Il ne semble donc pas possible de faire de l’homogénéisation à partir des propriétés radiatives (absorptance, réflectance et transmittance) calculées dans les sections précédentes. Pour faire de l’homogénéisation avec ces propriétés radiatives, il serait nécessaire de pouvoir calculer leur équivalent cohérent (A_{coh} , R_{coh} et T_{coh}).

IV.6 Élargissement au 3D : cas de sphères

IV.6.1 Définition du système

Jusqu'à maintenant, l'ensemble des calculs ont été réalisés pour des particules circulaires, i.e. des particules 2D, mises dans des lames d'épaisseur $L_z = 400$ nm et ayant une longueur L_x suffisante pour que l'absorptance soit définissable à partir de l'efficacité d'absorption Q_{abs} . Pour reproduire ce genre de calculs en 3D, i.e. pour des particules sphériques, le système à considérer est un pavé droit d'épaisseur $L_z = 400$ nm dont la longueur L_x et la largeur L_y doivent être correctement ajustées pour que l'absorptance soit définissable²⁹. Or, comme on va le voir plus en détail dans la sect. IV.6.3, les tailles à considérer sont trop importantes pour que les simulations associées puissent être exécutées sur nos serveurs de calculs (i.e. elles requièrent trop de RAM). Par ailleurs, alors qu'en 2D l'utilisation d'un faisceau gaussien n'implique aucune complication numérique par rapport à une onde plane, en 3D, les temps de calculs sont beaucoup plus longs pour un faisceau gaussien qu'une onde plane. Pour garder des temps de calculs raisonnables, il a donc été décidé d'utiliser l'onde plane plutôt que le faisceau gaussien, ce qui se fait au détriment des effets de bord. En conséquence de tout cela, il ne nous est pas possible de simuler l'absorptance d'échantillons 3D.

En revanche, il est tout de même possible de simuler des systèmes de tailles modérées (contenant jusqu'à ~ 1000 particules) et de comparer leur efficacité d'absorption Q_{abs} . Donc, plutôt qu'une étude complète (comme celle faite en 2D) de tous les mécanismes permettant une absorption parfaite dans les milieux désordonnés, notre objectif est d'étudier si la méthodologie développée en 2D (i.e. incorporer des particules diffusantes présentant une forte diffusion isotrope dans un milieu composé de particules absorbantes) permet aussi d'améliorer l'absorption en 3D. Pour faire cela, il est possible de comparer l'efficacité d'absorption d'échantillons monophasiques et biphasiques, qui est définie par $Q_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}}/L_x L_y$. Mais avant de pouvoir faire ces simulations, il est nécessaire de définir les propriétés des particules absorbantes (c_p , δ_p , f_p) et diffusantes (n_d et $R_{p/d}$), leur rayon étant toujours fixé à respectivement $r_p = 20$ nm et $R_d = 80$ nm. La fraction volumique est fixée à 2%. Cette valeur modérée nous permet de considérer des échantillons avec des dimensions latérales allant jusqu'aux alentours de $L_x, L_y \lesssim 3 \mu\text{m}$; après quoi la RAM nécessaire dépasse nos capacités de calculs. Comme l'absorptance n'est pas définissable pour ces tailles d'échantillons (cf. Fig. IV.7), il ne nous est pas possible de faire la minimisation de $1 - \langle A \rangle_N$ pour obtenir les paramètres optimaux. On va donc devoir se contenter de paramètres sous-optimaux définis à partir du comportement d'une particule unique. En résumé, l'idée générale de cette section dédiée au 3D n'est pas de proposer une étude aussi complète que celle faite en 2D, mais plutôt de faire une preuve de concept, i.e. de montrer que les résultats du 2D sont applicables au 3D.

Pour les particules absorbantes, le maximum de la section efficace d'absorption (σ_{abs}) d'une sphère unique de rayon 20 nm à une longueur d'onde de $2 \mu\text{m}$ est obtenu pour $c_p = 0.3323$ et $\delta_p = 5.142 \times 10^{-4}$. Concernant les particules diffusantes, comme le montre la Fig. IV.27(a), le maximum de diffusion du premier ordre multipolaire est obtenu pour un indice de réfraction de $n_d = 12.42$ (étoile bleue). Le diagramme de diffusion associé à ce maximum pour une illumination selon les z positifs et une polarisation linéaire est reporté sur la Fig. IV.27(b). Dans la direction

29. Par simplicité, on considérera des longueurs et largeurs égales $L_x = L_y$.

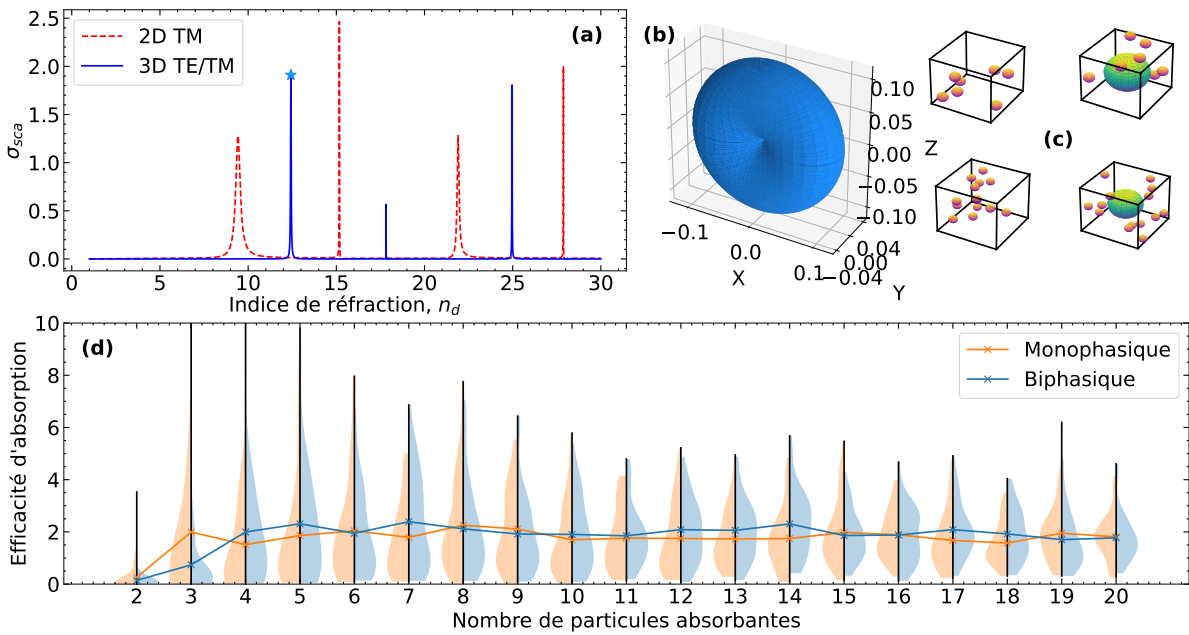


FIGURE IV.27 – Définition des paramètres de la texture 3D

(a) La section efficace de diffusion d'une particule sphérique en fonction de l'indice de réfraction pour $R/\lambda = 0.04$. (b) Le diagramme de diffusion d'une particule sphérique d'indice de réfraction $n_d = 12.42$. (c) Systèmes utilisés pour définir le ratio $R_{p/d}$: une particule diffusante entourée d'un nombre N de particules absorbantes ou uniquement les particules absorbantes. (d) L'efficacité d'absorption en fonction du nombre de particules absorbantes moyennée sur 50 systèmes. Les zones en couleurs montrent la distribution de l'ensemble des valeurs.

des x , le flux est bien isotrope, mais pas dans celle des y . Pour obtenir un flux plus isotrope globalement, il est possible de considérer d'autres polarisations, telle qu'une polarisation circulaire. Malgré tout, comme on le verra dans les sections suivantes, l'absorption des échantillons désordonnés (monophasiques et biphasiques) n'est pas sensible à la polarisation. Il ne semble donc pas important que le flux des particules diffusantes soit parfaitement isotrope dans toutes les directions. Pour rappel, en 2D, le maximum de diffusion d'une particule diffusante est obtenu pour $n_d = 9.44$, comme le remontre la Fig. IV.27(a). En revanche, l'indice optimal de la texture biphasique est légèrement supérieur à 9.44, et est plutôt aux alentours de 9.55. Dans le même ordre d'idée, l'indice de réfraction utilisé pour la texture biphasique 3D est de $n_d = 12.5$. À noter donc que l'indice de réfraction nécessaire en 3D est supérieur à celui en 2D.

Comme dans le cas 2D, le paramètre le plus complexe à fixer de la texture biphasique est le ratio $R_{p/d}$ entre le nombre de particules absorbantes et diffusantes. En revanche, en comparaison au cas 2D où il était possible de calculer l'absorptance de très larges échantillons pour différents ratios et donc de sélectionner le meilleur, une telle étude n'est pas possible en 3D. De plus, comme les permittivités des particules absorbantes et diffusantes n'ont pas été optimisées, les textures résultantes sont déjà sous-optimales. Dès lors, il n'est pas nécessaire d'obtenir le ratio parfait, mais seulement une valeur convenable permettant de mettre en évidence (ou non) le gain d'absorption apporté par les particules diffusantes. L'idée pour obtenir cette valeur convenable est de comparer l'efficacité d'absorption moyenne $\langle Q_{abs} \rangle$ sur (i) un ensemble de systèmes contenant une particule diffusante entourée d'un nombre N de particules absorbantes (biphasiques) avec (ii) celle des systèmes contenant uniquement les particules absorbantes (monophasiques). La

Fig. IV.27(c) montre deux exemples ($N = 7$ et $N = 14$) de chaque système. Les résultats d'une telle simulation pour un ensemble de 50 échantillons sont reportés sur la Fig. IV.27(d) sous forme de graphe en violon. Les zones oranges et bleues représentent respectivement la densité de probabilité des systèmes monophasique et biphasique. On peut observer que plus le nombre de particules absorbantes est grand et plus les deux densités de probabilité se ressemblent, indiquant que la particule diffusante a de moins en moins d'importance. Superposée à ces graphiques, la valeur moyenne de l'efficacité d'absorption de chaque texture est tracée à l'aide de croix. Les deux plus grandes différences entre ces deux moyennes en faveur du milieu biphasique sont obtenues pour $N = 7$ et $N = 14$ particules absorbantes, i.e. pour un ratio $R_{p/d}$ de 7 et 14. Pour rappel, en 2D pour $f_p = 2\%$, le ratio optimal est $R_{p/d} = 2$, donc plutôt faible. Pour cette raison, le ratio $R_{p/d} = 7$ est choisi.

IV.6.2 Convergence des degrés multipolaires

La matrice carrée à considérer pour résoudre la diffusion de la lumière par un agglomérat de particules a une taille ($n_{\text{dim}} \times n_{\text{dim}}$) plus grande en 3D qu'en 2D, et donc consomme plus de RAM. Cela s'explique de deux façons : (i) pour des particules de même rayon, il est possible de mettre plus de particules dans un volume que sur une surface équivalente³⁰, (ii) en 3D, il est nécessaire de considérer deux coefficients de diffusion (communément prénommés «électriques» et «magnétiques») pour résoudre la diffusion de la lumière par une sphère [56, sect. 9.25], comparé à un unique coefficient en 2D. Lorsque plusieurs sphères sont alors mises en interaction, ces coefficients deviennent inter-dépendants, augmentant la taille n_{dim} du système d'équations à résoudre. Cette taille est donnée par :

$$\begin{cases} n_{\text{dim}}^{2\text{D}} = N(2d^m + 1), & (2\text{D}), & (\text{IV.25a}) \\ n_{\text{dim}}^{3\text{D}} = N(2d^m + 2)(d^m + 3), & (3\text{D}), & (\text{IV.25b}) \end{cases}$$

où N est le nombre de particules (circulaires ou sphériques) dans l'agglomérat et d^m est le degré multipolaire utilisé. Par exemple, pour $N = 1000$ particules calculées avec $d^m = 5$ degrés multipolaires, les matrices à manipuler en 2D nécessitent ~ 1.8 GB de RAM, contre ~ 137 GB en 3D. En clair, pour pouvoir calculer les échantillons les plus larges possibles, il est impératif de minimiser le nombre de degrés multipolaires nécessaires pour calculer l'efficacité d'absorption.

Comme on a vu dans la sect. III.2.1, pour minimiser la quantité de degrés multipolaires nécessaires à la bonne convergence de la simulation, il est possible d'augmenter la distance minimale entre particules (δ_{ij})³¹. En revanche, augmenter cette distance a tendance à diminuer l'absorption globale du système, ce qui va à l'encontre de ce qu'on essaye de faire. Autrement dit, un compromis entre absorption et degrés multipolaires est à trouver. Pour cela, on fixe le nombre de degrés multipolaires des particules absorbantes à cinq et celui des diffusantes à dix, et on cherche la distance minimale entre les particules qui permet d'obtenir une bonne convergence avec ces valeurs. Ce choix de cinq et dix degrés multipolaires a été fait en se basant sur deux critères :

30. Par exemple, dans un cube de $1 \mu\text{m}$ de côté, il est possible de mettre environ 4476 particules de rayon 20 nm et de fraction volumique 15%, alors que dans un carré de $1 \mu\text{m}$ de côté, il en rentre seulement 119.

31. Lorsqu'on parle de distance minimale entre particules, on fait référence à la distance qu'il y a entre deux interfaces de particules. La relation avec la notion de rayon d'exclusion introduit dans la sect. III.1.5 est donnée par : $r_\delta = r_i + \delta_{ii}/2$.

- le nombre de particules absorbantes est sept fois plus important ($R_{p/d} = 7$) que celui des diffusantes, d'où un degré multipolaire beaucoup plus faible,
- en 2D, le degré multipolaire des particules diffusantes impacte plus la convergence des propriétés radiatives des textures biphasiques (sect. IV.3.1), d'où un degré multipolaire plus important que celui des absorbantes.

Pour la texture absorbante (resp. diffusante), le calcul de l'erreur relative sur l'efficacité d'absorption (resp. de diffusion) d'un échantillon de dimensions $L_x = L_y = 650 \text{ nm}$ ³² en fonction du degré multipolaire $d_a^m \in \llbracket 1, 10 \rrbracket$ (resp. $d_d^m \in \llbracket 1, 15 \rrbracket$) est reporté sur la Fig. IV.28(a) (resp. (b)). Cette erreur relative est calculée en normalisant la différence entre Q_{abs} calculée à un degré d_a^m et celle à $d_a^m = 10$ par Q_{abs} calculée à $d_a^m = 10$, i.e. $|Q_{\text{abs}}(10) - Q_{\text{abs}}(d_a^m)|/Q_{\text{abs}}(10)$. L'objectif de convergence est fixé à une erreur de 1% (trait horizontal en pointillés). Pour les particules absorbantes, aucune distance minimale ($\delta_{pp} = 0 \text{ nm}$) ne permet pas d'obtenir la convergence

32. Le nombre de particules absorbantes est de 90 et celui des diffusantes de 9. Dans l'échantillon biphasique associé, le nombre de particules absorbantes diminue à 63.

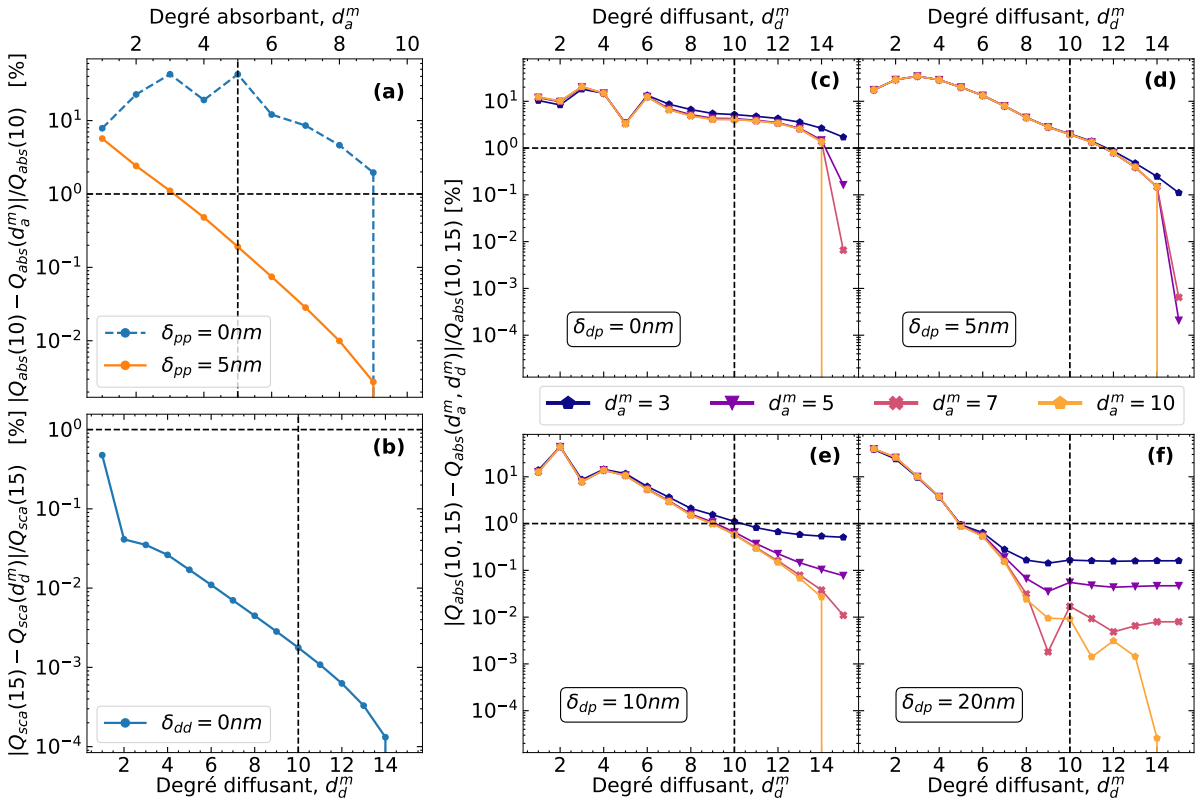


FIGURE IV.28 – Convergence des propriétés radiatives de systèmes 3D avec le nombre de degrés multipolaires

(a)/(b) L'erreur relative de l'efficacité d'absorption/de diffusion d'un échantillon absorbant/diffusant en fonction du nombre de degrés multipolaires. (c-f) L'erreur relative de l'efficacité d'absorption d'un échantillon biphasique en fonction du degré multipolaire des particules diffusantes (d_d^m) pour différents degrés multipolaires des particules absorbantes (d_a^m) et cela pour différentes distances minimales entre les particules diffusantes et absorbantes (c) $\delta_{dp} = 0 \text{ nm}$, (d) $\delta_{dp} = 5 \text{ nm}$, (e) $\delta_{dp} = 10 \text{ nm}$ et (f) $\delta_{dp} = 20 \text{ nm}$.

souhaitée sur les propriétés simulées et cela même avec 10 degrés multipolaires. En revanche, imposer une distance de $\delta_{pp} = 5$ nm le permet et sera donc utilisé pour la suite. Pour les particules diffusantes, aucune distance minimale n'est nécessaire pour obtenir la convergence souhaitée.

Lorsque les textures absorbantes et diffusantes sont fusionnées pour obtenir la texture biphasique, il est possible d'imposer une distance minimale entre les particules diffusantes et absorbantes (δ_{dp}). Le calcul de l'erreur relative sur l'efficacité d'absorption en fonction du degré des particules absorbantes et diffusantes (et cela pour quatre valeurs de distance $\delta_{dp} \in [0, 5, 10, 20]$ nm) est représenté sur les Fig. IV.28(c-f). Comme pour les textures absorbantes, ne prendre aucune distance entre les particules ($\delta_{dp} = 0$ nm) ne permet d'obtenir aucune sorte de convergence des propriétés pour le nombre de degrés multipolaires testé (l'erreur diminue très doucement). Au contraire, prendre une distance de 5 nm permet bien d'apercevoir une convergence des propriétés, mais seulement pour des degrés de particules diffusantes supérieurs à 12. Pour qu'enfin une convergence soit obtenue (erreur inférieure à 1%) avec le nombre de degrés multipolaires fixés (cinq et dix), une distance d'au moins 10 nm est nécessaire. Prendre 20 nm permet de diminuer l'erreur à moins de 0.1 %, mais cela diminue aussi l'absorption globale. En effet, passer de 10 à 20 nm fait diminuer l'efficacité d'absorption de $Q_{\text{abs}} = 1.87$ à 1.06. Comme l'objectif est de maximiser le gain d'absorption par l'insertion des particules diffusantes, une distance de $\delta_{dp} = 10$ nm est choisie.

IV.6.3 Volume représentatif

Avant de faire la comparaison finale entre les milieux monophasiques et biphasiques, il est intéressant de faire l'étude de la convergence de l'efficacité d'absorption avec la taille latérale des échantillons. Pour cela, seules les particules absorbantes sont considérées. Avec les paramètres fixés dans les sections précédentes, il nous est possible de simuler des échantillons dont les dimensions vont jusqu'à $L_x, L_y \leq 2.8 \mu\text{m}$ (contenant donc ~ 1850 particules), après quoi la RAM nécessaire est supérieur aux 1.5 TB de notre plus gros serveur de calculs. L'efficacité d'absorption d'un ensemble d'échantillons est représentée sur la Fig. IV.29(a) en fonction des dimensions $L_x = L_y$ à l'aide d'un diagramme en violons, auquel est superposé le résultat pour un échantillon unique. Comme attendu, lorsque le système a une trop petite taille, son efficacité d'absorption peut être supérieure à 1 et donc ne représente pas une absorptance. En revanche, à partir de $L_x = 1.375 \mu\text{m}$, l'ensemble des valeurs est inférieur à 1 et pour une taille croissante la moyenne semble converger vers une valeur de ~ 0.65 . Cela indique que l'efficacité d'absorption pourrait correspondre à une absorptance et cela même si les dimensions des échantillons sont seulement de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Cela contraste grandement avec le cas 2D où une dimension au moins 15 fois supérieure à la longueur d'onde est nécessaire. Malheureusement, n'ayant pas accès à l'absorptance réelle de la texture absorbante 3D, il ne nous est pas possible d'estimer l'erreur commise sur l'évaluation de l'absorptance avec ces dimensions réduites.

Pour tenter d'estimer cette erreur, il est possible de s'appuyer sur les calculs précis du cas 2D en faisant l'hypothèse suivante : si la déviation standard relative (RSD) sur l'efficacité d'absorption calculée à partir d'une onde plane est la même en 2D et en 3D, alors l'erreur sur l'estimation de l'absorptance est aussi la même. Il est important de préciser que l'objectif ici n'est pas d'obtenir des valeurs d'erreurs quantitatives, mais plutôt une compréhension générale des dimensions nécessaires en 3D pour avoir une bonne estimation de l'absorptance. En d'autres mots, faut-il une taille aux alentours de $L_x = L_y = 5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ ou plus ? À cet effet, la RSD du cas 3D est

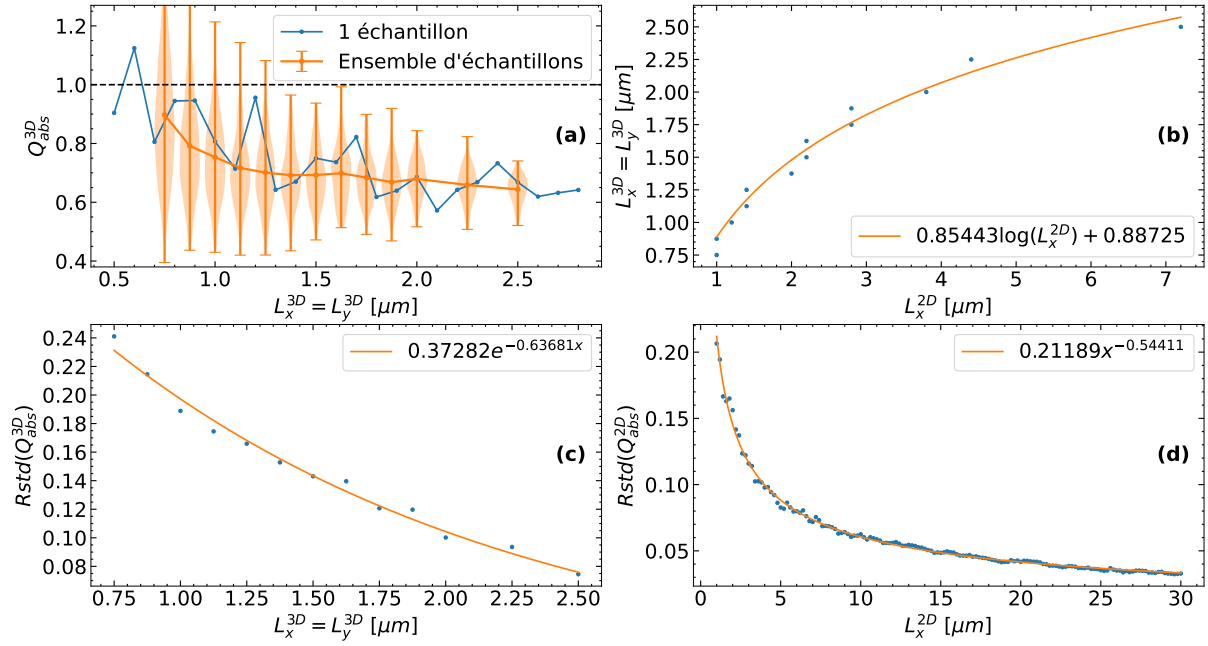


FIGURE IV.29 – Volume représentatif de l’efficacité d’absorption des systèmes 3D
(a) L’efficacité d’absorption en fonction de la dimension des échantillons 3D pour un échantillon ou un ensemble. Les zones en couleur représentent la distribution des valeurs obtenues. (b) Les dimensions en 3D en fonction de celles en 2D donnant lieu à la même déviation standard relative de l’efficacité d’absorption. (c) La déviation standard relative de l’efficacité d’absorption des systèmes 3D en fonction de leurs dimensions. (d) La même figure pour les systèmes 2D.

extraite à partir des données de la Fig. IV.29(a) et reportée sur la Fig. IV.29(c). À mesure que la longueur augmente, la RSD diminue, impliquant que les échantillons de l’ensemble sont de plus en plus similaires du point de vue de leur réponse électromagnétique. Par ailleurs, cette décroissance peut être modélisée très précisément à l’aide d’une fonction exponentielle (Éq. (IV.26b)). Pour pouvoir évaluer l’hypothèse énoncée, la simulation de l’efficacité d’absorption de 300 échantillons absorbants, 2D, de fraction volumique 2% et illuminés par une onde plane est effectuée pour différentes longueurs L_x et la RSD associée est reportée sur la Fig. IV.29(d). Comme pour le cas 3D, à mesure que la longueur augmente, la RSD diminue, mais cette fois, son évolution peut être modélisée par une loi en puissance, plutôt qu’exponentielle. Ces deux lois sont données par :

$$\begin{cases} \text{RSD}[Q_{\text{abs}}^{2\text{D}}](L_x) = 0.21189L_x^{-0.54411}, & (2\text{D}), & (\text{IV.26a}) \\ \text{RSD}[Q_{\text{abs}}^{3\text{D}}](L_x) = 0.34192e^{-0.58470L_x}, & (3\text{D}). & (\text{IV.26b}) \end{cases}$$

Sous l’hypothèse formulée précédemment, cette différence de modèle implique que la relation entre les volumes élémentaires représentatifs 2D et 3D n’est pas linéaire, mais exponentielle. Pour obtenir cette relation, il est nécessaire de résoudre l’équation $\text{RSD}[Q_{\text{abs}}^{3\text{D}}] = \text{RSD}[Q_{\text{abs}}^{2\text{D}}]$, ce qui donne :

$$L_x^{3\text{D}} = 0.93059 \log(L_x^{2\text{D}}) + 0.81839. \quad (\text{IV.27})$$

Par ailleurs, à partir des données de RSD simulées, il est possible d’extraire les couples $(L_x^{2\text{D}}, L_x^{3\text{D}})$ donnant approximativement lieu à la même RSD. Tous ces résultats sont représentés sur la Fig. IV.29(b) et sont en très bon accord entre eux. Cette relation non-linéaire entre les volumes

élémentaires représentatifs 2D et 3D est un avantage pour nous, car cela signifie que les dimensions nécessaires en 3D pour obtenir une convergence de l'efficacité d'absorption vers l'absorptance sont plus faibles que celles nécessaires en 2D.

Dans la sect. IV.2.1, on a montré qu'une longueur $L_x^{2D} \geq 30 \mu\text{m}$ permet d'estimer l'absorptance à partir de l'efficacité d'absorption et cela même si une onde plane est utilisée (auquel cas, un petit biais sur la valeur finale est obtenue). À l'aide de l'Éq. (IV.27), cela implique qu'en 3D la même convergence devrait être obtenue pour $L_x^{3D} \geq 4 \mu\text{m}$. À noter qu'une longueur de $L_x^{2D} = 70 \mu\text{m}$ correspond à $L_x^{3D} \approx 4.7 \mu\text{m}$. Autrement dit, sous l'hypothèse formulée précédemment, en 3D, il suffirait de considérer des échantillons autour de $L_x = L_y = 4 \mu\text{m}$ pour pouvoir extraire l'absorptance à partir de l'efficacité d'absorption. Ce résultat est en accord avec la Fig. IV.29(a) où une bonne convergence des propriétés est observée même pour des dimensions équivalentes à la longueur d'onde. Malheureusement, il nous est actuellement impossible de vérifier plus en avant ces différents résultats, car les simulations dépassent nos capacités de calculs. Avec les paramètres des textures choisis, des dimensions de $L_x = L_y = 4 \mu\text{m}$ avec $L_z = 400 \text{ nm}$, revient à calculer ~ 2815 particules absorbantes et ~ 402 particules diffusantes, impliquant des matrices de $\sim 2.15 \text{ TB}$, ce qui est supérieur au 1.5 TB de notre plus gros serveur. Ce calcul nous est donc impossible actuellement au CEMHTI.

Finalement, maintenant que l'équivalence entre 2D et 3D est connue, il nous est possible d'estimer l'erreur commise sur l'évaluation de l'absorptance avec des dimensions trop petites. Des échantillons 3D de dimensions $L_x = L_y = 2.8 \mu\text{m}$ sont équivalents à des échantillons 2D de longueur $L_x \approx 8.4 \mu\text{m}$. Le calcul de l'absorptance avec une onde plane sur de tels échantillons 2D résulte en $A_{8.4}^{2D} = 61.69 \%$. En comparaison, l'absorptance de référence des 300 systèmes 2D de longueur $L_x = 70 \mu\text{m}$ calculés avec un faisceau gaussien de largeur $\omega_x = 23.3 \mu\text{m}$ est de $A_{\text{ref}}^{2D} = 59.10 \%$. Par conséquent, dans ce cas-là, l'erreur commise en 2D par l'utilisation de trop petits échantillons illuminés par une onde plane est d'environ 5% . Sous l'hypothèse formulée précédemment, l'erreur commise en 3D par des échantillons de dimensions $L_x = L_y = 2.8 \mu\text{m}$ est alors aussi de 5% , ce qui, si on considère la taille réduite, n'est pas une erreur trop importante. En revanche, le calcul d'un seul échantillon de cette taille prenant plus de 8 h , il n'est pas envisageable de calculer la moyenne d'un ensemble de tels échantillons. Pour cette raison, les échantillons 3D utilisés dans la section suivante ont une taille $L_x = L_y = 2 \mu\text{m}$ (avec un temps de calcul de $1 \text{ h } 20 \text{ min}$), équivalant en 2D à $L_x \approx 3.6 \mu\text{m}$ et donnant lieu à une absorptance de $A_{3.6}^{2D} = 65.24 \%$. Ainsi, l'erreur commise est une surestimation d'environ 10% . Néanmoins, il est important de garder en tête que ces estimations d'erreurs reposent sur une hypothèse discutable et ne sont donc pas quantitatives et exactes. Leur but est de donner une idée générale de l'erreur commise en utilisant des échantillons de tailles réduites.

IV.6.4 Comparaison monophasique/biphasique

Maintenant que tous les paramètres des deux textures (monophasique et biphasique) sont fixés et que l'erreur commise par l'utilisation d'échantillons trop petits est approximativement connue, il est possible de comparer l'efficacité d'absorption des deux textures en 3D. Pour cela, le calcul de l'efficacité d'absorption pour 100 échantillons est reporté sur les Fig. IV.30(a) et (b) sous forme d'histogrammes et cela pour respectivement les deux polarisations TE et TM. Pour rappel, en 2D, seule la polarisation TM a été utilisée, car il n'est pas possible d'exciter les

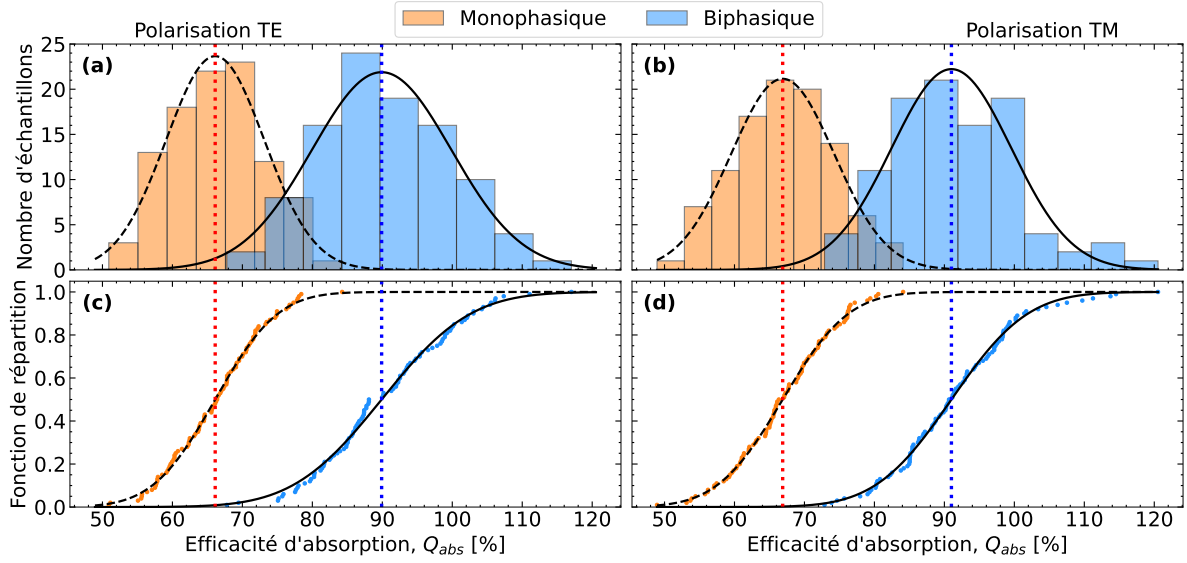


FIGURE IV.30 – Maximum de l'efficacité d'absorption moyenne des systèmes 3D
(a)/(b) La distribution de l'efficacité d'absorption sur 100 échantillons 3D (monophasiques ou biphasiques) pour une polarisation TE/TM. (c)/(d) Les fonctions de répartition associées aux distributions des figures (a)/(b).

plasmons avec la polarisation TE et donc d'obtenir de fortes absorptions. En 3D, ce n'est pas le cas, et les deux polarisations doivent donc être testées. L'absorptance du système est alors définie comme la moyenne des absorptances pour chaque polarisation. Dans notre cas, les deux textures désordonnées sont insensibles à la polarisation, en ce sens que les deux distributions sont globalement identiques. Cette insensibilité de nos systèmes à la polarisation peut être expliquée par le fait que (i) les particules sont des sphères dispersées de façon aléatoire, et (ii) dans la théorie de Mie, la diffusion d'une sphère est indépendante de la polarisation.

Chaque distribution peut être modélisée par une loi normale. Pour se faire l'ajustement des moindres carrés est réalisé sur la fonction de répartition associée à chaque histogramme et représentée sur les Fig. IV.30(c) et (d)³³. Comme on peut l'observer, les données sont en très bon accord avec la fonction de répartition d'une loi normale. À partir de ces ajustements, la moyenne de chaque distribution est alors connue et donnée par :

$$3D \quad \begin{cases} \langle Q_{\text{abs}}^{\text{mono}} \rangle_{\text{TE}} = 66.11 \% , & \langle Q_{\text{abs}}^{\text{mono}} \rangle_{\text{TM}} = 66.89 \% , & (\text{Monophasique}), & (\text{IV.28a}) \\ \langle Q_{\text{abs}}^{\text{bi}} \rangle_{\text{TE}} = 89.90 \% , & \langle Q_{\text{abs}}^{\text{bi}} \rangle_{\text{TM}} = 91.01 \% , & (\text{Biphasique}). & (\text{IV.28b}) \end{cases}$$

En prenant en compte la surestimation de 10 % due à la taille réduite des échantillons, ces valeurs doivent être corrigées, conduisant à $\langle Q_{\text{abs}}^{\text{mono}} \rangle_{3D} \approx 60 \%$ et $\langle Q_{\text{abs}}^{\text{bi}} \rangle_{3D} \approx 81 \%$. Sur la base de la méthodologie développée en 2D, ajouter des particules diffusantes dans une texture de particules absorbantes permet bien d'augmenter l'absorption du système et cela même en 3D. Par ailleurs, en 2D et pour une fraction volumique de 2 %, l'absorptance moyenne vaut $\langle A \rangle_{2D}^{\text{mono}} = 60.66 \%$ et $\langle A \rangle_{2D}^{\text{bi}} = 82.02 \%$. Autrement dit, les résultats obtenus en 3D sont très similaires aux 2D, malgré le fait que les paramètres des textures n'ont pas pu être optimisés, impliquant que l'absorption

33. Faire l'ajustement d'un modèle directement sur un histogramme n'est pas conseillé, en ce sens que l'ajustement dépendra du nombre de colonnes composant l'histogramme, qui est une valeur arbitraire. Au contraire, la fonction de répartition n'a pas ce problème et peut donc être utilisée.

pourrait être plus importante. Cette similitude tend aussi à indiquer que l'évaluation de l'erreur faite dans la sect. IV.6.3 n'est pas complètement aberrante.

Finalement, il est possible d'étudier l'absorption des deux textures en fonction de la longueur d'onde. Comme pour le cas 2D, l'indice de réfraction des particules diffusantes est considéré constant dans la gamme des longueurs d'onde d'intérêt. La fonction diélectrique des particules absorbantes est quant à elle modélisée par un modèle de Drude (Éq. (IV.22)). L'efficacité d'absorption moyennée sur huit échantillons monophasiques/biphasiques est reportée sur les Fig. IV.31(a)/(b) en fonction de la longueur d'onde. Les barres d'erreur englobent les huit valeurs obtenues et aucune correction de la surestimation due à la taille réduite des échantillons n'a été faite. Superposées à ces courbes, trois simulations de l'efficacité d'absorption pour $\lambda \in [1.8, 1.95, 2] \mu\text{m}$ et 100 échantillons sont représentées par des croix noires. À chacun de ces points est associé un graphe représentant l'histogramme de la distribution des 100 valeurs obtenues (nombre d'échantillons en fonction de l'efficacité d'absorption) et son ajustement à l'aide d'une loi normale et réalisée sur les fonctions de répartition associées (non représentées).

De la même manière que pour le cas 2D, la largeur à mi-hauteur est plus faible pour la

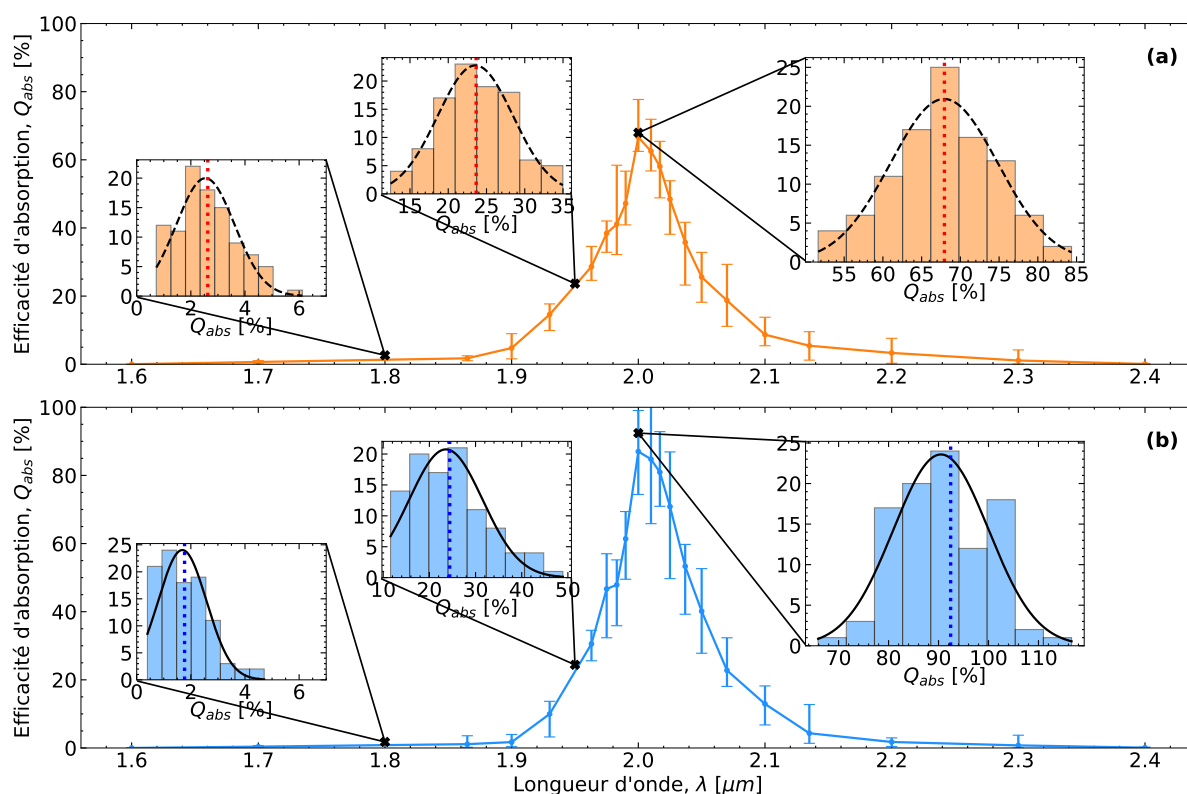


FIGURE IV.31 – Efficacité d'absorption moyenne des systèmes 3D en fonction de la longueur d'onde

(a) L'efficacité d'absorption moyennée sur 8 échantillons monophasiques en fonction de la longueur d'onde. Les barres d'erreur englobent l'ensemble des 8 valeurs obtenues. Superposées à ces courbes, l'efficacité d'absorption moyennée sur 100 échantillons pour $\lambda \in [1.8, 1.95, 2] \mu\text{m}$ est représentée (croix noires). L'histogramme de l'efficacité d'absorption des 100 échantillons est associé à chacune des croix. (b) La même figure pour les systèmes biphasiques.

texture biphasique que monophasique, ce qui est entièrement dû au fait que son maximum est plus élevé. Par ailleurs, dans les deux cas (mono/biphasique), ces largeurs sont très similaires à celles obtenues en 2D pour 2%. Combiné avec le fait que le maximum d'absorption est aussi similaire en 2D et en 3D, cela semble indiquer que faire une étude en 2D permet d'avoir une bonne idée des potentialités en 3D.

IV.7 Points clés du chapitre

- L'absorptance d'un échantillon de taille finie peut être obtenue à partir de l'efficacité d'absorption à condition que l'échantillon soit suffisamment grand et que les effets de bord soient minimisés, ce qui peut être accompli par l'utilisation d'un faisceau gaussien.
- L'absorptance d'une lame mince par rapport à la longueur d'onde et constituée de particules absorbantes (milieu monophasique) est limitée, en cause une transmittance trop importante et surtout une forte réflectance indépendante de la fraction volumique.
- Une lame mince par rapport à la longueur d'onde et constitué d'un milieu biphasique (particules absorbant la lumière conjointement avec des particules diffusantes) permet de réaliser des absorptances quasi-parfaites lorsque les paramètres sont correctement ajustés.
- Pour obtenir une absorptance optimale, les particules diffusantes doivent réfléchir un maximum de lumière et cela de manière la plus isotrope possible.
- L'absorptance des milieux biphasiques est robuste à différentes perturbations, telles qu'un changement de l'angle d'incidence, une distribution en taille des particules, ou un changement de type d'illumination.
- L'homogénéisation des milieux biphasiques à l'aide de la méthode sur les flux ne permet pas de rendre compte des propriétés radiatives des échantillons, en cause une incohérence trop forte rendant les propriétés effectives restrictives.
- Passer d'un système 2D (particules circulaires) à un système 3D (particules sphériques) implique que les systèmes numériquement simulables par nos serveurs sont trop petits par rapport à la longueur d'onde. Par conséquent, les propriétés radiatives ne peuvent plus être parfaitement calculées à partir des sections efficaces. Il est cependant possible d'avoir une estimation de leur valeur.
- Comme en 2D, l'efficacité d'absorption des milieux biphasiques 3D est plus importante que celle des monophasiques 3D, montrant que la méthodologie développée en 2D est applicable au 3D.

Chapitre

V

Conclusion et perspectives

V.1 Conclusions

Étant donné l'omniprésence des matériaux désordonnés dans la vie courante et les multiples applications en tirant bénéfice, la compréhension de leurs comportements (électromagnétiques, mécaniques, thermiques...) est d'une importance capitale. Dans le cadre spécifique de ce travail doctoral, nous nous sommes exclusivement intéressés au comportement électromagnétique de suspensions de nanoparticules dispersées aléatoirement dans l'espace. De par le caractère aléatoire de ces milieux, l'interaction lumière-matière peut être très complexe à modéliser, et la simulation de larges domaines est bien souvent nécessaire pour assurer le caractère représentatif des différents phénomènes (diffusions multiples, interférences...) se déroulant dans un échantillon macroscopique. En conséquence, le temps de simulation et la charge numérique peuvent être élevés, restreignant les investigations possibles.

Face à ce problème, l'utilisation d'approximations simplificatrices est courante dans la littérature, et les deux principales sont l'hypothèse du régime indépendant, et l'applicabilité inconditionnelle des théories des milieux effectifs, qui permettent l'homogénéisation de milieux inhomogènes à l'aide d'équations analytiques reliant les propriétés effectives aux caractéristiques du milieu hétérogène (permittivité des hétérogénéités, fraction volumique...). Pour des milieux particuliers, la formule de Maxwell Garnett est ainsi souvent employée dès lors que les particules sont très petites par rapport à la longueur d'onde et que la fraction volumique reste en dessous de 10 – 15 %.

Alors que la notion de régime indépendant et ses conditions d'applications peuvent être vagues, les limites de la formule de Maxwell Garnett sont globalement plus claires : elle ne s'applique, certes, que pour des hétérogénéités très petites devant la longueur d'onde mais, de plus, que si le milieu multiphasique n'est pas résonant, comme nous l'avons montré dans ce manuscrit. Dans le cas contraire, l'extraction des propriétés effectives inhérentes à l'homogénéisation doit être réalisée à partir de la résolution des équations de Maxwell. Plus spécifiquement, l'homogénéisation consiste à modéliser, à l'aide d'un milieu homogène ayant des propriétés dites effectives, la partie cohérente des champs électromagnétiques en interaction avec un milieu hétérogène complexe. Cela implique que si l'autre partie, dite incohérente, n'est pas négligeable, alors l'homogénéisation est restrictive, en ce sens qu'elle ne modélise pas entièrement le comportement électromagnétique du milieu. À partir de la connaissance des propriétés effectives, d'autres gran-

deurs physiques peuvent être calculées, telles que le coefficient d'extinction du milieu hétérogène κ_{ext} directement proportionnel à la partie imaginaire de l'indice de réfraction effectif n_{eff} .

Le principal défi de l'homogénéisation est de réussir à calculer ces propriétés effectives en milieu complexe, où l'interaction lumière/matière peut obéir à des modes d'interaction non conventionnels. Dans ce contexte, l'un des objectifs de cette thèse a été d'étudier de manière rigoureuse l'homogénéisation de milieux désordonnés constitués de nanoparticules, c'est-à-dire en se basant sur la résolution des équations de Maxwell dans des systèmes de milliers de particules. À cet effet, l'originalité de ce travail réside dans son utilisation de systèmes 2D plutôt que 3D, permettant de diminuer la charge numérique sans enlever de généralité aux phénomènes étudiés.

Le premier volet de ce manuscrit traité au chapitre III s'est concentré sur l'homogénéisation de milieu composé de nanoparticules distribuées aléatoirement dans l'espace. La méthode utilisée pour homogénéiser ces milieux consiste en trois étapes clés : (i) créer un ensemble de N_{it} agglomérats ayant une certaine forme (cercle, ellipse...) et des dimensions suffisamment grandes, (ii) calculer le flux cohérent en champ lointain diffusé par cet ensemble de micro-états, et (iii) ajuster par la méthode des moindres carrés le flux diffusé par un objet homogène, de même forme et de même taille que les agglomérats, au flux cohérent. Dès lors, l'homogénéisation est impactée par trois paramètres principaux que sont le nombre N_{it} d'itérations, les dimensions des agglomérats et leur forme. Comme attendu, plus le nombre d'itérations et la taille des agglomérats sont grands et meilleure sera l'homogénéisation. Dans le cas contraire, un biais dans l'extraction des propriétés effectives apparaît. En revanche, alors qu'il est toujours possible de rajouter une itération de plus, augmenter la taille des agglomérats ne peut se faire que jusqu'à un certain point, à partir duquel la charge numérique est plus élevée que les capacités de simulation.

En outre, le rayon minimal des agglomérats nécessaire à la bonne extraction des propriétés effectives est très dépendant du système de nanoparticules considérées, et son évaluation ne peut se faire que par une méthode itérative. En effet, la méthode permettant de s'assurer qu'un rayon est suffisant consiste à refaire le calcul pour un rayon d'agglomérat plus grand, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une convergence des propriétés soit obtenue. À la convergence, si tant est qu'elle existe, le volume élémentaire représentatif (VER) est atteint. Face à cette difficulté, il a été tenté de simplifier l'évaluation du VER à partir d'extrapolation des résultats pour les rayons trop petits (induisant donc un biais). Pour ce faire, une approche basée sur la méthodologie développée par Kanit [227] a été proposée, mais s'est avérée infructueuse. En effet, la mise en place de cette méthodologie dans nos systèmes implique de considérer un ratio constant entre le rayon de l'agglomérat et la longueur d'onde. Par conséquent, lorsque le rayon des agglomérats augmentent, la longueur d'onde augmente elle aussi, changeant ainsi le ratio entre le rayon des particules et la longueur d'onde. Autrement dit, changer de taille d'agglomérat entraîne un changement du système étudié, rendant donc les interprétations et les comparaisons complexes.

Plutôt qu'estimer le VER, l'étape suivante a été d'essayer de le réduire en modifiant la forme des agglomérats. Cette étude a permis de montrer que la forme des agglomérats a bien un impact sur le VER et qu'il est donc possible de modifier la convergence des propriétés effectives. En revanche, suivant l'indice de réfraction des particules, la modification engendrée par un changement de forme n'est pas systématiquement la même, empêchant donc la généralisation de cette méthode.

À partir de ces résultats permettant la définition des paramètres de simulations, le calcul des

propriétés effectives a été effectué pour une gamme de permittivité des particules dans laquelle des résonances peuvent apparaître. Cette gamme consiste en une partie réelle de la permittivité des particules négative et croissante et une partie imaginaire négligeable, et est caractéristique d'une dispersion apparaissant entre le ω_{TO} et le ω_{LO} , ou encore de type Drude. Cette gamme bien particulière a été considérée car, d'une part, elle permet l'extraction de la densité spectrale de Bergman pour la texture étudiée et, d'autre part, des comportements électromagnétiques inhabituels pour des petites particules sont observés. Plus spécifiquement, en plus de permettre la vérification des propriétés effectives calculées, la densité spectrale de Bergman rend possible le calcul des propriétés effectives pour n'importe quel autre système de particules, à condition que la micro-structuration soit statistiquement équivalente. Cela a été appliqué avec succès au cas de particules d'alumine dans une matrice de silice.

En ce qui concerne les comportements inhabituels des petites particules, on peut tout d'abord citer l'apparition d'une perméabilité effective, alors même que les particules et le milieu sont intrinsèquement non magnétiques. Habituellement, ce phénomène est lié à des effets de taille liés aux particules. Or, dans notre cas, on montre que l'effet de taille ne permet pas d'expliquer entièrement la perméabilité effective obtenue, on suppose donc qu'elle est liée à des effets collectifs entre les particules. De plus, une perméabilité effective tend à indiquer que le milieu hétérogène est diffusant, c'est-à-dire que l'onde incidente n'est plus uniquement éteinte par absorption, mais aussi par diffusion. Généralement, il est considéré que c'est le taux d'incohérence (le ratio entre la partie incohérente du champ et son intensité totale) qui est un bon indicateur de la diffusion. Dans les faits, ces deux grandeurs (diffusion et taux d'incohérence) sont corrélées à travers la taille des particules. En effet, plus les particules constituant la texture sont grandes et plus le taux d'incohérence du milieu aura tendance à être élevé, mais aussi sa diffusion. Toutefois, dans notre cas, les effets de tailles n'étant pas la cause principale du phénomène de diffusion, cette dernière n'est plus corrélée au taux d'incohérence. On montre alors que pour certaines permittivités de particules, le taux d'incohérence est fort et la diffusion faible, alors que pour d'autres, c'est l'inverse.

Pour finir sur le taux d'incohérence, son évolution en fonction de la taille des agglomérats, de leur forme et de la permittivité des particules a été discutée. De manière générale, le taux d'incohérence a plutôt tendance à diminuer lorsque la taille des agglomérats augmente, et cela, quelle que soit leur forme. En revanche, pour certains cas spécifiques de permittivité où le taux d'incohérence n'est pas négligeable, des oscillations du taux d'incohérence sont observables. Celles-ci peuvent être expliquées par les oscillations du régime de Mie liée à la taille des agglomérats. De plus, malgré une forte incohérence, l'homogénéisation de ces cas ne présente que très peu de difficultés, et fonctionne pour toutes les formes d'agglomérats testés. Cela montre que, dans les cas testés, l'homogénéisation est réalisable quelle que soit la quantité d'incohérence. Autrement dit, il n'est pas judicieux de mettre un critère sur la valeur du taux d'incohérence pour décider si oui ou non l'homogénéisation est fonctionnelle.

Bien entendu, l'étude proposée dans ce premier volet n'est pas exempte de limites, dont la plus prégnante est celle concernant l'homogénéisabilité de certains cas, typiquement celui de $c_p = 0.44$. En effet, au vu des résultats obtenus (biais fort dans l'extraction des propriétés effectives suivant la forme de l'agglomérat et présence d'une perméabilité effective significativement différente de l'unité), on peut se demander si ce cas est homogénéisable ou non. Dans le cas où il l'est, on peut alors se questionner sur la signification physique des propriétés effectives, en lien

par exemple avec le calcul des coefficients de diffusion et d'absorption du milieu. Pour rappel, le coefficient d'extinction est la somme des coefficients de diffusion et d'absorption. Comme habituellement, la diffusion des milieux homogénéisables est négligeable, le coefficient d'extinction est alors égal au coefficient d'absorption. Pour $c_p = 0.44$, la diffusion n'est pas négligeable ; il n'est donc pas possible d'obtenir la contribution des coefficients d'absorption et de diffusion à partir de la seule connaissance de l'extinction. Dans le cas où il n'est pas homogénéisable, cela implique que le régime quasi-statique, sur lequel l'homogénéisation se base, n'est pas respecté dans ce cas particulier. Or, l'homogénéisation étant valide pour d'autres permittivités de particules, cela impliquerait que le régime quasi-statique dépend de la permittivité des particules. Par conséquent, il serait nécessaire de vérifier pour chaque cas individuellement si le régime quasi-statique est respecté.

Suite à cette étude de l'homogénéisation des milieux désordonnés, une seconde investigation examinée dans le chapitre IV a été proposée, dont l'objectif est de réaliser une absorption parfaite en même temps qu'une sélectivité spectrale dans des milieux désordonnés. Habituellement, ces propriétés sont réalisées à l'aide de milieux ordonnés (cristaux photoniques et métamatériaux notamment) avec lesquels de nombreux systèmes ont déjà été conçus et fonctionnent grâce à différents phénomènes physiques (couplage critique simple ou dégénéré, absorption parfaite cohérente simple ou massivement dégénérée...). En revanche, ces systèmes mettent souvent en œuvre des procédés de fabrication complexes et sophistiqués. En comparaison, les milieux désordonnés sont généralement plus simples à fabriquer, et donc à produire en masse, mais aussi moins sensibles à des défauts de fabrication de par leur nature désordonnée.

Le système considéré dans ce second volet consiste en une lame dont l'épaisseur est cinq fois inférieure à la longueur d'onde et composée de nanoparticules absorbantes dispersées aléatoirement. La première étape a alors été de définir l'absorptance (le ratio entre l'intensité absorbée par le système et l'intensité lumineuse incidente) de ces systèmes à partir des grandeurs numériques calculables que sont les sections efficaces (de diffusion, d'absorption et d'extinction). Pour ce faire, il a été démontré que l'absorptance pouvait être approximée par l'efficacité d'absorption dans la limite où le système devenait très grand devant la longueur d'onde. En revanche, même pour de très grands échantillons, l'utilisation d'une onde plane (qui par définition a une extension infinie) induit un petit biais dans l'extraction de l'absorptance, causé par les effets de bord. Pour minimiser ces effets de bord, il est nécessaire d'utiliser un faisceau gaussien grâce auquel la largeur peut être ajustée. Un ratio entre longueur des échantillons et largeur du faisceau de trois ou quatre s'est avéré être un bon compromis entre réduire les effets de bord et sonder une partie non négligeable des échantillons.

À partir du calcul de l'absorptance, il a alors été possible de maximiser l'absorption des échantillons, et cela, pour différentes fractions volumiques des particules, la variable d'ajustement étant la permittivité des particules. Il s'est alors avéré que les particules permettant l'absorption la plus forte ont une permittivité tirée de la gamme $\omega_{\text{TO}} - \omega_{\text{LO}}$ étudiée dans le premier volet. Cela implique que les particules ont une nature *te* qui leur permet donc d'absorber une grande partie de la lumière. En plus de permettre une discussion sur l'évolution de la permittivité permettant l'absorption la plus forte, cette étude a aussi mis en lumière que l'absorption maximale de systèmes composés uniquement de particules résonantes (systèmes monophasiques) plafonne autour de 70 %. La cause de cette limite est une transmittance élevée (supérieure à 10 %) due à

l'épaisseur faible des échantillons, mais surtout une réflectance constante autour de 20 %. Cette forte réflectance indique que les échantillons ne permettent pas une adaptation d'impédance avec le milieu environnant (le vide ici). Par ailleurs, il a aussi été remarqué que les particules étant très petites par rapport à la longueur d'onde et très absorbante, elles ont tendance à peu diffuser la lumière, ce qui induit que $\sigma_{\text{sca}} < \sigma_{\text{abs}}$. Or, d'après la définition du couplage critique, pour avoir une absorption parfaite, il est nécessaire que $\sigma_{\text{sca}} = \sigma_{\text{abs}}$. Malgré le fait que nos systèmes ne respectent pas rigoureusement les conditions du couplage critique telles que définies par la communauté scientifique des milieux complexes, cela nous a donné l'idée d'ajouter un second type de particules dont l'unique but est de diffuser la lumière, et donc d'augmenter l'absorption du système.

Effectivement, passer d'un système monophasique (uniquement des particules absorbantes) à un système biphasique (duo de particules absorbantes et diffusantes) permet d'obtenir des absorptions quasi-parfaite de 95 % pour une longueur d'onde spécifique (ici $\lambda = 2 \mu\text{m}$), tandis qu'aucune absorption dans une large bande autour n'est obtenue (sélectivité spectrale). Cette amélioration est bien entendu la résultante d'un ajustement de tous les paramètres de la texture (permittivité des particules absorbantes, indice de réfraction de celles diffusantes, et ratio entre le nombre de particules absorbantes et diffusantes) pour chaque fraction volumique. Plus spécifiquement, l'indice de réfraction des particules diffusantes doit être tel que leur diffusion est la plus isotrope possible. Autrement dit, l'indice de réfraction idéal peut quasiment se déduire du comportement d'une particule unique. Une telle caractéristique permet de grandement simplifier la recherche de l'absorption parfaite. En outre, cela implique aussi que cet indice idéal est indépendant, au premier ordre, des différentes fractions volumiques de particules absorbantes ou diffusantes.

Comparée au cas monophasique, l'absorptance quasi-parfaite des textures biphasiques s'explique par une transmittance et une réflectance très faibles. D'une part, la transmittance quasi-nulle est causée par des interférences globalement destructives entre l'onde incidente et l'onde diffusée par le système (différence de phase quasi-égale à π). D'autre part, la réflectance n'est plus sur un plateau à 20 %, mais diminue à mesure que la fraction volumique augmente, impliquant que l'adaptation d'impédance s'améliore. Dans une tentative de quantifier cette adaptation d'impédance, nous avons tenté d'homogénéiser ces milieux biphasiques. Cependant, comme le taux d'incohérence n'est pas négligeable, les propriétés effectives ne permettent pas de rendre compte des propriétés radiatives simulées : l'absorptance est sur-estimée, tandis que la réflectance et la transmittance sont sous-estimées. En parallèle, il a été montré que les propriétés radiatives des systèmes biphasiques sont robustes à des perturbations, telles qu'un changement de l'angle d'incidence, une distribution en taille de particules ou un changement de type d'illumination (onde plane, faisceau gaussien, point source...).

Pour finir, l'étude détaillée faite en 2D des mécanismes aboutissant à une amélioration de l'absorption des milieux biphasiques a permis de réaliser la preuve de concept d'un phénomène similaire en 3D. Comme les simulations en 3D représentent une charge numérique plus grande que celles en 2D, les systèmes 3D simulables ne sont pas suffisamment grands devant la longueur d'onde pour que l'absorptance soit approximée par l'efficacité d'absorption. En revanche, il est toujours possible de comparer l'efficacité d'absorption de différents systèmes. Par conséquent, sur la base des connaissances acquises en 2D, il a été montré que la méthodologie développée en 2D est applicable au 3D et permet bien une amélioration de l'absorption dans les systèmes

biphasiques en comparaison aux monophasiques.

Comme pour le premier volet de ce travail doctoral, cette étude de l'absorption parfaite dans les milieux désordonnés présente certaines limites. La plus évidente est le fait que, malgré tous nos efforts, l'absorption maximale obtenue n'est pas parfaite et plafonne autour des 95%. Cependant, la limite la plus importante est sans nul doute l'indice de réfraction des particules diffusantes requis pour obtenir une absorption quasi-parfaite. En effet, un indice de réfraction autour de 9.5 en 2D et 12.5 en 3D à une longueur d'onde de $2\mu\text{m}$ n'est pas accessible avec des matériaux conventionnels. En ce sens, il est important de compléter les travaux réalisés par une recherche des matériaux permettant de reproduire des absorptions aussi élevées. Finalement, bien que l'étude proposée en 3D ait permis de faire la preuve de concept, elle reste pour le moment trop qualitative due aux limitations numériques, et plus de développements sont nécessaires pour vraiment conclure sur les potentialités de la méthodologie développée en 2D.

V.2 Perspectives

Comme disait Jean Le Rond D'Alembert : « l'esprit qui invente est toujours mécontent de ses progrès, parce qu'il voit au-delà ». Au-delà des résultats proposés dans ce manuscrit se trouvent de nouvelles études alimentées entre autres par les questions soulevées dans ce travail doctoral. Comme pour l'ensemble de ce manuscrit, ces perspectives peuvent être séparées en deux parties principales.

Pour ce qui est du volet homogénéisation, une des perspectives les plus naturelles serait de changer de système et plutôt que de considérer des particules circulaires, prendre des particules elliptiques. À noter que c'est pour cette raison que la théorie de la diffusion de la lumière par une ellipse unique et un agglomérat d'ellipses a été développée au chapitre II. L'intérêt des ellipses par rapport aux particules circulaires est multiple.

D'un point de vue théorique, il serait très intéressant d'étudier l'impact sur l'homogénéisation qu'a l'orientation des ellipses. En effet, suivant que toutes les ellipses sont alignées dans le même sens, ou au contraire que leur orientation est aléatoire, le résultat de l'homogénéisation devrait être différent. Dans le premier cas, on peut s'attendre à ce que des effets d'anisotropie apparaissent. Au contraire, dans le second cas, on peut supposer que la texture se comporte de manière similaire à une texture de particules circulaires.

D'un point de vue pratique, lors de la fabrication de milieux désordonnés composés de particules, ces dernières sont rarement parfaitement circulaires, mais présentent plutôt des formes allongées assimilables à des ellipses en première approximation. Par conséquent, faire l'homogénéisation sur des ellipses devrait permettre de mieux modéliser les systèmes réels.

Pour ce qui est des perspectives qui ont déjà été soulevées dans ce manuscrit, on peut citer la vérification et l'application de l'astuce numérique présentée dans la sect. III.2.7. Pour rappel, cette astuce consiste à simuler la réponse électromagnétique d'anneaux désordonnés et la comparer à celle d'un cercle homogène. Dans le cas où l'anneau désordonné se comporterait comme le cercle désordonné associé, cette méthode permettrait d'homogénéiser sur des agglomérats beaucoup plus larges, tout en économisant du temps de calcul, car un nombre important de particules ne sont pas modélisées (celles se trouvant au centre de l'agglomérat). En revanche, avant d'utiliser cette astuce, il serait nécessaire de vérifier qu'elle n'induit aucun biais sur l'extraction des

propriétés effectives.

Dans le même ordre d'idées, une autre perspective serait de continuer l'étude de l'impact de la forme des agglomérats sur l'homogénéisation. Cette étude a déjà été initiée dans la sect. III.2.6, où la comparaison entre des agglomérats circulaires et elliptiques a été faite, mais n'a pas pu être conclue définitivement dans tous les cas. En effet, dans un cas spécifique de la permittivité des particules, différentes convergences des propriétés effectives ont été obtenues suivant la forme des agglomérats, et aucune corrélation entre ces solutions n'a été trouvée pour les tailles d'agglomérats considérées. En augmentant encore plus la taille des agglomérats, une convergence unique devrait être atteinte, auquel cas les véritables propriétés effectives seraient enfin connues. Dans le cas contraire où aucune convergence n'est trouvée, cela pourrait indiquer que l'homogénéisation n'est pas applicable à ce cas spécifique.

Pour nous aider dans la recherche de ces propriétés effectives, plutôt qu'homogénéiser sur le flux cohérent en champ lointain d'agglomérats circulaires ou elliptiques, il serait intéressant d'homogénéiser sur l'absorptance, la réflectance et la transmittance cohérentes de lames désordonnées. Bien entendu, cette investigation se baserait sur les acquis du chapitre IV, notamment la nécessité de minimiser les effets de bord par l'utilisation d'un faisceau gaussien pour calculer les propriétés radiatives. À noter que l'absorptance, la réflectance et la transmittance cohérentes de lames désordonnées ont déjà été calculées, et l'homogénéisation a été appliquée. Les résultats préliminaires obtenus semblent indiquer que l'épaisseur des échantillons a un impact sur l'homogénéisation. La prochaine étape serait donc d'étudier si cet impact correspond à un biais d'extraction similaire lorsque l'on considère des agglomérats circulaires plus petits que le VER.

Pour finir sur ce premier volet, l'homogénéisation ne permet de modéliser que la partie cohérente du champ électromagnétique d'une texture désordonnée. Or, dans certains cas, la partie incohérente n'est pas négligeable, ce qui implique que l'homogénéisation devient restrictive. Dans ce contexte, il serait crucial de développer une théorie permettant de modéliser la partie incohérente, sans avoir à passer par la résolution des équations de Maxwell dans des systèmes composés de milliers de particules. Une telle théorie permettrait d'avoir enfin la capacité de simuler complètement un milieu désordonné. Nous avons proposé une piste dans l'annexe E.2 dont le résultat n'a pas été concluant, plus d'investigations sont donc nécessaires.

Concernant le second volet abordant l'absorption dans les milieux désordonnés, la grande frustration de ce travail a été de ne pas obtenir une absorption parfaite. Pour pallier cela, nous avons imaginé trois stratégies permettant de l'atteindre. La première se base sur les acquis des milieux biphasiques, montrant que la combinaison de deux types de particules permet de fortes absorptions. L'idée serait donc de considérer trois types de particules, au lieu de deux, et donc de passer à un système triphasique. Laissant de côté les difficultés à définir et trouver les paramètres optimaux d'un tel système, cette solution soulève certaines questions, dont la principale concerne le rôle de cette nouvelle particule. En effet, dans la texture biphasique, une particule est dédiée à l'absorption de la lumière, alors que l'autre à sa diffusion. On peut donc se demander quel rôle cette troisième particule remplirait.

Une autre manière d'atteindre l'absorption parfaite serait potentiellement de considérer des particules présentant une perméabilité. On a déjà vu dans la sect. IV.3.2 que la présence ou non d'une perméabilité réelle dans les particules diffusantes ne permet pas d'augmenter l'absorp-

tion globale. En revanche, pour les particules absorbantes, une perméabilité complexe pourrait permettre d'augmenter leur absorption générale et donc d'atteindre une absorption parfaite. De fait, il serait intéressant d'étudier si une absorption parfaite ne pourrait pas être réalisée dans une texture monophasique de particules ayant une perméabilité. Dans l'éventualité où la texture monophasique ne suffirait pas, il sera toujours possible d'utiliser une texture biphasique.

Enfin, une dernière méthode pour atteindre une absorption parfaite serait de considérer la position des particules comme variable d'ajustement. Autrement dit, l'objectif ici serait d'obtenir une absorption parfaite, non pas pour un ensemble d'agglomérats, mais bien pour un unique agglomérat. Bien entendu, une telle étude serait très complexe et uniquement théorique, car cela impliquerait de considérer un nombre astronomique de paramètres. En revanche, cela permettrait potentiellement de comprendre les limites théoriques des milieux désordonnés. En effet, il se pourrait que la seule solution donnant lieu à une absorption parfaite corresponde à un milieu dans lequel les particules sont ordonnées.

Dans la sect. IV.4.1, on a vu que l'absorption des milieux biphasiques est globalement insensible à l'angle d'incidence du faisceau gaussien, et cela, jusqu'à des angles de 45° . Or, pour certaines applications, il est intéressant d'avoir un dispositif qui absorbe/émet la lumière pour des angles spécifiques uniquement. Pour réaliser cette propriété dans nos systèmes, une solution possible serait de remplacer les particules circulaires par des particules elliptiques. Suivant le degré d'alignement des ellipses, il serait intéressant d'observer si l'absorption pourrait devenir de plus en plus directionnelle.

Dans la sect. IV.3.2, il a été noté que l'amélioration d'absorption des textures biphasiques est corroborée avec un pic de réflectance des textures diffusantes associées. Ce comportement n'est pas sans rappeler les articles de Lee et al. [343,345] pour lesquelles une absorption parfaite est obtenue dans des cristaux photoniques en couplant deux modes de natures différentes et dont l'un des modes correspond à un réflecteur parfait. Or, l'idée de rajouter des particules diffusantes dans une texture de particules absorbantes nous est venue après avoir observé que $\sigma_{\text{sca}} < \sigma_{\text{abs}}$ dans les textures de particules résonantes, ce qui d'après la condition de couplage critique ($\sigma_{\text{sca}} = \sigma_{\text{abs}}$) ne permet pas d'avoir une absorption parfaite. Sur cette base, il serait très intéressant de pouvoir étudier plus en détail qui de la théorie de Lee et al., du couplage critique (simple ou dégénéré), ou d'une autre théorie permet de rendre compte au mieux du fonctionnement des milieux biphasiques.

Finalement, comme il a déjà été mentionné dans la conclusion, il serait important d'étendre la méthodologie pour obtenir une absorption quasi-parfaite et développée en 2D à des situations plus réalistes. Pour ce faire, deux étapes clés sont à réaliser : (i) utiliser des matériaux réels (et donc leur fonction diélectrique) pour modéliser les différentes particules des milieux biphasiques, et (ii) extraire l'absorptance de systèmes 3D. Pour accommoder l'indice de réfraction des particules diffusantes nécessaire pour obtenir une très forte absorption aux indices de matériaux réels, il est possible de faire varier la taille des particules diffusantes. Le défi de l'étape (i) réside donc dans l'obtention d'un compromis entre l'indice de réfraction, la taille des particules et l'amélioration de l'absorption. Pour ce qui est de l'étape (ii), la difficulté est numérique et des serveurs plus puissants sont nécessaires pour mener à bien cette étude.

Appendices

Annexe A

Détermination des coefficients pour un cercle

Dans cette annexe, la dérivation détaillée des relations entre les coefficients α_p^k et a_n , et entre α_p^{lk} et β_p^l dont il a été fait mention dans la section II.3.2 est présentée. En plus de cela, une troisième relation liant les coefficients de diffusion de la particule k dans son système de coordonnées β_p^k et dans le système global b_p^k est obtenue. Ces trois dérivations s'appuient sur le théorème d'addition de Graf [59, sect. 9.1.79] :

$$\mathfrak{C}_n(w)e^{\pm in\chi} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{C}_{n+p}(u)J_p(v)e^{\pm ip\alpha}, \quad (\text{A.1})$$

où \mathfrak{C}_n représente J_n , Y_n ou H_n . Cette équation n'est valable que lorsque $|ve^{\pm i\alpha}| < |u|$, sauf dans le cas $\mathfrak{C}_n = J_n$ où elle est tout le temps valable. La relation entre les différents paramètres de cette équation est symbolisée dans l'encart de la Fig. II.5(b).

A.1 Champ incident sur une particule décentrée

L'objectif est de dériver la relation entre les coefficients α_p^k et a_n définie dans les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{inc}^k(r, \theta) = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_n(k_m r) e^{in\theta}, \\ \Phi_{inc}^k(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^k J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \end{array} \right. \quad (\text{A.2a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{inc}^k(r, \theta) = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_n(k_m r) e^{in\theta}, \\ \Phi_{inc}^k(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^k J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \end{array} \right. \quad (\text{A.2b})$$

Pour ce faire, fixons :

$$\left\{ \begin{array}{l} u = k_m R_k \\ w = k_m r \\ v = k_m r_k \end{array} \right. \implies \left\{ \begin{array}{l} \chi = \theta - \Phi_k \\ \alpha = \pi - \theta_k + \Phi_k \end{array} \right. .$$

En insérant ces conditions dans l'Éq. (A.1) avec $\mathfrak{C}_n = J_n$, on obtient en utilisant le fait que $J_{-p}(x) = (-1)^p J_p(x)$:

$$J_n(k_m r) e^{in\theta} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} J_{n-p}(k_m R_k) e^{i(n-p)\Phi_k} J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \quad (\text{A.3})$$

Cette équation est substituée dans l'Éq. (A.2a), le résultat est alors égal à l'Éq. (A.2b) :

$$\begin{aligned} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^k J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k} &= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left(\sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_{n-p}(k_m R_k) e^{i(n-p)\Phi_k} \right) J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}, \\ \iff \boxed{\alpha_p^k} &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n J_{n-p}(k_m R_k) e^{i(n-p)\Phi_k}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Dans le cas spécifique où l'onde incidente est une onde plane avec un angle d'incidence θ_0 , i.e. $a_n = (-i)^n e^{-in\theta_0}$, cette expression peut être drastiquement simplifiée. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire de modifier l'indice de sommation ($n = p + q$) :

$$\alpha_p^k = (-i)^p e^{-ip\theta_0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} (-i)^q e^{-iq\theta_0} J_q(k_m R_k) e^{iq\Phi_k} = a_p \sum_{q=-\infty}^{+\infty} J_q(k_m R_k) e^{iq(\Phi_k - \theta_0 - \pi/2)}. \quad (\text{A.5})$$

Ensuite, en tenant compte du fait qu'une des fonctions génératrices des fonctions de Bessel est donnée par [59, sect. 9.1.41] :

$$e^{\frac{1}{2}z(t-t^{-1})} = \sum_{q=-\infty}^{\infty} t^q J_q(z), \quad (\text{A.6})$$

qui est valable pour $z \in \mathbb{C}$ et $t \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ et en prenant $z = k_m R_k$ et $t = e^{i(\Phi_k - \theta_0 - \pi/2)}$, il est possible d'obtenir :

$$\begin{aligned} \alpha_p^k &= a_p e^{ik_m R_k \sin(\Phi_k - \theta_0 - \pi/2)} = a_p e^{-ik_m R_k \cos(\Phi_k - \theta_0)}, \\ \iff \boxed{\alpha_p^k} &= a_p e^{-ik_m (x_k \cos \theta_0 + y_k \sin \theta_0)}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.2 Champ diffusé par une particule sur une autre particule

L'objectif est de dériver la relation entre les coefficients α_p^{lk} et β_p^l définie dans les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} \Phi_{sca}^l(r_l, \theta_l) &= \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_n(k_m r_l) e^{in\theta_l}, & (\text{A.8a}) \\ \Phi_{inc}^{lk}(r_k, \theta_k) &= \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \alpha_p^{lk} J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. & (\text{A.8b}) \end{aligned} \right.$$

Pour ce faire, fixons :

$$\begin{cases} u = k_m R_{kl} \\ w = k_m r_l \\ v = k_m r_k \end{cases} \implies \begin{cases} \chi = \pi - \theta_l + \Phi_{kl} \\ \alpha = \theta_k + \Phi_{kl} \end{cases},$$

où $R_{kl} = \sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2}$ et $\tan(\Phi_{kl}) = \frac{y_k - y_l}{x_l - x_k}$. En insérant ces conditions dans l'Éq. (A.1) avec $\mathfrak{C}_n = H_n$ (seulement si $|r_k| < |R_{kl}|$ ce qui est toujours vrai), on obtient :

$$H_n(k_m r_l) e^{in\theta_l} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} H_{n+p}(k_m R_{kl}) e^{-i(n+p)\Phi_{kl}} (-1)^n J_p(k_m r_k) e^{-ip\theta_k}. \quad (\text{A.9})$$

En utilisant le fait que $J_{-p}(x) = (-1)^p J_p(x)$ et la transformation $p \rightarrow -p$, cette dernière équation devient :

$$H_n(k_m r_l) e^{in\theta_l} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} H_{n-p}(k_m R_{kl}) e^{-i(n-p)\Phi_{kl}} (-1)^{(n+p)} J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \quad (\text{A.10})$$

La même astuce peut être utilisée pour les fonctions de Hankel $H_{n-p}(x) = H_{-(p-n)}(x) = (-1)^{(p-n)} H_{p-n}(x)$, ce qui permet d'écrire :

$$H_n(k_m r_l) e^{in\theta_l} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} H_{p-n}(k_m R_{kl}) e^{i(p-n)\Phi_{kl}} J_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \quad (\text{A.11})$$

Finalement, cette équation est substituée dans l'Éq. (A.8a), le résultat est alors égal à l'Éq. (A.8b), permettant d'obtenir la relation recherchée :

$$\boxed{\alpha_p^{lk} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_{p-n}(k_m R_{kl}) e^{i(p-n)\Phi_{kl}}.} \quad (\text{A.12})$$

A.3 Champ diffusé par une particule pour différents systèmes de coordonnées

L'objectif est de dériver la relation entre les coefficients β_p^k et b_n^k définie dans les équations suivantes :

$$\begin{cases} \Phi_{sca}^k(r, \theta) = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n^k H_n(k_m r) e^{in\theta}, \end{cases} \quad (\text{A.13a})$$

$$\begin{cases} \Phi_{sca}^k(r_k, \theta_k) = \Phi_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \beta_p^k H_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k}. \end{cases} \quad (\text{A.13b})$$

Pour ce faire, fixons :

$$\begin{cases} u = k_m r \\ w = k_m r_k \\ v = k_m R_k \end{cases} \implies \begin{cases} \chi = \theta_k - \theta \\ \alpha = \theta - \Phi_k \end{cases}.$$

En insérant ces conditions dans l'Éq. (A.1) avec $\mathfrak{C}_n = J_n$, on obtient en modifiant l'indice de sommation ($q = p + n$) :

$$H_p(k_m r_k) e^{ip\theta_k} = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} H_q(k_m r) e^{iq\theta} J_{q-p}(k_m R_k) e^{-i(q-p)\Phi_k}. \quad (\text{A.14})$$

Cette équation est substituée dans l'Éq. (A.13b), le résultat est alors égal à l'Éq. (A.13a) :

$$\begin{aligned} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b_n^k H_n(k_m r) e^{ip\theta} &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\sum_{p=-\infty}^{+\infty} \beta_p^k J_{n-p}(k_m R_k) e^{-i(n-p)\Phi_k} \right) H_n(k_m r) e^{ip\theta}, \\ \iff \boxed{b_n^k} &= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \beta_p^k J_{n-p}(k_m R_k) e^{-i(n-p)\Phi_k}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Annexe B

Diffusion d'une particule circulaire type oignon

B.1 Coefficients de diffusion

En utilisant la même méthodologie permettant de résoudre la diffusion par une particule circulaire et développée sect. II.2, il est possible de simuler la diffusion par une particule circulaire composée de plusieurs couches, i.e. une particule type «oignon», voir Fig. B.1 pour un schéma. Soit une particule composée de N couches faites de matériaux différents et ayant chacune une permittivité ε_k , une perméabilité μ_k et un rayon R_k , avec $k \in \llbracket 1, N \rrbracket$. Le milieu extérieur a une permittivité ε_m et une perméabilité μ_m . Le champ à l'intérieur de chaque environnement peut

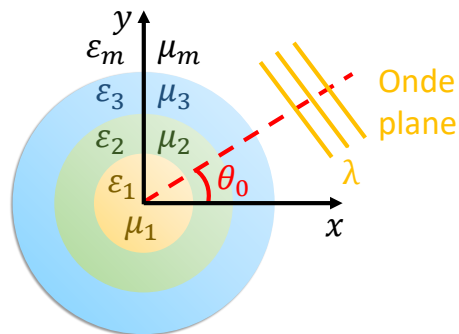


FIGURE B.1 – Schéma de la diffusion par une particule circulaire type oignon

être exprimé comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_z^m = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [a_n J_n(k_m r) + b_n H_n(k_m r)] e^{in\theta}, \\ \Phi_z^k = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [c_n^k J_n(k_k r) + d_n^k Y_n(k_k r)] e^{in\theta}, \quad k \neq 1, \\ \Phi_z^1 = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n^1 J_n(k_1 r) e^{in\theta}, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(B.1a)} \\ \text{(B.1b)} \\ \text{(B.1c)} \end{array}$$

où les coefficients b_n , c_n^k et d_n^k sont les inconnues de diffusion à déterminer et les a_n représentent l'onde incidente.

Le calcul des différents coefficients se fait à l'aide des conditions de continuité du champ à l'interface entre chaque matériau données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n J_n(k_m R_N) + b_n H_n(k_m R_N) = c_n^k J_n(k_k R_N) + d_n^k Y_n(k_k R_N), \\ Z_m^p [a_n J_n'(k_m R_N) + b_n H_n'(k_m R_N)] = Z_k^p [c_n^k J_n'(k_k R_N) + d_n^k Y_n'(k_k R_N)], \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(B.2a)} \\ \text{(B.2b)} \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n^{k+1} J_n(k_{k+1} R_k) + d_n^{k+1} Y_n(k_{k+1} R_k) = c_n^k J_n(k_k R_k) + d_n^k Y_n(k_k R_k), \\ Z_{k+1}^p [c_n^{k+1} J_n'(k_{k+1} R_k) + d_n^{k+1} Y_n'(k_{k+1} R_k)] = Z_k^p [c_n^k J_n'(k_k R_k) + d_n^k Y_n'(k_k R_k)], \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(B.2c)} \\ \text{(B.2d)} \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n^2 J_n(k_2 R_1) + d_n^2 Y_n(k_2 R_1) = c_n^1 J_n(k_1 R_1), \\ Z_2^p [c_n^2 J_n'(k_2 R_1) + d_n^2 Y_n'(k_2 R_1)] = Z_1^p c_n^1 J_n'(k_1 R_1), \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(B.2e)} \\ \text{(B.2f)} \end{array}$$

où $k \in \llbracket 2, N-1 \rrbracket$. À partir d'un tel système d'équations linéaires, deux méthodes sont utilisables pour obtenir les solutions : (i) soit il est mis sous forme matricielle et résolu à l'aide d'un solveur numérique, (ii) soit une relation de récurrence reliant l'ensemble des coefficients est établie. La première méthode étant simplement une reformulation du problème sous forme de matrice, elle ne sera pas développée ici, au contraire de la seconde. Afin de simplifier l'écriture des équations, il est intéressant d'introduire la notation suivante :

$$[A_n B_p]_j^i = Z_i^p A_n'(k_i R_i) B_p(k_j R_i) - Z_j^p A_n(k_i R_i) B_p'(k_j R_i), \quad \text{(B.3)}$$

où A_n et B_p peuvent être respectivement des fonctions de Bessel ou de Hankel. En résolvant la condition de continuité de l'interface la plus interne ($k=1$), il est possible d'éliminer la variable c_n^1 de telle sorte que :

$$d_n^2 = -\frac{[J_n J_n]_2^1}{[J_n Y_n]_2^1} c_n^2 = -\frac{N_n^2}{D_n^2} c_n^2, \quad \text{(B.4)}$$

où les premiers termes des deux suites définies par récurrence, N_n^k et D_n^k , ont été introduits. Cette relation entre d_n^2 et c_n^2 peut être insérée dans la condition de continuité de l'interface suivante, ce qui nous permet d'écrire la relation suivante comme suit :

$$d_n^3 = -\frac{[J_n J_n]_3^2 D_n^2 - [Y_n J_n]_3^2 N_n^2}{[J_n Y_n]_3^2 D_n^2 - [Y_n Y_n]_3^2 N_n^2} c_n^3. \quad \text{(B.5)}$$

En définissant que : $N_n^1 = 0$ et $D_n^1 = 1$, il est possible de généraliser cette relation de récurrence et celle entre les coefficients pour n'importe quelle couche k :

$$\forall k \in \llbracket 1, N-1 \rrbracket \begin{cases} N_n^{k+1} = [J_n J_n]_{(k+1)}^k D_n^k - [Y_n J_n]_{(k+1)}^k N_n^k, \\ D_n^{k+1} = [J_n Y_n]_{(k+1)}^k D_n^k - [Y_n Y_n]_{(k+1)}^k N_n^k, \end{cases} \quad (\text{B.6a})$$

$$\forall k \in \llbracket 1, N-1 \rrbracket \begin{cases} d_n^{k+1} = -\frac{[J_n J_n]_{(k+1)}^k D_n^k - [Y_n J_n]_{(k+1)}^k N_n^k}{[J_n Y_n]_{(k+1)}^k D_n^k - [Y_n Y_n]_{(k+1)}^k N_n^k} c_n^{k+1}, \\ c_n^{k+1} = \frac{J_n(k_q R_k) - Y_n(k_q R_k) N_n^k / D_n^k}{J_n(k_{k+1} R_k) - H_n(k_{k+1} R_k) N_n^{k+1} / D_n^{k+1}} c_n^k. \end{cases} \quad (\text{B.6c})$$

Ces relations permettent finalement d'obtenir la relation entre b_n/c_n^N et a_n :

$$\begin{cases} b_n = -\frac{[J_n J_n]_m^N D_n^k - [Y_n J_n]_m^N N_n^N}{[J_n H_n]_m^N D_n^N - [Y_n H_n]_m^N N_n^N} a_n = -\frac{N_n^m}{D_n^m} a_n, \end{cases} \quad (\text{B.7a})$$

$$\begin{cases} c_n^N = \frac{J_n(k_m R_N) - H_n(k_m R_N) N_n^m / D_n^m}{J_n(k_N R_N) - Y_n(k_N R_N) N_n^N / D_n^N} a_n. \end{cases} \quad (\text{B.7b})$$

À partir des coefficients b_n , il est possible de calculer les différentes propriétés radiatives de la particule en appliquant directement les résultats de la sect. II.2.2.

B.2 Particule cœur-coquille, formule de Maxwell-Garnett

Une particule cœur-coquille est faite de deux couches : un cœur (indice $k = 1$) au centre et revêtu d'une coquille (indice $k = 2$). Dans cette situation, l'Éq. (B.7a) se simplifie grandement en :

$$b_n = -\frac{[J_n Y_n]_2^1 [J_n J_n]_m^2 - [J_n J_n]_2^1 [Y_n J_n]_m^2}{[J_n Y_n]_2^1 [J_n H_n]_m^2 - [Y_n H_n]_m^2 [J_n J_n]_2^1} a_n. \quad (\text{B.8})$$

Cette situation est intéressante, car c'est l'une des manières de dériver la formule des milieux effectifs de Maxwell-Garnett (MG), dont une description détaillée est donnée dans la sect. III.1.1. En résumé, l'objectif de la formule de MG est de calculer l'indice effectif ε_{eff} d'une mixture de nanoparticules identiques de rayon r_p , d'indice de réfraction $n_p = \sqrt{\varepsilon_p \mu_p}$ et dont la fraction volumique dans le milieu environnant d'indice $n_m = \sqrt{\varepsilon_m \mu_m}$ est f_p . Pour obtenir cette équation, il est possible de considérer une particule type cœur-coquille dont le cœur représente les particules, ayant donc leurs propriétés (r_p , ε_p et μ_p), et dont la coquille de rayon r_m représente le milieu environnant. Le lien entre les deux rayons est donné par $f_p = r_p^2 / r_m^2$. Cette particule cœur-coquille est alors mise dans un milieu effectif d'indice $n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}}}$.

Lorsque la particule est illuminée par une onde plane de longueur d'onde $\lambda \gg r_m \geq r_p$, l'indice effectif est ajusté de telle manière à ce que la particule ne diffuse aucune lumière $\sigma_{\text{sca}} = 0$ [161]. Comme la longueur d'onde est très grande devant la taille de la particule (approximation quasi-statique), seul le mode dipolaire est excité et la condition $\sigma_{\text{sca}} = 0$ se réduit en :

$$b_1 = 0 \iff [J_1 Y_1]_m^p [J_1 J_1]_e^m - [J_1 J_1]_m^p [Y_1 J_1]_e^m = 0, \quad (\text{B.9})$$

où l'indice p fait référence aux particules (et donc au cœur), l'indice m au milieu environnant les

particules (et donc à la coquille) et l'indice e au milieu effectif (et donc au milieu environnant la particule cœur-coquille). En utilisant l'approximation des fonctions de Bessel lorsque l'argument tend vers 0 [59, sect. 9.1.7, 9.1.9] :

$$\begin{cases} J_1(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{x}{2}, & J_1'(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{2}, \end{cases} \quad (\text{B.10a})$$

$$\begin{cases} Y_1(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} -\frac{2}{\pi x}, & Y_1'(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{2}{\pi x^2}, \end{cases} \quad (\text{B.10b})$$

il est possible de calculer les relations suivantes :

$$\begin{cases} [J_1 J_1]_j^i \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{r_i}{4} (Z_i^p k_j - Z_j^p k_i), \end{cases} \quad (\text{B.11a})$$

$$\begin{cases} [J_1 Y_1]_j^i \underset{x \rightarrow 0}{\sim} -\frac{k_i}{k_j \pi r_i} \left(\frac{Z_i^p}{k_i} + \frac{Z_j^p}{k_j} \right), \end{cases} \quad (\text{B.11b})$$

$$\begin{cases} [Y_1 J_1]_j^i \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{k_j}{k_i \pi r_i} \left(\frac{Z_i^p}{k_i} + \frac{Z_j^p}{k_j} \right). \end{cases} \quad (\text{B.11c})$$

L'introduction de ces approximations dans l'Éq. (B.9) permet d'obtenir :

$$k_p \left(\frac{Z_p^p}{k_p} + \frac{Z_m^p}{k_m} \right) (Z_m^p k_e - Z_e^p k_m) + f k_e \left(\frac{Z_m^p}{k_m} + \frac{Z_e^p}{k_e} \right) (Z_p^p k_m - Z_m^p k_p) = 0. \quad (\text{B.12})$$

Suivant la polarisation ($p = \pm 1$) et après réarrangement des termes, il est possible d'obtenir deux équations :

$$\begin{cases} \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_p + \varepsilon_m - f(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p + \varepsilon_m + f(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}, & (p = +1), \end{cases} \quad (\text{B.13a})$$

$$\begin{cases} \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_m} = \frac{\mu_p + \mu_m - f(\mu_m - \mu_p)}{\mu_p + \mu_m + f(\mu_m - \mu_p)}, & (p = -1), \end{cases} \quad (\text{B.13b})$$

qui correspondent respectivement aux relations de MG pour la permittivité et la perméabilité dans le cas de particules circulaires.

Annexe C

Diffusion d'une particule elliptique type oignon

C.1 Coefficients de diffusion

En utilisant la même méthodologie permettant de résoudre la diffusion par une particule elliptique et développée sect. II.4, il est possible de simuler la diffusion par une particule elliptique composée de plusieurs couches, i.e. une particule type «oignon», voir Fig. C.1 pour un schéma. Soit une particule composée de N couches faites de matériaux différents et ayant chacune une permittivité ε_k , une perméabilité μ_k , un demi-grand axe a_k et un demi-petit axe b_k , avec $k \in \llbracket 1, N \rrbracket$. À noter que toutes les couches peuvent avoir des excentricités différentes ($c_k^2 = a_k^2 - b_k^2$). Le milieu extérieur a une permittivité ε_m et une perméabilité μ_m . Le champ à l'intérieur de chaque environnement peut être exprimé comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_z^m = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[a_n Me_n^{(1)}(\xi, q_m^N) + b_n Me_n^{(3)}(\xi, q_m^N) \right] me_n(\eta, q_m^N), \end{array} \right. \quad (\text{C.1a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_z^k = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[c_n^k Me_n^{(1)}(\xi, q_k^k) + d_n^k Me_n^{(2)}(\xi, q_k^k) \right] me_n(\eta, q_k^k), \quad q \neq 1, \end{array} \right. \quad (\text{C.1b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_z^1 = \Phi_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n^1 Me_n^{(1)}(\xi, q_1^1) me_n(\eta, q_1^1), \end{array} \right. \quad (\text{C.1c})$$

où $4q_i^j = (k_i c_j)^2$, les coefficients b_n , c_n^k et d_n^k sont les inconnues de diffusion à déterminer et les a_n représentent l'onde incidente. Le calcul des coefficients de diffusion b_n se fait à l'aide des conditions de continuité du champ à l'interface entre chaque matériaux, résultant en un très large système d'équations linéaires (donné en page suivante). Dans le cas général, il n'est pas possible de résoudre analytiquement ce système, i.e. de trouver une relation de récurrence entre tous les coefficients comme pour les particules circulaires. Il est donc nécessaire de le mettre sous forme matricielle en tronquant les sommes infinies et de le résoudre numériquement.

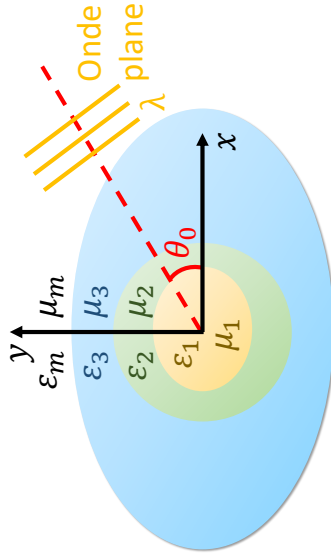


FIGURE C.1 – Schéma de la diffusion par une particule elliptique type oignon

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n M e_n^{(1)}(\xi_0^N, q_m^N) + b_n M e_n^{(3)}(\xi_0^N, q_m^N) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left[c_p^N M e_p^{(1)}(\xi_0^N, q_N^N) + d_p^N M e_p^{(2)}(\xi_0^N, q_N^N) \right] I_{np}^{mN}, \end{array} \right. \quad (\text{C.2a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n M e_n^{\prime(1)}(\xi_0^N, q_m^N) + b_n M e_n^{\prime(3)}(\xi_0^N, q_m^N) = \frac{\gamma_m}{\gamma_N} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left[c_p^N M e_p^{\prime(1)}(\xi_0^N, q_N^N) + d_p^N M e_p^{\prime(2)}(\xi_0^N, q_N^N) \right] I_{np}^{mN}, \end{array} \right. \quad (\text{C.2b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n^{k+1} M e_n^{(1)}(\xi_0^k, q_{k+1}^k) + d_n^{k+1} M e_n^{(2)}(\xi_0^k, q_{k+1}^k) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left[c_p^k M e_p^{(1)}(\xi_0^k, q_k^k) + d_p^k M e_p^{(2)}(\xi_0^k, q_k^k) \right] I_{np}^{(k+1)k}, \end{array} \right. \quad (\text{C.2c})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n^{k+1} M e_n^{\prime(1)}(\xi_0^k, q_{k+1}^k) + d_n^{k+1} M e_n^{\prime(2)}(\xi_0^k, q_{k+1}^k) = \frac{\gamma_{k+1}}{\gamma_k} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left[c_p^k M e_p^{\prime(1)}(\xi_0^k, q_k^k) + d_p^k M e_p^{\prime(2)}(\xi_0^k, q_k^k) \right] I_{np}^{(k+1)k}, \end{array} \right. \quad (\text{C.2d})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n^2 M e_n^{(1)}(\xi_0^1, q_2^1) + d_n^2 M e_n^{(2)}(\xi_0^1, q_2^1) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p^1 M e_p^{(1)}(\xi_0^1, q_1^1) I_{np}^{21}, \end{array} \right. \quad (\text{C.2e})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_n^2 M e_n^{\prime(1)}(\xi_0^1, q_2^1) + d_n^2 M e_n^{\prime(2)}(\xi_0^1, q_2^1) = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p^1 M e_p^{\prime(1)}(\xi_0^1, q_1^1) I_{np}^{21}, \end{array} \right. \quad (\text{C.2f})$$

où $\xi_0^k = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{a_k + b_k}{a_k - b_k} \right)$, $\gamma_k = \mu_k$ en TE ou $\gamma_k = \varepsilon_k$ en TM, et I_{np}^{xy} est donné par l'Éq. (II.66).

En revanche, si l'on se place dans le cas où la particule est très petite par rapport à la longueur d'onde ($q \sim 0$), alors il est possible de grandement simplifier le système. En effet, dans ce cas spécifique, les termes I_{np}^{xy} sont tous nuls, sauf lorsque $n = p$ auquel cas ils valent 1. Autrement dit, ces simplifications permettent d'obtenir un système d'équations linéaires très similaire à celui obtenu pour la particule circulaire données par l'Éq. (B.2) et dont les solutions sont données par les Éq. (B.6) et Éq. (B.7). Les seules différences résident dans les changements de fonctions : $J_n \rightarrow Me_n^{(1)}$, $Y_n \rightarrow Me_n^{(2)}$ et $H_n \rightarrow Me_n^{(3)}$, ce qui donne :

$$\forall k \in \llbracket 1, N-1 \rrbracket \begin{cases} N_n^{k+1} = \left[Me_n^{(1)} Me_n^{(1)} \right]_{(k+1)}^k D_n^k - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(1)} \right]_{(k+1)}^k N_n^k, & (C.3a) \\ D_n^{k+1} = \left[Me_n^{(1)} Me_n^{(2)} \right]_{(k+1)}^k D_n^k - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(2)} \right]_{(k+1)}^k N_n^k, & (C.3b) \end{cases}$$

$$\forall k \in \llbracket 1, N-1 \rrbracket \begin{cases} d_n^{k+1} = - \frac{\left[Me_n^{(1)} Me_n^{(1)} \right]_{(k+1)}^k D_n^k - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(1)} \right]_{(k+1)}^k N_n^k}{\left[Me_n^{(1)} Me_n^{(2)} \right]_{(k+1)}^k D_n^k - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(2)} \right]_{(k+1)}^k N_n^k} c_n^{k+1}, & (C.3c) \\ c_n^{k+1} = \frac{Me_n^{(1)}(\xi_0^k, q_k^k) - Me_n^{(2)}(\xi_0^k, q_k^k) N_n^k / D_n^k}{Me_n^{(1)}(\xi_0^k, q_{k+1}^k) - Me_n^{(3)}(\xi_0^k, q_{k+1}^k) N_n^{k+1} / D_n^{k+1}} c_n^k, & (C.3d) \end{cases}$$

où le même type de notation que pour la particule circulaire est introduite :

$$[A_n B_p]^i_j = \frac{1}{\gamma_i} A'_n(\xi_0^i, q_i^i) B_p(\xi_0^i, q_j^i) - \frac{1}{\gamma_j} A_n(\xi_0^i, q_i^i) B'_p(\xi_0^i, q_j^i). \quad (C.4)$$

Ces relations permettent finalement d'obtenir la relation entre b_n/c_n^N et a_n :

$$\begin{cases} b_n = - \frac{\left[Me_n^{(1)} Me_n^{(1)} \right]_m^N D_n^k - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(1)} \right]_m^N N_n^N}{\left[Me_n^{(1)} Me_n^{(3)} \right]_m^N D_n^N - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(3)} \right]_m^N N_n^N} a_n = - \frac{N_n^m}{D_n^m} a_n, & (C.5a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} c_n^N = \frac{Me_n^{(1)}(\xi_0^N, q_m^N) - Me_n^{(3)}(\xi_0^N, q_m^N) N_n^m / D_n^m}{Me_n^{(1)}(\xi_0^N, q_N^N) - Me_n^{(2)}(\xi_0^N, q_N^N) N_n^N / D_n^N} a_n. & (C.5b) \end{cases}$$

À partir des coefficients b_n , il est possible de calculer les différentes propriétés radiatives de la particule elliptique en appliquant directement les résultats de la sect. II.4.2.

C.2 Particule cœur-coquille, formule de Maxwell Garnett

Une particule cœur-coquille est faite de deux couches : un cœur (indice $k = 1$) au centre revêtu d'une coquille (indice $k = 2$). Dans cette situation, l'Éq. (C.5a) se simplifie grandement en :

$$b_n = - \frac{\left[Me_n^{(1)} Me_n^{(2)} \right]_2^1 \left[Me_n^{(1)} Me_n^{(1)} \right]_m^2 - \left[Me_n^{(1)} Me_n^{(1)} \right]_2^1 \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(1)} \right]_m^2}{\left[Me_n^{(1)} Me_n^{(2)} \right]_2^1 \left[Me_n^{(1)} Me_n^{(3)} \right]_m^2 - \left[Me_n^{(2)} Me_n^{(3)} \right]_m^2 \left[Me_n^{(1)} Me_n^{(1)} \right]_2^1} a_n. \quad (C.6)$$

Comme pour la particule circulaire, cette situation est intéressante car c'est l'une des manières de dériver la formule des milieux effectifs de Maxwell Garnett (MG) pour les particules elliptiques. Pour obtenir cette équation, il est possible de considérer une particule type cœur-coquille mise dans un milieu effectif d'indice $n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}}\mu_{\text{eff}}}$. Le cœur de la particule représente les particules, ayant donc leurs propriétés (a_p , b_p , ε_p et μ_p), tandis que la coquille de demi-grand axe a_m et de demi-petit axe b_m représente le milieu environnant. Les axes des différentes ellipses sont reliés par la fraction volumique des particules : $f_p = \frac{a_p b_p}{a_m b_m}$. Pour fixer complètement les paramètres de la coquille, il est possible d'imposer la même excentricité aux deux ellipses ($a_p^2 - b_p^2 = a_m^2 - b_m^2$), ce qui implique :

$$a_m = \frac{a_p b_p}{f_p b_m}, \quad b_m^2 = \frac{a_p^2 - b_p^2}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2a_p b_p}{f_p (a_p^2 - b_p^2)} \right)^2} - 1 \right). \quad (\text{C.7})$$

Pour simplifier les notations, il est intéressant d'introduire les ratios entre le petit et le grand axe des ellipses : $r_m = b_m/a_m$ et $r_p = b_p/a_p$. À l'aide des deux équations précédentes reliant les axes des ellipses, le ratio r_m est donné par :

$$r_m = \sqrt{1 + \left(\frac{f_p (1 - r_p^2)}{2r_p} \right)^2} - \frac{f_p (1 - r_p^2)}{2r_p}. \quad (\text{C.8})$$

À noter qu'on retrouve bien que la coquille est un cercle ($r_m = 1$), lorsque la particule est un cercle ($r_p = 1$).

Lorsque la particule est illuminée par une onde plane de longueur d'onde $\lambda \gg c_m \geq c_p$, l'indice effectif est ajusté de telle manière à ce que la particule ne diffuse aucune lumière $\sigma_{\text{sca}} = 0$. Comme la longueur d'onde est très grande devant la taille de la particule (approximation quasi-statique), seul le mode dipolaire est excité et la condition $\sigma_{\text{sca}} = 0$ se réduit en :

$$|b_{-1}|^2 + |b_1|^2 = 0 \iff |\Gamma_{-1}|^2 \sin^2(\theta_0) + |\Gamma_1|^2 \cos^2(\theta_0) = 0, \quad (\text{C.9})$$

où le fait que $ce_n(\eta, q) \approx \cos(n\eta)$ et $se_n(\eta, q) \approx \sin(n\eta)$ pour $q \approx 0$ a été utilisé. Pour obtenir la solution à une telle équation, il est intéressant de considérer les deux cas extrêmes que sont (1) $\theta_0 = 0 \implies \Gamma_1 = 0$ et (2) $\theta_0 = \pi/2 \implies \Gamma_{-1} = 0$. Avant de faire la résolution de ces deux cas, et pour mieux comprendre les calculs intermédiaires, il est important de rappeler que la définition des fonctions de Mathieu modifiées (Éq. (II.54)) fait intervenir les fonctions de Bessel associées aux paramètres $u_1 = \sqrt{q}e^{-\xi}$ and $u_2 = \sqrt{q}e^{\xi}$. Dans le cas spécifique qui nous intéresse, on a : $\sqrt{q_i^j} = k_i c_j / 2$ et $e^{\pm \xi_0^j} = \sqrt{(a_j \pm b_j) / (a_j \mp b_j)}$.

- **cas 1** : $\theta_0 = 0 \implies \Gamma_1 = 0$

En utilisant la définition des fonctions de Mathieu modifiées type cosinus (Éq. (II.54a) et Éq. (II.54b)) ainsi que l'approximation des fonctions de Bessel lorsque l'argument tend vers 0 (Éq. (B.10)), il est possible de calculer :

$$\begin{cases} M c_1^{(1)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} \frac{k_i}{2} a_j, & M c_1'^{(1)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} \frac{k_i}{2} b_j, \end{cases} \quad (\text{C.10a})$$

$$\begin{cases} M c_1^{(2)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} -\frac{4}{\pi k_i (a_j + b_j)}, & M c_1'^{(2)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} \frac{4}{\pi k_i (a_j + b_j)}. \end{cases} \quad (\text{C.10b})$$

Il s'ensuit que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[Me_1^{(1)} Me_1^{(1)} \right]_j^i \approx \frac{k_i k_j}{4} a_i b_i \left(\frac{1}{\gamma_i} - \frac{1}{\gamma_j} \right), \end{array} \right. \quad (\text{C.11a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[Me_1^{(1)} Me_1^{(2)} \right]_j^i \approx -\frac{2k_i}{\pi k_j (a_i + b_i)} \left(\frac{b_i}{\gamma_i} + \frac{a_i}{\gamma_j} \right), \end{array} \right. \quad (\text{C.11b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[Me_1^{(2)} Me_1^{(1)} \right]_j^i \approx \frac{2k_j}{\pi k_i (a_i + b_i)} \left(\frac{a_i}{\gamma_i} + \frac{b_i}{\gamma_j} \right). \end{array} \right. \quad (\text{C.11c})$$

En exploitant toutes ces relations, le calcul final donne :

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 0 \\ \implies \frac{a_m b_m}{a_p + b_p} \left(\frac{b_p}{\gamma_p} + \frac{a_p}{\gamma_m} \right) \left(\frac{1}{\gamma_e} - \frac{1}{\gamma_m} \right) - \frac{a_p b_p}{a_m + b_m} \left(\frac{a_m}{\gamma_m} + \frac{b_m}{\gamma_e} \right) \left(\frac{1}{\gamma_p} - \frac{1}{\gamma_m} \right) &= 0, \\ \implies \frac{1+r_m}{1+r_p} (r_p \gamma_m + \gamma_p) (\gamma_m - \gamma_e) - f_p (\gamma_e + r_m \gamma_m) (\gamma_m - \gamma_p) &= 0, \\ \implies \frac{\gamma_e}{\gamma_m} &= \frac{(1+r_m)(\gamma_p + r_p \gamma_m) + (1+r_p) f_p (\gamma_p - \gamma_m) r_m}{(1+r_m)(\gamma_p + r_p \gamma_m) - (1+r_p) f_p (\gamma_p - \gamma_m) r_m}. \end{aligned}$$

- **cas 2** : $\theta_0 = \pi/2 \implies \Gamma_{-1} = 0$

Comme pour le cas 1, l'utilisation de la définition des fonctions de Mathieu modifiées type sinus (Éq. (II.54c) et Éq. (II.54d)) ainsi que l'approximation des fonctions de Bessel lorsque l'argument tend vers 0 (Éq. (B.10)) permet de calculer :

$$\left\{ \begin{array}{l} Ms_1^{(1)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} \frac{k_i}{2} b_j, \quad Ms_1'^{(1)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} \frac{k_i}{2} a_j, \end{array} \right. \quad (\text{C.12a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Ms_1^{(2)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} -\frac{4}{\pi k_i (a_j + b_j)}, \quad Ms_1'^{(2)}(\xi_0^j, q_i^j) \underset{q_i^j \rightarrow 0}{\sim} \frac{4}{\pi k_i (a_j + b_j)}. \end{array} \right. \quad (\text{C.12b})$$

Il s'ensuit que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[Me_{-1}^{(1)} Me_{-1}^{(1)} \right]_j^i \approx \frac{k_i k_j}{4} a_i b_i \left(\frac{1}{\gamma_i} - \frac{1}{\gamma_j} \right), \end{array} \right. \quad (\text{C.13a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[Me_{-1}^{(1)} Me_{-1}^{(2)} \right]_j^i \approx -\frac{2k_i}{\pi k_j (a_i + b_i)} \left(\frac{a_i}{\gamma_i} + \frac{b_i}{\gamma_j} \right), \end{array} \right. \quad (\text{C.13b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[Me_{-1}^{(2)} Me_{-1}^{(1)} \right]_j^i \approx \frac{2k_j}{\pi k_i (a_i + b_i)} \left(\frac{b_i}{\gamma_i} + \frac{a_i}{\gamma_j} \right). \end{array} \right. \quad (\text{C.13c})$$

En exploitant toutes ces relations, le calcul final donne :

$$\begin{aligned} \Gamma_{-1} &= 0 \\ \implies \frac{a_m b_m}{a_p + b_p} \left(\frac{a_p}{\gamma_p} + \frac{b_p}{\gamma_m} \right) \left(\frac{1}{\gamma_m} - \frac{1}{\gamma_e} \right) + \frac{a_p b_p}{a_m + b_m} \left(\frac{b_m}{\gamma_m} + \frac{a_m}{\gamma_e} \right) \left(\frac{1}{\gamma_p} - \frac{1}{\gamma_m} \right) &= 0, \\ \implies \frac{1+r_m}{1+r_p} (\gamma_m + r_p \gamma_p) (\gamma_e - \gamma_m) + f_p (r_m \gamma_e + \gamma_m) (\gamma_m - \gamma_p) &= 0, \\ \implies \frac{\gamma_e}{\gamma_m} &= \frac{(1+r_m)(r_p \gamma_p + \gamma_m) + (1+r_p) f_p (\gamma_p - \gamma_m) r_m}{(1+r_m)(r_p \gamma_p + \gamma_m) - (1+r_p) f_p (\gamma_p - \gamma_m) r_m}. \end{aligned}$$

• cas général

En utilisant les différentes équations obtenues, la relation de MG dans le cas de particules elliptiques est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_e}{\gamma_m} = & \frac{(1+r_m)(\gamma_p+r_p\gamma_m) + (1+r_p)f_p(\gamma_p-\gamma_m)r_m}{(1+r_m)(\gamma_p+r_p\gamma_m) - (1+r_p)f_p(\gamma_p-\gamma_m)} \cos^2(\theta_0) \\ & + \frac{(1+r_m)(r_p\gamma_p+\gamma_m) + (1+r_p)f_p(\gamma_p-\gamma_m)}{(1+r_m)(r_p\gamma_p+\gamma_m) - (1+r_p)f_p(\gamma_p-\gamma_m)r_m} \sin^2(\theta_0). \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

À noter que dans le cas $r_p = r_m = 1$ (particules circulaires), on retrouve bien la formule de MG des particules circulaires donnée par l'Éq. (B.13).

Pour finir, il est possible de calculer la densité spectral de Bergman de cette formule de MG des particules elliptiques. Pour ce faire, il est intéressant de réécrire la dernière équation en :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_e}{\gamma_m} = & 1 + \frac{\cos^2(\theta_0)(1+r_m)(1+r_p)(\gamma_p-\gamma_m)f_p}{(1+r_m)(\gamma_p+r_p\gamma_m) - (1+r_p)f_p(\gamma_p-\gamma_m)} \\ & + \frac{\sin^2(\theta_0)(1+r_m)(1+r_p)(\gamma_p-\gamma_m)f_p}{(1+r_m)(r_p\gamma_p+\gamma_m) - (1+r_p)f_p(\gamma_p-\gamma_m)r_m}. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Ensuite, en définissant la fonction $F(s) = 1 - \gamma_e/\gamma_m$ avec $s = 1/(1 - \gamma_p/\gamma_m)$, il est possible d'obtenir :

$$F(s) = \frac{f_p \cos^2 \theta_0}{s - \frac{(1+r_m)-(1+r_p)f_p}{(1+r_m)(1+r_p)}} + \frac{f_p \sin^2 \theta_0}{s - \frac{(1+r_m)r_p-(1+r_p)r_m f_p}{(1+r_m)(1+r_p)}}. \quad (\text{C.16})$$

À partir de cette équation, il est trivial de démontrer que la densité spectrale associée est :

$$g(x) = f_p \cos^2 \theta_0 \delta \left(x - \frac{(1+r_m) - (1+r_p)f_p}{(1+r_m)(1+r_p)} \right) + f_p \sin^2 \theta_0 \delta \left(x - \frac{(1+r_m)r_p - (1+r_p)r_m f_p}{(1+r_m)(1+r_p)} \right), \quad (\text{C.17})$$

où δ est la distribution de Dirac.

Annexe D

Diffusion d'une particule composée de particules

En utilisant une méthodologie similaire que celle permettant de résoudre la diffusion par un ensemble de particules mises en interaction, voir section II.3.2, il est possible de simuler le comportement d'une particule elle-même composée d'autres particules. Soit une particule circulaire, de rayon R_c , de permittivité ε_c et de perméabilité μ_c , composée de N particules de rayon R_i et fait de matériaux ε_i et μ_i , voir Fig. D.1. À l'interface entre la particule «mère» et le milieu extérieurs de paramètres ε_m et μ_m , une équation de continuité des champs similaire à celle de la particule unique donnée par l'Éq. (II.11) peut être écrite. La seule différence provient du terme représentant le champ intérieur à la particule «mère» qui doit prendre en compte le champ diffusé par toutes les particules «filles» ce qui donne :

$$\begin{cases} a_n J_n(k_m R_c) + b_n H_n(k_m R_c) = c_n J_n(k_c R_c) + \sum_{k=1}^N b_n^k H_n(k_c R_c), & \text{(D.1a)} \\ Z_m^p [a_n J_n'(k_m R_c) + b_n H_n'(k_m R_c)] = Z_c^p \left[c_n J_n'(k_c R_c) + \sum_{k=1}^N b_n^k H_n'(k_c R_c) \right], & \text{(D.1b)} \end{cases}$$

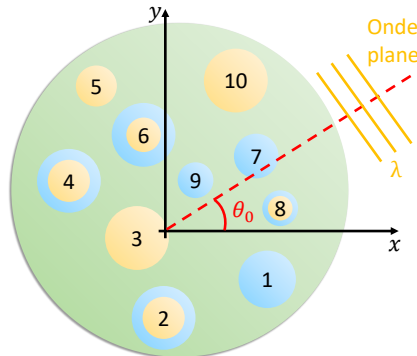


FIGURE D.1 – Schéma de la diffusion par une particule circulaire composée d'autres particules

où les coefficients a_n représentent l'onde incidente, b_n la diffusion par la particule «mère», c_n le champ intérieur produit par la particule «mère» et b_n^k la diffusion exprimée dans le système de coordonnées de la particule «mère» de toutes les particules «filles». Le lien entre les coefficients b_n^k et β_n^k (les coefficients de diffusion des particules «filles» exprimés dans leur système de coordonnées) est donné par l'Éq. (A.15). Si l'on considère que tous les coefficients b_n^k sont connus, ce système d'équation est facilement résolu; en utilisant la notation introduite par l'Éq. (B.3), la solution s'écrit :

$$\begin{cases} b_n = \Gamma_n a_n + \frac{[J_n H_n]_c^c}{[J_n H_n]_m^c} \sum_{k=1}^N b_n^k, & \text{(D.2a)} \\ c_n = \Delta_n a_n - \frac{[H_n H_n]_m^c}{[J_n H_n]_m^c} \sum_{k=1}^N b_n^k. & \text{(D.2b)} \end{cases}$$

A l'interface de chaque particule «fille», le même système d'équations que dans l'Éq. (II.33) peut être écrit, sauf que le champ incident sur chaque particule est dû aux coefficients c_n et non aux a_n de l'onde incidente, ce qui donne :

$$\beta_p^k - \Gamma_p^k \sum_{l \neq k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_{p-n}(k_m R_{kl}) e^{i(p-n)\Phi_{kl}} = \Gamma_p^k \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n J_{n-p}(k_m R_k) e^{i(n-p)\Phi_k}. \quad \text{(D.3)}$$

Finalement, après transformation des b_n^k en β_n^k avec l'Éq. (A.15) et insertion de l'Éq. (D.2b) dans cette dernière équation, on obtient un système d'équations linéaires qu'il est possible de résoudre numériquement :

$$\begin{aligned} & \beta_p^k - \Gamma_p^k \sum_{l \neq k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l H_{p-n}(k_c R_{kl}) e^{i(p-n)\Phi_{kl}} \\ & + \Gamma_p^k \sum_{l=1}^N \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta_n^l \left(\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{[H_q H_q]_m^c}{[J_q H_q]_m^c} J_{q-n}(k_c R_l) J_{q-p}(k_c R_k) e^{-i(q-n)\Phi_l} e^{i(q-p)\Phi_k} \right) \\ & = \Gamma_p^k \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Delta_n a_n J_{n-p}(k_c R_k) e^{i(n-p)\Phi_k}. \end{aligned} \quad \text{(D.4)}$$

La première ligne correspond à la diffusion multiple entre les particules «filles», alors que la seconde correspond à la diffusion des particules qui se réfléchit à l'interface de la particule «mère» et donc réillumine les particules. La troisième ligne correspond à l'illumination par l'onde incidente corrigée de l'adaptation d'impédances qu'il y a entre le milieu extérieur et la particule «mère». Dans le cas où la particule «mère» et le milieu extérieur sont fait des même matériaux, on aura $\Delta_n = 1$ et $[H_q H_q]_m^c = 0$, auquel cas on retrouve le même système que pour un ensemble de particule donné par l'Éq. (II.33).

Après résolution de ce système d'équations et donc obtention des coefficients β_p^k , il est possible de calculer les coefficients de diffusion b_n de la particule «mère» à l'aide de l'Éq. (D.2a). À partir de ces coefficients, il est possible de calculer le flux en champ lointain, en plus de toutes les sections efficaces, à l'aide des Éq. (II.15)-(II.16)-(II.18) définie pour la particule unique.

Homogénéisation : résultats complémentaires

E.1 Cartographies des propriétés effectives

Pour obtenir les propriétés effectives des milieux désordonnés, le flux diffusé par un cercle homogène (Ψ_{hom}) est ajusté au flux cohérent (Ψ_{coh}) diffusé par l'ensemble d'agglomérats via la méthode des moindres carrés. Pour ce faire, il est nécessaire de donner une première estimation des propriétés effectives pour que l'algorithme puisse ensuite converger vers la bonne valeur. Une manière d'obtenir cette première estimation est de calculer Ψ_{hom} pour un ensemble de valeurs de ε et de μ , et de choisir le couple qui minimise la quantité suivante :

$$S(\varepsilon, \mu) = \sum_{i=1}^N [\Psi_{\text{coh}}(\theta_i) - \Psi_{\text{hom}}(\theta_i; \varepsilon, \mu)]^2, \quad (\text{E.1})$$

où θ_i sont les angles pour lesquels le flux cohérent a été calculé.

Pour illustrer ce calcul, la Fig. E.1 récapitule le logarithme de $1/S$ en fonction de la partie réelle et imaginaire de la permittivité ε_{hom} du cercle homogène, pour différentes valeurs de c_p et/ou μ_{hom} . Les propriétés effectives obtenues après l'analyse des moindres carrés, et présentées dans la sect. III.3.1, sont illustrées à l'aide de croix vertes. Dans tous les cas testés, on peut observer qu'il n'existe qu'une valeur unique permettant de bien modéliser le flux cohérent. Autrement dit, ajuster sur le flux cohérent en champ lointain permet de discriminer les propriétés effectives.

Le cas $c_p = 0.44$ est intéressant à étudier plus en détail. Lorsque la cartographie est calculée avec $\mu_{\text{hom}} = 1$ (Fig. E.1(c)), on peut observer que l'intensité du pic est moindre que dans les cas $c_p = 0.01$ et $c_p = 0.25$, et le pic semble aussi plus étendu. Cela indique que la meilleure solution de cette cartographie n'est pas adéquate et ne permet pas de modéliser le flux cohérent. D'ailleurs, la solution des moindres carrés (croix verte) est décalée par rapport au pic. Au contraire, lorsque la même cartographie est calculée en utilisant cette fois $\mu_{\text{hom}} = 1.117$ (Fig. E.1(d)), l'intensité du pic est environ quatre fois plus forte, le pic semble plus fin et le centre du pic correspond à la solution des moindres carrés (croix verte). On a là une bien meilleure solution mathématique.

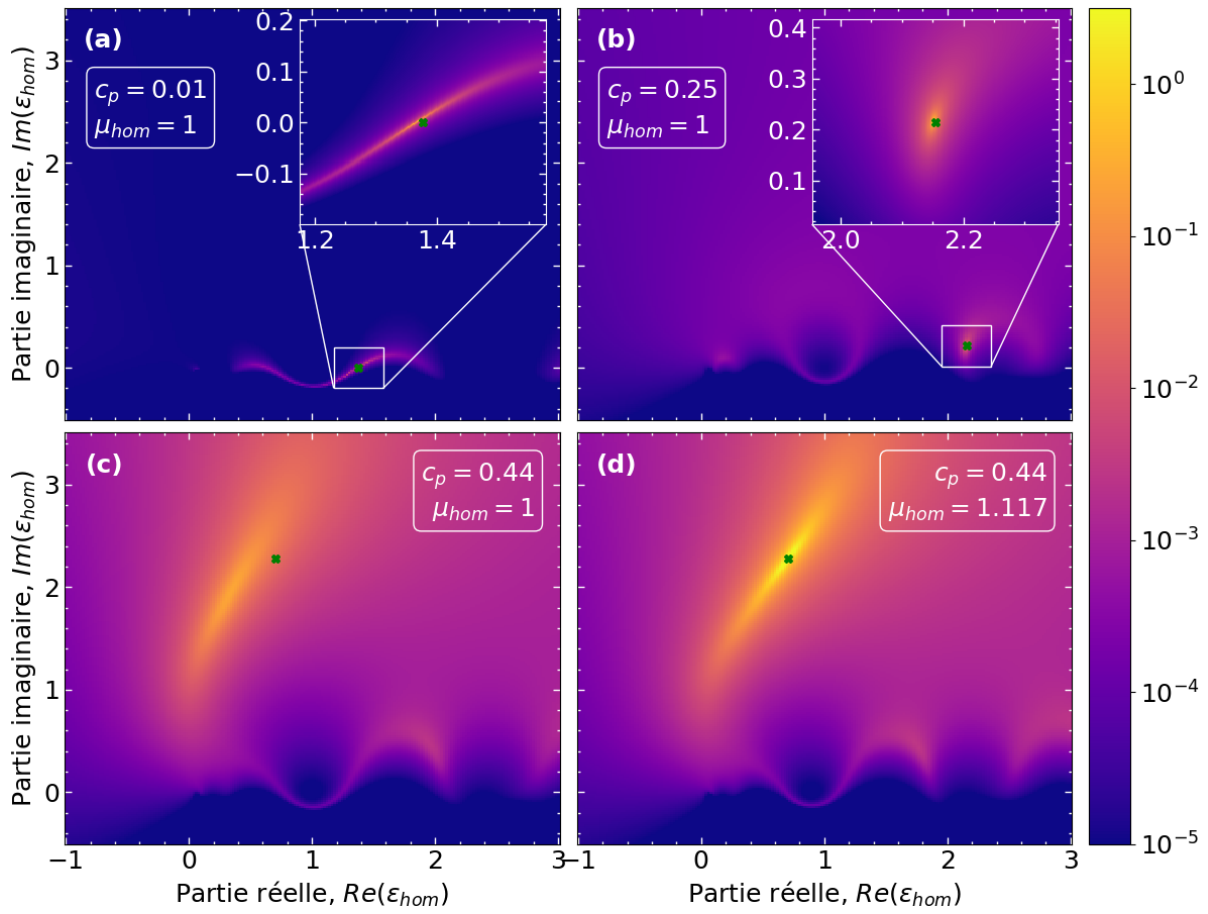


FIGURE E.1 – Cartographie de l'adéquation entre le flux homogène et le flux cohérent *Logarithme de $1/S$ en fonction de la partie réelle et imaginaire de la permittivité ε_{hom} du cercle homogène, pour différentes valeurs de c_p : (a) $c_p = 0.01$, (b) $c_p = 0.25$ et (c) 0.44 avec $\mu_{hom} = 1$ et (d) $c_p = 0.44$ avec $\mu_{hom} = 1.117$.*

E.2 Reproduire l'incohérence avec une dispersion d'indice effectif

Les propriétés effectives obtenues à l'aide de l'homogénéisation permettent de modéliser la partie cohérente du champ diffusé par un milieu désordonné. De plus, comme généralement la partie incohérente est plutôt négligeable devant la partie cohérente, modéliser cette dernière à l'aide de propriétés effectives permet de simuler fidèlement la réponse électromagnétique globale du milieu désordonné. Cependant, on a pu observer certains cas pour lesquels le taux d'incohérence n'est pas négligeable (par exemple $c_p = 0.25$), auquel cas la réponse électromagnétique globale du milieu désordonné ne peut pas être caractérisée par les propriétés effectives. Face à ce manque, il serait extrêmement intéressant de trouver un modèle permettant de rendre compte de la partie incohérente du champ diffusé par un milieu désordonné.

Dans cette annexe, nous présentons une tentative infructueuse d'obtenir ce modèle, mais qui présente quand même un certain intérêt. Initialement, la partie cohérente et incohérente du champ diffusé provient de la décomposition du champ total en parties moyenne et variable $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{E} \rangle(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{E}(\mathbf{r})$. Pour expliquer cette décomposition du champ, l'hypothèse qu'on va utiliser est que chaque micro-état i de l'ensemble peut être décrit par un indice de réfraction homogène n_{hom}^i qui peut lui même être décomposé suivant : $n_{\text{hom}}^i = n_{\text{eff}} + \delta n_i$. Bien entendu, cette hypothèse n'est pas valide, en ce sens qu'un unique micro-état ne peut pas être considéré homogène et ne peut donc pas être décrit par un indice de réfraction effectif. En dépit de cela, l'objectif est de caractériser le champ total $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ grâce à n_{hom}^i . En revanche, contrairement à la décomposition du champ total, la définition de n_{hom}^i ne provient pas d'une décomposition en partie moyenne et variable, i.e. $\langle n_{\text{hom}}^i \rangle \neq n_{\text{eff}}$ et $\langle \delta n_i \rangle \neq 0$. Chaque micro-état étant différent, n_{hom}^i est une variable aléatoire dont la distribution est à définir.

Pour obtenir la distribution de n_{hom}^i pour différentes valeurs de c_p , il est possible de réutiliser les données de la sect. III.2.3, dans laquelle le flux en champ lointain de 10000 agglomérats de rayon $R_a = 10 \mu\text{m}$ a été simulé. La procédure d'homogénéisation sur les flux est réalisée sur chacun de ces agglomérats individuellement. Autrement dit, n_{hom}^i provient de l'ajustement par les moindres carrés du flux d'un cercle homogène au flux diffusé par l'agglomérat i . Pour être le plus précis possible, la solution initiale utilisée par les moindres carrés est n_{eff} , et contrairement aux homogénéisations précédentes où seule la partie réelle de la perméabilité homogène μ_{hom}^i était une variable, ici sa partie imaginaire peut aussi être une variable d'ajustement. À la fin de cette procédure, on obtient donc 10000 valeurs de n_{hom}^i , représentant sa distribution.

Avec cette distribution, il est alors possible de calculer le flux diffusé Ψ_{hom}^i par 10000 cercles homogènes différents de rayon $R_a = 10 \mu\text{m}$, et donc d'en faire la moyenne $\langle \Psi_{\text{hom}}^i \rangle$. D'autre part, à l'aide des propriétés effectives (ε_{eff} et μ_{eff}) déjà calculées, il est possible de calculer le flux cohérent Ψ_{coh} . Faire la différence entre ces deux quantités devrait permettre de récupérer le flux incohérent $\Psi_{\text{incoh}}^{\text{hom}} = \langle \Psi_{\text{hom}}^i \rangle - \Psi_{\text{coh}}$. À noter que l'exposant «hom» est utilisé pour faire la distinction entre le flux incohérent simulé à partir de la résolution des équations de Maxwell (Ψ_{incoh}) et celui calculé à partir du modèle ($\Psi_{\text{incoh}}^{\text{hom}}$).

Utiliser ce modèle pour les différents $c_p \in [0.01, 0.25, 0.44, 0.60]$ permet d'extraire $\Psi_{\text{incoh}}^{\text{hom}}$, les résultats sont reportés sur la Fig. E.2. Les courbes en pointillés noirs représentent Ψ_{incoh} , alors que celles en trait plein sont $\Psi_{\text{incoh}}^{\text{hom}}$ lorsque (i) seul la partie réelle de la perméabilité est variée ou (ii) les parties réelle et imaginaire sont utilisées comme variable d'ajustement. Comme déjà annoncé plus haut, quelque soit les variables utilisées (cas (i) ou (ii)), le modèle ne permet pas de rendre compte de l'évolution angulaire du flux incohérent. En revanche, il est intéressant de

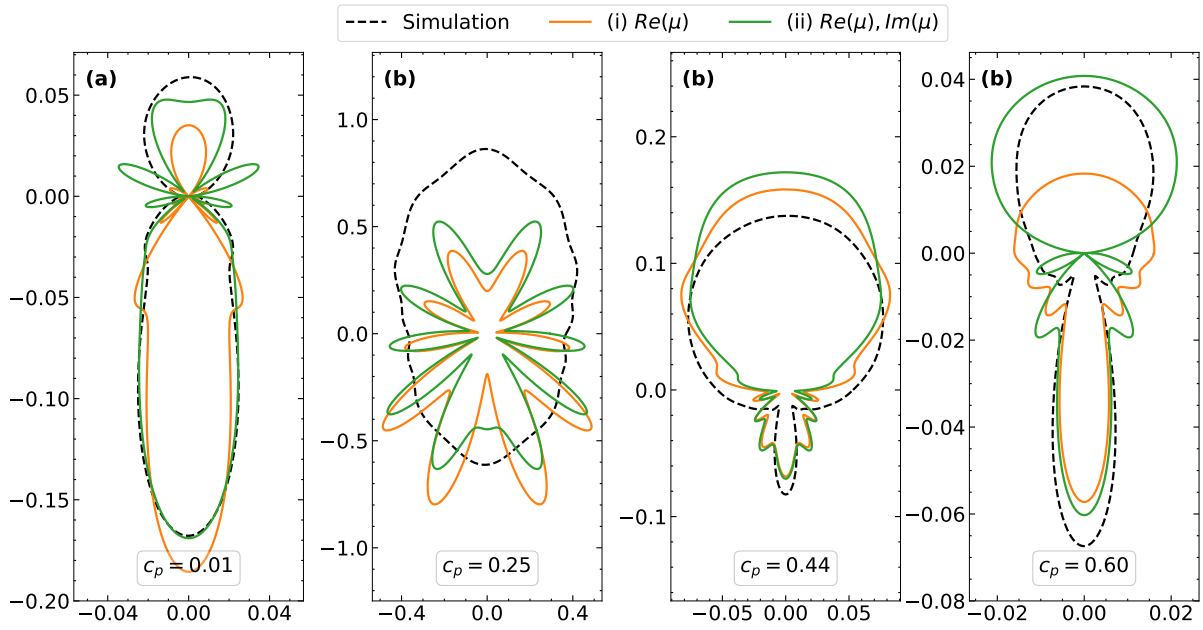


FIGURE E.2 – Modélisation du flux incohérent par une distribution de propriétés effectives
 Le diagramme de diffusion du flux incohérent pour différentes valeurs de c_p : (a) 0.01, (b) 0.25, (c) 0.44 et (d) 0.60.

TABLE E.1 – Résultat de l'intégration du flux incohérent.

c_p	0.01	0.25	0.44	0.60
σ_{incoh} [μm]	0.240741	3.308600	0.428700	0.125588
(i) $\sigma_{\text{incoh}}^{\text{hom}}$ [μm]	0.167410	2.026857	0.424589	0.112807
(ii) $\sigma_{\text{incoh}}^{\text{hom}}$ [μm]	0.230821	2.209652	0.417525	0.134868

remarquer que la forme générale (excepté pour $c_p = 0.25$) est plutôt bien représentée. En ce sens, le cas (ii) semble qualitativement donner de meilleurs résultats que le cas (i). De plus, l'ordre de grandeur des différentes courbes est le même. Pour vérifier ce dernier point quantitativement, il est possible d'intégrer le flux incohérent pour obtenir la section efficace de diffusion incohérente, les résultats sont reportés dans la Table E.1. Mis à part $c_p = 0.25$, la valeur de $\sigma_{\text{incoh}}^{\text{hom}}$ est assez proche de σ_{incoh} .

Pour finir, en plus du fait que ce modèle ne permette pas de modéliser le flux incohérent, un autre problème est que la distribution de n_{hom}^i obtenue pour un rayon d'agglomérat n'est pas généralisable pour d'autres rayons. En effet, les distributions obtenues pour $R_a = 10 \mu\text{m}$ ont été utilisées pour modéliser les courbes σ_{incoh} en fonction du rayon de la Fig. III.9(c) et aucune corrélation n'a pu être obtenue. Il semblerait donc que le flux incohérent ne puisse pas être modélisé par une distribution d'indice de réfraction effectif.

Annexe F

Absorption quasi-parfaite : résultats complémentaires

F.1 Les valeurs optimales mono et biphasique

La Table F.1 récapitule l'ensemble des paramètres optimaux des textures biphasiques (R_{pd} , c_p^{bi} , δ_p^{bi} et n_d) et monophasiques (c_p^{mo} et δ_p^{mo}) en fonction de la fraction volumique. Ces différents paramètres ont été introduits dans la sect. IV.3.1. Ces paramètres ont été obtenus à la suite de la minimisation de $1 - \langle A \rangle_N$ sur $N = 1$ échantillon pour les textures biphasiques et $N = 5$ échantillons pour les monophasiques. Une discussion détaillée de la signification de ces différents paramètres est faite dans la sect. IV.3.4.

La Table F.2 récapitule l'ensemble des propriétés radiatives (absorptance, réflectance et transmittance) moyennées sur un ensemble d'échantillons N_{it} et obtenue pour différentes fractions volumiques. Pour calculer ces données, les paramètres optimaux de la Table F.1 ont été utilisés. Une discussion détaillée de l'évolution de ces propriétés est faite en sect. IV.3.4, en plus de la comparaison entre le cas monophasique et biphasique.

TABLE F.1 – Les paramètres optimaux des cas monophasiques et biphasiques obtenus après minimisation de $1 - \langle A \rangle_N$ sur un ou plusieurs échantillons.

f_p	Biphasique ($N = 1$)				Monophasique ($N = 5$)	
	R_{pd}	c_p^{bi}	$\delta_p^{bi} (10^{-2})$	n_d	c_p^{mo}	$\delta_p^{mo} (10^{-2})$
0.01	2	0.49700263	1.18568683	9.56060466	0.49625782	1.21668036
0.02	3	0.49756839	2.00397040	9.51834055	0.49553798	1.68887350
0.03	4	0.49560935	3.08697181	9.49817912	0.49360632	2.00352609
0.04	5	0.49321700	3.44570146	9.53439487	0.48992627	2.77333867
0.05	7	0.49320233	4.09121956	9.50330694	0.49016546	2.63976881
0.10	8	0.48612587	5.46641792	9.60719837	0.46860563	4.93759040
0.15	9	0.48353147	6.67087192	9.60846663	0.44190862	8.42939449

TABLE F.2 – Les propriétés radiatives des cas monophasiques et biphasiques moyennées sur un ensemble d'échantillons N_{it} .

f_p	N_{it}	Biphasique			Monophasique		
		A [%]	R [%]	T [%]	A [%]	R [%]	T [%]
0.01	400	68.85 ± 3.85	19.28 ± 3.03	11.86 ± 2.22	53.40 ± 2.57	17.41 ± 1.60	29.19 ± 3.29
0.02	300	82.02 ± 2.18	12.35 ± 1.97	5.63 ± 0.87	60.66 ± 1.84	17.72 ± 1.46	21.62 ± 1.93
0.03	200	85.83 ± 1.67	9.62 ± 1.48	4.55 ± 0.71	63.46 ± 1.47	18.23 ± 1.51	18.31 ± 1.34
0.04	100	88.50 ± 1.34	8.35 ± 1.26	3.14 ± 0.41	64.87 ± 1.28	16.81 ± 1.33	18.32 ± 1.34
0.05	50	89.23 ± 0.94	7.01 ± 0.94	3.77 ± 0.44	65.80 ± 1.28	18.93 ± 1.38	15.26 ± 1.05
0.10	50	93.61 ± 0.73	4.99 ± 0.69	1.40 ± 0.18	68.44 ± 1.08	18.26 ± 1.28	13.30 ± 0.79
0.15	50	95.25 ± 0.51	3.43 ± 0.51	1.32 ± 0.13	69.89 ± 0.90	18.26 ± 1.05	11.85 ± 0.65

F.2 Convergence des propriétés radiatives en fonction de la longueur des échantillons

Cet annexe fait suite à la sect. IV.2.1, où l'évolution des propriétés radiatives en fonction de la longueur des échantillons est étudiée pour une fraction volumique de $f_p = 3\%$. Ici, des résultats similaires (amenant aux mêmes conclusions) sont présentés pour d'autres fractions volumiques. Les Figs. F.1 à F.4 présentent les propriétés radiatives (absorptance, réflectance et transmittance) moyennées sur un ensemble de 200 échantillons monophasiques pour $f_p \in [1, 2, 3]\%$ et de 50 échantillons pour $f_p = 4\%$ en fonction de leur longueur. Les courbes vertes sont obtenues pour une onde plane (OP) en incidence normale sur les échantillons, alors que les autres courbes sont obtenues pour un faisceau gaussien dont la largeur varie suivant la relation $\omega_x = L_x/n$ avec $n \in [1, 2, 3, 4, 5]$.

À mesure que la longueur augmente, les différentes courbes tendent vers une constante. En revanche, suivant l'importance/prédominance des effets de bord de chaque cas, un biais sur l'extraction peut apparaître. Par exemple, prendre $\omega_x = L_x$ ou $\omega_x = L_x/2$ implique une très mauvaise extraction des données. À partir de $\omega_x = L_x/3$, les résultats sont très similaires entre les différents faisceaux gaussiens. En comparaison, prendre une onde plane ne permet absolument pas d'extraire la transmittance ; un petit biais sur l'absorptance est visible et la réflectance est bien calculée.

Les raisons de ces différences entre les propriétés radiatives obtenues avec l'onde plane ont été expliquées en détail dans la sect. IV.2.1. La transmittance est mal calculée, car une partie de l'onde incidente n'ayant pas traversée le système interagit avec celle diffusée par le système, ce qui ne devrait pas être possible si l'échantillon était infini. L'absorptance incorpore un petit biais vraisemblablement à cause de la différence d'environnement entre les particules aux bords de l'échantillon et celles dans le volume, ce qui induit une différence d'absorption.

F.2. CONVERGENCE DES PROPRIÉTÉS RADIATIVES EN FONCTION DE LA LONGUEUR DES ÉCHANTILLONS

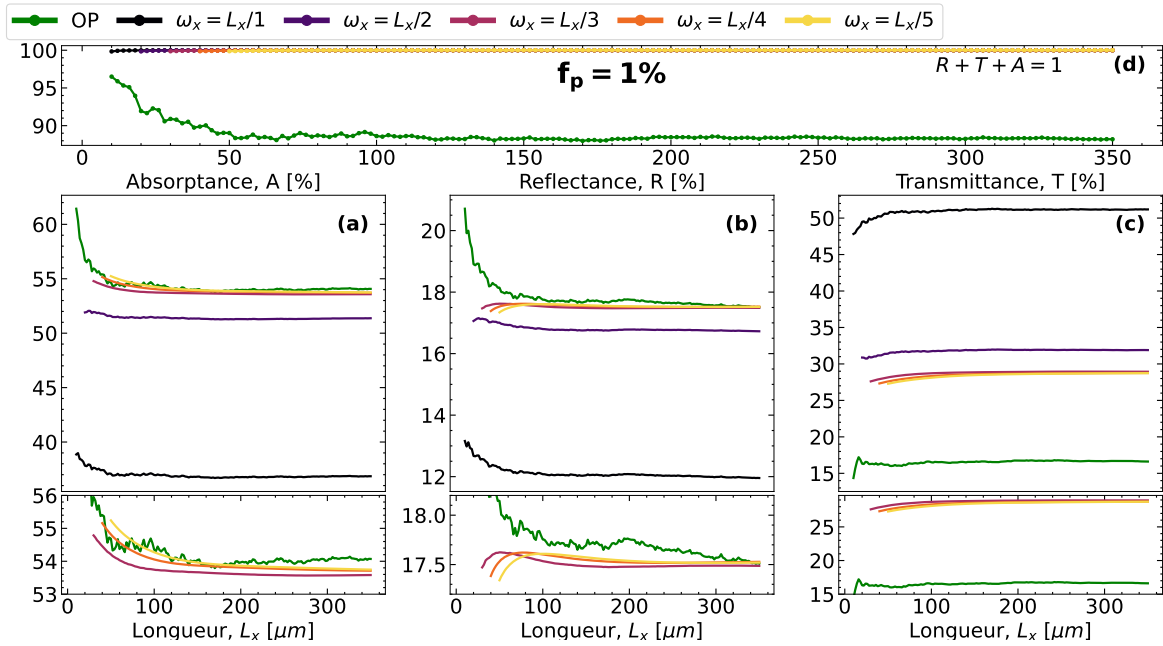


FIGURE F.1 – Convergence des propriétés radiatives en fonction de la longueur de l'échantillon pour $f_p = 1\%$

La moyenne sur 200 échantillons de l'absorbance (b), la réflectance (c), la transmittance (d) et leur somme (e) en fonction de la longueur de l'échantillon et calculées avec une onde plane ou un faisceau gaussien ayant différentes largeurs. La fraction volumique des particules est $f_p = 1\%$.

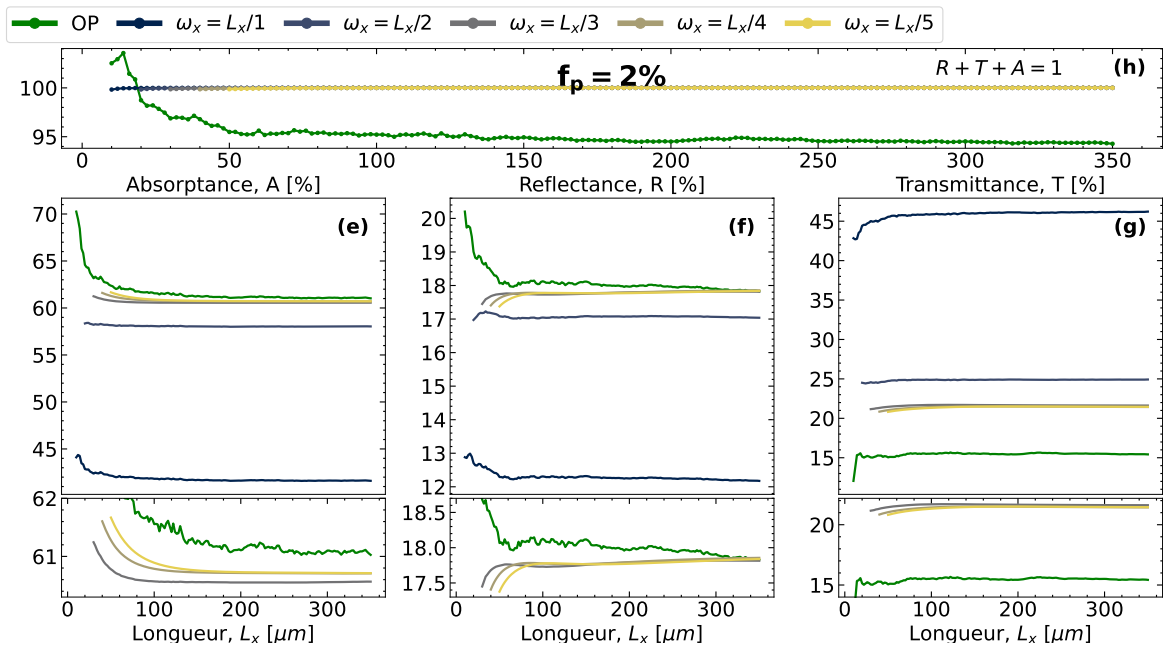


FIGURE F.2 – Même figure pour $f_p = 2\%$

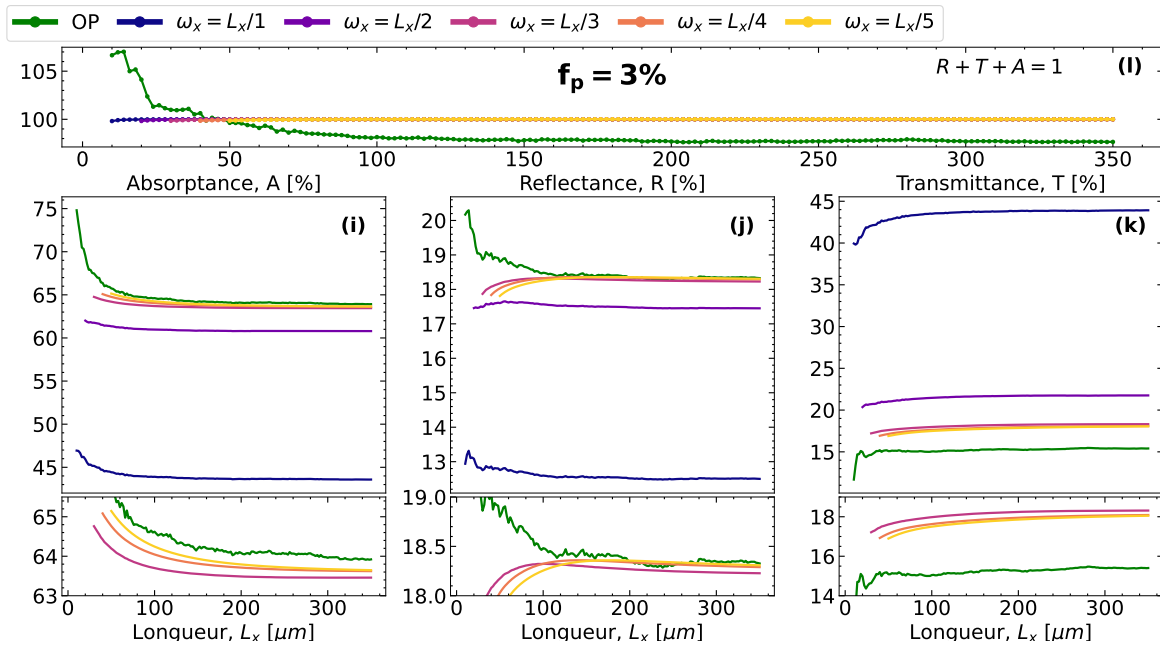


FIGURE F.3 – Même figure pour $f_p = 3\%$

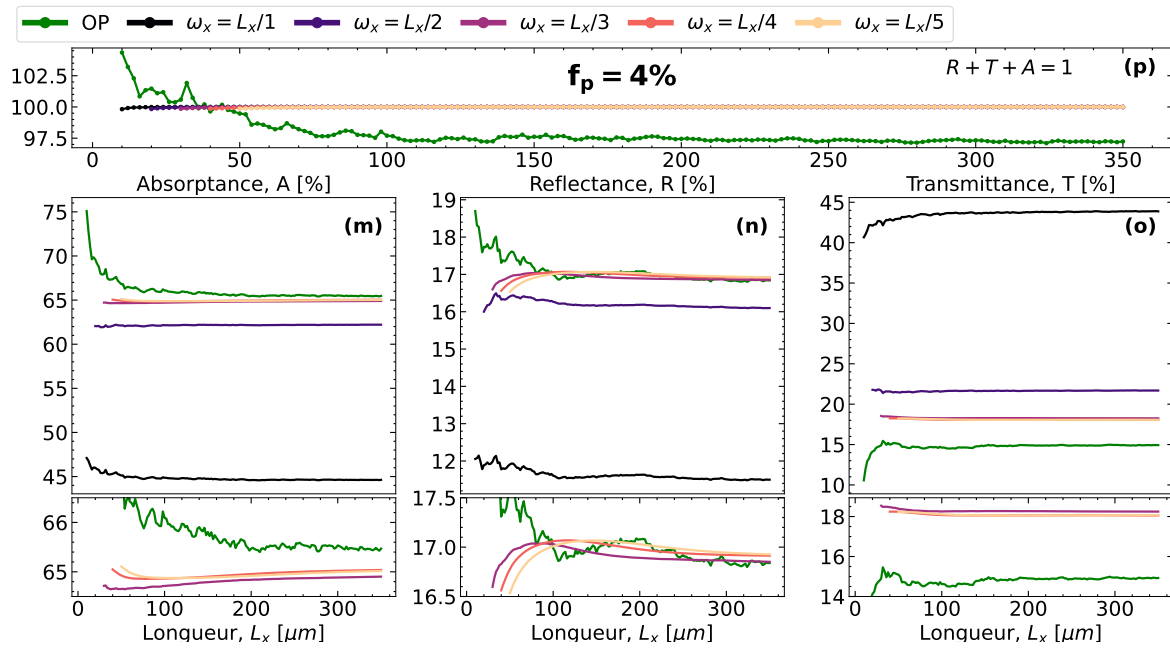


FIGURE F.4 – Même figure pour $f_p = 4\%$

F.3 Circulation du vecteur de Poynting dans une lame

Dans la sect. IV.3.2, il a été observé que l'indice de réfraction des particules diffusantes nécessaire pour obtenir un gain d'absorptance par rapport au cas monophasique est associé au degré monopolaire. Or, le degré monopolaire induit une diffusion quasiment isotrope des particules. Il a donc été déduit que le rôle des particules diffusantes est de redistribuer l'énergie au sein de l'échantillon pour que les particules résonantes l'absorbent.

Pour corroborer cette idée, il est possible d'utiliser la Fig. F.5 représentant la circulation du vecteur de Poynting au sein d'un échantillon monophasique (haut), diffusant (milieu) et biphasique (bas) de fraction volumique $f_p = 2\%$ et illuminé par un faisceau gaussien. Les cercles verts correspondent aux particules absorbantes, tandis que ceux noirs sont les particules diffusantes. De plus, la couleur des flèches correspond au logarithme en base 10 de la norme du vecteur de Poynting. Autrement dit, la couleur nous renseigne sur l'intensité en un point de l'espace.

Dans le cas monophasique, il est intéressant de remarquer qu'aucune particule ne se trouve dans l'espace $x \in [0.7, 1.0] \mu\text{m}$, ce qui a pour conséquence une transmission quasi-parfaite du faisceau incident (aucun changement de couleur ou de direction). De manière fortuite, lors de l'ajout des particules diffusantes, aucune nouvelle particule ne vient boucher ce trou. Malgré tout, on peut observer que la présence de particules diffusantes dans le voisinage de ce trou permet d'infléchir la direction du faisceau incident ce qui permet aux particules voisines d'absorber plus de lumière (fort changement de couleur). C'est ce genre de phénomènes qui permet aux textures biphasiques d'avoir une absorption si forte, et cela même pour de petites fractions volumiques.

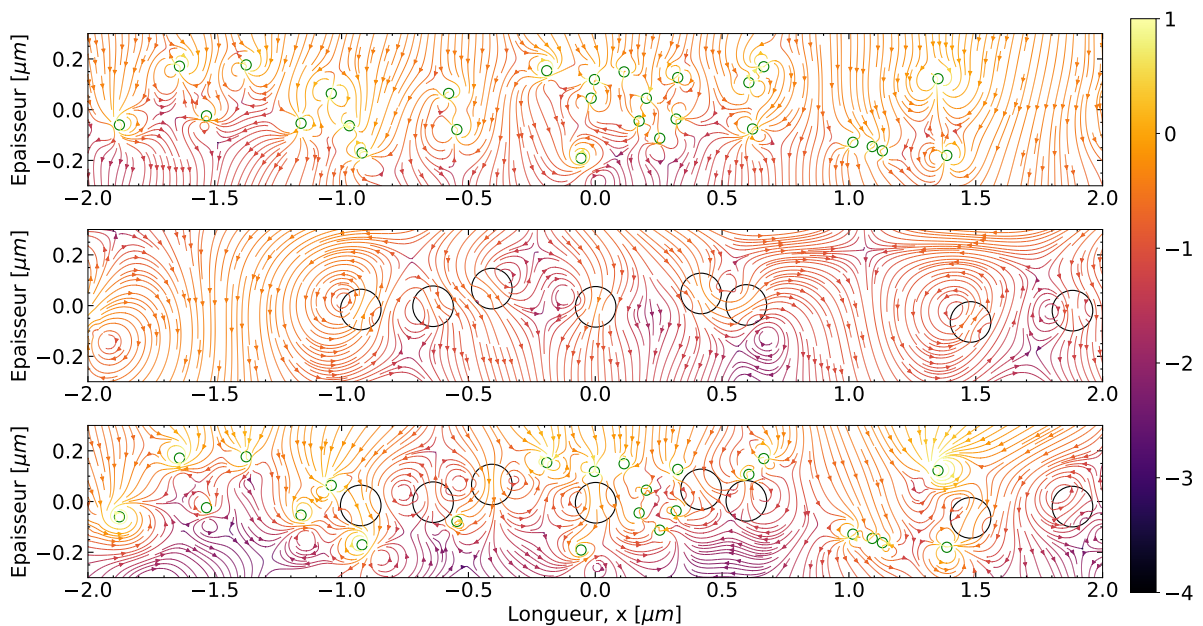


FIGURE F.5 – Circulation du vecteur de Poynting dans un échantillon monophasique, diffusant et biphasique

F.4 Différence de phase

Dans la sect. IV.3.4, il a été soutenu que la faible transmittance des échantillons biphasiques est due à des interférences destructives entre l'onde incidente et l'onde diffusée par le système. Dans cette annexe, on se propose d'en donner la preuve quantitative. Pour cela, le système (monophasique ou biphastique) est illuminé par un faisceau gaussien en incidence normale, et la composante $|H_z|$ du champ électromagnétique (incident et diffusé) est simulée sur la ligne perpendiculaire à l'échantillon et passant par son centre.

La valeur absolue de la différence de phase entre l'onde incidente et diffusée est représentée sur la Fig. F.6 pour différentes fractions volumiques. Il est possible d'observer que, globalement, la différence de phase oscille autour d'une valeur de π . Pour rappel, plus cette différence est proche de π et plus les interférences destructives sont fortes. Par ailleurs, on peut remarquer que les oscillations sont plus faibles pour les textures biphastiques que pour celles monophasiques, ce qui explique leur différence de transmittance.

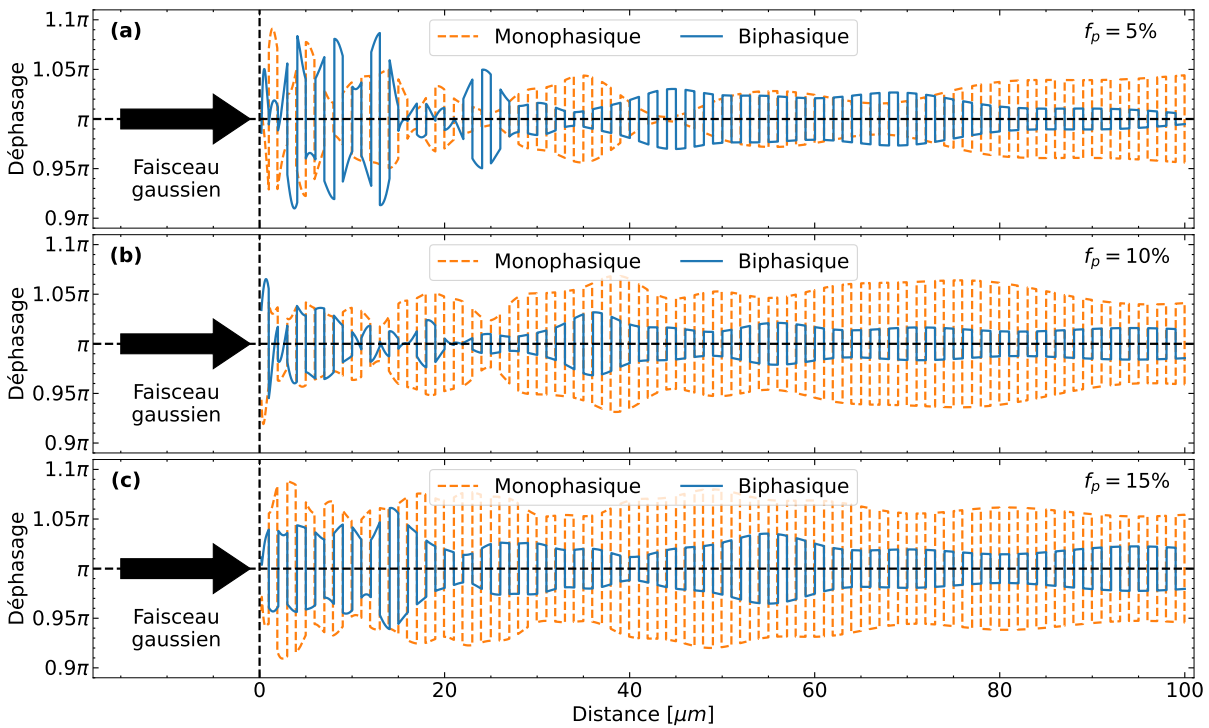


FIGURE F.6 – Déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée

La valeur absolue du déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée des textures monophasiques et biphastiques en fonction de la distance par rapport à l'échantillon pour (a) $f_p = 5\%$, (b) $f_p = 10\%$ et (c) $f_p = 15\%$.

F.5 Cartographie du vecteur de Poynting

Des cartographies du vecteur de Poynting pour un échantillon monophasique, diffusant et biphasique ont été présentées dans la sect. IV.3.4 pour une fraction volumique de $f_p = 15\%$. Ici, les mêmes figures mais pour les autres fractions volumiques sont représentées, ce qui permet d'avoir une compréhension visuelle des propriétés radiatives des différentes textures. Par exemple, dans le cas monophasique, une réflectance constante autour de 18% a été observée. Un tel phénomène est qualitativement observable sur la première ligne de la Fig. F.7. Au contraire, la transmittance tend bien à diminuer, mais pour autant reste à des valeurs assez élevées (supérieures à 10%).

Dans le cas biphasique, la réflectance et la transmittance diminuent toutes deux jusqu'à des valeurs très faibles, ce qui est très bien illustré par la dernière ligne de la Fig. F.7 où, mis à part le faisceau incident, aucune énergie n'est visible autour de l'échantillon pour les fractions volumiques les plus élevées. Pour les milieux diffusants, une augmentation de la fraction volumique induit une augmentation de la réflectance.

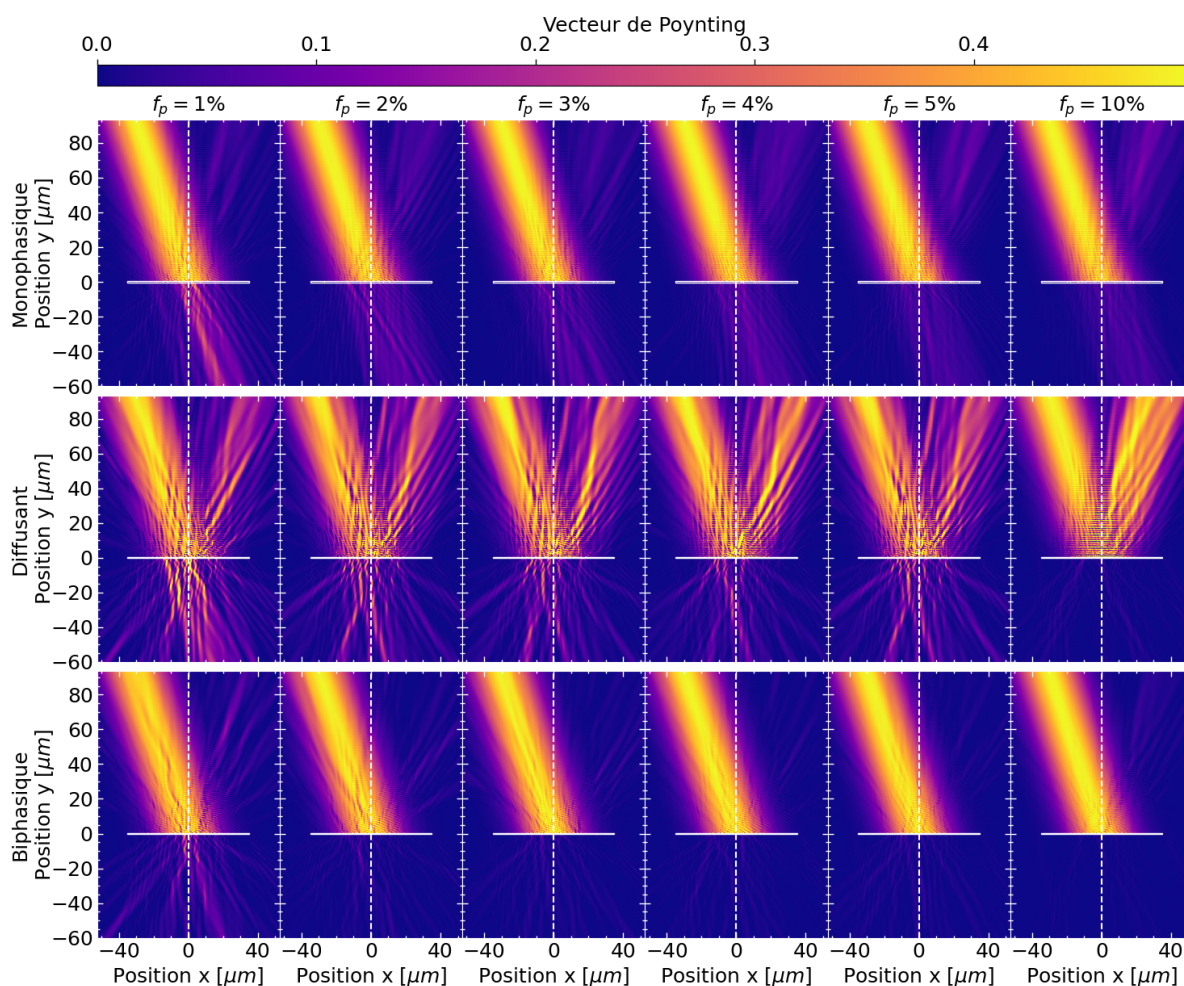


FIGURE F.7 – Cartographie du vecteur de Poynting autour d'un échantillon pour différentes fractions volumiques

F.6 Diagramme de diffusion de l'homogénéisation biphasique

Lors de l'homogénéisation des textures biphasiques à l'aide de la méthode sur les flux du chapitre III (voir la sect. IV.5 pour les résultats), seuls les diagrammes de diffusion relatifs aux fractions volumiques $f_p = 2$ et 4% ont été présentés. Ici, on donne les autres diagrammes de diffusion utilisés pour homogénéiser les cas $f_p = 1$ et 5% .

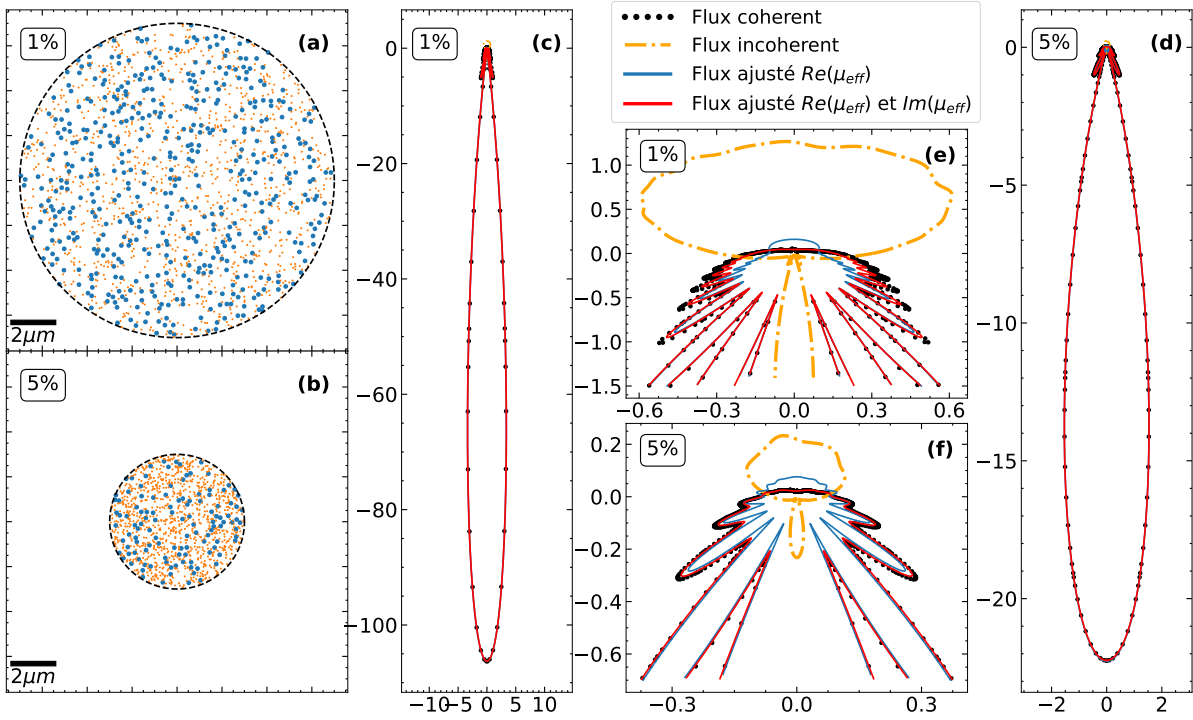


FIGURE F.8 – Diagrammes de diffusion des milieux biphasiques pour d'autres fractions volumiques

(a)/(b) Un exemple d'agglomérat circulaire constitué de la texture biphasique pour une fraction volumique de $1\%/5\%$. Les particules diffusantes sont représentées par les cercles bleus et les absorbantes par ceux en oranges. Diagramme de diffusion pour une onde incidente se déplaçant vers le bas pour (c) $f_p = 1\%$ et (d) $f_p = 5\%$. (e,f) Images agrandies de la puissance rétrodiffusée. Les axes représentent les projections du flux d'énergie sur l'axe des x et des y .

Bibliographie

- [1] J.W. Strutt. *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, February 1871. (Cité en page 1).
- [2] J.W. Strutt. *XXXVI. On the light from the sky, its polarization and colour*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41(273) :274–279, April 1871. (Cité en page 1).
- [3] Lord Rayleigh. *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, April 1899. (Cité en page 1).
- [4] A. C. Best. *Drop-size distribution in cloud and fog*. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 77(333) :418–426, July 1951. (Cité en page 1).
- [5] Gustav Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908. (Cité aux pages 1, 9 et 49).
- [6] P. Walstra. *Physical Chemistry of Milk Fat Globules*. In P. F. Fox, editor, *Developments in Dairy Chemistry—2*, pages 119–158. Springer Netherlands, Dordrecht, 1983. (Cité en page 1).
- [7] R. Attaie and R.L. Richter. *Size Distribution of Fat Globules in Goat Milk*. *Journal of Dairy Science*, 83(5) :940–944, May 2000. (Cité en page 1).
- [8] Ron Milo and Rob Phillips. *Cell biology by the numbers*. Garland science, New York, 2016. (Cité en page 2).
- [9] Stefan A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, New York, 2007. (Cité en page 2).
- [10] N. Engheta and Richard W. Ziolkowski, editors. *Metamaterials: physics and engineering explorations*. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, 2006. OCLC : ocm61757037. (Cité en page 2).
- [11] J. D. Joannopoulos, editor. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton University Press, Princeton, 2nd ed edition, 2008. OCLC : ocn180190957. (Cité en page 2).

- [12] David Bouttes, Élodie Boller, Emmanuelle Guillard, and Damien Vandembroucq. [Le verre ne se cache plus pour mûrir](#). *Reflète de la physique*, (49) :17–21, May 2016. (Cité en page 3).
- [13] Leonard Fass. [Imaging and cancer: A review](#). *Molecular Oncology*, 2(2) :115–152, August 2008. (Cité en page 3).
- [14] Elizabeth M. C. Hillman. [Optical brain imaging in vivo: techniques and applications from animal to man](#). *Journal of Biomedical Optics*, 12(5) :051402, 2007. (Cité en page 3).
- [15] Xinxian Yu, Jiaqi Chan, and Chun Chen. [Review of radiative cooling materials: Performance evaluation and design approaches](#). *Nano Energy*, 88 :106259, October 2021. (Cité en page 4).
- [16] Yao Zhai, Yaoguang Ma, Sabrina N. David, Dongliang Zhao, Runnan Lou, Gang Tan, Ronggui Yang, and Xiaobo Yin. [Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling](#). *Science*, 355(6329) :1062–1066, March 2017. (Cité aux pages 4, 110 et 128).
- [17] Ziming Cheng, Fuqiang Wang, Hao Wang, Huaxu Liang, and Lanxin Ma. [Effect of embedded polydisperse glass microspheres on radiative cooling of a coating](#). *International Journal of Thermal Sciences*, 140 :358–367, June 2019. (Cité en page 4).
- [18] Xiangyu Li, Joseph Peoples, Zhifeng Huang, Zixuan Zhao, Jun Qiu, and Xiulin Ruan. [Full Daytime Sub-ambient Radiative Cooling in Commercial-like Paints with High Figure of Merit](#). *Cell Reports Physical Science*, 1(10) :100221, October 2020. (Cité en page 4).
- [19] Hangyu Lim, Dongwoo Chae, Soomin Son, Jisung Ha, and Heon Lee. [CaCO₃ micro particle-based radiative cooling device without metal reflector for entire day](#). *Materials Today Communications*, 32 :103990, August 2022. (Cité en page 4).
- [20] Xiangyu Li, Joseph Peoples, Peiyan Yao, and Xiulin Ruan. [Ultrawhite BaSO₄ Paints and Films for Remarkable Daytime Subambient Radiative Cooling](#). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(18) :21733–21739, May 2021. (Cité en page 4).
- [21] ZiMing Cheng, Yong Shuai, DaYang Gong, FuQiang Wang, HuaXu Liang, and GuiQiang Li. [Optical properties and cooling performance analyses of single-layer radiative cooling coating with mixture of TiO₂ particles and SiO₂ particles](#). *Science China Technological Sciences*, 64(5) :1017–1029, May 2021. (Cité aux pages 4 et 7).
- [22] Jie Huang, Mingzhang Li, and Desong Fan. [Core-shell particles for devising high-performance full-day radiative cooling paint](#). *Applied Materials Today*, 25 :101209, December 2021. (Cité en page 4).
- [23] Jie Huang, Desong Fan, and Qiang Li. [Structural rod-like particles for highly efficient radiative cooling](#). *Materials Today Energy*, 25 :100955, April 2022. (Cité en page 4).
- [24] Tian Li, Yao Zhai, Shuaiming He, Wentao Gan, Zhiyuan Wei, Mohammad Heidarinejad, Daniel Dalgo, Ruiyu Mi, Xinpeng Zhao, Jianwei Song, Jiaqi Dai, Chaoji Chen, Ablimit Aili, Azhar Vellore, Ashlie Martini, Ronggui Yang, Jelena Srebric, Xiaobo Yin, and Liangbing Hu. [A radiative cooling structural material](#). *Science*, 364(6442) :760–763, May 2019. (Cité en page 4).

- [25] Shaoning Zeng, Sijie Pian, Minyu Su, Zhuning Wang, Maoqi Wu, Xinhang Liu, Mingyue Chen, Yuanzhuo Xiang, Jiawei Wu, Manni Zhang, Qingqing Cen, Yuwei Tang, Xianheng Zhou, Zhiheng Huang, Rui Wang, Alitenai Tunuhe, Xiyu Sun, Zhigang Xia, Mingwei Tian, Min Chen, Xiao Ma, Lvyun Yang, Jun Zhou, Huamin Zhou, Qing Yang, Xin Li, Yaoguang Ma, and Guangming Tao. [Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling](#). *Science*, 373(6555) :692–696, August 2021. (Cité en page 4).
- [26] Bin Zhu, Wei Li, Qian Zhang, Duo Li, Xin Liu, Yuxi Wang, Ning Xu, Zhen Wu, Jinlei Li, Xiuqiang Li, Peter B. Catrysse, Weilin Xu, Shanhui Fan, and Jia Zhu. [Subambient daytime radiative cooling textile based on nanoprocessed silk](#). *Nature Nanotechnology*, 16(12) :1342–1348, December 2021. (Cité en page 4).
- [27] Takeharu Tani, Shinya Hakuta, Naoharu Kiyoto, and Masayuki Naya. [Transparent near-infrared reflector metasurface with randomly dispersed silver nanodisks](#). *Optics Express*, 22(8) :9262, April 2014. (Cité en page 4).
- [28] Tao Li, Yin Gao, Kun Zheng, Yongmei Ma, Ding Ding, and Hang Zhang. [Achieving Better Greenhouse Effect than Glass: Visibly Transparent and Low Emissivity Metal-Polymer Hybrid Metamaterials](#). *ES Energy & Environment*, 5(13) :102–107, 2019. (Cité en page 4).
- [29] Hitesh Khandelwal, Albertus P. H. J. Schenning, and Michael G. Debijs. [Infrared Regulating Smart Window Based on Organic Materials](#). *Advanced Energy Materials*, 7(14) :1602209, July 2017. (Cité en page 4).
- [30] V. A. Maiorov. [Window Glasses: State and Prospects](#). *Optics and Spectroscopy*, 124(4) :594–608, April 2018. (Cité en page 4).
- [31] Tae-Wook Koh, Joshua A. Spechler, Kyung Min Lee, Craig B. Arnold, and Barry P. Rand. [Enhanced Outcoupling in Organic Light-Emitting Diodes via a High-Index Contrast Scattering Layer](#). *ACS Photonics*, 2(9) :1366–1372, September 2015. (Cité en page 5).
- [32] Anthony Jouanin, Jean Paul Hugonin, and Philippe Lalanne. [Designer Colloidal Layers of Disordered Plasmonic Nanoparticles for Light Extraction](#). *Advanced Functional Materials*, 26(34) :6215–6223, September 2016. (Cité en page 5).
- [33] Shudong Yu, Yong Tang, Zongtao Li, Kaihang Chen, Xinrui Ding, and Binhai Yu. [Enhanced optical and thermal performance of white light-emitting diodes with horizontally layered quantum dots phosphor nanocomposites](#). *Photonics Research*, 6(2) :90, February 2018. (Cité en page 5).
- [34] Michael A. Fusella, Renata Saramak, Rezlind Bushati, Vinod M. Menon, Michael S. Weaver, Nicholas J. Thompson, and Julia J. Brown. [Plasmonic enhancement of stability and brightness in organic light-emitting devices](#). *Nature*, 585(7825) :379–382, September 2020. (Cité en page 5).
- [35] Yidenekachew J. Donie, Dominik Theobald, Somayeh Moghadamzadeh, Adrian Mertens, Ihteaz M. Hossain, Ulrich W. Paetzold, Uli Lemmer, and Guillaume Gomard. [Planarized and Compact Light Scattering Layers Based on Disordered Titania Nanopillars for Light Extraction in Organic Light Emitting Diodes](#). *Advanced Optical Materials*, 9(14) :2001610, July 2021. (Cité en page 5).

- [36] Shudong Yu, Benjamin Fritz, Siegbert Johnsen, Dmitry Busko, Bryce S. Richards, Marc Hippler, Gabriele Wiegand, Yong Tang, Zongtao Li, Uli Lemmer, Hendrik Hölscher, and Guillaume Gomard. [Enhanced Photoluminescence in Quantum Dots–Porous Polymer Hybrid Films Fabricated by Microcellular Foaming](#). *Advanced Optical Materials*, 7(12) :1900223, June 2019. (Cité en page 5).
- [37] Meina Yu, Mohsin Hassan Saeed, Shuaifeng Zhang, Huiyun Wei, Yanzi Gao, Cheng Zou, Lanying Zhang, and Huai Yang. [Luminescence Enhancement, Encapsulation, and Patterning of Quantum Dots Toward Display Applications](#). *Advanced Functional Materials*, 32(13) :2109472, March 2022. (Cité en page 5).
- [38] Keisuke Nakayama, Katsuaki Tanabe, and Harry A. Atwater. [Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells](#). *Applied Physics Letters*, 93(12) :121904, September 2008. (Cité en page 5).
- [39] Harry A. Atwater and Albert Polman. [Plasmonics for improved photovoltaic devices](#). *Nature Materials*, 9(3) :205–213, March 2010. (Cité aux pages 5 et 109).
- [40] Michael D. Kelzenberg, Shannon W. Boettcher, Jan A. Petykiewicz, Daniel B. Turner-Evans, Morgan C. Putnam, Emily L. Warren, Joshua M. Spurgeon, Ryan M. Briggs, Nathan S. Lewis, and Harry A. Atwater. [Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications](#). *Nature Materials*, 9(3) :239–244, March 2010. (Cité en page 5).
- [41] Chia Wei Hsu, Bo Zhen, Wenjun Qiu, Ofer Shapira, Brendan G. DeLacy, John D. Joannopoulos, and Marin Solja ic. [Transparent displays enabled by resonant nanoparticle scattering](#). *Nature Communications*, 5(1) :3152, January 2014. (Cité aux pages 5 et 7).
- [42] Ksenia Weber, Daniel Werdehausen, Peter König, Simon Thiele, Michael Schmid, Manuel Decker, Peter William De Oliveira, Alois Herkommer, and Harald Giessen. [Tailored nanocomposites for 3D printed micro-optics](#). *Optical Materials Express*, 10(10) :2345, October 2020. (Cité en page 5).
- [43] Daniel Werdehausen, Sven Burger, Isabelle Staude, Thomas Pertsch, and Manuel Decker. [Dispersion-engineered nanocomposites enable achromatic diffractive optical elements](#). *Optica*, 6(8) :1031, August 2019. (Cité en page 5).
- [44] Michael I. Mishchenko. [“Independent” and “dependent” scattering by particles in a multi-particle group](#). *OSA Continuum*, 1(1) :243, September 2018. (Cité aux pages 5 et 63).
- [45] Binhai Yu, Zijian Huang, Dong Fang, Shudong Yu, Ting Fu, Yong Tang, and Zongtao Li. [Biomimetic Porous Fluoropolymer Films with Brilliant Whiteness by Using Polymerization-Induced Phase Separation](#). *Advanced Materials Interfaces*, 9(1) :2101485, January 2022. (Cité en page 7).
- [46] K. A. Fuller. [Scattering and absorption cross sections of compounded spheres I Theory for external aggregation](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 11(12) :3251, December 1994. (Cité en page 10).

-
- [47] Andrey E. Miroschnichenko and Michael I. Tribelsky. [Ultimate Absorption in Light Scattering by a Finite Obstacle](#). *Physical Review Letters*, 120(3), January 2018. (Cité en page 10).
- [48] David W. Lynch and W.R. Hunter. [Comments on the Optical Constants of Metals and an Introduction to the Data for Several Metals](#). In Edward D. Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, pages 275–367. Academic Press, Boston, 1985. (Cité aux pages 10 et 11).
- [49] Milton Kerker. [The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation](#). Physical chemistry. a series of monographs. Academic Press, San Diego, CA, December 1969. (Cité en page 11).
- [50] Eugen Skudrzyk. [The Foundations of Acoustics](#). Springer Vienna, Vienna, 1971. (Cité aux pages 11 et 13).
- [51] H. C. van de Hulst. [Light scattering by small particles](#). Dover books on physics. Dover Publications, Inc, New York, 2018. (Cité aux pages 11, 13 et 15).
- [52] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. [Absorption and Scattering of Light by Small Particles](#). Wiley, April 1998. (Cité aux pages 11, 15, 17 et 130).
- [53] John David Jackson. [Classical Electrodynamics](#). John Wiley & Sons, Nashville, TN, 3 edition, July 1998. (Cité aux pages 11 et 51).
- [54] Jin Au Kong. [Electromagnetic wave theory](#). E M W Pub, 2000. (Cité aux pages 11 et 51).
- [55] Michael I. Mishchenko, Larry D. Travis, and Andrew Lacis. [Scattering, absorption, and emission of light by small particles](#). Cambridge University Press, Cambridge, 1. publ edition, 2002. (Cité en page 11).
- [56] Julius Adams Stratton. [Electromagnetic Theory](#). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, October 2015. (Cité aux pages 11, 33, 54, 62, 111 et 167).
- [57] Michael Quinten. [Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and beyond](#). Wiley, 1 edition, January 2011. (Cité aux pages 11 et 54).
- [58] Constantine A Balanis. [Advanced Engineering Electromagnetics](#). John Wiley & Sons, Chichester, England, 2 edition, January 2012. (Cité aux pages 11, 13 et 15).
- [59] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun. [Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables](#). U.S. Dept. of Commerce, Washington, D.C, 10th print., with corrections edition, 2011. OCLC : 1026956670. (Cité aux pages 13, 14, 18, 22, 24, 30, 31, 32, 33, 91, 185, 186 et 192).
- [60] Romain Fleury, Jason Soric, and Andrea Alù. [Physical bounds on absorption and scattering for cloaked sensors](#). *Physical Review B*, 89(4), January 2014. (Cité en page 16).
- [61] Zhichao Ruan and Shanhui Fan. [Superscattering of Light from Subwavelength Nanostructures](#). *Physical Review Letters*, 105(1) :013901, June 2010. (Cité aux pages 16 et 154).

- [62] M. I. Tribelsky. [Anomalous light absorption by small particles](#). *EPL (Europhysics Letters)*, 94(1) :14004, April 2011. (Cité en page 16).
- [63] Sergei Tretyakov. [Maximizing Absorption and Scattering by Dipole Particles](#). *Plasmonics*, 9(4) :935–944, August 2014. (Cité en page 16).
- [64] Victor Grigoriev, Nicolas Bonod, Jérôme Wenger, and Brian Stout. [Optimizing Nanoparticle Designs for Ideal Absorption of Light](#). *ACS Photonics*, 2(2) :263–270, February 2015. (Cité en page 16).
- [65] Ali Mirzaei, Andrey E. Miroshnichenko, Ilya V. Shadrivov, and Yuri S. Kivshar. [Superscattering of light optimized by a genetic algorithm](#). *Applied Physics Letters*, 105(1) :011109, July 2014. (Cité aux pages 16 et 154).
- [66] Ali Mirzaei, Ilya V. Shadrivov, Andrey E. Miroshnichenko, and Yuri S. Kivshar. [Superabsorption of light by multilayer nanowires](#). *Nanoscale*, 7(42) :17658–17663, 2015. (Cité aux pages 16 et 154).
- [67] Konstantin Ladutenko, Pavel Belov, Ovidio Peña-Rodríguez, Ali Mirzaei, Andrey E. Miroshnichenko, and Ilya V. Shadrivov. [Superabsorption of light by nanoparticles](#). *Nanoscale*, 7(45) :18897–18901, 2015. (Cité aux pages 16 et 154).
- [68] L. Brillouin. [The Scattering Cross Section of Spheres for Electromagnetic Waves](#). *Journal of Applied Physics*, 20(11) :1110–1125, November 1949. (Cité en page 17).
- [69] J M Pitarke, V M Silkin, E V Chulkov, and P M Echenique. [Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons](#). *Reports on Progress in Physics*, 70(1) :1–87, December 2006. (Cité aux pages 19 et 136).
- [70] Ginés Lifante Pedrola. [Beam Propagation Method for Design of Optical Waveguide Devices](#). Wiley, Chichester, West Sussex, 1 edition, December 2015. (Cité en page 21).
- [71] Andrew S. Glassner and Association for Computing Machinery, editors. [An introduction to ray tracing](#). Morgan Kaufmann, San Francisco, Calif, transferred to digital print edition, 2007. (Cité en page 21).
- [72] Allen Taflov, Susan C. Hagness, and Melinda Picket-May. [Computational Electromagnetics: The Finite-Difference Time-Domain Method](#). In *The Electrical Engineering Handbook*, pages 629–670. Elsevier, 2005. (Cité en page 21).
- [73] Peter Monk. [Finite Element Methods for Maxwell’s Equations](#). Oxford University Press, April 2003. (Cité en page 21).
- [74] R.T. Ling. [A Finite-Difference Frequency-Domain \(FD-FD\) Approach To Electromagnetic Scattering Problems](#). *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 3(2) :107–128, January 1989. (Cité en page 21).
- [75] Kane Yee. [Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media](#). *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3) :302–307, May 1966. (Cité en page 21).

-
- [76] Karl Kunz and Kuan min Lee. [A Three-Dimensional Finite-Difference Solution of the External Response of an Aircraft to a Complex Transient EM Environment: Part II-Comparison of Predictions and Measurements.](#) *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, EMC-20(2) :333–341, May 1978. (Cité en page 21).
- [77] A. Taflove and M.E. Brodwin. [Numerical Solution of Steady-State Electromagnetic Scattering Problems Using the Time-Dependent Maxwell's Equations.](#) *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 23(8) :623–630, August 1975. (Cité en page 21).
- [78] A.C. Cangellaris and D.B. Wright. [Analysis of the numerical error caused by the stair-stepped approximation of a conducting boundary in FDTD simulations of electromagnetic phenomena.](#) *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 39(10) :1518–1525, 1991. (Cité en page 21).
- [79] A. Cangellaris, Chung-Chi Lin, and Kenneth Mei. [Point-matched time domain finite element methods for electromagnetic radiation and scattering.](#) *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 35(10) :1160–1173, October 1987. (Cité en page 21).
- [80] C.H. Chan, J.T. Elson, and H. Sangani. [An explicit finite-difference time-domain method using Whitney elements.](#) In *Proceedings of IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium and URSI National Radio Science Meeting*, volume 3, pages 1768–1771, Seattle, WA, USA, 1994. IEEE. (Cité en page 21).
- [81] W.A. Artuzi. [Finite element time domain method using piecewise constant basis functions.](#) In *Proceedings of the 2003 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference - IMOC 2003. (Cat. No.03TH8678)*, volume 2, pages 1029–1032, Foz do Iguacu, Brazil, 2003. IEEE. (Cité en page 21).
- [82] G. Mur. [The finite-element modeling of three-dimensional time-domain electromagnetic fields in strongly inhomogeneous media.](#) *IEEE Transactions on Magnetics*, 28(2) :1130–1133, March 1992. (Cité en page 21).
- [83] S.D. Gedney and U. Navsariwala. [An unconditionally stable finite element time-domain solution of the vector wave equation.](#) *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*, 5(10) :332–334, 1995. (Cité en page 21).
- [84] T. Rylander and Jian-Ming Jin. [Perfectly matched layers in three dimensions for the time-domain finite element method.](#) In *IEEE Antennas and Propagation Society Symposium, 2004.*, pages 3473–3476 Vol.4, Monterey, CA, USA, 2004. IEEE. (Cité en page 21).
- [85] Man-Fai Wong, O. Picon, and V. Fouad Hanna. [A finite element method based on Whitney forms to solve Maxwell equations in the time domain.](#) *IEEE Transactions on Magnetics*, 31(3) :1618–1621, May 1995. (Cité en page 21).
- [86] S H Lo. [Finite element mesh generation and adaptive meshing.](#) *Progress in Structural Engineering and Materials*, 4(4) :381–399, 2002. (Cité en page 21).
- [87] Alexander H.-D. Cheng and Daisy T. Cheng. [Heritage and early history of the boundary element method.](#) *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 29(3) :268–302, March 2005. (Cité en page 21).

- [88] M.M. Ney. [Method of Moments as Applied to Electromagnetic Problems](#). *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 33(10) :972–980, October 1985. (Cité en page 21).
- [89] Xin-Qing Sheng and Wei Song. [Method of Moments](#), pages 29–151. John Wiley & Sons, Ltd, April 2012. (Cité en page 21).
- [90] S. Rao, D. Wilton, and A. Glisson. [Electromagnetic scattering by surfaces of arbitrary shape](#). *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 30(3) :409–418, May 1982. (Cité en page 21).
- [91] D. Knepp and J. Goldhirsh. [Numerical analysis of electromagnetic radiation properties of smooth conducting bodies of arbitrary shape](#). *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 20(3) :383–388, May 1972. (Cité en page 21).
- [92] N. Albertsen, J. Hansen, and N. Jensen. [Computation of radiation from wire antennas on conducting bodies](#). *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 22(2) :200–206, March 1974. (Cité en page 21).
- [93] Nicolas Chateau and Jean-Paul Hugonin. [Algorithm for the rigorous coupled-wave analysis of grating diffraction](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4) :1321, April 1994. (Cité en page 22).
- [94] M. G. Moharam, T. K. Gaylord, Drew A. Pommet, and Eric B. Grann. [Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings: enhanced transmittance matrix approach](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 12(5) :1077, May 1995. (Cité en page 22).
- [95] M. G. Moharam, T. K. Gaylord, Eric B. Grann, and Drew A. Pommet. [Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 12(5) :1068, May 1995. (Cité en page 22).
- [96] Philippe Lalanne. [Improved formulation of the coupled-wave method for two-dimensional gratings](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 14(7) :1592, July 1997. (Cité en page 22).
- [97] M. G. Moharam and T. K. Gaylord. [Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction](#). *Journal of the Optical Society of America*, 71(7) :811, July 1981. (Cité en page 22).
- [98] M. G. Moharam and T. K. Gaylord. [Diffraction analysis of dielectric surface-relief gratings](#). *Journal of the Optical Society of America*, 72(10) :1385, October 1982. (Cité en page 22).
- [99] M. G. Moharam and T. K. Gaylord. [Rigorous coupled-wave analysis of grating diffraction—E-mode polarization and losses](#). *Journal of the Optical Society of America*, 73(4) :451, April 1983. (Cité en page 22).
- [100] M. G. Moharam and T. K. Gaylord. [Rigorous coupled-wave analysis of metallic surface-relief gratings](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 3(11) :1780, November 1986. (Cité en page 22).

-
- [101] Maxime Bocher. [Introduction to the Theory of Fourier's Series](#). *The Annals of Mathematics*, 7(3) :81, April 1906. (Cité en page 22).
- [102] Lifeng Li and Charles W. Haggans. [Convergence of the coupled-wave method for metallic lamellar diffraction gratings](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 10(6) :1184, June 1993. (Cité en page 22).
- [103] Philippe Lalanne and G. Michael Morris. [Highly improved convergence of the coupled-wave method for TM polarization](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 13(4) :779, April 1996. (Cité en page 22).
- [104] G. Granet and B. Guizal. [Efficient implementation of the coupled-wave method for metallic lamellar gratings in TM polarization](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 13(5) :1019, May 1996. (Cité en page 22).
- [105] Lifeng Li. [Use of Fourier series in the analysis of discontinuous periodic structures](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 13(9) :1870, September 1996. (Cité en page 22).
- [106] Philippe Lalanne and Marie Paule Jurek. [Computation of the near-field pattern with the coupled-wave method for transverse magnetic polarization](#). *Journal of Modern Optics*, 45(7) :1357–1374, July 1998. (Cité en page 22).
- [107] Martin Weismann, Dominic F G Gallagher, and Nicolae C Panoiu. [Accurate near-field calculation in the rigorous coupled-wave analysis method](#). *Journal of Optics*, 17(12) :125612, October 2015. (Cité en page 22).
- [108] Daniel W. Mackowski and Michael I. Mishchenko. [Calculation of the T-matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 13(11) :2266, November 1996. (Cité en page 22).
- [109] Brian Stout, Jean-Claude Auger, and Jacques Lafait. [A transfer matrix approach to local field calculations in multiple-scattering problems](#). *Journal of Modern Optics*, 49(13) :2129–2152, November 2002. (Cité en page 22).
- [110] Wolfram Hergert and Thomas Wriedt, editors. *The Mie theory*. Springer Series in Optical Sciences. Springer, Berlin, Germany, 2012 edition, July 2012. (Cité en page 22).
- [111] Nicholas J. Higham. *Accuracy and stability of numerical algorithms*. Soc. for Industrial and Applied Math, Philadelphia, PA, USA, 2. ed edition, 2002. (Cité aux pages 25 et 26).
- [112] Adi Ben-Israel and Thomas N E Greville. *Generalized Inverses*. CMS Books in Mathematics. Springer, New York, NY, 2 edition, December 2003. (Cité en page 26).
- [113] Stephen L. Campbell and Carl D. Meyer. *Generalized Inverses of Linear Transformations*. Society for Industrial and Applied Mathematics, January 2009. (Cité en page 26).
- [114] João Carlos Alves Barata and Mahir Saleh Hussein. [The Moore-Penrose Pseudoinverse: A Tutorial Review of the Theory](#). *Brazilian Journal of Physics*, 42(1-2) :146–165, December 2011. (Cité en page 26).

- [115] E. E. Osborne. [On Pre-Conditioning of Matrices](#). *Journal of the ACM*, 7(4) :338–345, October 1960. (Cité en page 27).
- [116] B. N. Parlett and C. Reinsch. [Balancing a matrix for calculation of eigenvalues and eigenvectors](#). *Numerische Mathematik*, 13(4) :293–304, August 1969. (Cité en page 27).
- [117] Rodney James, Julien Langou, and Bradley R. Lowery. [On matrix balancing and eigenvector computation](#), January 2014. arXiv :1401.5766 [math]. (Cité en page 27).
- [118] David S Watkins. [A case where balancing is harmful](#). *Electron. Trans. Numer. Anal.*, 23 :1–4, 2006. (Cité en page 27).
- [119] Che Sun. [Explicit Equations to Transform from Cartesian to Elliptic Coordinates](#). *Mathematical Modelling and Applications*, 2(4) :43, 2017. (Cité en page 29).
- [120] Parry Hiram Moon and D E Spencer. *Field theory handbook*. Springer, Berlin, Germany, 2 edition, May 1988. (Cité aux pages 29, 30 et 34).
- [121] Shanjie Zhang and Jian-Ming Jin. *Computation of special functions*. Wiley-Interscience, 1996. (Cité aux pages 30, 31, 32 et 33).
- [122] Malcolm M. Bibby and Andrew F. Peterson. [Observed Accuracy Using Traditional and Tuned Methods](#). In *Accurate Computation of Mathieu Functions*, pages 15–36. Springer International Publishing, Cham, 2014. (Cité aux pages 31 et 32).
- [123] Randall B. Shirts. [The computation of eigenvalues and solutions of Mathieu's differential equation for noninteger order](#). *ACM Transactions on Mathematical Software*, 19(3) :377–390, September 1993. (Cité en page 31).
- [124] Arnie Van Buren and Jeffrey Boisvert. [Accurate calculation of the modified Mathieu functions of integer order](#). *Quarterly of Applied Mathematics*, 65(1) :1–23, January 2007. (Cité en page 32).
- [125] R. Holland and V.P. Cable. [Mathieu functions and their applications to scattering by a coated strip](#). *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 34(1) :9–16, 1992. (Cité en page 32).
- [126] Howard B. Wilson and Robert W. Scharstein. [Computing elliptic membrane high frequencies by Mathieu and Galerkin methods](#). *Journal of Engineering Mathematics*, 57(1) :41–55, September 2006. (Cité en page 32).
- [127] P. M. van den Berg and H. J. van Schaik. [Diffraction of a plane electromagnetic wave by a perfectly conducting elliptic cylinder](#). *Applied Scientific Research*, 28(1) :145–157, January 1973. (Cité en page 32).
- [128] Delft University Numerical Analysis Group. [On the computation of Mathieu functions](#). *Journal of Engineering Mathematics*, 7(1) :39–61, January 1973. (Cité en page 32).
- [129] Josef Meixner and Friedrich Wilhelm Schäfke. *Mathieusche Funktionen und Sph roidfunktionen*. Grundlehren der mathematischen Wissenschaften. Springer, Berlin, Germany, January 1954. (Cité aux pages 32, 33 et 40).

-
- [130] Josef Meixner, Friedrich W. Schäfke, and Gerhard Wolf. *Mathieu Functions and Spheroidal Functions and Their Mathematical Foundations*, volume 837 of *Lecture Notes in Mathematics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980. (Cité aux pages 33, 40 et 41).
- [131] N.W. McLachlan. *Theory and Application of Mathieu Functions*. Clarendon Press, 1947. (Cité en page 33).
- [132] Julio C. Gutiérrez-Vega. *Theory and numerical analysis of the Mathieu functions*. PhD thesis, Photonics and Mathematical Optics group, México, 2008. (Cité en page 35).
- [133] Philippe Lalanne and Eric Silberstein. [Fourier-modal methods applied to waveguide computational problems](#). *Optics Letters*, 25(15) :1092, August 2000. (Cité en page 36).
- [134] Eric Silberstein, Philippe Lalanne, Jean-Paul Hugonin, and Qing Cao. [Use of grating theories in integrated optics](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 18(11) :2865, November 2001. (Cité en page 36).
- [135] Jean Paul Hugonin and Philippe Lalanne. [Perfectly matched layers as nonlinear coordinate transforms: a generalized formalization](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 22(9) :1844, September 2005. (Cité en page 37).
- [136] Andrew T. Young. [Rayleigh scattering](#). *Applied Optics*, 20(4) :533, February 1981. (Cité en page 49).
- [137] Heidi Fearn, Daniel F. V. James, and Peter W. Milonni. [Microscopic approach to reflection, transmission, and the Ewald–Oseen extinction theorem](#). *American Journal of Physics*, 64(8) :986–995, August 1996. (Cité en page 49).
- [138] Manuel Decker, Isabelle Staude, Thomas Pertsch, Sven Burger, Jörg Petschulat, Toralf Scharf, and Daniel Werdehausen. [Using effective medium theories to design tailored nanocomposite materials for optical systems](#). In R. Barry Johnson, Virendra N. Mahajan, and Simon Thibault, editors, *Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XIX*, page 15, San Diego, United States, September 2018. SPIE. (Cité en page 49).
- [139] Craig F. Bohren. [Applicability of Effective-Medium Theories to problems of Scattering and Absorption by Nonhomogeneous Atmospheric Particles](#). *Journal of the Atmospheric Sciences*, 43(5) :468–475, March 1986. (Cité aux pages 49, 54, 88, 95 et 97).
- [140] Michael I. Mishchenko, Zhanna M. Dlugach, and Nadezhda T. Zakharova. [Direct demonstration of the concept of unrestricted effective-medium approximation](#). *Optics Letters*, 39(13) :3935, July 2014. (Cité en page 49).
- [141] Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, E. S. Kooij, H. Wormeester, G. Allan, and C. Delerue. [Effect of Quantum Confinement on the Dielectric Function of PbSe](#). *Physical Review Letters*, 92(2), January 2004. (Cité en page 50).
- [142] L. E. Brus. [Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state](#). *The Journal of Chemical Physics*, 80(9) :4403–4409, May 1984. (Cité en page 50).

- [143] Ying Wang and N. Herron. [Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties](#). *The Journal of Physical Chemistry*, 95(2) :525–532, January 1991. (Cité en page 50).
- [144] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. [Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping](#). *Physical Review B*, 48(24) :18178–18188, December 1993. (Cité en page 50).
- [145] U Kreibig. [Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence](#). *Journal of Physics F : Metal Physics*, 4(7) :999–1014, July 1974. (Cité en page 50).
- [146] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, and F. Hensel. [Size dependence of the gradual transition to metallic properties in isolated mercury clusters](#). *Physical Review Letters*, 59(20) :2319–2321, November 1987. (Cité en page 50).
- [147] Wolfgang Theiß. [The use of effective medium theories in optical spectroscopy](#). In Reinhard Helbig, editor, *Advances in Solid State Physics 33*, volume 33, pages 149–176. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993. Series Title : Advances in Solid State Physics. (Cité aux pages 50 et 59).
- [148] N. J. Schilder, C. Sauvan, Y. R. P. Sortais, A. Browaeys, and J.-J. Greffet. [Near-Resonant Light Scattering by a Subwavelength Ensemble of Identical Atoms](#). *Physical Review Letters*, 124(7) :073403, February 2020. (Cité en page 50).
- [149] Daniel Werdehausen, Isabelle Staude, Sven Burger, Jörg Petschulat, Toralf Scharf, Thomas Pertsch, and Manuel Decker. [Design rules for customizable optical materials based on nanocomposites](#). *Optical Materials Express*, 8(11) :3456, November 2018. (Cité aux pages 50 et 97).
- [150] O.F. Mossotti. *Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso*. Memorie della Società italiana delle scienze residente in Modena. Dai tipi della r. D. camera, 1846. (Cité en page 51).
- [151] H A Lorentz. *The theory of electrons*. Dover Books on Physics. Dover Publications, Mineola, NY, 2 edition, January 2004. (Cité en page 51).
- [152] R Clausius. *Die Mechanische Behandlung der Electricität*. Vieweg & Teubner, Wiesbaden, Germany, 2 edition, January 1879. (Cité en page 51).
- [153] L. Lorenz. [Ueber die Refraktionsconstante](#). *Annalen der Physik und Chemie*, 247(9) :70–103, 1880. (Cité en page 51).
- [154] Rolf Landauer. [Electrical conductivity in inhomogeneous media](#). *AIP Conference Proceedings*, 40(1) :2–45, 04 1978. (Cité aux pages 51 et 53).
- [155] Christian Brosseau. [Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective](#). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(7) :1277–1294, March 2006. (Cité en page 51).

-
- [156] Vadim A. Markel. [Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 33(7) :1244, June 2016. (Cité en page 51).
- [157] B. T. Draine. [The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains](#). *The Astrophysical Journal*, 333 :848, October 1988. (Cité en page 51).
- [158] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. [Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4) :1491, April 1994. (Cité en page 51).
- [159] J. C. Maxwell Garnett and Joseph Larmor. [XII. Colours in metal glasses and in metallic films](#). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 203(359-371) :385–420, January 1904. (Cité en page 51).
- [160] G B Smith. [Dielectric constants for mixed media](#). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 10(4) :L39–L42, March 1977. (Cité en page 52).
- [161] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. [Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials](#). *Applied Optics*, 20(1) :26, January 1981. (Cité aux pages 52 et 191).
- [162] Vadim A. Markel. [Maxwell Garnett approximation \(advanced topics\): tutorial](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 33(11) :2237, October 2016. (Cité en page 52).
- [163] Ohad Levy and David Stroud. [Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers](#). *Physical Review B*, 56(13) :8035–8046, October 1997. (Cité en page 52).
- [164] Timothy D. Myles, Aldo A. Peracchio, and Wilson K. S. Chiu. [Extension of anisotropic effective medium theory to account for an arbitrary number of inclusion types](#). *Journal of Applied Physics*, 117(2) :025101, January 2015. (Cité en page 52).
- [165] N. M. Figueiredo and A. Cavaleiro. [Dielectric Properties of Shape-Distributed Ellipsoidal Particle Systems](#). *Plasmonics*, 15(2) :379–397, November 2019. (Cité en page 52).
- [166] Catherine Louis and Olivier Pluchery. *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*. Imperial College Press, London, England, October 2012. (Cité en page 52).
- [167] Pierre Mallet, C. A. Guérin, and Anne Sentenac. [Maxwell-Garnett mixing rule in the presence of multiple scattering: Derivation and accuracy](#). *Physical Review B*, 72(1) :014205, July 2005. (Cité en page 52).
- [168] B. U. Felderhof and R. B. Jones. [Multipole contributions to the effective dielectric constant of suspensions of spheres](#). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 62(2) :215–224, June 1986. (Cité en page 52).
- [169] K. Hinsén and B. U. Felderhof. [Dielectric constant of a suspension of uniform spheres](#). *Physical Review B*, 46(20) :12955–12963, November 1992. (Cité en page 52).

- [170] D. A. G. Bruggeman. [Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen.](#) *Annalen der Physik*, 416(7) :636–664, 1935. (Cité en page 53).
- [171] CJF Bottcher. *Theory of Electric Polarisation*. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Publishing Company, 1952. (Cité en page 53).
- [172] D. Polder and J.H. van Santeen. [The effective permeability of mixtures of solids.](#) *Physica*, 12(5) :257–271, August 1946. (Cité en page 53).
- [173] J. P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A. A. Sorokin, V. E. Semenov, D. Dadon, L. P. Martin, and M. Rosen. [A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries.](#) *Journal of Applied Physics*, 80(7) :3992–4000, October 1996. (Cité en page 54).
- [174] Alima Nzie, Cédric Blanchard, Cécile Genevois, and Domingos De Sousa Meneses. [Retrieval of dielectric and structural properties of amorphous SiO₂ nanopowder based on optical measurements and Bergman's spectral representation theory.](#) *Journal of Applied Physics*, 126(10) :104304, September 2019. (Cité aux pages 54 et 89).
- [175] Cédric Blanchard, Jorge A. Portí, Juan A. Morente, Alfonso Salinas, and Enrique A. Navarro. [Determination of the effective permittivity of dielectric mixtures with the transmission line matrix method.](#) *Journal of Applied Physics*, 102(6) :064101, September 2007. (Cité aux pages 54, 56 et 62).
- [176] William T. Doyle. [Optical properties of a suspension of metal spheres.](#) *Physical Review B*, 39(14) :9852–9858, May 1989. (Cité en page 54).
- [177] Craig A. Grimes and Dale M. Grimes. [Permeability and permittivity spectra of granular materials.](#) *Physical Review B*, 43(13) :10780–10788, May 1991. (Cité en page 54).
- [178] R. Ruppin. [Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories.](#) *Optics Communications*, 182(4-6) :273–279, August 2000. (Cité en page 54).
- [179] B. A. Belyaev and V. V. Tyurnev. [Electrodynamic Calculation of Effective Electromagnetic Parameters of a Dielectric Medium with Metallic Nanoparticles of a Given Size.](#) *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 127(4) :608–619, October 2018. (Cité aux pages 55 et 88).
- [180] Ari Sihvola. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. Electromagnetics and Radar. Institution of Engineering and Technology, Stevenage, England, June 1999. (Cité aux pages 55 et 62).
- [181] A.H. Sihvola. [Self-consistency aspects of dielectric mixing theories.](#) *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 27(4) :403–415, July 1989. (Cité en page 55).
- [182] Ari Sihvola, Sonja Saastamoinen, and Kari Heiska. [Mixing rules and percolation.](#) *Remote Sensing Reviews*, 9(1-2) :39–50, March 1994. (Cité en page 55).

-
- [183] D. A. de Wolf. [Effective-medium permittivity in particulate media at low densities and frequencies: a unified approach](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 10(7) :1544, July 1993. (Cité en page 55).
- [184] Michael I. Mishchenko, editor. *Light scattering by nonspherical particles : theory, measurements and applications*. Academic Press, San Diego, 2. print edition, 2008. (Cité en page 55).
- [185] David J Bergman. [Rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite](#). *Annals of Physics*, 138(1) :78–114, January 1982. (Cité aux pages 56, 57 et 58).
- [186] Otto Wiener. [Lamellare doppelbrechung](#). *Physikalische Zeitschrift*, 5(12) :332–338, 1904. (Cité en page 56).
- [187] Z. Hashin and S. Shtrikman. [A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials](#). *Journal of Applied Physics*, 33(10) :3125–3131, October 1962. (Cité en page 56).
- [188] David J. Bergman. [Bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite material](#). *Physical Review B*, 23(6) :3058–3065, March 1981. (Cité en page 56).
- [189] G. W. Milton. [Bounds on the complex dielectric constant of a composite material](#). *Applied Physics Letters*, 37(3) :300–302, August 1980. (Cité en page 56).
- [190] G. W. Milton. [Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material](#). *Journal of Applied Physics*, 52(8) :5286–5293, August 1981. (Cité en page 56).
- [191] J.R. Willis. [Variational and Related Methods for the Overall Properties of Composites](#). In *Advances in Applied Mechanics*, pages 1–78. Elsevier, 1981. (Cité en page 56).
- [192] David J. Bergman. [The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics](#). *Physics Reports*, 43(9) :377–407, July 1978. (Cité aux pages 56, 58 et 59).
- [193] K. Golden. [Bounds on the complex permittivity of a multicomponent material](#). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 34(4) :333–358, January 1986. (Cité en page 57).
- [194] Romuald Sawicz and Kenneth Golden. [Bounds on the complex permittivity of matrix–particle composites](#). *Journal of Applied Physics*, 78(12) :7240–7246, December 1995. (Cité en page 58).
- [195] Joseph B. Keller. [A Theorem on the Conductivity of a Composite Medium](#). *Journal of Mathematical Physics*, 5(4) :548–549, April 1964. (Cité en page 58).
- [196] Kenneth S. Mendelson. [Effective conductivity of two-phase material with cylindrical phase boundaries](#). *Journal of Applied Physics*, 46(2) :917–918, February 1975. (Cité en page 58).
- [197] Kalman Schulgasser. [On a phase interchange relationship for composite materials](#). *Journal of Mathematical Physics*, 17(3) :378–381, March 1976. (Cité en page 58).
- [198] B U Felderhof. [Bounds for the effective dielectric constant of a suspension of uniform spheres](#). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(18) :3953–3966, June 1982. (Cité aux pages 58 et 59).

- [199] G. W. Milton. [Bounds on the Electromagnetic, Elastic, and Other Properties of Two-Component Composites](#). *Physical Review Letters*, 46(8) :542–545, February 1981. (Cité en page 58).
- [200] B.U. Felderhof. [Bounds for the complex dielectric constant of a two-phase composite](#). *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 126(3) :430–442, July 1984. (Cité aux pages 58 et 59).
- [201] K. Golden and G. Papanicolaou. [Bounds for effective parameters of heterogeneous media by analytic continuation](#). *Communications in Mathematical Physics*, 90(4) :473–491, December 1983. (Cité aux pages 58 et 59).
- [202] Craig F. Bohren. [Do extended effective-medium formulas scale properly?](#) *Journal of Nanophotonics*, 3(1) :039501, June 2009. (Cité en page 58).
- [203] Maxence Cassier, Patrick Joly, and Maryna Kachanovska. [Mathematical models for dispersive electromagnetic waves: An overview](#). *Computers & Mathematics with Applications*, 74(11) :2792–2830, December 2017. (Cité en page 58).
- [204] N I Akhiezer and I M Glazman. *Theory of linear operators in Hilbert space, two volume bound as one*. Dover Books on Mathematics. Dover Publications, Mineola, NY, December 1993. (Cité en page 59).
- [205] W. Theiß. [Optical properties of porous silicon](#). *Surface Science Reports*, 29(3-4) :91–192, January 1997. (Cité en page 59).
- [206] Sang-II Choi. [The Inversion formula of the Stieltjes transform of spectral distribution](#). *Journal of the Chungcheong Mathematical Society*, 22(3) :519–519, 2009. (Cité en page 60).
- [207] R. Ruppin. [Effects of high-order multipoles on the extinction spectra of dispersive bispheres](#). *Optics Communications*, 168(1-4) :35–38, September 1999. (Cité en page 60).
- [208] Timothée Guerra, Domingos De Sousa Meneses, Jean-Paul Hugonin, and Cédric Blanchard. [Unconventional Electromagnetic Response of Strongly Coupled Nanoparticles in the Thermal Infrared Region: Link with Effective Medium Properties and Incoherent Fields](#). *Particle & Particle Systems Characterization*, page 2100245, January 2022. (Cité aux pages 60 et 86).
- [209] Oscar P Bruno. [The effective conductivity of strongly heterogeneous composites](#). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, 433(1888) :353–381, 1991. (Cité aux pages 60 et 61).
- [210] Dali Zhang, Elena Cherkaev, and Michael P. Lamoureux. [Stieltjes representation of the 3D Bruggeman effective medium and Padé approximation](#). *Applied Mathematics and Computation*, 217(17) :7092–7107, May 2011. (Cité en page 62).
- [211] A.V. Goncharenko, V.Z. Lozovski, and E.F. Venger. [Lichtenecker's equation: applicability and limitations](#). *Optics Communications*, 174(1-4) :19–32, January 2000. (Cité en page 62).

- [212] Timothy E. Doyle, David A. Robinson, Scott B. Jones, Keith H. Warnick, and Brent L. Carruth. [Modeling the permittivity of two-phase media containing monodisperse spheres: Effects of microstructure and multiple scattering.](#) *Physical Review B*, 76(5), August 2007. (Cité en page 62).
- [213] O. Pekonen, K. Kärkkäinen, A. Sihvola, and K. Nikoskinen. [Numerical Testing of Dielectric Mixing Rules By FDTD Method.](#) *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 13(1) :67–87, January 1999. (Cité en page 62).
- [214] D. R. Smith, S. Schultz, P. Markoš, and C. M. Soukoulis. [Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients.](#) *Physical Review B*, 65(19) :195104, April 2002. (Cité en page 63).
- [215] Christoph Menzel, Carsten Rockstuhl, Thomas Paul, Falk Lederer, and Thomas Pertsch. [Retrieving effective parameters for metamaterials at oblique incidence.](#) *Physical Review B*, 77(19) :195328, May 2008. (Cité en page 63).
- [216] Christoph Etrich, Stephan Fahr, Mehdi Hedayati, Franz Faupel, Mady Elbahri, and Carsten Rockstuhl. [Effective Optical Properties of Plasmonic Nanocomposites.](#) *Materials*, 7(2) :727–741, January 2014. (Cité en page 63).
- [217] Jin You Lu, Aikifa Raza, Nicholas X. Fang, Gang Chen, and TieJun Zhang. [Effective dielectric constants and spectral density analysis of plasmonic nanocomposites.](#) *Journal of Applied Physics*, 120(16) :163103, October 2016. (Cité en page 63).
- [218] D. R. Smith, D. C. Vier, Th. Koschny, and C. M. Soukoulis. [Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials.](#) *Physical Review E*, 71(3) :036617, March 2005. (Cité en page 63).
- [219] Cédric Blanchard, Jean-Paul Hugonin, Alima Nzie, and Domingos De Sousa Meneses. [Multipolar scattering of subwavelength interacting particles: Extraction of effective properties between transverse and longitudinal optical modes.](#) *Physical Review B*, 102(6) :064209, August 2020. (Cité en page 63).
- [220] Michael I. Mishchenko, Larry D. Travis, Andrew Lacis, and Andrew A. Lacis. *Multiple scattering of light by particles : radiative transfer and coherent backscattering.* Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1. publ edition, 2006. (Cité en page 63).
- [221] Michael I. Mishchenko. *Electromagnetic scattering by particles and particle groups, an introduction.* Cambridge University press, 2014. (Cité en page 63).
- [222] Ad Lagendijk and Bart A. van Tiggelen. [Resonant multiple scattering of light.](#) *Physics Reports*, 270(3) :143–215, May 1996. (Cité en page 63).
- [223] Stéphane Durant, Olivier Calvo-Perez, Nicolas Vukadinovic, and Jean-Jacques Greffet. [Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media: diagrammatic expansion of the extinction coefficient.](#) *Journal of the Optical Society of America A*, 24(9) :2943, 2007. (Cité en page 63).

- [224] N. J. Schilder, C. Sauvan, Y. R. P. Sortais, A. Browaeys, and J.-J. Greffet. [Homogenization of an ensemble of interacting resonant scatterers](#). *Physical Review A*, 96(1) :013825, July 2017. (Cité aux pages 64, 78, 79, 81 et 98).
- [225] R Englman and R Ruppin. [Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: I](#). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 1(3) :614–629, June 1968. (Cité en page 65).
- [226] Alima Nzie. [Comportement infrarouge de milieux hétérogènes : mesure et restitution par différentes techniques d'homog nisation](#). Theses, Université d'Orléans, April 2021. (Cité aux pages 65, 67, 89 et 99).
- [227] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin. [Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach](#). *International Journal of Solids and Structures*, 40(13-14) :3647–3679, June 2003. (Cité aux pages 71, 73, 74, 75, 76, 107 et 176).
- [228] Timothée Guerra, Domingos De Sousa Meneses, Olivier Rozenbaum, and Cédric Blanchard. [From representative volume element of interacting particles to the extraction of their effective properties](#). *Optics Express*, October 2021. (Cité en page 74).
- [229] George Matheron. *The Theory of Regionalized Variables and its Applications*. Number 5. Ecole national supérieur des mines de paris edition, 1971. (Cité en page 74).
- [230] Ch. Lantu joul. [Ergodicity and integral range](#). *Journal of Microscopy*, 161(3) :387–403, March 1991. (Cité aux pages 74 et 75).
- [231] G. Cailletaud, D. Jeulin, and P. Rolland. [Size effect on elastic properties of random composites](#). *Engineering Computations*, 11(2) :99–110, February 1994. (Cité aux pages 75 et 76).
- [232] Erwin Kreyszig, Herbert Kreyszig, and E. J. Norminton. *Advanced engineering mathematics*. John Wiley, Hoboken, NJ, 10th ed edition, 2011. (Cité en page 75).
- [233] Timothee Guerra, Inigo Gonzalez De Arrieta, Olivier Rozenbaum, and Cedric Blanchard. [EFFECTIVE PROPERTIES OF RESONANT NANOPARTICLE SUSPENSIONS: IMPACT OF THE ELEMENTARY VOLUME SHAPE](#). In *Proceeding of Proceedings of the 10th International Symposium on Radiative Transfer, RAD-23 Thessaloniki, Greece, 12–16 June 2023*, pages 161–168, Thessaloniki, Greece, 2023. Begellhouse. (Cité en page 80).
- [234] Marek S Wartak, Kosmas L Tsakmakidis, and Ortwin Hess. [INTRODUCTION TO METAMATERIALS](#). *Physics in Canada*, 67(1) :30–34, 2011. (Cité en page 88).
- [235] J.B. Pendry, A.J. Holden, D.J. Robbins, and W.J. Stewart. [Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena](#). *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 47(11) :2075–2084, November 1999. (Cité en page 88).
- [236] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, and I. Youngs. [Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures](#). *Physical Review Letters*, 76(25) :4773–4776, June 1996. (Cité en page 88).

-
- [237] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz. [Experimental Verification of a Negative Index of Refraction](#). *Science*, 292(5514) :77–79, April 2001. (Cité aux pages 88 et 120).
- [238] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith. [Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies](#). *Science*, 314(5801) :977–980, November 2006. (Cité en page 88).
- [239] Hideo Kosaka, Takayuki Kawashima, Akihisa Tomita, Masaya Notomi, Toshiaki Tamamura, Takashi Sato, and Shojiro Kawakami. [Superprism phenomena in photonic crystals](#). *Physical Review B*, 58(16) :R10096–R10099, October 1998. (Cité en page 88).
- [240] Dorota A Pawlak. [Metamaterials and photonic crystals – potential applications for self-organized eutectic micro- and nanostructures](#). *Scientia Plena*, 4(1), January 2008. (Cité en page 88).
- [241] M. Notomi. [Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap](#). *Physical Review B*, 62(16) :10696–10705, October 2000. (Cité en page 89).
- [242] Stephen O’Brien and John B Pendry. [Photonic band-gap effects and magnetic activity in dielectric composites](#). *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(15) :4035–4044, April 2002. (Cité en page 89).
- [243] T. Decoopman, G. Tayeb, S. Enoch, D. Maystre, and B. Gralak. [Photonic Crystal Lens: From Negative Refraction and Negative Index to Negative Permittivity and Permeability](#). *Physical Review Letters*, 97(7) :073905, August 2006. (Cité en page 89).
- [244] Carl De Boor. *A practical guide to splines*. Applied Mathematical Sciences. Springer, New York, NY, 1 edition, November 2001. (Cité en page 89).
- [245] Hiroshi Akima. [A New Method of Interpolation and Smooth Curve Fitting Based on Local Procedures](#). *Journal of the ACM*, 17(4) :589–602, October 1970. (Cité en page 89).
- [246] F. N. Fritsch and R. E. Carlson. [Monotone Piecewise Cubic Interpolation](#). *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 17(2) :238–246, April 1980. (Cité en page 89).
- [247] Steve Pressé, Kingshuk Ghosh, Julian Lee, and Ken A. Dill. [Principles of maximum entropy and maximum caliber in statistical physics](#). *Reviews of Modern Physics*, 85(3) :1115–1141, July 2013. (Cité en page 89).
- [248] Andrea De Martino and Daniele De Martino. [An introduction to the maximum entropy approach and its application to inference problems in biology](#). *Heliyon*, 4(4) :e00596, April 2018. (Cité en page 89).
- [249] I Turek. [A maximum-entropy approach to the density of states within the recursion method](#). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(17) :3251–3260, June 1988. (Cité en page 89).
- [250] E. T. Jaynes. [Information Theory and Statistical Mechanics](#). *Physical Review*, 106(4) :620–630, May 1957. (Cité en page 90).

- [251] C. E. Shannon. [A Mathematical Theory of Communication](#). *Bell System Technical Journal*, 27(3) :379–423, July 1948. (Cité en page 90).
- [252] R. K. Bryan. [Maximum entropy analysis of oversampled data problems](#). *European Biophysics Journal*, 18(3) :165–174, April 1990. (Cité en page 90).
- [253] Stephen F. Gull. [Developments in Maximum Entropy Data Analysis](#). In *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, pages 53–71. Springer Netherlands, 1989. (Cité en page 90).
- [254] S.F. Gull and G.J. Daniell. [Image reconstruction from incomplete and noisy data](#). *Nature*, 272(5655) :686–690, April 1978. (Cité en page 90).
- [255] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, D. Redfern, J. Antoszewski, L. Faraone, and J. R. Lindemuth. [Improved quantitative mobility spectrum analysis for Hall characterization](#). *Journal of Applied Physics*, 84(9) :4966–4973, November 1998. (Cité en page 90).
- [256] Johan Rothman, Jerome Meilhan, Gwladys Perrais, Jean-Pierre Belle, and Olivier Grauvrand. [Maximum entropy mobility spectrum analysis of HgCdTe heterostructures](#). *Journal of Electronic Materials*, 35(6) :1174–1184, June 2006. (Cité aux pages 90, 92 et 93).
- [257] D. Chrastina, J. P. Hague, and D. R. Leadley. [Application of Bryan’s algorithm to the mobility spectrum analysis of semiconductor devices](#). *Journal of Applied Physics*, 94(10) :6583–6590, November 2003. (Cité en page 90).
- [258] R. Tyrrell Rockafellar. [Lagrange Multipliers and Optimality](#). *SIAM Review*, 35(2) :183–238, June 1993. (Cité en page 91).
- [259] Leslie L. Foldy. [The Multiple Scattering of Waves. I. General Theory of Isotropic Scattering by Randomly Distributed Scatterers](#). *Physical Review*, 67(3-4) :107–119, February 1945. (Cité en page 96).
- [260] Stéphane Durant, Olivier Calvo-Perez, Nicolas Vukadinovic, and Jean-Jacques Greffet. [Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media: full-wave Monte Carlo solutions of the extinction coefficient](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 24(9) :2953, 2007. (Cité en page 97).
- [261] Stéphane Durant. [Propagation de la lumière en milieu aléatoire. Rôle de l’absorption, de la diffusion dépendante et du couplage surface-volume](#). Theses, Ecole Centrale Paris, February 2003. (Cité en page 97).
- [262] Akira Ishiniaru and Yasuo Kuga. [Attenuation constant of a coherent field in a dense distribution of particles](#). *Journal of the Optical Society of America*, 72(10) :1317, October 1982. (Cité en page 97).
- [263] Laurent Hespel, Stéphane Mainguy, and Jean-Jacques Greffet. [Theoretical and experimental investigation of the extinction in a dense distribution of particles: nonlocal effects](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 18(12) :3072, December 2001. (Cité en page 98).
- [264] Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, and Cédric Blanchard. [Efficient method for the numerical extraction of Bergman’s spectral density function](#). *EPJ Web of Conferences*, 287 :04016, 2023. (Cité en page 101).

- [265] K. Kolwas, A. Derkachova, and M. Shopa. [Size characteristics of surface plasmons and their manifestation in scattering properties of metal particles](#). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(14-16) :1490–1501, September 2009. (Cité en page 105).
- [266] Laura Martel, Mathieu Allix, Francis Millot, Vincent Sarou-Kanian, Emmanuel Véron, Sandra Ory, Dominique Massiot, and Michaël Deschamps. [Controlling the Size of Nanodomains in Calcium Aluminosilicate Glasses](#). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39) :18935–18945, October 2011. (Cité en page 105).
- [267] Timothée Guerra, Olivier Rozenbaum, Jean-Paul Hugonin, and Cédric Blanchard. [Generating near-perfect absorption in subwavelength slabs of nanoparticles: Towards spectral selectivity in random media](#). *Physical Review B*, 107(22) :L220202, June 2023. (Cité en page 109).
- [268] Alexandrina Stirbet, Dušan Lazár, Ya Guo, and Govindjee Govindjee. [Photosynthesis: basics, history and modelling](#). *Annals of Botany*, 126(4) :511–537, September 2020. (Cité en page 109).
- [269] David M. Kramer and John R. Evans. [The Importance of Energy Balance in Improving Photosynthetic Productivity](#). *Plant Physiology*, 155(1) :70–78, January 2011. (Cité en page 109).
- [270] Siu-Fung Leung, Qianpeng Zhang, Fei Xiu, Dongliang Yu, Johnny C. Ho, Dongdong Li, and Zhiyong Fan. [Light Management with Nanostructures for Optoelectronic Devices](#). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(8) :1479–1495, April 2014. (Cité en page 109).
- [271] Charlene Ng, Lukas Wesemann, Evgeniy Panchenko, Jingchao Song, Timothy J. Davis, Ann Roberts, and Daniel E. Gómez. [Plasmonic Near-Complete Optical Absorption and Its Applications](#). *Advanced Optical Materials*, 7(14) :1801660, July 2019. (Cité en page 109).
- [272] Peng Yu, Lucas V. Besteiro, Yongjun Huang, Jiang Wu, Lan Fu, Hark H. Tan, Chennupati Jagadish, Gary P. Wiederrecht, Alexander O. Govorov, and Zhiming Wang. [Broadband Metamaterial Absorbers](#). *Advanced Optical Materials*, 7(3) :1800995, February 2019. (Cité en page 109).
- [273] Martin A Green. [Photovoltaic principles](#). *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2) :11–17, April 2002. (Cité en page 109).
- [274] Carl Hägglund, S. Peter Apell, and Bengt Kasemo. [Maximized Optical Absorption in Ultrathin Films and Its Application to Plasmon-Based Two-Dimensional Photovoltaics](#). *Nano Letters*, 10(8) :3135–3141, August 2010. (Cité en page 109).
- [275] Gerasimos Konstantatos and Edward H. Sargent. [Nanostructured materials for photon detection](#). *Nature Nanotechnology*, 5(6) :391–400, June 2010. (Cité en page 109).
- [276] Wei Li and Jason Valentine. [Metamaterial Perfect Absorber Based Hot Electron Photodetection](#). *Nano Letters*, 14(6) :3510–3514, June 2014. (Cité en page 109).
- [277] Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. [Localized Surface Plasmon Resonance Sensors](#). *Chemical Reviews*, 111(6) :3828–3857, June 2011. (Cité en page 110).

- [278] Na Liu, Martin Mesch, Thomas Weiss, Mario Hentschel, and Harald Giessen. [Infrared Perfect Absorber and Its Application As Plasmonic Sensor](#). *Nano Letters*, 10(7) :2342–2348, July 2010. (Cité en page 110).
- [279] Khagendra Bhattarai, Zahyun Ku, Sinhara Silva, Jiyeon Jeon, Jun Oh Kim, Sang Jun Lee, Augustine Urbas, and Jiangfeng Zhou. [A Large-Area, Mushroom-Capped Plasmonic Perfect Absorber: Refractive Index Sensing and Fabry–Perot Cavity Mechanism](#). *Advanced Optical Materials*, 3(12) :1779–1786, December 2015. (Cité en page 110).
- [280] Y. Tian and C.Y. Zhao. [A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications](#). *Applied Energy*, 104 :538–553, April 2013. (Cité aux pages 110 et 128).
- [281] H.L. Zhang, J. Baeyens, J. Degève, and G. Cacères. [Concentrated solar power plants: Review and design methodology](#). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 :466–481, June 2013. (Cité en page 110).
- [282] Alfredo Peinado Gonzalo, Alberto Pliego Marugán, and Fausto Pedro García Márquez. [A review of the application performances of concentrated solar power systems](#). *Applied Energy*, 255 :113893, December 2019. (Cité en page 110).
- [283] Benoit Rousseau, Simon Guevelou, Jerome Vicente, Cyril Caliot, and Gilles Flamant. [Tuning the Spectral Selectivity of Sic-Based Volumetric Solar Receivers With Ultra-High Temperature Ceramic Coatings](#), pages 227–238. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. (Cité en page 110).
- [284] Xianguang Meng, Lequan Liu, Shuxin Ouyang, Hua Xu, Defa Wang, Naiqin Zhao, and Jinhua Ye. [Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion: From Semiconductor-Based Photocatalysis to Plasmon-Mediated Photocatalysis and Photo-Thermocatalysis](#). *Advanced Materials*, 28(32) :6781–6803, August 2016. (Cité en page 110).
- [285] Yi Tian, Francisco Pelayo García De Arquer, Cao-Thang Dinh, Gael Favraud, Marcella Bonifazi, Jun Li, Min Liu, Xixiang Zhang, Xueli Zheng, Md. Golam Kibria, Sjoerd Hoogland, David Sinton, Edward H. Sargent, and Andrea Fratalocchi. [Enhanced Solar-to-Hydrogen Generation with Broadband Epsilon-Near-Zero Nanostructured Photocatalysts](#). *Advanced Materials*, 29(27) :1701165, July 2017. (Cité en page 110).
- [286] Alberto Credi. [Artificial Molecular Motors Powered by Light](#). *Australian Journal of Chemistry*, 59(3) :157, 2006. (Cité en page 110).
- [287] Vincenzo Balzani, Alberto Credi, and Margherita Venturi. [Photochemical Conversion of Solar Energy](#). *ChemSusChem*, 1(1-2) :26–58, February 2008. (Cité en page 110).
- [288] Danielle M. Schultz and Tehshik P. Yoon. [Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis](#). *Science*, 343(6174) :1239176, February 2014. (Cité en page 110).
- [289] H. Sharon and K.S. Reddy. [A review of solar energy driven desalination technologies](#). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41 :1080–1118, January 2015. (Cité en page 110).

- [290] Lin Zhou, Yingling Tan, Jingyang Wang, Weichao Xu, Ye Yuan, Wenshan Cai, Shining Zhu, and Jia Zhu. [3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination](#). *Nature Photonics*, 10(6) :393–398, June 2016. (Cité en page 110).
- [291] Refet Ali Yalçın, Etienne Blandre, Karl Joulain, and Jérémie Drévuillon. [Colored Radiative Cooling Coatings with Nanoparticles](#). *ACS Photonics*, 7(5) :1312–1322, May 2020. (Cité aux pages 110 et 128).
- [292] Mool C. Gupta, Craig Ungaro, Jonathan J. Foley, and Stephen K. Gray. [Optical nanostructures design, fabrication, and applications for solar/thermal energy conversion](#). *Solar Energy*, 165 :100–114, May 2018. (Cité aux pages 110 et 128).
- [293] W. Ruppel and P. Wurfel. [Upper limit for the conversion of solar energy](#). *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27(4) :877–882, April 1980. (Cité en page 110).
- [294] Swapnil Dubey, Jatin Narotam Sarvaiya, and Bharath Seshadri. [Temperature Dependent Photovoltaic \(PV\) Efficiency and Its Effect on PV Production in the World – A Review](#). *Energy Procedia*, 33 :311–321, 2013. (Cité en page 110).
- [295] P. Wurfel and W. Ruppel. [Upper limit of thermophotovoltaic solar-energy conversion](#). *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27(4) :745–750, April 1980. (Cité en page 111).
- [296] Brian C. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2 edition, March 2011. (Cité en page 111).
- [297] D. De Sousa Meneses, P. Melin, L. Del Campo, L. Cosson, and P. Echegut. [Apparatus for measuring the emittance of materials from far infrared to visible wavelengths in extreme conditions of temperature](#). *Infrared Physics & Technology*, 69 :96–101, March 2015. (Cité en page 111).
- [298] Wei Liu and Yuri S. Kivshar. [Generalized Kerker effects in nanophotonics and meta-optics \[Invited\]](#). *Optics Express*, 26(10) :13085, May 2018. (Cité en page 112).
- [299] Wilhelm Woltersdorff. [Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligeren Ultrarot](#). *Zeitschrift für Physik*, 91(3-4) :230–252, March 1934. (Cité en page 112).
- [300] Herman Bosman, Y. Y. Lau, and R. M. Gilgenbach. [Microwave absorption on a thin film](#). *Applied Physics Letters*, 82(9) :1353–1355, March 2003. (Cité en page 112).
- [301] Soo Jin Kim, Junghyun Park, Majid Esfandyarpour, Emanuele F. Pecora, Pieter G. Kik, and Mark L. Brongersma. [Superabsorbing, Artificial Metal Films Constructed from Semiconductor Nanoantennas](#). *Nano Letters*, 16(6) :3801–3808, June 2016. (Cité en page 112).
- [302] Jessica R. Piper and Shanhui Fan. [Total Absorption in a Graphene Monolayer in the Optical Regime by Critical Coupling with a Photonic Crystal Guided Resonance](#). *ACS Photonics*, 1(4) :347–353, April 2014. (Cité aux pages 113, 116 et 118).
- [303] James R. Nagel, Steve Blair, and Michael A. Scarpulla. [Exact field solution to guided wave propagation in lossy thin films](#). *Optics Express*, 19(21) :20159, October 2011. (Cité en page 113).

- [304] Winfield W Salisbury. [Absorbent body for electromagnetic waves](#), 1952. (Cité en page 114).
- [305] R.L. Fante and M.T. McCormack. [Reflection properties of the Salisbury screen](#). *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 36(10) :1443–1454, October 1988. (Cité en page 114).
- [306] Min Seok Jang, Victor W. Brar, Michelle C. Sherrott, Josue J. Lopez, Laura Kim, Seyoon Kim, Mansoo Choi, and Harry A. Atwater. [Tunable large resonant absorption in a mid-infrared graphene Salisbury screen](#). *Physical Review B*, 90(16) :165409, October 2014. (Cité en page 114).
- [307] Vrinda Thareja, Ju-Hyung Kang, Hongtao Yuan, Kaveh M. Milaninia, Harold Y. Hwang, Yi Cui, Pieter G. Kik, and Mark L. Brongersma. [Electrically Tunable Coherent Optical Absorption in Graphene with Ion Gel](#). *Nano Letters*, 15(3) :1570–1576, March 2015. (Cité en page 114).
- [308] A. Yariv. [Critical coupling and its control in optical waveguide-ring resonator systems](#). *IEEE Photonics Technology Letters*, 14(4) :483–485, April 2002. (Cité aux pages 114, 115 et 118).
- [309] Ming Cai, Oskar Painter, and Kerry J. Vahala. [Observation of Critical Coupling in a Fiber Taper to a Silica-Microsphere Whispering-Gallery Mode System](#). *Physical Review Letters*, 85(1) :74–77, July 2000. (Cité en page 114).
- [310] Hermann A. Haus. *Waves and fields in optoelectronics*. Prentice-Hall series in solid state physical electronics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1984. (Cité en page 114).
- [311] A. Yariv. [Universal relations for coupling of optical power between microresonators and dielectric waveguides](#). *Electronics Letters*, 36(4) :321, 2000. (Cité en page 114).
- [312] Yong Xu, Yi Li, Reginald K. Lee, and Amnon Yariv. [Scattering-theory analysis of waveguide-resonator coupling](#). *Physical Review E*, 62(5) :7389–7404, November 2000. (Cité en page 115).
- [313] S. Darmawan and M. K. Chin. [Critical coupling, oscillation, reflection, and transmission in optical waveguide-ring resonator systems](#). *Journal of the Optical Society of America B*, 23(5) :834, May 2006. (Cité en page 115).
- [314] H.A. Haus and W. Huang. [Coupled-mode theory](#). *Proceedings of the IEEE*, 79(10) :1505–1518, October 1991. (Cité en page 115).
- [315] Yonghao Liu, Arvinder Chadha, Deyin Zhao, Jessica R. Piper, Yichen Jia, Yichen Shuai, Laxmy Menon, Hongjun Yang, Zhenqiang Ma, Shanhui Fan, Fengnian Xia, and Weidong Zhou. [Approaching total absorption at near infrared in a large area monolayer graphene by critical coupling](#). *Applied Physics Letters*, 105(18) :181105, November 2014. (Cité aux pages 116 et 118).
- [316] Tingting Liu, Chaobiao Zhou, and Shuyuan Xiao. [Tailoring anisotropic absorption in a borophene-based structure via critical coupling](#). *Optics Express*, 29(6) :8941, March 2021. (Cité en page 116).

- [317] Jin-Hua Hu, Yong-Qing Huang, Xiao-Feng Duan, Qi Wang, Xia Zhang, Jun Wang, and Xiao-Min Ren. [Enhanced absorption of graphene strips with a multilayer subwavelength grating structure](#). *Applied Physics Letters*, 105(22) :221113, December 2014. (Cité en page 116).
- [318] M. Grande, M. A. Vincenti, T. Stomeo, G. V. Bianco, D. De Ceglia, N. Aközbeke, V. Petruzzelli, G. Bruno, M. De Vittorio, M. Scalora, and A. D’Orazio. [Graphene-based perfect optical absorbers harnessing guided mode resonances](#). *Optics Express*, 23(16) :21032, August 2015. (Cité en page 116).
- [319] Chu-Cai Guo, Zhi-Hong Zhu, Xiao-Dong Yuan, Wei-Min Ye, Ken Liu, Jian-Fa Zhang, Wei Xu, and Shi-Qiao Qin. [Experimental Demonstration of Total Absorption over 99% in the Near Infrared for Monolayer-Graphene-Based Subwavelength Structures](#). *Advanced Optical Materials*, 4(12) :1955–1960, December 2016. (Cité en page 116).
- [320] Yongbing Long, Liang Shen, Haitao Xu, Haidong Deng, and Yuanxing Li. [Achieving ultranarrow graphene perfect absorbers by exciting guided-mode resonance of one-dimensional photonic crystals](#). *Scientific Reports*, 6(1) :32312, August 2016. (Cité en page 116).
- [321] Xiaoyun Jiang, Tao Wang, Shuyuan Xiao, Xicheng Yan, and Le Cheng. [Tunable ultrahigh-efficiency light absorption of monolayer graphene using critical coupling with guided resonance](#). *Optics Express*, 25(22) :27028, October 2017. (Cité en page 116).
- [322] Cedric Blanchard, Leo Wojszwyk, Cecile Jamois, Jean-Louis Leclercq, Celine Chevalier, Lydie Ferrier, Pierre Viktorovitch, Ioana Moldovan-Doyen, François Marquier, Jean-Jacques Greffet, and Xavier Letartre. [Metallo-dielectric metasurfaces for thermal emission with controlled spectral bandwidth and angular aperture](#). *Optical Materials Express*, 12(1) :1, January 2022. (Cité aux pages 117 et 118).
- [323] Linxiao Zhu and Shanhui Fan. [Near-complete violation of detailed balance in thermal radiation](#). *Physical Review B*, 90(22) :220301, December 2014. (Cité en page 117).
- [324] Xiaohu Wu, Zhaoxian Chen, and Feng Wu. [Strong Nonreciprocal Radiation in a InAs Film by Critical Coupling with a Dielectric Grating](#). *ES Energy & Environment*, 13 :8–12, 2021. (Cité aux pages 117 et 118).
- [325] Bo Zhao, Yu Shi, Jiahui Wang, Zhexin Zhao, Nathan Zhao, and Shanhui Fan. [Near-complete violation of Kirchhoff’s law of thermal radiation with a 0.3 T magnetic field](#). *Optics Letters*, 44(17) :4203, September 2019. (Cité en page 117).
- [326] Cédric Blanchard, Pierre Viktorovitch, and Xavier Letartre. [Perturbation approach for the control of the quality factor in photonic crystal membranes: Application to selective absorbers](#). *Physical Review A*, 90(3) :033824, September 2014. (Cité en page 119).
- [327] Shuyuan Xiao, Tingting Liu, Xing Wang, Xiaojun Liu, and Chaobiao Zhou. [Tailoring the absorption bandwidth of graphene at critical coupling](#). *Physical Review B*, 102(8) :085410, August 2020. (Cité en page 119).
- [328] Romain Peretti, Guillaume Gomard, Christian Seassal, Xavier Letartre, and Emmanuel Drouard. [Modal approach for tailoring the absorption in a photonic crystal membrane](#). *Journal of Applied Physics*, 111(12) :123114, June 2012. (Cité aux pages 119, 122 et 154).

- [329] Jessica R. Piper, Victor Liu, and Shanhui Fan. [Total absorption by degenerate critical coupling](#). *Applied Physics Letters*, 104(25) :251110, June 2014. (Cité aux pages 119 et 154).
- [330] Xianshun Ming, Xinyu Liu, Liqun Sun, and Willie J. Padilla. [Degenerate critical coupling in all-dielectric metasurface absorbers](#). *Optics Express*, 25(20) :24658, October 2017. (Cité en page 119).
- [331] Michael A Cole, David A Powell, and Ilya V Shadrivov. [Strong terahertz absorption in all-dielectric Huygens' metasurfaces](#). *Nanotechnology*, 27(42) :424003, October 2016. (Cité en page 120).
- [332] Xinyu Liu, Kebin Fan, Ilya V. Shadrivov, and Willie J. Padilla. [Experimental realization of a terahertz all-dielectric metasurface absorber](#). *Optics Express*, 25(1) :191, January 2017. (Cité en page 120).
- [333] Kebin Fan, Jonathan Y. Suen, Xinyu Liu, and Willie J. Padilla. [All-dielectric metasurface absorbers for uncooled terahertz imaging](#). *Optica*, 4(6) :601, June 2017. (Cité en page 120).
- [334] Jingyi Tian, Hao Luo, Qiang Li, Xuelu Pei, Kaikai Du, and Min Qiu. [Near-Infrared Super-Absorbing All-Dielectric Metasurface Based on Single-Layer Germanium Nanostructures](#). *Laser & Photonics Reviews*, 12(9) :1800076, September 2018. (Cité aux pages 120 et 122).
- [335] Thomas Siday, Polina P. Vabishchevich, Lucy Hale, Charles Thomas Harris, Ting Shan Luk, John L. Reno, Igal Brener, and Oleg Mitrofanov. [Terahertz Detection with Perfectly-Absorbing Photoconductive Metasurface](#). *Nano Letters*, 19(5) :2888–2896, May 2019. (Cité en page 120).
- [336] L. L. Hale, P. P. Vabishchevich, T. Siday, C. T. Harris, T. S. Luk, S. J. Addamane, J. L. Reno, I. Brener, and O. Mitrofanov. [Perfect absorption in GaAs metasurfaces near the bandgap edge](#). *Optics Express*, 28(23) :35284, November 2020. (Cité aux pages 120 et 122).
- [337] N. I. Landy, S. Sajuyigbe, J. J. Mock, D. R. Smith, and W. J. Padilla. [Perfect Metamaterial Absorber](#). *Physical Review Letters*, 100(20) :207402, May 2008. (Cité aux pages 120 et 122).
- [338] Viktor G Veselago. [THE ELECTRODYNAMICS OF SUBSTANCES WITH SIMULTANEOUSLY NEGATIVE VALUES OF \$\epsilon\$ AND \$\mu\$](#) . *Soviet Physics Uspekhi*, 10(4) :509–514, April 1968. (Cité en page 120).
- [339] D. R. Smith, Willie J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz. [Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity](#). *Physical Review Letters*, 84(18) :4184–4187, May 2000. (Cité en page 120).
- [340] Claire M. Watts, Xianliang Liu, and Willie J. Padilla. [Metamaterial Electromagnetic Wave Absorbers](#). *Advanced Materials*, 24(23), June 2012. (Cité en page 120).
- [341] Jianbo Yu, Binze Ma, Ao Ouyang, Pintu Ghosh, Hao Luo, Arnab Pattanayak, Sandeep Kaur, Min Qiu, Pavel Belov, and Qiang Li. [Dielectric super-absorbing metasurfaces via PT symmetry breaking](#). *Optica*, 8(10) :1290, October 2021. (Cité aux pages 120 et 122).

-
- [342] Wonjoo Suh, Zheng Wang, and Shanhui Fan. [Temporal coupled-mode theory and the presence of non-orthogonal modes in lossless multimode cavities](#). *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 40(10) :1511–1518, October 2004. (Cité en page 120).
- [343] Sangjun Lee, Joohyung Song, and Sangin Kim. [Graphene perfect absorber design based on an approach of mimicking a one-port system in an asymmetric single resonator](#). *Optics Express*, 29(19) :29631, September 2021. (Cité aux pages 121, 122, 142, 154 et 182).
- [344] Joohyung Song, Hyungjun Heo, Sangjun Lee, and Sangin Kim. [Mirror-Less Unidirectional Radiation in an Asymmetric Single Resonator](#). *Journal of Lightwave Technology*, 40(15) :5163–5170, August 2022. (Cité en page 121).
- [345] Sangjun Lee, Joohyung Song, and Sangin Kim. [Graphene perfect absorber with loss adaptive Q-factor control function enabled by quasi-bound states in the continuum](#). *Scientific Reports*, 11(1) :22819, November 2021. (Cité aux pages 121, 142, 154 et 182).
- [346] Denis G. Baranov, Alex Krasnok, Timur Shegai, Andrea Al , and Yidong Chong. [Coherent perfect absorbers: linear control of light with light](#). *Nature Reviews Materials*, 2(12) :17064, October 2017. (Cité aux pages 123, 124 et 126).
- [347] Chao Yan, Mingbo Pu, Jun Luo, Yijia Huang, Xiong Li, Xiaoliang Ma, and Xiangang Luo. [\[INVITED\] Coherent perfect absorption of electromagnetic wave in subwavelength structures](#). *Optics & Laser Technology*, 101 :499–506, May 2018. (Cité en page 123).
- [348] Y. D. Chong, Li Ge, Hui Cao, and A. D. Stone. [Coherent Perfect Absorbers: Time-reversed Lasers](#). *Physical Review Letters*, 105(5) :053901, July 2010. arXiv : 1003.4968. (Cité aux pages 123, 124 et 127).
- [349] Li Ge, Y. D. Chong, and A. Douglas Stone. [Steady-state *ab initio* laser theory: Generalizations and analytic results](#). *Physical Review A*, 82(6) :063824, December 2010. (Cité en page 124).
- [350] Wenjie Wan, Yidong Chong, Li Ge, Heeso Noh, A. Douglas Stone, and Hui Cao. [Time-Reversed Lasing and Interferometric Control of Absorption](#). *Science*, 331(6019) :889–892, February 2011. (Cité en page 124).
- [351] Sucheng Li, Jie Luo, Shahzad Anwar, Shuo Li, Weixin Lu, Zhi Hong Hang, Yun Lai, Bo Hou, Mingrong Shen, and Chinhua Wang. [Broadband perfect absorption of ultrathin conductive films with coherent illumination: Superabsorption of microwave radiation](#). *Physical Review B*, 91(22) :220301, June 2015. (Cité en page 124).
- [352] S. Zanotto, F. Bianco, V. Miseikis, D. Convertino, C. Coletti, and A. Tredicucci. [Coherent absorption of light by graphene and other optically conducting surfaces in realistic on-substrate configurations](#). *APL Photonics*, 2(1) :016101, January 2017. (Cité en page 124).
- [353] Jae Woong Yoon, Gang Min Koh, Seok Ho Song, and Robert Magnusson. [Measurement and Modeling of a Complete Optical Absorption and Scattering by Coherent Surface Plasmon-Polariton Excitation Using a Silver Thin-Film Grating](#). *Physical Review Letters*, 109(25) :257402, December 2012. (Cité en page 124).

- [354] Myoung Jin Jung, Choloong Han, Jae Woong Yoon, and Seok Ho Song. [Temperature and gain tuning of plasmonic coherent perfect absorbers](#). *Optics Express*, 23(15) :19837, July 2015. (Cité en page 124).
- [355] Jianfa Zhang, Kevin F MacDonald, and Nikolay I Zheludev. [Controlling light-with-light without nonlinearity](#). *Light : Science & Applications*, 1(7) :e18–e18, July 2012. (Cité en page 124).
- [356] Maria Papaioannou, Eric Plum, João Valente, Edward Tf Rogers, and Nikolay I Zheludev. [Two-dimensional control of light with light on metasurfaces](#). *Light : Science & Applications*, 5(4) :e16070–e16070, January 2016. (Cité en page 124).
- [357] Yevgeny Slobodkin, Gil Weinberg, Helmut Hörner, Kevin Pichler, Stefan Rotter, and Ori Katz. [Massively degenerate coherent perfect absorber for arbitrary wavefronts](#). *Science*, 377(6609) :995–998, August 2022. (Cité aux pages 124 et 126).
- [358] J. A. Arnaud. [Degenerate Optical Cavities](#). *Applied Optics*, 8(1) :189, January 1969. (Cité en page 124).
- [359] Micha Nixon, Eitan Ronen, Asher A. Friesem, and Nir Davidson. [Observing Geometric Frustration with Thousands of Coupled Lasers](#). *Physical Review Letters*, 110(18) :184102, May 2013. (Cité en page 124).
- [360] Hui Cao, Ronen Chriki, Stefan Bittner, Asher A. Friesem, and Nir Davidson. [Complex lasers with controllable coherence](#). *Nature Reviews Physics*, 1(2) :156–168, January 2019. (Cité en page 124).
- [361] Denis G. Baranov, Alex Krasnok, and Andrea Alù. [Coherent virtual absorption based on complex zero excitation for ideal light capturing](#). *Optica*, 4(12) :1457, December 2017. (Cité aux pages 124 et 126).
- [362] G. Trainiti, Y. Ra’di, M. Ruzzene, and A. Alù. [Coherent virtual absorption of elastodynamic waves](#). *Science Advances*, 5(8) :eaaw3255, August 2019. (Cité en page 125).
- [363] Q. Zhong, L. Simonson, T. Kottos, and R. El-Ganainy. [Coherent virtual absorption of light in microring resonators](#). *Physical Review Research*, 2(1) :013362, March 2020. (Cité en page 125).
- [364] Dimitrios L. Sounas. [Virtual perfect absorption through modulation of the radiative decay rate](#). *Physical Review B*, 101(10) :104303, March 2020. (Cité aux pages 125 et 126).
- [365] A. Douglas Stone, William R. Sweeney, Chia Wei Hsu, Kabish Wisal, and Zeyu Wang. [Reflectionless excitation of arbitrary photonic structures: a general theory](#). *Nanophotonics*, 10(1) :343–360, October 2020. (Cité aux pages 125 et 126).
- [366] William R. Sweeney, Chia Wei Hsu, and A. Douglas Stone. [Theory of reflectionless scattering modes](#). *Physical Review A*, 102(6) :063511, December 2020. (Cité aux pages 125, 138 et 153).
- [367] Dennis W. Prather. [Photonic Crystals: An Engineering Perspective](#). *Optics and Photonics News*, 13(6) :16, June 2002. (Cité en page 127).

- [368] Dennis W. Prather, Shouyuan Shi, Janusz Murakowski, Garrett J. Schneider, Ahmed Sharkawy, Caihua Chen, and Binglin Miao. [Photonic Crystal Structures and Applications: Perspective, Overview, and Development](#). *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 12(6) :1416–1437, November 2006. (Cité en page 127).
- [369] Gwanho Yoon, Inki Kim, and Junsuk Rho. [Challenges in fabrication towards realization of practical metamaterials](#). *Microelectronic Engineering*, 163 :7–20, September 2016. (Cité en page 127).
- [370] Yan V Fyodorov, Suwun Suwunnarat, and Tsampikos Kottos. [Distribution of zeros of the \$S\$ -matrix of chaotic cavities with localized losses and coherent perfect absorption: non-perturbative results](#). *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, 50(30) :30LT01, July 2017. (Cité en page 127).
- [371] Huanan Li, Suwun Suwunnarat, Ragnar Fleischmann, Holger Schanz, and Tsampikos Kottos. [Random Matrix Theory Approach to Chaotic Coherent Perfect Absorbers](#). *Physical Review Letters*, 118(4) :044101, January 2017. (Cité en page 127).
- [372] Kevin Pichler, Matthias K uhmayer, Julian B ohm, Andre Brandst otter, Philipp Ambichl, Ulrich Kuhl, and Stefan Rotter. [Random anti-lasing through coherent perfect absorption in a disordered medium](#). *Nature*, 567(7748) :351–355, March 2019. (Cité aux pages 127 et 129).
- [373] Lei Chen, Tsampikos Kottos, and Steven M. Anlage. [Perfect absorption in complex scattering systems with or without hidden symmetries](#). *Nature Communications*, 11(1) :5826, November 2020. (Cité aux pages 127 et 129).
- [374] Mohammadreza F. Imani, David R. Smith, and Philipp Hougne. [Perfect Absorption in a Disordered Medium with Programmable Meta-Atom Inclusions](#). *Advanced Functional Materials*, 30(52) :2005310, December 2020. (Cité aux pages 128 et 129).
- [375] Nad ge Kaina, Matthieu Dupr e, Mathias Fink, and Geoffroy Lerosey. [Hybridized resonances to design tunable binary phase metasurface unit cells](#). *Optics Express*, 22(16) :18881, August 2014. (Cité aux pages 128 et 129).
- [376] Philipp Del Hougne, K. Brahima Yeo, Philippe Besnier, and Matthieu Davy. [Coherent Wave Control in Complex Media with Arbitrary Wavefronts](#). *Physical Review Letters*, 126(19) :193903, May 2021. (Cité en page 128).
- [377] Philipp Del Hougne, K. Brahima Yeo, Philippe Besnier, and Matthieu Davy. [On-Demand Coherent Perfect Absorption in Complex Scattering Systems: Time Delay Divergence and Enhanced Sensitivity to Perturbations](#). *Laser & Photonics Reviews*, 15(7) :2000471, July 2021. (Cité en page 128).
- [378] Jorge Nocedal and Stephen J. Wright. *Numerical optimization*. Springer series in operations research. Springer, New York, 2nd ed edition, 2006. OCLC : ocm68629100. (Cité en page 135).
- [379] Jeffrey C. Lagarias, James A. Reeds, Margaret H. Wright, and Paul E. Wright. [Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in Low Dimensions](#). *SIAM Journal on Optimization*, 9(1) :112–147, January 1998. (Cité en page 144).

- [380] David F. Edwards. [Silicon \(Si\)*](#). In Edward D. Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, pages 547–569. Academic Press, Burlington, 1997. (Cité en page 147).
- [381] Martin Dressel and George Grüner. *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*. Cambridge University Press, Cambridge New York Melbourne, 2002. (Cité en page 152).
- [382] Ali Khorsand Zak, Razali, Wan Haliza Binti Abd Majid, and Majid Darroudi. [Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles](#). *International Journal of Nanomedicine*, page 1399, July 2011. (Cité en page 156).
- [383] Chuanbo Gao, John Vuong, Qiao Zhang, Yiding Liu, and Yadong Yin. [One-step seeded growth of Au nanoparticles with widely tunable sizes](#). *Nanoscale*, 4(9) :2875, 2012. (Cité en page 156).
- [384] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman. [Ultrafine metal particles](#). *Journal of Applied Physics*, 47(5) :2200–2219, May 1976. (Cité en page 156).
- [385] L B Kiss, J Söderlund, G A Niklasson, and C G Granqvist. [New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles](#). *Nanotechnology*, 10(1) :25–28, March 1999. (Cité en page 156).
- [386] Daniel W. Mackowski. [Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters](#). *Journal of the Optical Society of America A*, 11(11) :2851, November 1994. (Cité en page 159).
- [387] Leonid A. Dombrovsky. [Scattering of Radiation and Simple Approaches to Radiative Transfer in Thermal Engineering and Biomedical Applications](#). In Alexander Kokhanovsky, editor, *Springer Series in Light Scattering*, pages 71–127. Springer International Publishing, Cham, 2019. Series Title : Springer Series in Light Scattering. (Cité en page 161).

Timothée GUERRA

INTERACTION LUMIÈRE-MATIÈRE DANS DES SUSPENSIONS DE NANOPARTICULES : HOMOGENÉISATION ET CONCEPTION DE NOUVELLES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Résumé :

Les milieux désordonnés composés de nanoparticules revêtent d'une grande importance dans de nombreuses applications, particulièrement celles liées à l'efficacité énergétique telle que le refroidissement radiatif. Dès lors, la compréhension de l'interaction lumière-matière est primordiale, mais s'avère très complexe. En effet, ces études doivent bien souvent passer par la résolution des équations de Maxwell dans des systèmes constitués de milliers de particules, permettant ainsi de prendre en compte les phénomènes de diffusion et d'interférences. De façon à réduire l'importante charge numérique qui en découle, ce travail de thèse se focalise sur des systèmes 2D en incluant quelques discussions sur des systèmes 3D. Dans ce contexte, le premier volet de ce manuscrit s'intéresse au concept d'homogénéisation pour des systèmes de particules petites par rapport à la longueur d'onde du rayonnement et pouvant présenter des résonances. Cette étude met en évidence des comportements exotiques permettant de discuter, entre autres, du lien entre homogénéisation et parties cohérente et incohérente du champ diffusé. Le second volet est dédié à l'optimisation de l'absorption du rayonnement dans des lames minces par rapport à la longueur d'onde, et composées de nanoparticules. On montre que l'utilisation exclusive de particules résonantes ne donne lieu qu'à une absorption plafonnant à 70 %. Néanmoins, leur couplage avec des particules purement diffusantes permet une absorption quasi-parfaite ($\sim 95\%$), par un effet similaire au couplage critique. Finalement, l'étude détaillée des mécanismes qui régissent le gain d'absorption en 2D a permis leur reproduction dans des systèmes 3D.

Mots clés : Simulations Numériques, Électromagnétisme, Propriétés radiatives et effectives.

LIGHT-MATTER INTERACTION IN NANOPARTICLE SUSPENSIONS : HOMOGENIZATION AND DESIGN OF NEW OPTICAL PROPERTIES

Abstract :

Disordered media composed of nanoparticles are of great importance in many applications, particularly those related to energy efficiency such as radiative cooling. Understanding the light-matter interaction is therefore essential, but highly complex. Indeed, these studies often involve solving Maxwell's equations in systems made up of thousands of particles, to take account of scattering and interference phenomena. In order to reduce the ensuing numerical burden, this thesis focuses on 2D systems, with some discussion of 3D systems. In this context, the first part of this manuscript focuses on the concept of homogenization for particle systems that are small relative to the radiation wavelength and may exhibit resonances. This study highlights exotic behaviours that allow us to discuss, among other things, the link between homogenization and coherent and incoherent parts of the scattered field. The second part is dedicated to optimizing the absorption of radiation in sub-wavelength plates made of nanoparticles. It is shown that the use of resonant particles only results in absorption up to 70 %. However, combining them with purely scattering particles results in near-perfect absorption ($\sim 95\%$), through an effect similar to critical coupling. Finally, a detailed study of the mechanisms governing absorption gain in 2D has enabled them to be reproduced in 3D systems.

Keywords : Numerical simulations, Electromagnetics, Radiative and effective properties.

Conditions Extrêmes et Matériaux :

Haute Température et Irradiation,

CEMHTI - UPR3079 CNRS

1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071

Orléans cedex 2, France

