# Caractérisation optique et géométrique des agrégats submicroniques multi-échelles de particules sphériques très diffusantes

Marthe Lagarrigue

▶ **To cite this version:**

Marthe Lagarrigue. Caractérisation optique et géométrique des agrégats submicroniques multi-échelles de particules sphériques très diffusantes. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0607 . tel-00715897

**HAL Id: tel-00715897**

**https://theses.hal.science/tel-00715897**

Submitted on 9 Jul 2012

**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.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 2011 EMSE 0607

THÈSE

présentée par

**Marthe LAGARRIGUE**

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : **Image Vision Signal**

# Caractérisation optique et géométrique des agrégats submicroniques multi-échelles de particules sphériques très diffusantes

soutenue à Saint-Étienne, le 18 Avril 2011

Membres du jury :

| | |
|---|---|
| Claude TRICOT | Professeur, Université de Clermond-Ferrand, UFR S.T. (Président) |
| Guy COURBEBAISSE | Ingénieur de Recherche, HDR, CREATIS INSA, Lyon (Rapporteur) |
| José-Marie LOPEZ-CUESTA | Professeur, ENS des Mines, Alès (Rapporteur) |
| Johan DEBAYLE | Chargé de recherche, ENS des Mines, Saint-Étienne (Examinateur) |
| Sandra JACQUIER | Docteur (Examinateur) |
| Michael STINTZ | Priv.-Doz Docteur, HDR, TU Dresden Allemagne (Examinateur) |
| Jean-Charles PINOLI | Professeur, ENS des Mines de Saint-Étienne (Co-directeur) |
| Frédéric GRUY | Professeur, ENS des Mines de Saint-Étienne (Directeur) |

| **Spécialités doctorales :** | **Responsables :** | | |
|---|---|---|---|
| SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX | J. DRIVER | Directeur de recherche | Centre SMS |
| MECANIQUE ET INGENIERIE | A. VAUTRIN | Professeur | Centre SMS |
| GENIE DES PROCEDES | G. THOMAS | Professeur | Centre SPIN |
| SCIENCES DE LA TERRE | B. GUY | Maître de recherche | Centre SPIN |
| SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT | J. BOURGOIS | Professeur | Centre SITE |
| MATHEMATIQUES APPLIQUEES | E. TOUBOUL | Ingénieur | Centre G2I |
| INFORMATIQUE | O. BOISSIER | Professeur | Centre G2I |
| IMAGE, VISION, SIGNAL | JC. PINOLI | Professeur | Centre CIS |
| GENIE INDUSTRIEL | P. BURLAT | Professeur | Centre G2I |
| MICROELECTRONIQUE | P. COLLOT | Professeur | Centre CMP |

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| AVRIL | Stéphane | MA | Mécanique & Ingénierie | CIS |
| BATTON-HUBERT | Mireille | MA | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| BENABEN | Patrick | PR 1 | Sciences & Génie des Matériaux | CMP |
| BERNACHE-ASSOLANT | Didier | PR 0 | Génie des Procédés | CIS |
| BIGOT | Jean-Pierre | MR | Génie des Procédés | SPIN |
| BILAL | Essaïd | DR | Sciences de la Terre | SPIN |
| BOISSIER | Olivier | PR 1 | Informatique | G2I |
| BORBELY | Andras | MR | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| BOUCHER | Xavier | MA | Génie Industriel | G2I |
| BOUDAREL | Marie-Reine | PR 2 | Génie Industriel | DF |
| BOURGOIS | Jacques | PR 0 | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| BRODHAG | Christian | DR | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| BURLAT | Patrick | PR 2 | Génie Industriel | G2I |
| COLLOT | Philippe | PR 1 | Microélectronique | CMP |
| COURNIL | Michel | PR 0 | Génie des Procédés | SPIN |
| DAUZERE-PERES | Stéphane | PR 1 | Génie Industriel | CMP |
| DARRIEULAT | Michel | IGM | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| DECHOMETS | Roland | PR 1 | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| DESRAYAUD | Christophe | MA | Mécanique & Ingénierie | SMS |
| DELAFOSSE | David | PR 1 | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| DOLGUI | Alexandre | PR 1 | Génie Industriel | G2I |
| DRAPIER | Sylvain | PR 2 | Mécanique & Ingénierie | SMS |
| DRIVER | Julian | DR 0 | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| FEILLET | Dominique | PR 2 | Génie Industriel | CMP |
| FOREST | Bernard | PR 1 | Sciences & Génie des Matériaux | CIS |
| FORMISYN | Pascal | PR 1 | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| FORTUNIER | Roland | PR 1 | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| FRACZKIEWICZ | Anna | DR | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| GARCIA | Daniel | MR | Génie des Procédés | SPIN |
| GIRARDOT | Jean-Jacques | MR | Informatique | G2I |
| GOEURIOT | Dominique | MR | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| GRAILLOT | Didier | DR | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| GROSSEAU | Philippe | MR | Génie des Procédés | SPIN |
| GRUY | Frédéric | MR | Génie des Procédés | SPIN |
| GUY | Bernard | MR | Sciences de la Terre | SPIN |
| GUYONNET | René | DR | Génie des Procédés | SPIN |
| HERRI | Jean-Michel | PR 2 | Génie des Procédés | SPIN |
| INAL | Karim | PR 2 | Microélectronique | CMP |
| KLÖCKER | Helmut | DR | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| LAFOREST | Valérie | CR | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| LERICHE | Rodolphe | CR CNRS | Mécanique & Ingénierie | SMS |
| LI | Jean-Michel | EC (CCI MP) | Microélectronique | CMP |
| LONDICHE | Henry | MR | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| MALLIARAS | George Grégory | PR 1 | Microélectronique | CMP |
| MOLIMARD | Jérôme | MA | Mécanique & Ingénierie | SMS |
| MONTHEILLET | Frank | DR 1 CNRS | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| PERIER-CAMBY | Laurent | PR 2 | Génie des Procédés | SPIN |
| PIJOLAT | Christophe | PR 1 | Génie des Procédés | SPIN |
| PIJOLAT | Michèle | PR 1 | Génie des Procédés | SPIN |
| PINOLI | Jean-Charles | PR 0 | Image, Vision, Signal | CIS |
| STOLARZ | Jacques | CR | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| SZAFNICKI | Konrad | MR | Sciences & Génie de l'Environnement | SITE |
| THOMAS | Gérard | PR 0 | Génie des Procédés | SPIN |
| TRIA | Assia | | Microélectronique | CMP |
| VALDIVIESO | François | MA | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| VAUTRIN | Alain | PR 0 | Mécanique & Ingénierie | SMS |
| VIRICELLE | Jean-Paul | MR | Génie des Procédés | SPIN |
| WOLSKI | Krzysztof | DR | Sciences & Génie des Matériaux | SMS |
| XIE | Xiaolan | PR 1 | Génie Industriel | CIS |

| **Glossaire :** | |
|---|---|
| PR 0 | Professeur classe exceptionnelle |
| PR 1 | Professeur 1ère classe |
| PR 2 | Professeur 2ème classe |
| MA(MDC) | Maître assistant |
| DR | Directeur de recherche |
| Ing. | Ingénieur |
| MR(DR2) | Maître de recherche |
| CR | Chargé de recherche |
| EC | Enseignant-chercheur |
| IGM | Ingénieur général des mines |

| **Centres :** | |
|---|---|
| SMS | Sciences des Matériaux et des Structures |
| SPIN | Sciences des Processus Industriels et Naturels |
| SITE | Sciences Information et Technologies pour l'environnement |
| G2I | Génie Industriel et Informatique |
| CMP | Centre de Microélectronique de Provence |
| CIS | Centre Ingénierie et Santé |

Dernière mise à jour le : 13 septembre 2010

*Matière à réflexion pour cellules grises :*

Nous ne sommes savants que de la science présente.

L'intelligence est presque inutile à celui qui ne possède qu'elle.

Un peu de science rend pédant, beaucoup de science rend humble.

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le professeur Frédéric Gruy. Merci de la confiance qu'il m'a accordée. J'ai particulièrement apprécié notre entente, nos conversations. Je le remercie pour son sens de l'humour, sa bienveillance, son flegme inébranlable avec lesquels il a choisi d'appréhender mes différentes "gaffes". Il a su créer un climat de travail agréable, motivant et très efficace.

Mes remerciements vont ensuite à mon co-directeur, le professeur Jean-Charles Pinoli, grâce à qui je me suis spécialisée dans l'analyse d'image. Merci de m'avoir initialement fait confiance et d'avoir continué à me soutenir jusqu'à l'aboutissement de cette thèse. Merci de m'avoir guidé avec justesse et magnanimité.

Merci à eux de m'avoir fait profiter de leurs conseils avisés et leur savoir.

Un grand merci à Sandra Jacquier et Johan Debayle, pour leur patience et disponibilité, pour leur aide très active et efficace. Un remerciement particulier à Sandra pour ses explications en début de thèse, pour sa motivation contagieuse et son accompagnement très précieux de fin de thèse. Merci à eux deux pour leur encadrement assidu et leurs remarques toujours opportunes.

Je remercie grandement le Professeur Tricot d'avoir examiné ma thèse et d'avoir accepté de présider ma soutenance. Merci de son attention amicale et bienveillante, portée sur mon parcours et mes travaux depuis quelques années déjà. Merci également au Professeur Stintz d'avoir examiné ma thèse. Merci à Messieurs Courbebaisse et Lopez-Cuesta d'avoir accepté de la rapporter. Je les remercie chacun des remarques et suggestions constructives et enrichissantes, ainsi que plus généralement, de l'intérêt et de l'attention portés à mon travail.

Merci à toutes les personnes des Mines qui m'ont supportée et entourée pendant ces années : mes coachs Jérôme Mancuso et Mélanie Almendros ; mes co-bureaux Yann Gavet, Jean-Christophe Nappé et Thomas Poinot. Un grand merci à Séverine Rivollier-quasi-Gavet, Beuoui Fernandes, Béniben Presles. Merci à Golgoth ; je m'excuse, auprès des personnes de l'équipe image citées précédemment, de la gêne occasionnée par mon utilisation : c'est bon, Golgoth ne plantera plus ! Toute ma sympathie en général aux personnes de SPIN et de CIS, particulièrement aux nouveaux docteurs des cuvées 2009-2010-2011 : Stéphanie, Geoffroy, Tiphaine, Carole, Laëtitia... Une grosse bise aux personnes du C2-C3 pour tous ces moments partagés à la salle café, à France-Télécom, aux photocopieuses/imprimantes ou ailleurs.

Je remercie du fond du coeur toute ma famille. Il est n'est pas aisé d'écrire sur cette feuille toute la gratitude et l'affection que je leur porte. J'essaie quand même. Merci à ma Bonne-Mam', Lise, Jean-Imré, Sèg, Marie, Joseph, Flore, Laurent, Pierre, Anne-Claire, Thé, Jean, Bérengère, Vincent pour leur soutien et les encouragements lors de cette aventure. Merci à mes parents de m'avoir donné les moyens matériels, intellectuels et spirituels qui m'ont permis d'arriver jusque là.

Enfin mes derniers remerciements vont à Guillaume, mon époux (je précise que mes remerciements sont sponsorisés par kleenex). Merci de m'avoir encouragée à persévérer. Merci pour ton soutien, ta patience, ton amour, pour les mois passés et tous ceux à venir.

# Table des matières

**1 Introduction** **1**

1.1 Les agrégats . . . 1

1.1.1 Agrégats fractals . . . 2

1.1.2 Agrégats multi-échelles . . . 2

1.2 Motivation et problématique de la thèse . . . 3

**2 Etat de l'art** **7**

2.1 Caractérisation optique . . . 7

2.1.1 Notions de base . . . 8

2.1.2 Modèle optique pour un grain : la théorie de Mie . . . 12

2.1.3 Modèles pour un agrégat . . . 16

2.1.4 Méthodes approximant les modèles, milieu effectif . . . 18

2.1.5 Mesures . . . 21

2.2 Caractérisation géométrique . . . 22

2.2.1 Méthodes physiques . . . 23

2.2.2 Analyse d'image . . . 25

2.2.3 Synthèse des paramètres de caractérisation géométrique . . . 50

2.3 Bilan . . . 50

**3 Cadre de l'étude / Expérimentations préliminaires** **53**

3.1 Cadre de l'étude et modélisation . . . 54

3.1.1 Données géométriques . . . 54

3.1.2 Synthèse des paramètres géométriques de construction . . . 60

3.1.3 Données optiques : paramètres du modèle GMM . . . 62

3.1.4 Temps de calcul . . . 65

3.2 Etude préliminaire optique . . . 66

3.2.1 Orientations . . . 66
3.2.2 Recherche du nombre suffisant d'orientations . . . 67
3.2.3 Mise en place de l'étude optique des agrégats . . . 69
3.2.4 Conclusion . . . 82
3.3 Etude préliminaire géométrique . . . 82
3.3.1 Sélection des différentes caractéristiques géométriques à étudier . . . 83
3.3.2 Notions de théorie de l'information . . . 85
3.3.3 Etude préliminaire des paramètres d'anisotropie . . . 86
3.3.4 Etude préliminaire des caractéristiques de taille et forme . . . 95
3.3.5 Conclusion et discussion sur l'étude préliminaire géométrique . . . 99
3.4 Bilan . . . 100

**4 Etude de l'influence de la géométrie sur la valeur de Csca moyen 103**

4.1 Recherche de l'influence des paramètres de construction (fixés) sur les valeurs de Csca moyen . . . 104
4.1.1 Influence de la maille . . . 106
4.1.2 Influence du taux de remplissage . . . 111
4.1.3 Synthèse . . . 116
4.2 Recherche de l'influence des propriétés géométriques induites sur les valeurs de Csca moyens . . . 122
4.2.1 Liste des caractéristiques géométriques à étudier . . . 122
4.2.2 Caractéristiques géométriques en lien fonctionnel avec les valeurs de Csca moyen . . . 123
4.2.3 Conclusion . . . 136
4.3 Bilan . . . 136

**5 Approximation du Csca moyen 139**

5.1 Etude préliminaire : liens entre la méthode exacte et les méthodes optiques approchées . . . 140
5.1.1 Définition des méthodes approchées utilisées . . . 140
5.1.2 Résultats de l'approximation par méthodes approchées seules . . . 143
5.2 Approximations optico-géométriques du Csca moyen d'un agrégat . . . 150
5.2.1 Cadre de l'approximation . . . 150
5.2.2 Optimisation des lois et définition de l'erreur . . . 152

5.2.3 Résultats . . . 153
5.3 Recherche d'amélioration des résultats : lois de niveau 2 . . . 158
5.3.1 Loi L3 . . . 159
5.3.2 Loi L4 . . . 163
5.3.3 Robustesse . . . 165
5.4 Conclusion . . . 166
5.5 Discussion . . . 168
5.5.1 La méthode d'approximation $MA_7$ . . . 168
5.5.2 La caractéristique géométrique $CG_3$ . . . 168
5.5.3 La caractéristique géométrique $CG_1$ . . . 169

**6 Conclusion et perspectives 171**

**A Fonction de distribution du voisinage V12 xv**

**B Geometrical characterization of various shaped 3D-aggregates of primary spherical particules by radial distribution functions xix**

B.1 Introduction . . . xx
B.2 3D aggregates modelling . . . xx
B.3 Geometrical characterization . . . xxii
B.4 Conclusion and perspectives . . . xxix

**C Géométrie xxxiii**

C.1 Tenseurs d'inertie . . . xxxiii
C.2 Analyse en composantes principales . . . xxxv

**D Complément de l'étude de l'influence des paramètres géométriques de construction sur les valeurs de Csca moyen xli**

D.1 Influence de la longueur d'onde . . . xlii
D.2 Influence de l'indice de réfraction . . . xlv
D.3 Influence du paramètre volumique de l'enveloppe convexe . . . xlvii
D.4 Influence du rayon de la particule primaire . . . li
D.5 Influence de la forme de l'enveloppe convexe pour un rapport d'aspect K fixé . . . lv
D.6 Influence du rapport d'anisotropie $k$, pour une forme d'enveloppe fixée . . . lxiii

**E Complément de l'étude de l'influence des caractéristiques géométriques sur les valeurs de Csca moyen, en absence de lien fonctionnel** **lxix**

**Bibliographie** **lxxvi**

# Table des figures


1.1 Exemples de structures fractales . . . . . 2
1.2 Agglomération multi-échelle du Sulfure de Zinc, par précipitation . . . . . 3
1.3 « Parterre » d'agrégats multi-échelles du Sulfure de Zinc . . . . . 4
1.4 Exemple d'agrégats de Silicium-Or . . . . . 5
1.5 Résultat expérimental fréquent à l'origine de la problématique . . . . . 5

2.1 Illustration de la loi de Snell-Descartes . . . . . 8
2.2 Illustration de la réflexion . . . . . 9
2.3 Illustration de la diffusion . . . . . 9
2.4 Faisceau lumineux interagissant avec des grains en suspension . . . . . 11
2.5 Schéma d'une onde électromagnétique . . . . . 12
2.6 Modèle de Maxwell-Garnett . . . . . 19
2.7 Modèle de Bruggeman . . . . . 20
2.8 Illustration de la complexité de la notion de « taille » . . . . . 22
2.9 Exemple de tamiseur . . . . . 23
2.10 Représentation de la taille de tamis sur un grain . . . . . 24
2.11 Principe de mesure par sédimentation . . . . . 25
2.12 Décomposition d'une image numérique . . . . . 27
2.13 Périmètre de Crofton . . . . . 29
2.14 Diamètre maximum et diamètre minimum de Féret d'un objet . . . . . 30
2.15 Paramètres $L$, $l$ et $S$ à la base des principaux facteurs de forme . . . . . 34
2.16 Illustration de la circularité d'un objet . . . . . 35
2.17 Illustration de l'irrégularité d'un objet . . . . . 37
2.18 Paramètres topologiques : le nombre de trous est 2, le nombre de composantes connexes est 3, le nombre d'Euler-Poincaré vaut donc 1. . . . . 38

2.19 Passage de n à n-1 sur une section ou une projection . . . . . 40
2.20 Construction des grains à partir de germes . . . . . 46
2.21 Modélisation de la distribution d'agrégats . . . . . 46
2.22 Diagrammes de Voronoï et de Delaunay . . . . . 50
2.23 Synthèse des paramètres de caractérisation géométrique . . . . . 51

3.1 Représentation de la maille hexagonale compacte et de la maille cubique face centrée 56
3.2 Construction d'un remplissage à 100% d'une enveloppe convexe sphérique . . . . 57
3.3 Représentation de différents agrégats d'enveloppe convexe pleine et de rapport d'aspect K=1 . . . . . 58
3.4 Représentation de différents agrégats d'enveloppe convexe pleine et de rapport d'aspect K=2 . . . . . 58
3.5 Représentation de différents agrégats d'enveloppe convexe pleine et de rapport d'aspect K=8 . . . . . 58
3.6 Représentation de différents agrégats d'enveloppe convexe pleine et de rapport d'aspect K=20 . . . . . 59
3.7 Représentation des agrégats d'EC sphérique avec différents taux de remplissage . 60
3.8 Synthèse de tous les cas étudiés. . . . . 61
3.9 Distribution du nombre de particules dans la base des agrégats étudiés . . . . . 62
3.10 Facteurs d'efficacité en fonction du paramètre de taille . . . . . 64
3.11 Triangulation de la sphère des observations . . . . . 67
3.12 Représentation des valeurs moyennes et des écarts-types des fonctions $f_{Agr}$ . . . . 68
3.13 Cartographies des agrégats d'EC cylindrique, ellipsoïdale, sphérique et cubique, pleine, Rpp=15, $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte, sur une même échelle des couleurs. . . . . 71
3.14 Cartographies des agrégats d'EC cubique, Rpp=15, $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte, de couple optique (ZnS, HeNe) mais de taux de remplissage différent, représentées sur une même échelle des couleurs . . . . . 74
3.15 Deux positions du même agrégat d'enveloppe convexe cubique creuse . . . . . 75
3.16 Cartographies des agrégats d'EC cubique, pleine, $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte, de couple optique (ZnS, HeNe) . . . . . 76
3.17 Distributions simples et cumulées pour des agrégats d'enveloppe convexe pleine . 78
3.18 Diagrammes de répartition des valeurs . . . . . 81

3.19 Représentation conjointe des log10 des paramètres d'anisotropie pris deux à deux (1) . . . 88
3.20 Représentation conjointe des log10 des paramètres d'anisotropie pris deux à deux (2) . . . 89
3.21 Représentations conjointes des log10 des paramètres d'anisotropie tels que $Npp(Ag_i) > 50$, suivant le taux de remplissage (première ligne), ou la forme de l'enveloppe convexe (seconde ligne) . . . 93
3.22 Représentations conjointes des log10 des paramètres de taille et forme . . . 97
3.23 Représentations conjointes des log10 des paramètres de taille et forme ayant les plus fortes informations mutuelles . . . 98

4.1 Analyse conjointe de l'influence de la maille . . . 106
4.2 Analyse conjointe de l'influence des mailles pour des couples d'agrégats tels que $Npp > 13$ . . . 109
4.3 Analyse conjointe de l'influence des mailles pour des couples d'agrégats ayant $Npp > 13$, tel que $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ soit divisé par $Npp(Ag_i)$ . . . 110
4.4 Analyse conjointe des taux de remplissage . . . 112
4.5 Analyse conjointe des taux de remplissage, pour des couples d'agrégats tels que $Npp > 13$ . . . 113
4.6 Représentation conjointe du Csca moyen des agrégats et de leur approximation $Csca^{Approx}$, pour $Npp > 13$ . . . 120
4.7 Représentation conjointe du Csca moyen des agrégats et de leur écart relatif par l'approximation $Csca^{Approx}$, pour $Npp > 13$ . . . 121
4.8 Représentation conjointe du Csca moyen et du volume de matière de chaque agrégat tel que $Npp > 13$ . . . 124
4.9 Représentation conjointe du Csca moyen et du volume de matière de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), $PV_{EC} = 300$, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$ . . . 125
4.10 Représentation conjointe du Csca moyen et de la compacité de chaque agrégat, tel que $Npp > 13$ . . . 127
4.11 Représentation conjointe du Csca moyen et de la compacité de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), $PV_{EC} = 300$, d'enveloppe convexe cylindrique, tel que $Npp > 13$ . . . 128

4.12 Représentation conjointe du Csca moyen et de la surface projetée moyenne de chaque agrégat, tel que $Npp > 13$ . . . . . 129

4.13 Représentation conjointe du Csca moyen et de la surface projetée moyenne de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), K=8, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$ . . . . . 130

4.14 Représentation conjointe du Csca moyen et du voisinage V12 moyen de chaque agrégat, tel que $Npp > 13$ . . . . . 131

4.15 Représentation conjointe du Csca moyen et du voisinage V12 moyen de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), Rpp= 10nm, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$ . . . . . 132

4.16 Représentation conjointe du Csca moyen et du nombre de particules primaires de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), $PV_{EC} = 300$, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$ . . . . . 134

4.17 Représentation conjointe du Csca moyen et du nombre de particules primaires de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), Rpp= 10nm, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$ . . . . . 135

5.0 Représentation conjointe du Csca moyen avec les écarts relatifs pour la méthode $MA_8$ . . . . . 147

5.1 Représentation conjointe du Csca moyen avec l'erreur minimum pour la loi L1 . . 155

5.2 Représentation conjointe du Csca moyen avec l'erreur minimum pour la loi L2 . . 157

5.3 Représentation conjointe du Csca moyen avec l'erreur minimum pour la loi L3 . . 161

5.4 Représentation conjointe du Csca moyen avec l'erreur minimum pour la loi L3, sur l'échantillon des agrégats tels que $Npp > 50$ . . . . . 162

5.5 Représentation conjointe du Csca moyen avec l'erreur minimum pour la loi L4 . . 164

5.6 Représentation conjointe du Csca moyen avec l'erreur minimum pour la loi L4 pour les agrégats tels que $Npp > 50$ . . . . . 165

A.1 Illustration des voisinages V12 pour des d'enveloppes cylindriques, $Rpp = 10$, $PV_{EC} = 300$, maille HC . . . . . xvi

A.2 Illustration des voisinages V12 pour des d'enveloppes ellipsoïdales, $Rpp = 10$, $PV_{EC} = 300$, maille HC . . . . . xvii

B.1 Representation of different aggregates with a full convex hull : (a) spherical, (b) cubic, (c) cylindrical with $k = 2$, (d) oblate with $k = 1/2$, (e) prolate with $k = 2$, (f) cylindrical with $k = 20$, (g) oblate with $k = 1/20$, (h) prolate with $k = 20$ . . xxi

B.2 Building of the 100% filling spherical convex hull . . . . . xxii

B.3 Representation of aggregates with a spherical convex hull and different filling ratio : (a) full filling, (b) hollow filling, (c) random filling at 50%, (d) random filling at 75% . . . . . xxii

B.4 Process of radial distribution function with an increasing radius r . . . . . xxiii

B.5 Radial cumulative distribution function for the aggregates with a spherical convex hull and different filling ratios. The graph (a) is non-normalized. In (b) the number of centers included in $S$ is normalized (CRDF(r)) by the total number of particles within each aggregate. . . . . xxiv

B.6 (a) CRDF for quasi-similar and full convex hull aggregates. (b) CRDF for only the cubic convex hull. . . . . xxv

B.7 For the cubic convex hull, visualisation of the different phases CRDF curve . . . xxv

B.8 CRDF for cylindrical and full convex hull aggregates with several shape ratio $k$ . xxvi

B.9 Four phases for CRDF of the cylindrical convex hull aggregates . . . . . xxvi

B.10 Inter-center distances distribution for the aggregates of spherical convex hull, with different filling ratios. (a) non-normalized case. (b) Distribution normalized by the total number of inter-centers distances of each aggregate respectively, i.e. CPDF . xxvii

B.11 CPDF for quasi-similar convex hull and full aggregates (spherical, cubic, cylindric with k=2, oblate with k=1/2, prolate with k=2=) . . . . . xxviii

B.12 CPDF for full and cylindrical convex hull aggregates, with different shape ratio $k$ xxix

C.1 Inertie totale d'un ensemble de points . . . . . xxxvi

C.2 Décomposition de l'inertie : à partir de la projection des points sur H . . . . . xxxvii

D.1 Analyse conjointe de l'influence de la longueur d'onde, pour tous les couples d'agrégats . . . . . xlii

D.2 Analyse conjointe de l'influence de la longueur d'onde, pour tous les couples tels que $Npp > 13$ . . . . . xliii

D.3 Analyse conjointe de l'influence de l'indice de réfraction du matériau, l'indice absolu du ZnS étant 2.35 et celui de TiO2 étant 2.58 . . . . . xlv

D.4 Analyse conjointe de l'influence du paramètre volumique des enveloppes convexes xlvii

D.5 Analyse conjointe de l'influence du paramètre volumique ($PV_{EC}$) des enveloppes convexes, pour les couples d'agrégats tels que $Npp > 13$ . . . . . xlviii
D.6 Analyse conjointe de l'influence du paramètre volumique des enveloppes convexes, pour les agrégats tels que $Npp > 13$, avec chaque $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ divisé respectivement par $Npp(Ag_i)$ . . . . . xlix
D.7 Analyse conjointe de l'influence du rayon des particules primaires . . . . . lii
D.8 Analyse conjointe de l'influence du rayon des particules primaires pour les couples d'agrégats tels que $Npp > 13$ . . . . . lii
D.9 Analyse conjointe de l'influence du rayon des particules primaires, pour les agrégats ayant $Npp > 13$, avec chaque $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ divisé respectivement par $Npp(Ag_i)$ liii
D.10 Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes pour k=K=1 lvi
D.11 Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type allongé/oblong ($k = 2$) . . . . . lvii
D.12 Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type aplati ($k = 1/2$) . . . . . lviii
D.13 Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type allongé/oblong ($k = 20$) . . . . . lix
D.14 Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes avec k=1/20 (donc de type aplati) . . . . . lix
D.15 Analyse conjointe de l'influence EC cyl. vs. EC ell. aplaties ($k = 1/20$) et $Npp > 13$ lx
D.16 Agrégats d'enveloppe convexe cylindrique et ellipsoïdale de type aplati ($k = 1/20$), avec $PV_{EC} = 200$, Rpp=30, maille HC . . . . . lxi
D.17 Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type aplati ($k = 1/20$), avec application du critère de l'écart relatif entre les Npp, pour tous les agrégats . . . . . lxi
D.18 Analyse conjointe de l'influence du rapport d'anisotropie $k$ pour l'enveloppe convexe cylindrique allongée ($k \geq 1$), tel que $Npp > 13$ . . . . . lxiv
D.19 Analyse conjointe de l'influence du rapport d'anisotropie $k$ pour l'enveloppe convexe cylindrique aplatie ($k \leq 1$), tel que $Npp > 13$ . . . . . lxiv
D.20 Analyse conjointe de l'influence du rapport d'anisotropie $k$ pour l'enveloppe convexe cylindrique aplatie ($k \leq 1$), tel que $Npp > 13$, sans les agrégats de type « creux » lxv

# Liste des symboles

## Lettres latines

| Symbol | Entités physiques | Unité |
|---|---|---|
| a | Grand axe de l'ellipsoïde de Legendre | m |
| $Ag_n$ | n-ième agrégat | ∅ |
| $a_n$ | Coefficient de Mie | ∅ |
| b | Petit axe de l'ellipsoïde de Legendre | m |
| $\vec{B}$ | Champ magnétique | T |
| $b_n$ | Coefficient de Mie | ∅ |
| $C$ | Compacité | ∅ |
| $Cabs$ | Section efficace d'absorption | $bar = m^2$ |
| $Cext$ | Section efficace d'extinction | $bar = m^2$ |
| $CG_v$ | v-ième caractéristique géométrique | ∅ |
| $Circ$ | Circularité | ∅ |
| $Csca$ | Section efficace de diffusion | $bar = m^2$ |
| $Csca^{(MA_t)}$ | Section efficace de diffusion calculée via la t-ième méthode $MA_t$ | $bar = m^2$ |
| $d$ | Diamètre | m |
| $\vec{D}$ | Champ d'induction électrique | $c/m^2$ |
| $D_f$ | Dimension fractale | ∅ |
| $\overline{D_{IPP}}$ | Distance inter-particules moyenne | $\mu m$ |
| $Dpp$ | Diamètre des particules primaires | $\mu m$ |
| $E$ | Elongation | ∅ |
| $\vec{E}$ | Champ électrique | V/m |
| f | Fraction volumique | ∅ |
| $FA$ | Facteur d'anisotropie | ∅ |
| $F_{max}$ | Diamètre de Féret maximal | m |
| $F_{min}$ | Diamètre de Féret minimal | m |
| $I_0$ | Intensité lumineuse incidente | $W/m^2$ |
| $I_{2D}$ | Irrégularité | ∅ |
| I | Information mutuelle | bit |
| $\vec{J_l}$ | Densité de courant des charges libres | |
| k | Rapport d'anisotropie | ∅ |
| $K$ | Rapport d'aspect (1, 2, 8 ou 20) | ∅ |
| $KL$ | Distance de Kullback-Leibler | ∅ |
| $m_r$ | Indice de réfraction relatif du matériau | ∅ |

| Symbol | Entités physiques | Unité |
|---|---|---|
| n | Nombre d'orientations | ∅ |
| N | Nombre d'agrégats | ∅ |
| $n_m$ | Indice de réfraction absolu du milieu | ∅ |
| $n_p$ | Indice de réfraction absolu du matériau | ∅ |
| $Npp$ | Nombre de particules primaires composant l'agrégat | ∅ |
| $N_W$ | Critère de Wiscombe | ∅ |
| $PA_{Feret}$ | Facteur d'anisotropie issu du rapport des diamètres de Féret | ∅ |
| $PA_{Int}$ | Facteur d'anisotropie issu du rapport de l'intercepte minimum avec l'intercepte maximum | ∅ |
| $PA_{TI}$ | Facteur d'anisotropie issu des tenseurs d'inertie | ∅ |
| $PA_{SP}$ | Facteur d'anisotropie issu de la surface projetée moyenne | ∅ |
| $PC_i$ | i-ième paramètre de construction | ∅ |
| $PV_{EC}$ | Paramètre volumique de l'enveloppe convexe | $\mu m$ |
| $Qsca$ | Efficacité de diffusion | ∅ |
| $\overline{R_{pp}}$ | Rayon des particules primaires pour un agrégat donné | $\mu m$ |
| $\overline{SP}$ | Surface projetée moyenne | $\mu m^2$ |
| $\overline{V12}$ | Voisinage V12 moyen | $\mu m$ |
| Vmat | Volume de matière | $m^3$ |

# Lettres greques

| Symbol | Entités physiques | Unité |
|---|---|---|
| $\alpha$ | Paramètre de taille optique | ∅ |
| $\varepsilon$ | Permittivité diélectrique | F/m |
| $\varepsilon_{eff}$ | Permittivité diélectrique efficace | F/m |
| $\varepsilon_p$ | Permittivité diélectrique du matériau | F/m |
| $\varepsilon_m$ | Permittivité diélectrique du milieu | F/m |
| $\lambda$ | Longueur d'onde | m |
| $\lambda_0$ | Longueur d'onde dans le vide | m |
| $\rho_l$ | Densité volumique de charge | $C/m^3$ |
| $\tau$ | Turbidité | $m^{-1}$ |
| $\Psi$ | Fonction de Riccati-Bessel | ∅ |
| $\zeta$ | Fonction de Riccati-Bessel | ∅ |

# Chapitre 1

# Introduction

**Sommaire**


**1.1 Les agrégats . . . . . 1**

1.1.1 Agrégats fractals . . . . . 2

1.1.2 Agrégats multi-échelles . . . . . 2

**1.2 Motivation et problématique de la thèse . . . . . 3**


## 1.1 Les agrégats

Dans l'Encyclopédie Universalis, le mot agrégat désigne la réunion de substances hétérogènes et disparates. En cristallisation, il désigne l'assemblage d'entités dites particules primaires, définies alors comme objets élémentaires. Dans le contexte particulier de la cristallisation/précipitation, l'agrégat est le résultat d'une réaction chimique au cours de laquelle une phase solide, dite alors cristalline, se forme ou se développe à partir d'une solution liquide ou gazeuse.

La structure géométrique de l'objet résultant est variable, mais en fonction des conditions de réaction de précipitation, elle peut être remarquable. C'est ainsi qu'un agrégat pourra avoir un qualificatif en fonction de sa structure géométrique, par exemple fractal ou multi-échelle. Nous présentons dans les paragraphes suivants ces deux caractéristiques structurales.

### 1.1.1 Agrégats fractals

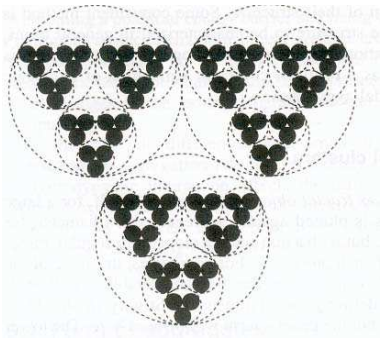
En physique, des agrégats auront une structure considérée comme fractale si, pour un échantillon suffisamment grand, leur masse $M$ varie en loi puissance avec leur taille [Meakin 88]. La pente de la droite en échelle log-log désigne alors la dimension fractale $D_f$ de l'agrégat. La valeur de $D_f$ est inférieure ou égale à 3 et elle vaut 3 pour un échantillon d'objets réguliers (dont la surface est indéfiniment dérivable).

De façon plus classique, la définition de $D_f$ est la suivante :

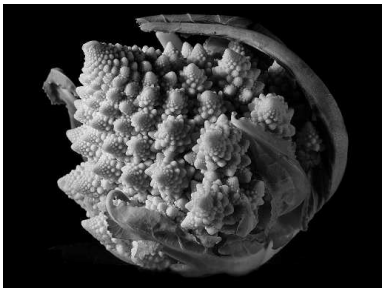
$$M(L) \propto L^{D_f} \tag{1.1}$$

$M$ désigne la masse de l'agrégat et $L$ sa taille.
Ainsi, plus un agrégat a une structure ouverte, plus sa dimension fractale est petite.
Pour un agrégat fractal, sa taille $L$ correspond au rayon de giration ou au diamètre maximum de l'agrégat si celui-ci est régulier.

Une structure fractale est aussi appelée auto-similaire. Il s'agit de la particularité de la géométrie d'un objet dans laquelle sont visibles des similarités structurales en l'observant à différentes échelles comme l'illustre la figure Fig. 1.1.



(a) Tapis de Sierpiński



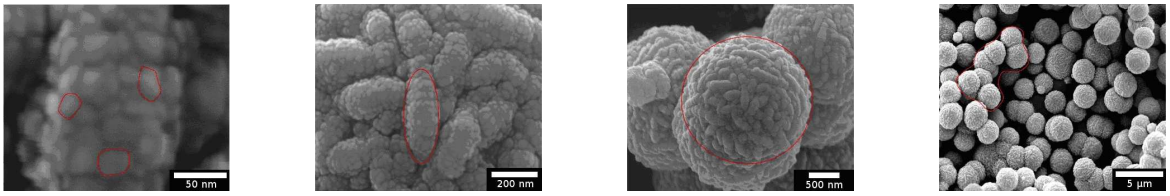
(b) Chou de Romanesco

FIG. 1.1 – A gauche un exemple de structure fractale artificielle, et à droite un exemple de fractalité naturelle

### 1.1.2 Agrégats multi-échelles

Les agrégats multi-échelles sont des groupes de particules, elles-mêmes ayant une structure issue de l'agglomération d'entités élémentaires plus fines. Chaque niveau d'agglomération est ap-

pelé niveau d'échelle, le premier niveau désignant le niveau le plus fin. Un agrégat peut présenter en pratique jusqu'à 3 voire 4 niveaux d'échelle. La figure Fig. 1.2 montre un exemple dans le cas du sulfure de Zinc lors d'une réaction de précipitation [Berrada 09] :




(a) Echelle 1 (b) Echelle 2 (c) Echelle 3 (d) Echelle 4

FIG. 1.2 – Agglomération multi-échelle du Sulfure de Zinc par précipitation [Berrada 09]

Leur structure confère à ces agrégats des propriétés physico-chimiques très intéressantes pour les industriels (notamment comme supports catalytiques ou absorbants, cf. [Cameirão 06], [David 03] et [Berrada 09]). Un des objectifs des industriels est d'en maîtriser la fabrication, mais également d'en caractériser le plus finement possible et automatiquement le résultat obtenu.

On peut remarquer que les agrégats fractales ont une structure multi-échelle.

## 1.2 Motivation et problématique de la thèse

Les agrégats résultant d'une précipitation ont une taille comprise entre 50 nm et 50 $\mu m$. Dans la pratique, il existe deux méthodes physiques principales pour les caractériser : la méthode géométrique et la méthode optique. Elles peuvent s'appliquer à deux natures d'agrégats : des agrégats réels ou des agrégats modélisés (élaborés de façon artificielle).

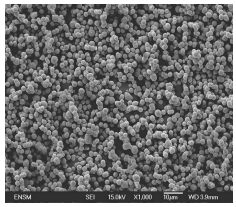
Dans le cas d'agrégats réels de taille submicronique, la caractérisation géométrique est réalisée en pratique sur des images d'agrégats saisies au moyen de microscopes électroniques (par exemple MEB, MET). Un traitement par analyse d'image est ensuite appliqué.
Pour leur caractérisation optique, la mesure est réalisée en général au moyen de la turbidimétrie [Crawley 97] [Crawley 94] [Crawley 96] [Triboulet 92]. Une section efficace de diffusion est alors mesurée.

Pour des agrégats modélisés, la caractérisation géométrique peut recourir à différentes branches de la géométrie, pas toutes applicables aux agrégats réels : la géométrie intégrale (s'applique sur l'agrégat lui-même ou sur des projections de celui-ci sur un plan en général) [Santalo 04], la

géométrie algorithmique (s'applique sur une distribution de points).

La caractérisation optique d'agrégats modélisés s'effectue par application de modèles optiques basés sur les équations de Maxwell, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Ces modèles expriment analytiquement le comportement d'un faisceau de lumière sur un agrégat ou un groupe d'agrégats par le calcul de paramètres optiques (sections efficaces, paramètre d'asymétrie).

Il faut noter que sur ce second type d'agrégats, l'analyse se restreint à un échantillon dont la limitation spatiale de la taille est celle de la modélisation. Ainsi, pourra être étudié un « parterre » d'agrégats (cf. Fig. 1.3), mais l'échantillon modélisé est forcément fini, de par la modélisation.



(a) Echelle 1

FIG. 1.3 – « Parterre » d'agrégats multi-échelles du Sulfure de Zinc [Berrada 09]

Le tableau ci-dessous (Tab. 1.1) montre les différents angles d'étude des agrégats.

| | Etude optique | | Etude géométrique |
|---|---|---|---|
| Agrégats réels | Sections efficaces expérimentales (Turbidimétrie) | ⇔ | Paramètres géométriques (Analyse d'image) |
| | ⇕ | | ⇕ |
| Agrégats modélisés | Sections efficaces théoriques (Modèles de Mie, T-Matrice, GMM) | ⇔ | Paramètres géométriques (Géométrie) |

TAB. 1.1 – Différents angles d'étude des agrégats

Il existe plusieurs liens entre ces quatre types d'études théoriques ou expérimentales, géométriques ou optiques. L'objet de cette thèse est d'identifier quantitativement le lien entre analyse optique et analyse géométrique pour des agrégats modélisés. En effet, les travaux de Jacquier et Gruy [Jacquier 06b] [Jacquier 08b] [Jacquier 08a] [Gruy 08] ont montré une relation étroite entre la caractérisation géométrique et la caractérisation optique des agrégats multi-échelles, en particulier les paramètres géométriques et la section efficace de diffusion (notion expliquée dans le chapitre 2.1.1.4 et notée $Csca$) .

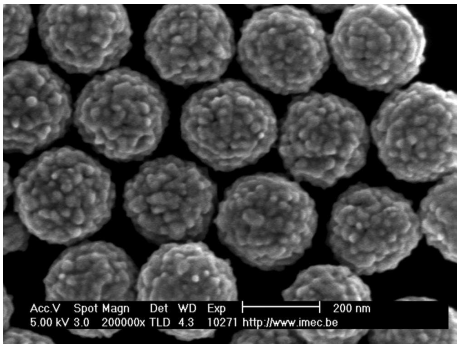



FIG. 1.4 – Exemple d'agrégats de Silicium-Or, image MEB [Khlebtsov 10]

Dans cette étude, les paramètres des agrégats modélisés ont été choisis à partir de l'observation d'un résultat récurrent en précipitation, illustré par la figure Fig. 1.4. En effet, dans les réactions de précipitation, l'expérience montre que, très fréquemment, en milieu aqueux, l'agrégat obtenu présente une géométrie composée de deux niveaux d'échelles (cf. Fig. 1.5).

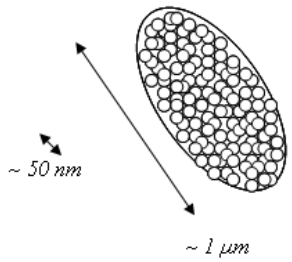



FIG. 1.5 – Cas fréquent de structure obtenue en milieu aqueux pour un précipité

Par ailleurs, de nombreux matériaux à application industrielle possèdent un indice de réfraction élevé (supérieur à 2.2).

Les agrégats étudiés présenteront donc deux niveaux d'échelles, dans une situation à fort contraste optique (indice optique du matériau élevé, en milieu aqueux).

Nos travaux s'attacheront donc à développer, généraliser et formaliser le lien entre la géométrie et la section efficace de diffusion d'agrégats à deux niveaux d'échelles et fort indice optique.

# Chapitre 2

# Etat de l'art

**Sommaire**


**2.1 Caractérisation optique . . . . . 7**

2.1.1 Notions de base . . . . . 8

2.1.2 Modèle optique pour un grain : la théorie de Mie . . . . . 12

2.1.3 Modèles pour un agrégat . . . . . 16

2.1.4 Méthodes approximant les modèles, milieu effectif . . . . . 18

2.1.5 Mesures . . . . . 21

**2.2 Caractérisation géométrique . . . . . 22**

2.2.1 Méthodes physiques . . . . . 23

2.2.2 Analyse d'image . . . . . 25

2.2.3 Synthèse des paramètres de caractérisation géométrique . . . . . 50

**2.3 Bilan . . . . . 50**


Dans cette partie, la caractérisation de « grain » sera abordée de façon générale, sans restriction sur leur taille. Il y sera fait l'état de l'art de la caractérisation optique puis géométrique des agrégats. Différents outils de caractérisation seront présentés ainsi que les mesures issues de leur utilisation.

## 2.1 Caractérisation optique

Dans un premier temps, différentes notions de base de l'optique seront rappelées avant d'aborder les méthodes de caractérisation, que ce soit par des modèles ou par des méthodes physiques.

### 2.1.1 Notions de base

La lumière est une onde électromagnétique. Lorsqu'elle se propage dans un milieu et qu'elle rencontre un autre milieu, il peut alors se produire différents phénomènes. Ceux-ci sont tous répertoriés, explicités et étudiés dans différents ouvrages de référence (cf. [Kerker 69], [Hulst 81], [Bohren 07]) : la réflexion, la réfraction, la diffusion. L'interaction d'un faisceau lumineux avec un objet de petite taille vis-à-vis de la longueur d'onde peut être caractérisée par sa section efficace de diffusion. Nous exposerons également cette notion dans les prochains paragraphes.

#### 2.1.1.1 La réfraction

Lorsqu'un faisceau de lumière pénètre dans un milieu dans une direction de propagation non normale à l'interface avec le second milieu, alors celui-ci est dévié de sa trajectoire initiale. C'est le phénomène de réfraction dans le second milieu.

Ainsi, un milieu est caractérisé par un indice absolu de réfraction $m_m$, dont la valeur est donnée par rapport au vide. La valeur de cet indice $m_m$ est fonction de la longueur d'onde $\lambda_0$ qui le traverse et se définit en deux termes : l'un caractérisant la réfraction $n_m$ et l'autre l'absorption $k_m$. La relation complexe entre les indices est la suivante :

$$m_m(\lambda_0) = n_m(\lambda_0) + ik_m(\lambda_0) \tag{2.1}$$

La partie réelle de l'indice de réfraction se retrouve dans la loi de Snell-Descartes qui exprime le changement de direction du faisceau en passant d'un milieu 1 à un milieu 2 (cf. Fig. 2.1).

$$n_{m_1}(\lambda_0)sin(\theta_1) = n_{m_2}(\lambda_0)sin(\theta_2) \tag{2.2}$$

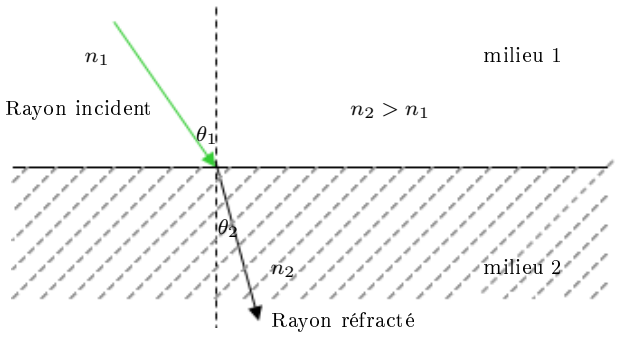



FIG. 2.1 – Illustration de la loi de Snell-Descartes pour la réfraction d'un milieu (2) plus réfringent

Quant à la partie imaginaire, si le milieu est non absorbant, alors $k_m = 0$.

#### 2.1.1.2 La réflexion

La réflexion consiste en un brusque changement de direction de la lumière incidente qui, après avoir rencontré une surface réfléchissante, revient dans son milieu de propagation initial comme l'illustre la figure Fig. 2.2.

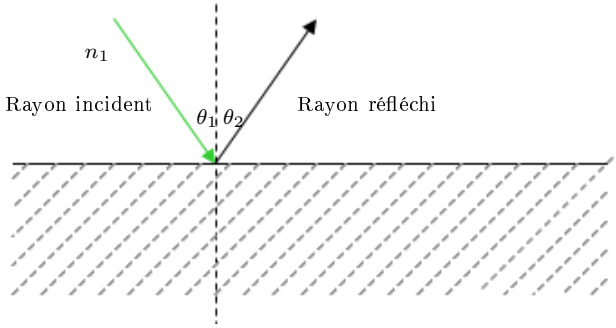



FIG. 2.2 – Illustration de la réflexion

Lors de la réflexion, l'angle de réflexion avec la normale ($\theta_2$) est égal à celui d'incidence avec la normale ($\theta_1$). Ceci correspond à la loi de Snell-Descartes avec $n_2 = n_1$.

#### 2.1.1.3 La diffusion

Si un rayon lumineux entre dans un milieu homogène composé d'objets micrométriques ou millimétriques (comme les gouttelettes d'eau du brouillard) ou s'il est réfléchi sur une surface non polie, le rayon incident repart dans toutes les directions. On dit alors qu'il est diffusé (scattering en anglais) comme l'illustre la figure Fig. 2.3.

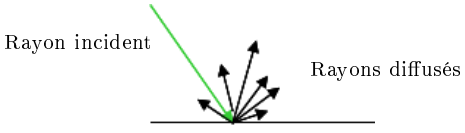



FIG. 2.3 – Illustration de la diffusion

La diffusion de la lumière pour une population d'objets sphériques est modélisée par la théorie de Mie. La diffusion est dépendante du rapport $\frac{d}{\lambda}$ où $d$ est le diamètre de l'objet et $\lambda$ la longueur d'onde. Cette caractéristique permet l'emploi de différents modèles qui sont des approximations

de la théorie de Mie.

- Lorsque $d \approx \lambda$, le modèle de Mie est utilisé, ce que nous ferons dans cette thèse.
- Lorsque $d >> \lambda$, le modèle de Fraunhofer est utilisé.
- Lorsque $d << \lambda$, le modèle de Rayleigh est utilisé.

La différence entre ces modèles vient du fait qu'ils procèdent à certaines approximations qui ne sont valables que dans un domaine donné. Ainsi les modèles de Fraunhofer et Rayleigh sont des cas limites de la théorie de Mie. Ce sont des modèles antérieurs à celle de Mie.

Cependant, le modèle de Fraunhofer est indépendant des propriétés du matériau, tandis que, à l'inverse, ceux de Mie et de Rayleigh nécessitent la connaissance des indices de réfraction. Les approximations du modèle de Rayleigh seront développées dans la partie 2.1.4.

#### 2.1.1.4 Notion de section efficace

Considérons un faisceau lumineux comme un flux de particules (les photons). Ce faisceau arrivant sur une cible, la section efficace est proportionnelle à la probabilité d'interaction d'une particule incidente avec la cible. Cette interaction peut être une réaction de diffusion (déviation), de collision, d'absorption [Moliton 05] [Lemoine 06] [Andrieu 05].

Concernant l'expression de la section efficace, considérons le cas de la diffusion lorsqu'un faisceau entre en collision avec un ensemble de grains comme l'illustre la figure Fig. 2.4.

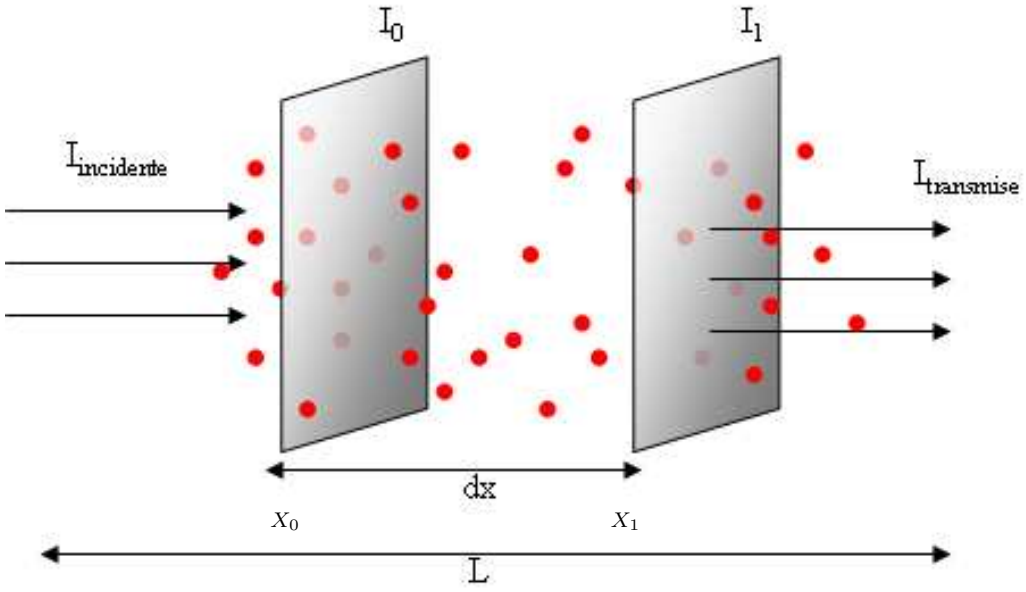



FIG. 2.4 – Faisceau lumineux interagissant avec des grains en suspension

La différence entre l'intensité à la position $X_1$ et celle à la position $X_0$ est proportionnelle :

- à la longueur du chemin $dx = (X_1 - X_0)$,
- à la valeur de l'intensité incidente $I_0$,
- à la concentration en grains $C_N$.

Soit :

$$I_1 - I_0 \quad = \quad -I_0 C_{sca} C_N dx \tag{2.3}$$

Le coefficient de proportionnalité $Csca$ correspond à la section efficace de diffusion : . Elle est homogène à une surface. Il s'agit cependant d'une surface fictive.

L'intégration de Eq. 2.3 par rapport à $x$ permet d'obtenir l'équation de Beer-Lambert :

$$\tau \quad = \quad C_N C_{sca} = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_{transmise}}{I_{incidente}} \right) \tag{2.4}$$

où $\tau$ est la turbidité et $L$ le chemin optique. Sa mesure est réalisée par turbidimétrie (cf. section 2.1.5).

#### 2.1.1.5 Lien entre les sections efficaces

Lorsqu'un faisceau de lumière interagit avec une suspension, un phénomène d'extinction de l'intensité lumineuse se produit. L'extinction est due à la diffusion et à l'absorption. Chaque phénomène est caractérisé par une section efficace $C$. Dans le cas de grains absorbants, l'absorption de la lumière contribue à l'extinction ainsi qu'à la diffusion. Les sections efficaces d'extinction ($C_{ext}$), de diffusion ($C_{sca}$) et d'absorption ($C_{abs}$) vérifient alors l'équation suivante (cf. [Kerker 69], [Hulst 81], [Bohren 07]) :

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \tag{2.5}$$

### 2.1.2 Modèle optique pour un grain : la théorie de Mie

Le modèle à l'origine de tout modèle optique de diffusion est celui de Mie publié pour la première fois en 1908. Ce modèle ne cesse d'être exploité et développé comme le confirme l'article récent [Horvath 09]. La théorie de Mie donne une résolution des équations de Maxwell pour l'interaction d'une onde électromagnétique avec des grains sphériques.

#### 2.1.2.1 Onde électromagnétique

Une onde électromagnétique est caractérisée par un vecteur d'onde $\vec{k}$, le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{B}$, comme l'illustre la figure Fig. 2.5.

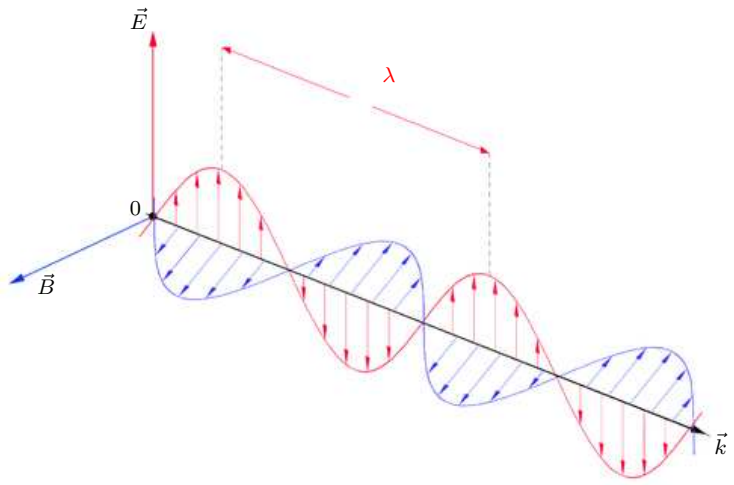



FIG. 2.5 – Schéma d'une onde électromagnétique

Les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont perpendiculaires à la direction de propagation symbolisée par le vecteur $\vec{k}$.

$\left(\vec{k}, \vec{E}, \vec{B}\right)$ forment un trièdre direct.
$\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont en phase (les nœuds et les ventres des vibrations se trouvent au même endroit).
Ils se déplacent dans le vide à la vitesse $c \approx 3 \cdot 10^8\ m \cdot s^{-1}$.

Les variations du champ électrique et celles du champ magnétique sont liées par les équations de Maxwell :

$$\vec{rot}\vec{E} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.6}$$

$$\vec{rot}\vec{B} = \vec{J_l} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.7}$$

$$div \cdot \vec{D} = \rho_l \tag{2.8}$$

$$div\vec{B} = 0 \tag{2.9}$$

$\rho_l$ et $\vec{J_l}$ représentent respectivement la densité volumique de charge et le vecteur de densité de courant des charges libres. Ils sont nuls dans le cas envisagé car ni les grains ni le milieu ne sont chargés électriquement.

#### 2.1.2.2 Modèle de Mie

Mie [Mie 08] a établi une solution générale des équations de Maxwell, s'appliquant sous certaines conditions :

- les grains sont sphériques et isolés spatialement (afin que la diffusion émise par chaque grain n'ait pas d'effet sur les autres, autrement dit qu'il n'y ait pas de diffusion multiple),
- les grains sont constitués d'un matériau homogène,
- le milieu ne présente pas d'absorption.

Mais surtout, comme dit précédemment, Mie a développé une solution mathématique à la diffusion, par le biais des sections efficaces :

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ Re(a_n + b_n) \right\} \tag{2.10}$$

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\} \tag{2.11}$$

Remarque : $C_{abs}$ se déduit par la relation Eq. 2.5. Quand les grains sont non-absorbants, $C_{abs} = 0$ et $C_{ext} = C_{sca}$.

Les coefficients $a_n$ et $b_n$ des équations Eq. 2.10 et Eq. 2.11, sont de la forme :

$$a_n = \frac{\Psi'_n(\beta)\Psi_n(\alpha) - m_r \Psi_n(\beta)\Psi'_n(\alpha)}{\Psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m_r \Psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \tag{2.12}$$

$$b_n = \frac{m_r \Psi'_n(\beta)\Psi_n(\alpha) - \Psi_n(\beta)\Psi'_n(\alpha)}{m_r \Psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \Psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)} \tag{2.13}$$

où

- $m_r = \frac{n_p}{n_m}$ est l'indice de réfraction relatif du matériau, issu du rapport entre l'indice de réfraction absolu ($n_p$) et l'indice optique du milieu ($n_m$).
- $\alpha = \frac{d \cdot \Pi}{\lambda}$, coefficient appelé paramètre de taille, avec $d$ le diamètre de la sphère
- $\beta = m_r \cdot \alpha$
- $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_m}$ est la longueur d'onde du faisceau incident issue du rapport entre la longueur d'onde du faisceau incident dans le vide ($\lambda_0$) et l'indice optique du milieu ($n_m$)

Les fonctions $\Psi$ et $\zeta$ sont des fonctions de Riccati-Bessel (cf. [Hulst 81]). Elles sont solutions de l'équation différentielle radiale :

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] r R(r) = 0 \tag{2.14}$$

La fonction radiale est l'un des éléments de décomposition de l'équation d'onde scalaire (Eq. 2.15) dont la solution sont les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$.

$$\Delta \Pi + k^2 \Pi = 0 \tag{2.15}$$

Ainsi Mie développe une expression explicite des propriétés de diffusion sous les conditions listées en début de section.

#### 2.1.2.3 Autres paramètres optiques importants

**Paramètre d'asymétrie** Il s'agit d'un autre coefficient optique introduit pour des suspensions concentrées.

Il est égal au cosinus moyen des angles de diffusion et s'écrit g ou $< cos\theta >$.
Si la lumière diffuse est isotrope (la même dans toutes les directions), ou si la diffusion est symétrique par rapport à l'angle de diffusion de 90°, alors g s'annule. Sinon, suivant son signe, il sera déduit que la diffusion est majoritairement vers l'avant ou vers l'arrière par rapport à la direction du faisceau.

**Facteurs d'efficacité** Les facteurs d'efficacité sont des coefficients sans dimension. Ils s'expriment comme étant le rapport entre les sections efficaces respectives avec la section transversale du grain, c'est-à-dire $\pi R^2$ pour un grain sphérique de diamètre $R$ :

$$Q_{ext} = \frac{Csca_{ext}}{\pi R^2} \tag{2.16}$$

$$Q_{sca} = \frac{Csca_{sca}}{\pi R^2} \tag{2.17}$$

$$Q_{abs} = \frac{Csca_{abs}}{\pi R^2} \tag{2.18}$$

Par conséquent :

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \tag{2.19}$$

#### 2.1.2.4 Bilan

Mie a développé une expression explicite de la diffusion pour un grain sphérique ou un ensemble de grains sphériques éloignés les uns des autres. Dans la partie suivante seront développés des modèles pour des agrégats.

### 2.1.3 Modèles pour un agrégat

#### 2.1.3.1 Différentes méthodes numériques

Pour pallier aux limites du modèle de Mie, plusieurs modèles ont été développés. Globalement ils sont de trois types, et partent à chaque fois des équations de Maxwell :

1 – Méthodes spécifiques aux équations aux dérivées partielles : Méthodes par Séparation des Variables (S.V.M.), les différences finies dans le domaine temporel (FDTD), les éléments finis (FEM), méthode des lignes (MoL), méthode par Point-Matching (PMM).

2 – Méthodes utilisant l'intégration volumique : méthode des moments (MoM, [Harrington 93]), approximation par dipôle discret, dite DDA, [Draine 94].

3 – Méthode utilisant l'intégration surfacique : méthode du champ nul (NFM).

Toutes ces méthodes correspondent à différentes façons de résoudre les équations de Maxwell.

Le choix particulier d'une méthode se fait en fonction de différents facteurs :

- la taille, la forme et les propriétés diélectriques du grain,
- l'homogénéité du diffuseur,
- les symétries du diffuseur,
- l'orientation (intérêt porté à un seul grain dans une orientation fixée ou un ensemble de grains dans différentes orientations, même aléatoires).

Nous ne ferons qu'énumérer ici ces méthodes en nous concentrant uniquement sur celles applicables à des agrégats de particules primaires. Des détails et précisions sont consultables dans l'article [Kahnert 02].

#### 2.1.3.2 Méthode de T-Matrix

La méthode T-matrix consiste à considérer les champs incidents et diffusés sous la forme de série de fonctions vectorielles d'ondes sphériques. Le terme T-Matrix vient du fait qu'est utilisée une matrice de transition pour relier les coefficients d'expansion de l'onde incidente avec ceux de

l'onde diffuse.

La matrice de transition T contient toutes les informations sur les propriétés optiques des grains pour une longueur d'onde donnée. Elle est fonction du paramètre de taille, ainsi que de la forme et de l'indice de réfraction des grains considérés. Cependant, elle est indépendante du champ incident : elle n'est donc pas à recalculer pour chaque orientation du champ incident.

Cette méthode est très utilisée et une base de données est fournie dans l'article [Mishchenko 10a] où sont répertoriées les différentes applications.

Quant à l'article [Mishchenko 10b], il synthétise toutes les méthodes de T-matrix.

#### 2.1.3.3 Méthode GMM de Xu

Xu (cf. [Xu 95] [Xu 97] [Xu 98] [Xu 01] [Xu 03a] [Xu 04b] [Xu 04a]) fournit une solution analytique à la diffusion électromagnétique, propre à un champ lointain, pour un ensemble de sphères, dans une orientation fixée de l'onde incidente. Cette solution est implémentée en Fortran dans le code gmm01f.f disponible sur le site http ://www.astro.ufl.edu/∼xu. Cette approche considère la diffusion comme le résultat de deux facteurs liés : l'interaction et l'interférence des ondes diffusées individuellement par chaque grain [Xu 03b].

Néanmoins, le traitement qu'il fait du second facteur est novateur. Quand une onde plane arrive sur un groupe de grains, elle subit un changement de phase déterminé par la configuration géométrique et l'orientation spatiale du groupe de grains plus généralement appelé cluster.
Aussi, loin des clusters, les ondes diffusées à partir d'eux ont des phases dépendantes de la direction initiale de diffusion. Ces différences entre phase incidente et phase diffusée donnent lieu à des effets d'interférence à l'infini.

En 1997, Xu [Xu 97] inclut les termes de la phase de l'onde incidente dans les coefficients d'expansion du champ incident centrés en chaque grain, et les termes de la phase de l'onde diffusée dans un champ de représentation du champ total diffusé à l'infini par le cluster tout entier. Les coefficients d'expansion sont les coefficients pondérateurs de l'expression d'un champ. Ils s'expriment eux-mêmes sous forme de séries (cf. [Xu 95]).

Cette façon de traiter les interférences dans les calculs est assez efficace car l'ordre requis des coefficients d'expansion (le nombre de termes dans la série) dépendra alors seulement de la taille individuelle des grains et non pas de la distance entre eux. Par conséquent, l'ordre des coefficients d'expansion est indépendant de la taille du cluster [Xu 03a], permettant de traiter des clusters quelle que soit taille, la seule limite étant la capacité de mémoire de l'ordinateur.

En général, une estimation adéquate de la troncature du coefficient d'expansion des grains dans un cluster est donnée par le critère de Wiscombe $N_W$ [Wiscombe 79] [Wiscombe 80], pour la troncature du coefficient d'expansion d'une seule sphère de paramètre de taille $\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$ (où $\lambda$ est la longueur d'onde de la lumière incidente et $r$ est le rayon de la sphère) :

$$N_W \approx \alpha + 4\alpha^{1/3} + 2 \tag{2.20}$$

Il permet de parvenir rapidement à la convergence des coefficients d'expansion.

### 2.1.4 Méthodes approximant les modèles, milieu effectif

Les agrégats sont généralement modélisés par un groupe de sphères (poussières, suie...). Ces agrégats résultent d'un assemblage de grains irréguliers et poreux. On peut considérer les grains comme des entités (inclusions) noyées dans une matrice (milieu).

Les premières méthodes approchées pour les propriétés optiques d'un agrégat ont utilisé une combinaison de la théorie de Mie (pour une sphère) et la théorie du milieu effectif. Un agrégat ainsi est modélisé par une sphère homogène équivalente avec un indice de réfraction « effectif » prenant en compte les effets de la porosité et la composition initiale de l'agrégat. Il s'agit alors de méthodes approchées en milieu hétérogène (s'opposant aux méthodes qui traitent d'un objet compact, dites méthodes en milieu homogène).

Le milieu effectif d'un groupe de grains est le milieu auquel est attribué l'indice de réfraction effectif. Il existe différentes méthodes pour caractériser ce milieu. Celles-ci sont répertoriées dans l'ouvrage [Choy 99]. Les plus connues sont celles de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett 04] et celle de Bruggeman [Bruggeman 35].

Afin de calculer le milieu effectif, le facteur déterminant utilisé pour caractériser le matériau

est la permittivité diélectrique définie comme suit pour un milieu isotrope non-magnétique :

$$\varepsilon_{=} n^2 \tag{2.21}$$

avec $n$ l'indice de réfraction.

Chacune de ces méthodes exprime un indice de réfraction effectif, dépendant de l'indice de réfraction du matériau par le biais de la permittivité diélectrique effective $\varepsilon_{eff}$(cf. Eq. 2.21) et de la fraction volumique $f$ occupée par les inclusions.

1. Maxwell-Garnett

   Soient $\varepsilon_m$ et $\varepsilon_p$ respectivement les fonctions diélectriques du milieu et celui du matériau constituant les grains, définies par l'équation Eq. 2.21. Le modèle de Maxwell-Garnett définit la permittivité diélectrique efficace de la façon suivante (Eq. 2.22) :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p(1+2f) + 2\varepsilon_m(1-f)}{\varepsilon_p(1-f) + \varepsilon_m(2+f)} \tag{2.22}$$

   avec $\lim_{f\to 1} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_p$ et $\lim_{f\to 0} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_m$ ([Berthier 93]).

   Le principe de ce modèle est shématisé dans la figure suivante (Fig. 2.6).

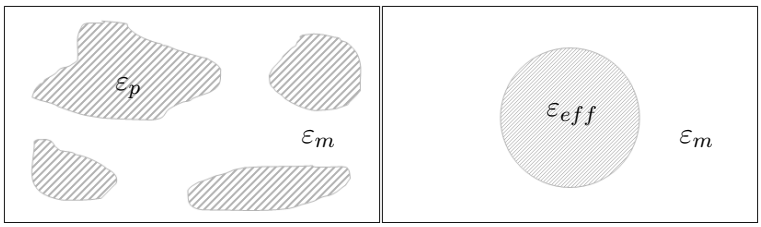



FIG. 2.6 – Modèle de Maxwell-Garnett

   Cette méthode possède des limitations :

   – La taille des inclusions doit être petite par rapport à la longueur d'onde.

   – Les inclusions doivent être éloignées les unes des autres.

   En pratique, il peut être difficile de décider lequel des composants devrait être considéré comme le matériau hôte, et le modèle de Maxwell-Garnett est incertain pour les concen-

trations d'inclusion supérieures à 50%.

C'est pour traiter ce problème qu'un autre modèle a été proposé par Bruggeman en 1935 [Bruggeman 35].

2. Bruggeman

Dans le modèle de Bruggeman (ou modèle du milieu effectif approximatif), l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée. Au lieu de cela, les grains d'un composant quelconque sont supposés être encastrés dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange $\varepsilon_{eff}$ recherché ([Berthier 93]).

Le principe de ce modèle est shématisé dans la figure suivante (Fig. 2.7)

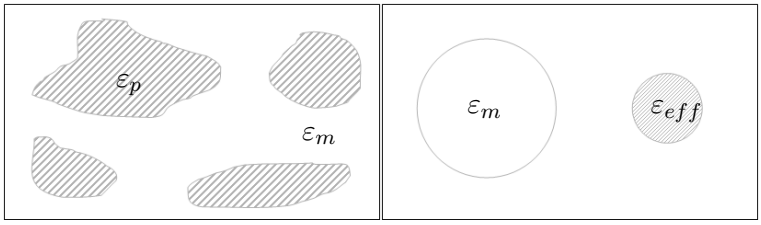



FIG. 2.7 – Modèle de Bruggeman

Ainsi $\varepsilon_{eff}$ doit être déterminée par la relation :

$$(1-f)\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + f\frac{\varepsilon_p - \epsilon_{eff}}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \tag{2.23}$$

Si un agrégat est formé de n matériaux distincts (incluant le milieu), alors $\varepsilon_{eff}$ est la racine d'un polynôme d'ordre n comme explicité dans les articles [Rouseel 93] et [Shen 08]. Si le milieu est non-absorbant, c'est-à-dire $Im(\varepsilon_m) = 0$ ou si on a $Im(\varepsilon_m) > 0$, alors nécessairement la permittivité $\varepsilon_{eff}$ sera positive, éliminant les racines non plausibles.

3. Loi des mélanges

Certains auteurs proposent la loi des mélanges où l'indice de réfraction effectif est calculé par une combinaison linéaire avec la fraction volumique $f$ :

$$\varepsilon_{eff} = f\varepsilon_p + (1-f)\varepsilon_m \tag{2.24}$$

Et comme pour la loi de Maxwell-Garnett : $\lim_{f\to 1} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_p$ et $\lim_{f\to 0} \varepsilon_{eff} = \varepsilon_m$.

La dernière étape de la méthode utilisant le milieu effectif est de définir le volume de la sphère équivalente à laquelle sera appliqué l'indice de réfraction effectif. Dans la littérature, plusieurs possibilités ont été exploitées afin d'approcher une méthode optique considérée alors comme exacte. Ainsi les articles de [Shen 08] [Shen 09] présentent les résultats pour l'approche de la méthode de Draine et Flatau [Draine 94], tandis que les travaux présentés dans l'article [Li 10] propose une approximation de la méthode GMM pour des agrégats fractals.

### 2.1.5 Mesures

Les méthodes physiques de caractérisation optique s'appliquent sur des échantillons de grains réels et dont la taille est généralement comprise entre 0.05 $\mu m$ et 1 mm. Parmi celles-ci, nous focaliserons notre attention sur la turbidimétrie, laquelle s'applique habituellement à des suspensions diluées dont les particules ont des diamètres équivalents compris entre 50 nm et 50 $\mu m$.

Les grains à mesurer sont en suspension dans l'eau. Ils sont soumis à un faisceau lumineux incident d'intensité $I_{incident}$. Une partie de faisceau sera interceptée et absorbée par les grains. Une autre sera diffusée par les grains. On s'intéresse à la partie transmise $I_{transmise}$.

La turbidité s'exprime grâce à l'équation de Beer-Lambert (Eq. 2.25) déjà illustrée par la figure Fig. 2.4. Rappelons que l'équation est la suivante :

$$\tau \quad = \quad C_N \cdot C_{sca} = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_{transmise}}{I_{incidente}}\right) \tag{2.25}$$

Le coefficient de proportionnalité, noté $C_{sca}$, est la section efficace de diffusion explicitée dans la partie 2.1.1.4. Cette relation n'est valable que pour une suspension monodisperse. Pour une suspension polydisperse, la contribution de chaque classe de taille de particules à la turbidité totale doit être prise en compte.

#### 2.1.5.1 Synthèse

Les modèles optiques sont utilisés sur des grains ou groupes de grains modélisés. La taille des grains aura une influence sur le choix des différentes approximations potentielles, en fonction de

son rapport avec la longueur d'onde, c'est-à-dire en fonction du paramètre de taille $\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$.

Ces modèles optiques sont soumis à une confrontation avec les résultats expérimentaux.

Les méthodes expérimentales utilisées sont quant à elles utilisées sur des agrégats réels dans un domaine de taille défini et restreint.

Les modèles optiques ainsi que les méthodes physiques parviennent à détecter une différence de signal quand des grains sont de taille différente. Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'obtenir seules et en l'état plus d'informations quant à la structure des grains.

Ceci explique l'importance d'utiliser en parallèle les outils de caractérisation géométrique qui vont maintenant être présentés.

## 2.2 Caractérisation géométrique

Il existe différents outils pour caractériser géométriquement un échantillon de grains. Chacun permet d'accéder à différentes mesures pour l'agrégat. Chacun de ces outils a la possibilité de donner une mesure de la taille des grains formant l'échantillon. La figure Fig. 2.8 illustre la difficulté à définir la notion de taille d'un objet.

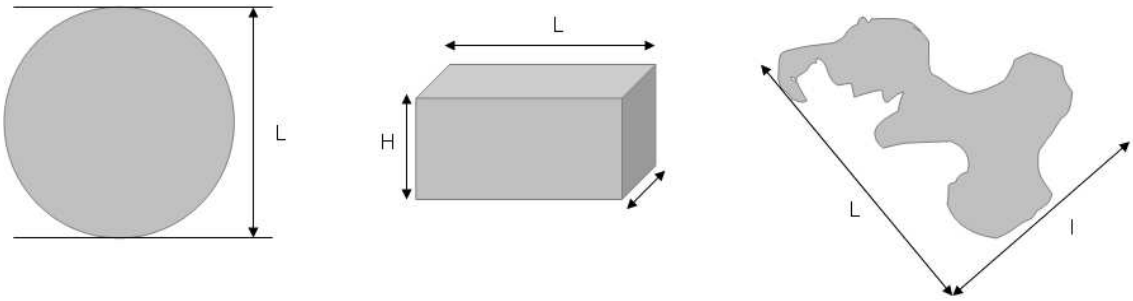



FIG. 2.8 – Exemple d'objets dont la taille est à définir

Si le grain est sphérique, sa taille peut être définie par son diamètre (ou son rayon). Dans le cas contraire, il peut exister de nombreuses possibilités pour définir sa taille : le plus grand côté L (cf. figure Fig. 2.8), son volume, le rayon de la sphère de même volume. La restriction de la taille à une seule caractéristique, par exemple L sur la figure Fig. 2.8, peut conduire à une grande perte d'information. En effet, deux objets peuvent présenter des L égaux tout en étant

très différents.

Nous exposerons dans les paragraphes suivants différentes techniques permettant de caractériser la proportion des tailles de grains dans une population. Dans un premier temps seront exposées différentes méthodes expérimentales. Dans un second temps, l'analyse d'image sera développée.

### 2.2.1 Méthodes physiques

Nous allons ici exposer les méthodes physiques expérimentales pour la caractérisation géométrique d'un objet. Le choix de la méthode à utiliser se fait en fonction de la taille des grains à étudier. Il peut également dépendre de l'état physique dans lequel se trouve l'échantillon.

#### 2.2.1.1 Tamisage

Le tamisage est utilisé pour des particules dont la taille est supérieure à 40 $\mu m$ ([Saleh 09]). Cette méthode granulométrique est utilisée dans de nombreux domaines comme la géologie, l'étude des ciments et l'étude des sables en général.

L'appareil utilisé est un tamiseur (Fig. 2.9).

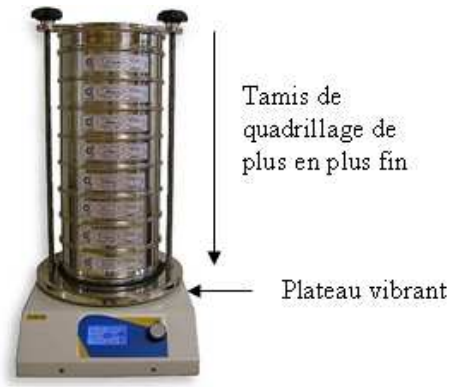



FIG. 2.9 – Exemple de tamiseur

La population de grains est passée à travers une série de tamis superposés sur un plateau vibrant et dont la maille du quadrillage est de plus en plus fine. La descente des grains sera stoppée en fonction de leur « taille » par rapport à celle du quadrillage du tamis. La taille des grains mesurée est le diamètre de tamisage : il s'agit de l'ouverture carrée minimale du tamis à

travers lequel le grain peut passer comme l'illustre la figure Fig. 2.10.

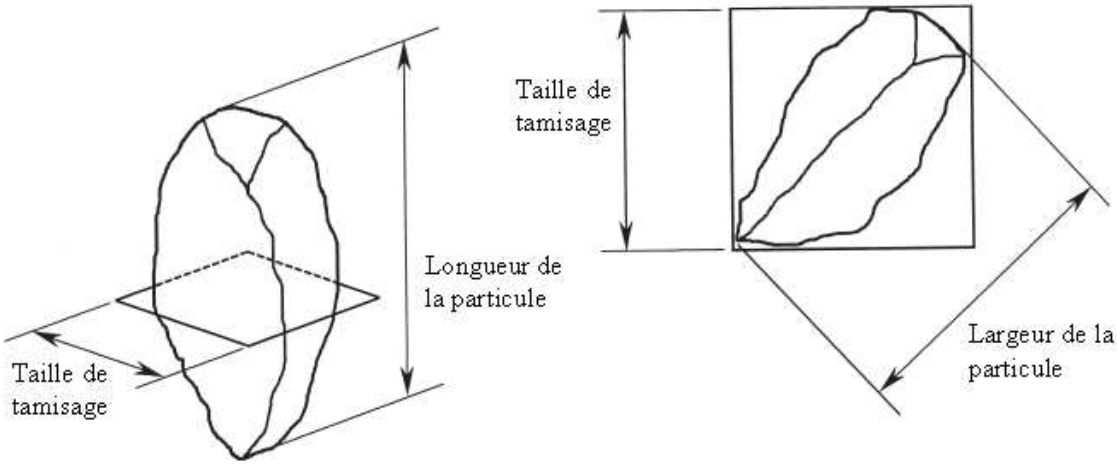



FIG. 2.10 – Représentation de la taille de tamis sur un grain [Kwan 99]

Cette technique est très riche en information mais présente un problème de représentativité statistique de l'échantillon, notamment pour des poudres très fines ([Saleh 09]).
De plus, elle présente un biais pour les grains allongés : la taille du tamis n'est pas représentative de la taille du grain.

#### 2.2.1.2 Sédimentométrie

La sédimentométrie concerne des grains dont la taille est comprise entre 100 nm et 300 $\mu m$ ([Saleh 09]).

Cette méthode consiste à calculer la vitesse de chute des grains dans une colonne d'eau (cf. Fig. 2.11). A partir de cette vitesse est déterminée une taille des grains : à faible nombre de Reynolds (nombre sans dimension caractérisant un écoulement particulaire), la vitesse de sédimentation d'une particule sphérique est proportionnelle au carré de son diamètre.

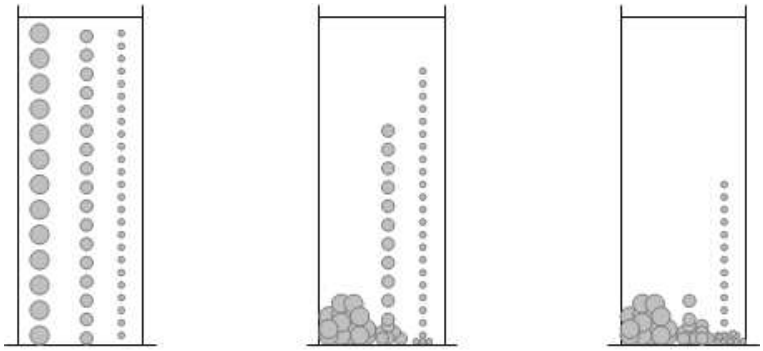


FIG. 2.11 – Principe de mesure par sédimentation

La mesure de taille étudiée par cette méthode pour un grain est le diamètre de Stokes. Ce diamètre est égal à celui d'une sphère de même densité et ayant la même vitesse de sédimentation que le grain.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la durée des mesures relativement longue.

#### 2.2.1.3 Centrifugation

Son principe est le même que la sédimentométrie car il se base également sur la densité des grains. La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. Deux phases liquides sont dissociables, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide.
La centrifugation concerne des grains dont la taille se situe de 10 nm à 30 $\mu m$ ([Saleh 09]).

### 2.2.2 Analyse d'image

Pour des grains dont la « taille » est inférieure à 1 mm, l'outil utilisé est souvent l'analyse d'image.
L'analyse d'image peut être appliquée à des objets de toute taille et notamment des tailles nanométriques, en fonction du système d'acquisition utilisé (microscope électronique à transmission, microscope à force atomique, microscope électronique à balayage).

L'analyse d'image a pour but de fournir de façon automatique une description quantitative ou qualitative (reconnaissance de formes).

Cette approche fournit plusieurs possibilités pour caractériser la taille et même la forme des grains étudiés, ce qui la rend très avantageuse. Un de ses atouts majeurs est qu'elle permet non seulement d'étudier la taille de grains, mais également d'en caractériser la texture, la forme et la répartition spatiale.
La limitation actuelle est le traitement de l'information 3D, en 2D.

Remarque : En réalité, les physiciens manipulent un nombre inconnu d'agrégats. Pour les étudier, il est nécessaire d'en définir un échantillon sur un support : une image. Donc, si l'étude porte sur un parterre de poudre, nécessairement l'analyse d'image ne s'appliquera qu'à une partie de celui-ci, et les limitations seront déterminées par le champ d'observation et la résolution de l'image.

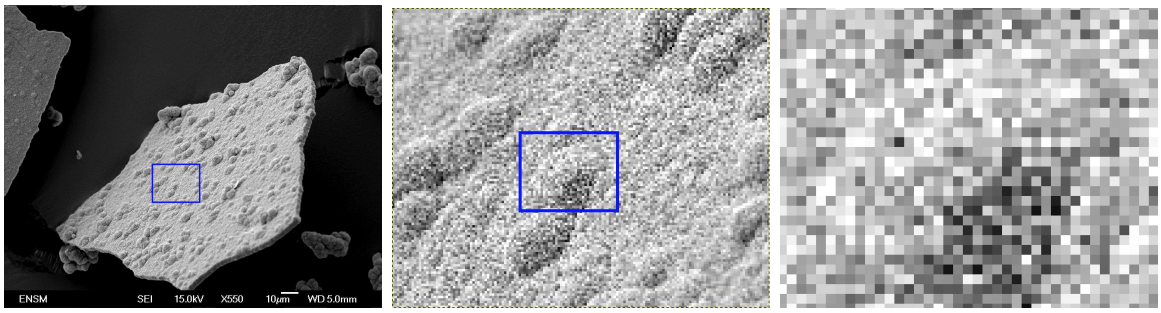
#### 2.2.2.1 Base de l'analyse d'image

Le principe de l'analyse d'image consiste tout d'abord à saisir une image dite analogique (espace continu) à partir d'une « image réelle ». Les images saisies par les microscopes sont en ton de gris (couramment appelées avec erreur : « en noir et blanc »). Elles sont dites numériques car constituées de pixels (formant un espace discret). Chacun des pixels porte une nuance de gris. A chacun d'eux est attribuée une valeur liée au niveau du ton de gris du pixel. Ces valeurs s'échelonnent à partir de 0 jusqu'à une borne supérieure en fonction de leur nuance de gris. Le zéro correspondant généralement au noir et la borne supérieure de l'échelle correspond au blanc. La résolution permet de déterminer la taille de l'échelle des valeurs en tons de gris d'une image. Le plus souvent, la résolution s'exprime en bits :

- 8 bits donne 256 niveaux de gris.
- 6 bits donne 64 niveaux de gris (moins fréquent que 8 bits).

Les résolutions peuvent valoir 10, 12 ou même 16 bits.

La figure suivante (cf. Fig. 2.12) illustre la décomposition d'une image en pixels ayant des valeurs en ton de gris.




(a) Image numérique de Sulfure de Zinc

(b) Agrandissement de l'image Fig. 2.12(a)

(c) Agrandissement de l'image Fig. 2.12(b)

FIG. 2.12 – Notion d'image numérique composée de pixels à chacun desquels est attribuée une valeur en ton de gris

Sur ces tableaux de valeurs inhérents à chaque image s'appliquent des traitements. Ces traitements nous permettront d'isoler des objets ou d'extraire les informations recherchées. Le traitement d'image désigne l'ensemble des traitements automatisés permettant, à partir d'images numérisées, de produire d'autres images numériques ou d'en extraire des informations.

Une image peut également être définie en dimension 3. Elle ne sera alors pas décomposée en pixels mais en voxels. Le traitement des images en dimension 2 se généralise aux images en dimension 3.

En toute généralité, en dimension 3, le but le plus fréquent du traitement des images est d'aboutir à une image binaire (réellement en noir et blanc) où les pixels ont une valeur égale à 0 ou 1, dans laquelle les éléments à caractériser (les grains ou seulement un de leur aspect) sont isolés en noir sur un fond blanc (ou l'inverse suivant la convention choisie).
Les mesures des objets dans une image sont calculées sur les images binaires résultant du traitement des images. En effet, c'est sur ce type d'image résultant que les informations ressortent, permettant de les étudier et d'en tirer des données quantitatives.

Les images obtenues peuvent alors être étudiées sous trois types d'analyses.

- Une première analyse est bornée à des données en dimension 2 basée sur la morphométrie. Cette analyse est possible sur des images d'agrégats réels ou modélisés.

- Une seconde analyse, à partir de la dimension 2, remonte à la dimension 3 au moyen de la stéréologie et de la géométrie intégrale. Cette analyse s'applique à des images d'agrégats

potentiellement réels ou modélisés.

– Une troisième analyse est applicable directement en dimension 3, au moyen de la géométrie intégrale ou de l'analyse de la distribution de points. Cette analyse est essentiellement possible sur des agrégats modélisés.

Les principaux outils de chacun de ces aspects appliqués à la caractérisation d'agrégats seront présentés dans les parties suivantes.

#### 2.2.2.2 Morphométrie

Une image peut se traiter dans sa globalité ou bien être traitée uniquement sur une partie appelée fenêtre. La mesure se fait sur des objets discrets.

◇ **Paramètres de taille** Les paramètres de taille géométriques (ne pas confondre avec les paramètres de taille $\alpha$ en optique dont il n'est pas question dans cette partie) permettent, comme le nom l'indique, de mesurer par différents moyens la taille d'un objet.

Les principales mesures de taille sont les suivantes :

∗ **L'aire (ou le volume) :** Calculer l'aire d'un objet X consiste à compter le nombre de pixels qui le composent et à multiplier ce nombre par l'aire élémentaire d'un pixel. Le calcul du volume suit le même procédé.

∗ **Le périmètre :** Il existe plusieurs méthodes pour calculer le périmètre d'une forme, les deux principales sont ici présentées :

a) Le comptage de pixels composant la frontière.

Cette méthode nécessite de choisir le type de voisinage, c'est-à-dire la règle de connexité. En effet, par définition, cette valeur en est dépendante. Il convient également de déterminer le contour à mesurer : soit le bord intérieur (pixels en noir dans la figure Fig. 2.13), soit le bord

extérieur (pixels en blanc dans la figure Fig. 2.13).

Pour éviter ce type de considération, mais aussi pour améliorer la précision de la mesure, la seconde des deux méthodes ci-dessous est privilégiée :

b) Le périmètre de Cauchy-Crofton.

Le nombre moyen des points d'intersection de droites avec une courbe rectifiable donnée est, à une constante multiplicative près, la longueur de cette courbe.

La méthode de Cauchy-Crofton se résume par la formule suivante :

$$P = \frac{1}{4} \int \int N_L(\alpha, x) d\alpha dx \tag{2.26}$$

où $N_L(\alpha)$ est le nombre de points d'interception entre des lignes de direction $\alpha$ et l'objet étudié [Coster 01] [Santalo 04].

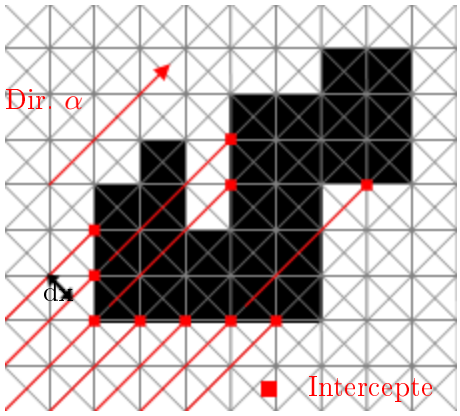



FIG. 2.13 – Périmètre de Cauchy-Crofton (1868) [Crofton 68]

La figure ci-dessus illustre le périmètre de Cauchy-Crofton. Le nombre d'interceptes entre des lignes de direction $\alpha$ et l'objet est calculé. Ces lignes sont espacées d'une distance $dx$ dont dépend la précision de la mesure.

Cette définition est valable en dimension 2 et 3.

∗ **Les diamètres :** Pour calculer la distance entre deux points est utilisée la distance euclidienne. C'est à partir de cette distance que sont calculés les diamètres présentés par la suite.

1. Le diamètre de Féret

   Le diamètre de Féret correspond à la distance entre deux plans parallèles entre eux, tangents à la surface de l'objet étudié (cf. [Coster 01] [Santalo 04]). Sur une image, donc en dimension 2, il s'agira de deux droites parallèles, dans une orientation fixée et tangentes à la frontière de l'objet étudié.

   Le diamètre de Féret se calcule pour toutes les orientations possibles de 0° à 180° autour de la frontière. Si l'objet étudié est très anisotrope, le diamètre de Féret aura une grande variation en fonction des orientations des plans (ou droites) tangents. A contrario si l'objet est isotrope, alors il y aura peu de variations du diamètre.

   Parmi tous les diamètres de Féret d'un objet, trois sont particulièrement intéressants pour la caractérisation de l'objet : le diamètre de Féret maximal, le diamètre de Féret minimal et le diamètre moyen de Féret. Ces trois diamètres particuliers peuvent être sensiblement différents de celui d'une sphère d'aire équivalente à l'objet étudié, ce qui permet de caractériser l'objet par rapport à l'objet de référence qui serait une sphère.

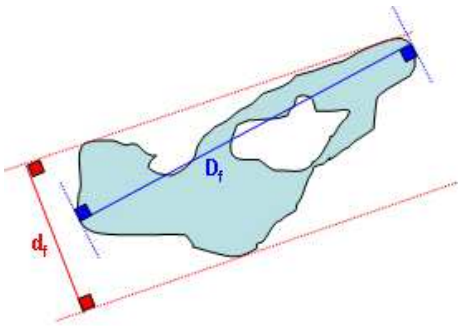



FIG. 2.14 – Diamètre maximum et diamètre minimum de Féret d'un objet

Sur la figure Fig. 2.14 sont représentés le diamètre maximum, noté $F_{max}$, et le diamètre minimum, noté $F_{min}$, de Féret.

Comme l'illustre cette figure, le diamètre minimum de Féret n'est pas forcément perpen-

diculaire au diamètre maximum de Féret.

2. Le diamètre de Martin

   Le diamètre de Martin est la longueur de la corde divisant l'objet en 2 parties d'aires égales. De même que le diamètre de Féret, il existe plusieurs diamètres de Martin possibles pour un même objet. Parmi toutes les possibilités, en général sont plus souvent étudiés le diamètre de Martin maximal, minimal voire même les moments de la distribution des diamètres de Martin d'un objet.

3. Le diamètre du disque équivalent en aire

   Le diamètre du disque équivalent en aire est le diamètre du disque ayant la même aire que celle de l'objet.

∗ **La longueur de cordes et la mesure d'interceptes :** Une longueur de corde est définie par la distance entre deux points appartenant à la frontière de l'objet étudié. Il est imposé que les cordes en question passent par le centre de gravité de l'objet, calculé nécessairement au préalable.

Les interceptes sont des cordes ne passant pas nécessairement par le centre de gravité de l'objet contrairement aux cordes. En conséquence, le calcul de mesure d'interceptes est beaucoup plus long que celui des longueurs de cordes car leur nombre est beaucoup plus grand.

Ces paramètres de longueur de cordes et d'interceptes ont été utilisés dans différentes études dans la recherche de la caractérisation géométrique d'objets modélisés ou sur des images réelles. En fonction de cela, la caractérisation se fait en dimension 3 ou 2 (sur une image), respectivement : par exemple Shon et al. en 2009 [Shon 09], Han[Han 98], Ketcham en 2005 [Ketcham 05], Langston et al. en 2001 [Langston 01], Gruy en 2008 [Gruy 08] et Al-Thyabat et al. en 2006 [Al-Thyabat 06].

Il existe différentes représentations de la distribution des interceptes, dont notamment le diagramme appelé rose des interceptes. Ce diagramme a été utilisé notamment par Launeau et

Robin en 1996 [Launeau 96], [Coster 01] [Santalo 04]. Son principal intérêt vient du fait qu'il permet d'afficher sur une même figure plusieurs informations sur les interceptes d'un objet : la distribution, mais également la notion d'orientation y sont illustrées [Launeau 96].

∗ **Les objets englobants :** Qu'il s'agisse d'un rectangle ou d'un disque en dimension 2, (respectivement d'un parallélépipède rectangle ou d'une sphère en dimension 3), ou d'un autre objet de référence, les objets englobants permettent une caractérisation relative de la forme de l'objet étudié. Le rectangle englobant est notamment utilisé dans la méthode granulométrique de tamisage. En effet, il correspond à la section du tamis (cf. partie sur les Méthodes physique de granulométrie 2.2.1.1).

La liste des paramètres de taille n'est pas exhaustive mais résume les paramètres les plus couramment utilisés.

∗ **Conclusion sur les paramètres de taille :** Pour décrire la géométrie d'un objet, l'étude seule des paramètres de taille s'avère insuffisante. Pour compléter l'analyse de la géométrie, des paramètres de forme sont également utilisés.
Ils permettent de qualifier le comportement local de la frontière de l'objet comme nous allons le voir dans la partie suivante 2.2.2.2. Ils permettent également la quantification de l'aspect géométrique général du périmètre de l'objet étudié. Il s'agit généralement de rapport sans unité, dont la valeur est comprise entre 0 et1.

Leur définition se base sur le principe de comparaison entre l'objet à caractériser et des convexes de géométrie connue, et dont les paramètres géométriques sont liés à ceux de l'objet en question.
Nous définirons dans un premier temps la convexité, puis dans un second temps les paramètres de forme.

∗ **Convexité :** Un objet A est convexe si pour tout point M et M' dans cet objet, le segment [M,M'] est entièrement contenu dans A. Mathématiquement la définition est la suivante :

A est convexe $\Leftrightarrow \{tM + (1-t)M' \in A | M \in A, M' \in A, t \in [0,1]\}$

L'enveloppe convexe d'un objet est le plus petit convexe contenant cet objet. Les caractéristiques de cette enveloppe sont donc directement liées à l'objet étudié.

Il existe d'autres objets convexes, en particulier ceux de la géométrie classique (sphère, cube, rectangle) dont la taille des paramètres géométriques est issue de ceux de l'objet à étudier. Pour ces autres convexes, il s'agira par exemple de :

- convexes ayant même aire que celle de l'objet étudié : sphère ou rectangle.
- convexes ayant même périmètre que celui de l'objet étudié : il peut également y avoir plusieurs possibilités.
- convexes englobant l'objet à l'étude : sphère englobante, rectangle englobant.
- convexes inscrits dans l'objet à l'étude : disque inscrit.

Les données définies dans par chacun de ces cas, ainsi que les paramètres de taille présentés dans la partie précédente (partie 2.2.2.2) fournissent matière à caractériser l'allure que peut présenter la frontière de l'objet à étudier. Nous les retrouverons donc à bon escient dans les paramètres de forme détaillés ci-dessous.

◇ **Paramètres de forme** Le paramètre de forme a pour but de quantifier la forme d'un objet. Il est sans dimension.

∗ **Facteurs de forme :** Un premier paramètre de forme est le facteur de forme. Son calcul fait souvent appel aux axes principaux de l'objet :

- la longueur $L$
- la largeur $l$
- l'épaisseur $S$, les trois devant être perpendiculaires entre eux.

Leur représentation est donnée dans la figure Fig. 2.15.

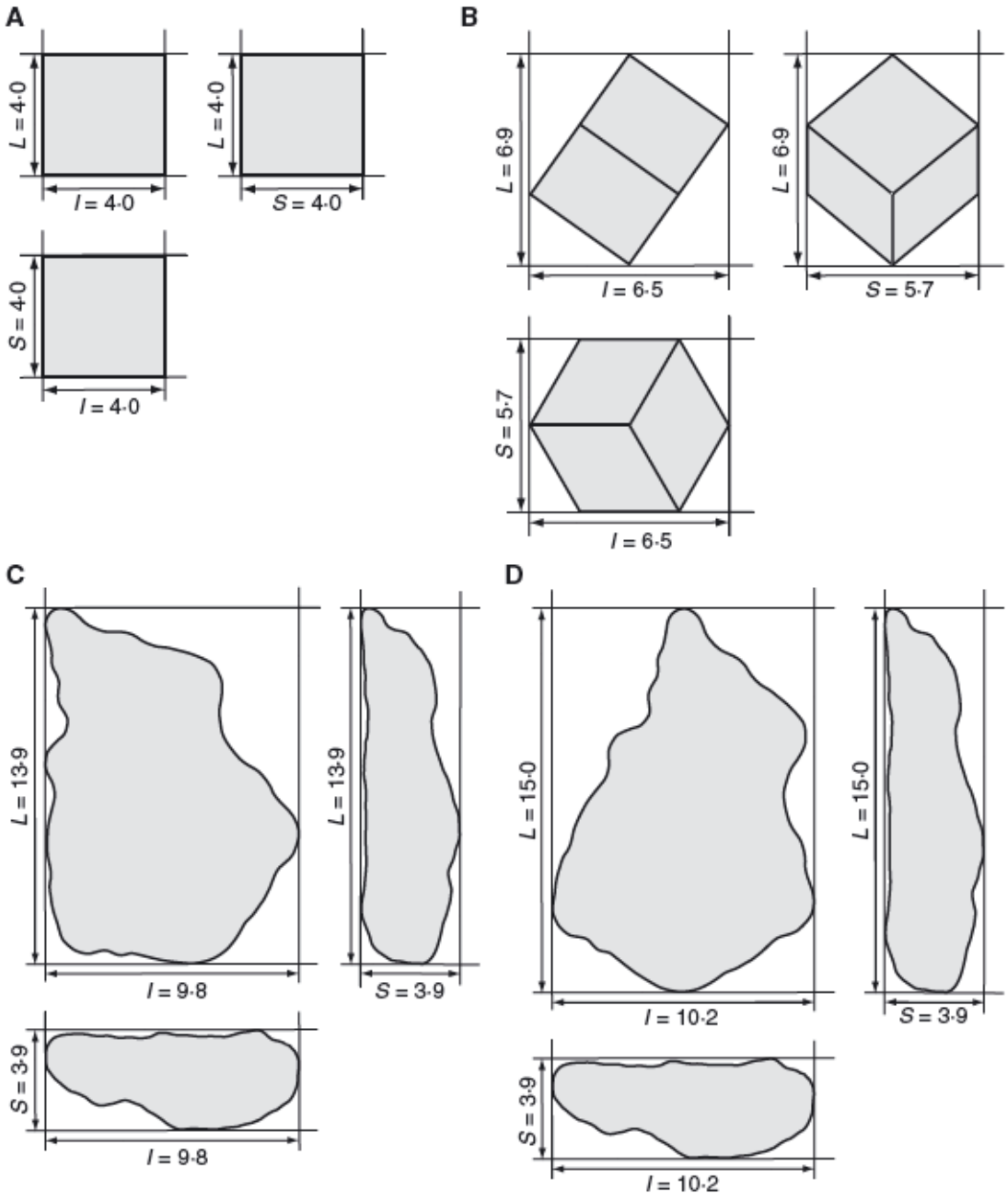



FIG. 2.15 – Paramètres $L$, $l$ et $S$ à la base des principaux facteurs de forme

Une synthèse sur les facteurs de forme, faite dans les travaux de Blott et al. en 2008 [Blott 08] révèle que, à travers la littérature les principaux facteurs sont :

$\frac{S}{L}$, $\frac{l}{L}$, $\frac{(l-S)}{L}$, $\frac{S}{l}$, $\frac{(L-l)}{(L-S)}$, $\frac{S}{(L+S-l)}$ où $L$, $S$ et $l$ sont définis dans la figure Fig. 2.15.

Plusieurs définitions existent car aucune n'est entièrement satisfaisante : la définition choisie dépend souvent de la caractéristique à faire ressortir. Cependant, toutes ces définitions vérifient

les mêmes critères :

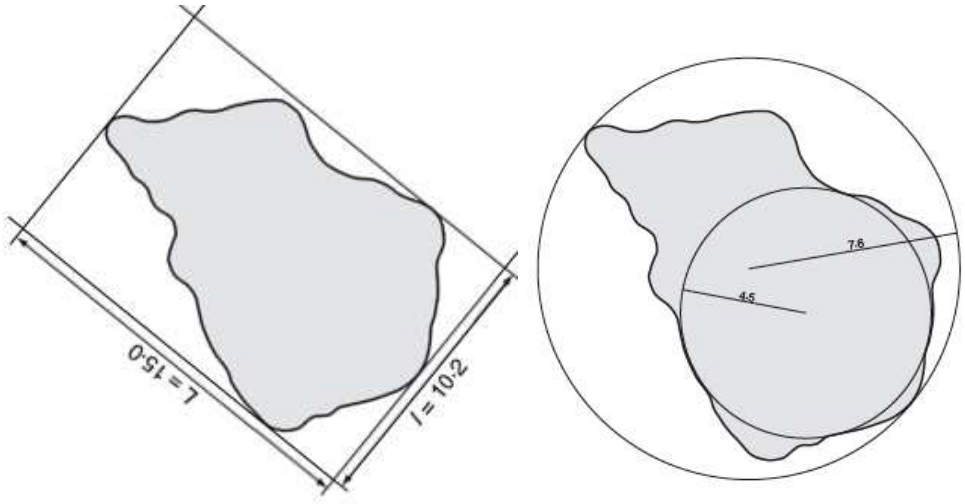
- $L > l = S$ : l'objet sera dit allongé
- $L = l > S$ : l'objet sera dit plat
- $L = l = S$ : l'objet sera dit isométrique

∗ **Circularité :** La circularité est un paramètre permettant de comparer la forme de la frontière extérieure avec un cercle (qui est notamment un objet de diamètre de Féret constant, entre autres critères).

La relation la plus utilisée dans la littérature pour calculer ce facteur est la suivante :

$$Circ = \frac{P^2}{A} \tag{2.27}$$

où $P$ est le périmètre de l'objet et $A$ son aire (cf. [Janoo 98], [Blott 08]).




(a) Objet d'origine (b) Etude de la circularité

FIG. 2.16 – Illustration de la circularité : comparaison de la frontière avec un cercle suivant la définition de [Riley 41]

Selon Riley, la circularité vaut la racine carrée du rapport entre le diamètre du plus grand cercle inscrit et le diamètre du plus petit cercle circonscrit. La figure Fig. 2.16(b) illustre ces deux cercles.

∗ **Elongation :** Le calcul de l'élongation passe par le calcul de l'ellipse de Legendre. Cette ellipse a, par définition, le même centre de gravité et les mêmes moments d'inertie d'ordre 2 que l'objet étudié. En discret, elle est calculée au moyen des tenseurs d'inertie (cf. chapitre suivant).

Ce sont les axes principaux de l'ellipse de Legendre, $a$ et $b$, qui permettent de définir l'élongation $E$ par la relation suivante :

$$E = log_2 \frac{a}{b} = \ln \frac{a}{b} \cdot \ln \frac{1}{2} \tag{2.28}$$

L'utilisation de ce paramètre de forme se retrouve dans différents travaux sur la caractérisation de la taille et de la forme de grains : [Dormann 02],[Mikli 01] et [Abouel-Kasem 09].

Une autre définition part du même principe mais avec un rectangle.

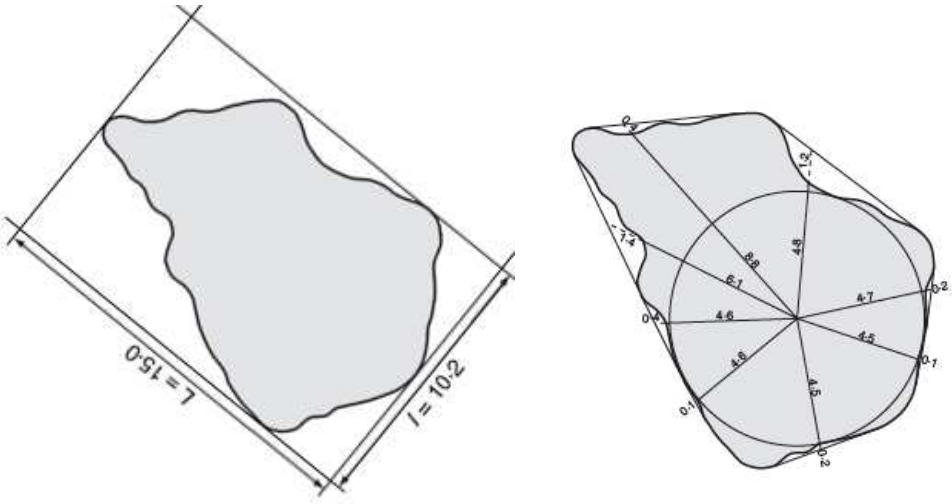
∗ **Rondeur :** Le terme rondeur est relatif à la rondeur ou l'angularité des coins et des bords.
Il y a un consensus pour dire que la rondeur d'une forme fait plus référence à la forme de ses angles et de ses bords qu'à la mesure dans laquelle son contour approche d'un cercle (d'une sphère en dimension 3). [Blott 08]

La rondeur dépend donc du rayon de courbure des coins de l'objet. Toutes les mesures proposées dans la littérature pour définir la rondeur sont basées sur ce concept, cependant les méthodes varient en fonction du choix du rayon de courbure. On peut considérer celui d'un coin particulier ou quelconque.

∗ **Irrégularité :** L'irrégularité est relative à la déviation d'un objet par rapport à une forme régulière (courbe ou droite). Le paramètre d'irrégularité permet de voir si l'objet est cranté ou non.

Le terme régulier est utilisé pour décrire des formes avec des parties droites, ou ayant une surface extérieure lisse (continument dérivable ou plus), en dimension 2 ou 3.
Une forme présentant des indentations (concavités) ou des protubérances (convexités) significatives peut être décrite comme étant irrégulière.

Une mesure d'irrégularité est développée à partir de la quantification du nombre et de l'importance de la surface de ces protubérances et indentations visibles sur des images 2D. Ceci est calculé relativement à la profondeur des concavités (mesurée à partir du centre du plus grand cercle inscrit à l'objet étudié), et la longueur des projections (mesurée à partir de l'enveloppe convexe).




(a) Forme originale (b) Traitement de l'irrégularité

FIG. 2.17 – Illustration de l'irrégularité d'un objet [Blott 08]

L'indice d'irrégularité se formule de la façon suivante :

$$I_{(2D)} = \sum \frac{y - x}{y} \tag{2.29}$$

Avec :

- x : distance entre le centre du plus grand cercle inscrit et le point de la concavité le plus proche
- y : distance entre le centre du plus grand cercle inscrit et l'enveloppe convexe, mesurée dans la même direction que x (cf. figure Fig. 2.17).

Le degré total de l'irrégularité est donné par la somme des valeurs pour chaque concavité.

∗ **Compacité :** Elle se définit comme étant le rapport entre l'aire A de l'objet X et l'aire d'un cercle de périmètre P, P étant le périmètre de X.

◇ **Paramètres topologiques** Un paramètre topologique est, de même que les paramètres de taille, un nombre sans dimension. Les principaux paramètres topologiques sont (cf. [Salermo 05]) :

- le nombre de composantes connexes : nombre d'objets élémentaires connexes, i.e. d'un seul tenant (au nombre de 3 dans Fig. 2.18),
- le nombre de trous dans les composantes connexes (au nombre de 2 dans Fig. 2.18),
- le nombre d'Euler-Poincaré : différence entre le nombre de composantes connexes et le nombre de trous de l'objet étudié (valant 1 dans Fig. 2.18),
- le nombre de concavités de la frontière (qui est égal au nombre de convexités).

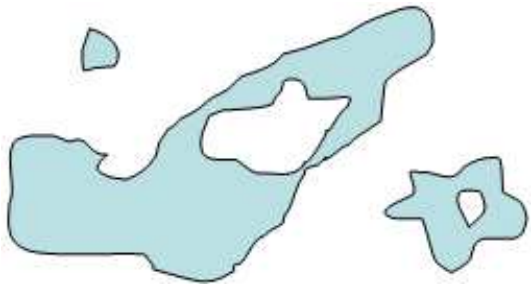


FIG. 2.18 – Paramètres topologiques : le nombre de trous est 2, le nombre de composantes connexes est 3, le nombre d'Euler-Poincaré vaut donc 1.

◇ **Paramètres de répartition spatiale** Il existe plusieurs façons d'étudier la répartition spatiale d'un objet et ici seront présentées les trois principales régulièrement trouvées dans la littérature.

1. La dispersion

   Un coefficient de dispersion est issu des axes principaux $a$ et $b$ de l'ellipse de Legendre de l'objet, comme cela a déjà été introduit dans la partie sur l'élongation (partie 2.2.2.2) :

   $$D = log_2 \pi ab = \ln \pi ab \cdot \ln \frac{1}{2} \tag{2.30}$$

   Ce coefficient est toujours positif.

   Ce paramètre de forme au moyen de l'ellipse de Legendre est utilisé dans les travaux de Dormann et al. en 2002 [Dormann 02], Mikli et al. [Mikli 01] et Abouel-Kasem et al. en 2001 [Abouel-Kasem 09] en 2009.

2. Covariogramme

La covariance d'un ensemble A au pas h est définie comme la probabilité pour que cet ensemble A, translaté d'un vecteur $\vec{h}$, intersecte l'ensemble A de départ. Il s'agit donc du volume de l'intersection de l'image translatée avec l'image de départ.

En analyse d'images, la covariance présente de nombreux intérêts. Notamment, elle permet de détecter l'anisotropie et la périodicité de l'agencement des objets d'une image dans la direction considérée, et donc de caractériser la dispersion sur une image.
La courbe du covariogramme traduit l'état de dispersion des éléments de l'échantillon dans la direction étudiée comme cela est exprimé dans l'ouvrage de Soille (1999) [Soille 99].

3. Rose des directions

La rose des directions a été développée et utilisée dans différents contextes : par Launeau et Robin (1996) [Launeau 96] et Ketcham (2005) [Ketcham 05] pour une analyse d'images de minerais. Les travaux de Pirard et al. en 1970 [Pirard 07] en fait l'utilisation pour l'analyse de la texture des images de grains. Elle permet de mettre en évidence les orientations préférentielles. Elle comptabilise, à partir du centre de gravité de l'objet étudié, la somme des segments de droite rencontrés dans des directions choisies.

Par ailleurs, il est montré dans l'article [Launeau 96] que la rose des directions peut se déduire de la rose des interceptes.

◇ **Bilan** Dans la partie 2.2.2.2 ont été présentés les principaux outils employés pour la caractérisation d'objets, et notamment de grains, soit à partir d'images, soit à partir d'un support en 2 dimensions. Cependant, il existe une restriction plus ou moins importante des informations sur l'objet initial qui est, lui, en dimension 3D.
A partir d'informations 2D, des outils ont été développés pour remonter aux paramètres 3D. Dans les parties suivantes 2.2.2.3, 2.2.2.4 et 2.2.2.5 seront abordées les principales méthodologies mises en place pour le passage du 2D au 3D.

#### 2.2.2.3 Stéréologie : de la dimension 2 à la dimension 3D

Les images des objets étudiés sont soit celles des projections, soit celles des sections de ces objets. Mais dans les deux cas, l'un des problèmes majeurs de l'analyse d'image est que l'étude porte sur un support bidimensionnel alors que les objets sont tridimensionnels. Ceci ne donne accès qu'à des paramètres en deux dimensions alors que l'intérêt est porté le plus souvent sur des paramètres en trois dimensions [Coster 01] [Russ 07].

◇ **Principe de base de la stéréologie** La stéréologie est un ensemble de méthodes qui permettent d'estimer des informations dans un espace en deux ou trois dimensions (espaces $\mathbb{R}^2$ et $\mathbb{R}^3$), à partir de mesures réalisées dans un espace de dimension inférieure (espace $\mathbb{R}^1$ ou respectivement $\mathbb{R}^2$) [Aherne 82] [Elias 84].
Elle se base sur l'interprétation des images planes (section ou projection) par des critères de probabilité géométrique.

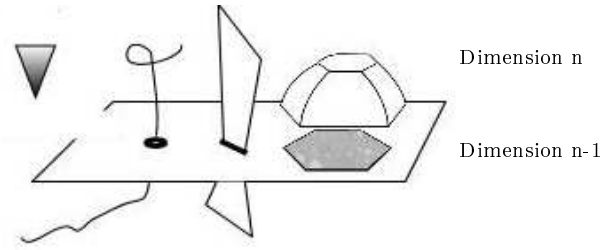



FIG. 2.19 – Passage de n à n-1 sur une section ou une projection

Le principe de la stéréologie s'appuie sur la traversée de l'objet étudié par un plan : l'impression obtenue est une surface appelée section de l'objet. Si ce plan est extérieur à l'objet, la surface étudiée est la projection de l'objet (ou profil ou surface projetée).

Ainsi, un objet solide apparaît comme une série de surfaces, une surface comme une série de lignes, et une ligne comme un ensemble de points comme on peut le voir dans la figure Fig. 2.19.

◇ **Notation internationale des paramètres stéréologiques** Tout d'abord il est important d'aborder les règles de la nomenclature en stéréologie, qui sont très précises. En effet, les paramètres stéréologiques sont définis par rapport à un espace de référence. Dans la notation du paramètre sont décrits le type de mesure effectuée et le type de mesure de référence. Cette nota-

tion répond à des règles internationales, fixées par la Société Internationale de Stéréologie (ISS) dont le site officiel est [ISS 09].

- Le paramètre mesuré s'écrit avec une lettre majuscule :

  V=Volume,

  A=Aire,

  L=Longueur,

  P=Nombre de points,

  S=Surface (frontière de l'objet),

  N=Nombre de connexités.

- Cette lettre majuscule est suivie d'une lettre en indice, caractérisant le paramètre de l'espace de référence : V, A, L, P pour volume, aire, longueur et point.

◇ **Paramètres stéréologiques** Seul un nombre restreint de paramètres, ramenés à l'unité d'espace, peut être mesuré. Ces paramètres stéréologiques sont résumés dans le tableau Tab. 2.1.

| Espace | Paramètres stéréologiques | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\mathbb{R}^3$ | $V_V(X)$ (Proportion volumique) | $S_V(X)$ (Surface spécifique) | $M_V(X)$ (Intégrale de courbure spécifique) | $N_V(X)$ (Nombre de connexité spécifique/unité de vol.) |
| $\mathbb{R}^2$ | $A_A(X)$ (Proportion surfacique) | $L_A(X)$ (Périmètre spécifique) | $N_A(X)$ (Nombre de connexité spécifique/unité de surf.) | |
| $\mathbb{R}^1$ | $L_L(X)$ (Proportion linéique) | $N_L(X)$ (Nombre de connexité spécifique/unité de long.) | | |
| $\mathbb{R}^0$ | $P_P(X)$ (Proportion de points) | | | |

TAB. 2.1 – Principaux paramètres stéréologiques

Des relations permettent de passer de certains paramètres stéréologiques à d'autres (cf.

[Elias 84]) :

$$\begin{aligned} V_V(X) &= A_A(X) = L_L(X) = P_P(X) \\ S_V(X) &= 4 \cdot N_L(X) \\ L_A(X) &= \pi \cdot N_L(X) \\ M_V(X) &= 2\pi \cdot N_A(X) \end{aligned} \tag{2.31}$$

Ces paramètres sont mesurés dans la majorité des cas sur des échantillons. Une estimation globale est déduite par un calcul de probabilité.

D'autres paramètres stéréologiques marginaux mais non moins utilisés viennent de paramètres 2D plus spécifiques :

- Rose des intersections en 3D

  Généralisation à la dimension 3, de la rose des interceptes présentée précédemment pour des images 2D.

- Périmètre de surface de section.

  Il s'agit du rapport entre l'aire et le périmètre calculés sur une image de section de l'échantillon.

Egalement des mesures de facteurs d'anisotropie, notés FA, d'un objet 3D pourront être déduites de mesures en dimension 2 :

- à partir des aires des surfaces projetées, $SP$, minimales et maximales sur les projections de direction $\theta_i$ :

$$FA_{SP} = \frac{\min\limits_{\theta_i} SP}{\max\limits_{\theta_i} SP} \tag{2.32}$$

- à partir des longueurs d'interceptes $Int$ maximales sur les projections de direction $\theta_i$ (uniquement sur des objets convexes) :

$$FA_{Int} = \frac{\min\limits_{\theta_i} \max Int}{\max\limits_{\theta_i} \max Int} \tag{2.33}$$

◇ **Conclusion des paramètres stéréologiques** Nous avons donc vu dans cette partie les éléments de stéréologie permettant de caractériser géométriquement des grains. Nous allons voir maintenant un autre type de caractérisation : la géométrie intégrale, permettant de dresser des cartographies de convexes. Cet outil est très utile dans la caractérisation géométrique des grains car souvent ceux-ci sont modélisés par des convexes.

#### 2.2.2.4 Géométrie intégrale : cartographie des convexes

La variété des descripteurs de taille ou de forme présents dans la littérature en général, et dont, ci-dessus, n'a été présenté qu'un petit nombre, vient du fait qu'ils peuvent être créés et définis en fonction d'une application précise. De plus, il n'existe pas de théorie synthétisant les propriétés de ces mesures.

◇ **Ensemble convexe** Rappelons qu'un ensemble E est dit convexe si, étant donné deux points x et y dans E, le segment [x,y] reste entièrement contenu dans E. De manière plus précise, un sous-ensemble D d'un espace affine réel est appelé convexe si $\lambda x + (1-\lambda)y \in D$, quels que soient x et y dans D et $\lambda \in [0,1]$, c'est-à-dire que le segment est contenu dans D.

Propriétés :

1. Une intersection quelconque, finie ou infinie (dénombrable ou non) de convexes est convexe.

2. La réunion de deux convexes n'est en général pas un convexe.

3. L'enveloppe convexe d'un sous-ensemble A quelconque est le plus petit convexe contenant A. C'est l'intersection de tous les convexes contenants A.

Un ensemble convexe est compact s'il est borné et fermé. La famille des convexes compacts sera noté $\mathbb{K}$. Ce qui suit portera sur des éléments de cette famille mathématique qui est un anneau.

◇ **Fonctionnelles de Minkowski** Dans son ouvrage datant de 1903 [Minkowski 03], Minkowski a montré que la description de la géométrie d'un objet convexe se réduit à l'utilisation de

trois mesures (fonctionnelles) en dimension 2 (quatre mesures en dimension 3). En dimension 2, il s'agit :

- de l'aire,
- du périmètre,
- du nombre d'Euler (différence entre le nombre de composantes connexes et le nombre de trous de l'objet).

En dimension 3, il s'agit :

- du volume $V$,
- de l'aire $S$,
- de l'intégrale de la courbure moyenne $M$,
- du nombre d'Euler $\chi$.

Hadwiger a de plus montré dans [Hadwiger 57] que toute mesure satisfaisant les trois propriétés citées précédemment peut être écrite comme une combinaison linéaire des trois (en dimension 2) ou quatre (en dimension 3) fonctionnelles de Minkowski, ce qui montre l'importance de ces mesures qui forment alors un système complet de mesures géométriques dans l'ensemble des convexes .

Ces mesures ont ensuite été développées et leurs propriétés explicitées dans le domaine appelé la géométrie intégrale [Santalo 04]. Hadwiger a montré dans [Hadwiger 57] qu'elles vérifient les propriétés suivantes :

1. La C-additivité : $\Phi(K_1 \cup K_2) = \Phi(K_1) + \Phi(K_2) - \Phi(K_1 \cap K_2)$, $K_1 \in \mathbb{K}$ et $K_2 \in \mathbb{K}$ étant deux convexes (par exemple : le volume de l'union de deux convexes est égale à la somme des volumes des convexes diminuée du volume de l'intersection).

2. L'invariance dans les déplacements rigides (translations et rotations) : $\Phi(gK) = \Phi(K)$, avec $K \in \mathbb{K}$ , g étant un mouvement rigide dans l'espace.

3. La continuité : $\Phi(K_l) \rightarrow \Phi(K)$ lorsque $K_l \rightarrow K$ au sens de la distance de Hausdorff ([Hausdorff 05] [Rucklidge 96]), et $K_l \in \mathbb{K}$ et $K \in \mathbb{K}$ (robustesse par rapport à des petites variations)

Avec des mesures légèrement affaiblies (cf. [Rucklidge 96]), il est possible d'étendre ces résultats à des unions finies de convexes. Notamment, ceci permet de calculer les mesures de Minkowski

de tableaux de voxels et donc de généraliser ces mesures à la dimension 3 [Blasquez 08].

Nous avons vu les bases de la géométrie intégrale car souvent les grains sont modélisés par des convexes. Une population de grains est donc souvent modélisés par une distribution de convexes ce qui n'est pas aisé. Il est fréquent alors, afin d'étudier la répartition des agrégats, d'assimiler ces convexes à leur centre. La population des grains devient alors une distribution de points qui est alors caractérisé par la géométrie stochastique présentée dans la partie suivante.

#### 2.2.2.5 Géométrie stochastique : caractérisation de la distribution de grains

Beaucoup d'ensembles observés dans la nature peuvent être modélisés par un ensemble de points. En particulier, un ensemble de grains peut être vu comme une distribution de points définis par la position des grains. Les points sont normalement appelés *germes* d'un modèle. C'est la raison pour laquelle nous exposerons les principes de la géométrie qui est l'étude des processus aléatoires de points (cf. [Mecke 80] [Stoyan 95] [Mecke 00] [Mecke 05]).

◇ **Distribution de points :** Afin d'étudier les propriétés morphologiques de ces ensembles de points, ils sont considérés comme les centres de disques (ou sphères en 3D) de rayon $r$ (cf. Fig. 2.21). Ces disques (sphères) sont appelés *grains* du modèle. L'étude de l'image (2D ou 3D) obtenue nous donne alors des informations sur la distribution des germes.

Pour la représentation des grains sur un maillage carré (ou cubique en dimension 3), les points (germes) sont tout d'abord positionnés et représentés par un carré noir. Un carré est défini comme étant à l'intérieur d'un grain s'il est entièrement situé (arrêtes, sommets et face compris) à une distance inférieure ou égale à $r$ des germes. On obtient alors la modélisation des grains cf. Fig. 2.20. Les disques forment donc une approximation discrète des grains dans l'espace euclidien.

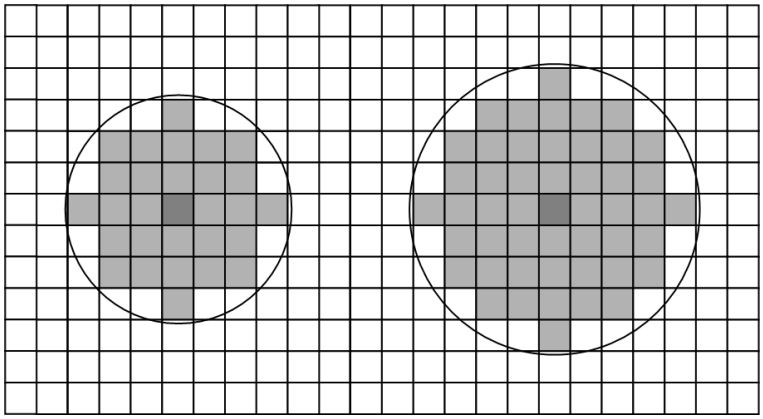


FIG. 2.20 – Construction des grains à partir de germes. A gauche : grain avec $r = 3$. A droite, grain avec $r = 4$.

Plus $r$ est grand, plus la forme de l'objet obtenu approche de celle d'un disque. A partir d'une image réelle, plus fine sera l'échelle d'une image, plus la modélisation s'approche du profil réel de l'objet.

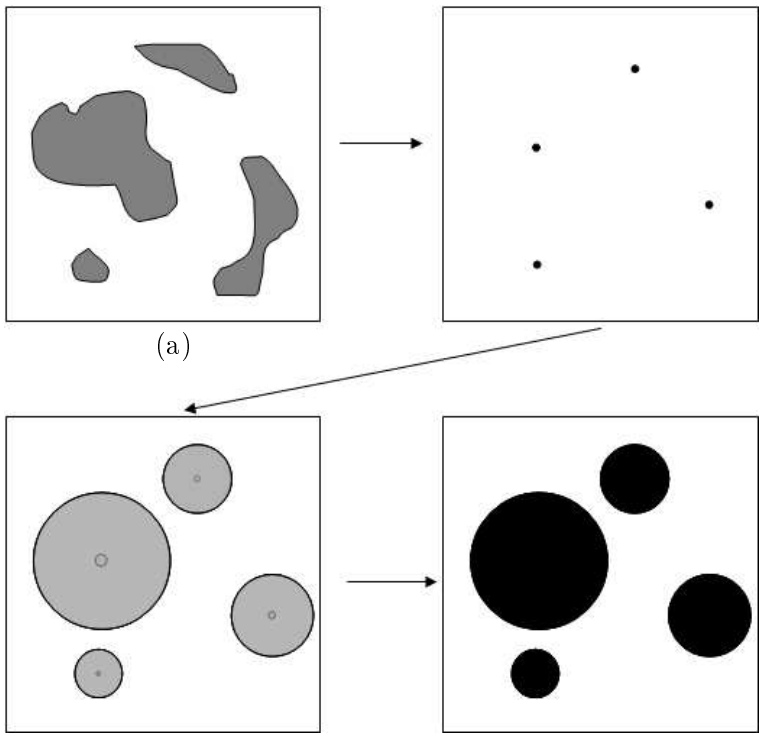



FIG. 2.21 – Approximation de la distribution d'objets par une population de disques d'aire équivalente

Au cours de cette transformation d'une image d'agrégats, il existe deux sortes de traitement des données. La première consiste à traiter au moyen de différentes fonctions la distribution

de points, en s'arrêtant donc à la seconde étape de la figure Fig. 2.21. Ces fonctions seront du type fonctions radiales ou de Ripley et seront développées dans la partie suivante (partie 2.2.2.5).

◇ **Principales fonctions statistiques :** Les principaux estimateurs et les caractéristiques des distributions de points seront présentés dans cette partie, dans le cas général de l'espace $\mathbb{R}^d$. Considérons un ensemble de points aléatoires $X = \{x_n\}$ et soit $N(B) = \#\{n : x_n \in B\}$ c'est-à-dire le nombre de points $x_n$ de $X$ situé à l'intérieur d'un voisinage $B$.

∗ **La mesure d'intensité :** La mesure d'intensité $\Lambda$ est définie par :

$$\Lambda(B) = E(N(B)) \tag{2.34}$$

pour un voisinage B donnée. Donc $\Lambda(B)$ est le nombre moyen de points dans $B$. Dans le cas de distributions homogènes, il est suffisant de considérer l'intensité $\lambda$, puisqu'alors on a :

$$\Lambda(B) = \lambda V(B) \tag{2.35}$$

où $V(B)$ correspond au volume de $B$.

L'estimateur $\widehat{\lambda}$ découlant naturellement est le suivant :

$$\widehat{\lambda} = \frac{N(B)}{V(B)} \tag{2.36}$$

A partir de la distribution des distances au plus proche voisin, les travaux de Stoyan et al. relatés dans l'article [Stoyan 01] préconise l'opérateur suivant :

$$\widehat{\lambda} = \sum_{x_n \in B} \frac{1_{B \ominus b(o,s(x_n))(x_n)}}{V(B \ominus b(o, s(x_n)))} \tag{2.37}$$

où

- $\ominus$ est la fonction morphologique d'érosion,
- $s(x_n)$ est la distance de chaque $x_n$ à son plus proche voisin,
- $b(x, r)$ est la boule de rayon $r$ et de centre $x$.

Suivant l'article de Stoyan et al. 2000 [Stoyan 00a], la formulation conseillée de l'estimateur

$\widehat{\lambda}$ est la suite :

$$\widehat{\lambda}^2 = \frac{N(B)(N(B)-1)}{V(B)^2} \tag{2.38}$$

La raison en est que, même pour une distribution de Poisson, ce n'est pas un estimateur biaisé.

Cependant, la mesure d'intensité fournit une quantité unique. C'est pourquoi les fonctions statistiques de second ordre sont souvent utilisées, car elles donnent une série de valeurs en tant que fonction de la distance entre les points. Ces valeurs indiquent quelle sorte d'interaction entre les points prévaut à une certaine distance considérée. En effet, cette interaction peut consister en une attraction (clustering) ou une répulsion, ou aucun effet du tout.

Pour l'estimation des statistiques sommaires, il est conseillé de s'appuyer sur la stationnarité et l'isotropie comme hypothèses de modèle mathématique. En pratique, l'isotropie signifie l'absence d'orientation préférentielle des points. La stationnarité implique qu'il n'y a pas de gradient systématique de la densité, et que chaque zone de l'espace étudié contient potentiellement des points.

∗ **K-Function :** La fonction de Ripley appelée K-Function, notée $K(r)$, est l'une des fonctions les plus fréquemment utilisées pour étudier une distribution de points [Ripley 04] [Ripley 76] [Stoyan 95] [Stoyan 94].
Cette fonction est définie telle que $\lambda K(r)$ vaut le nombre de points $x_n$ situés à l'intérieur de la boule $b(x_n, r)$ centrée en un point aléatoirement choisi $x_n$ qui lui-même n'est pas décompté.

Plus formellement :

$$K(r) = E\left(\sum_{x_n \in X} \frac{N(b(x_n, r)) - 1}{\lambda^2 \cdot V(B)}\right) \tag{2.39}$$

où $b(x_n, r)$ est la boule de centre $x_n$ et de rayon $r$.

∗ **L-Function :** L'inconvénient majeur de l'estimateur $K(r)$ est qu'il n'est pas performant pour gérer les problèmes de bords, comme cela est décrit de l'article de Diggle (2003) [Diggle 03] et celui de Stoyan (1994) [Stoyan 94]. C'est pour contourner ce problème que la fonction L est définie de la façon suivante :

$$L(r) = \sqrt{(\frac{K(r)}{\pi})} \tag{2.40}$$

∗ **Fonction de distribution de paires** Analogiquement à la fonction de densité de probabilité qui est la dérivée de la fonction de répartition, il y a la fonction de corrélation de paires (en anglais *pair correlation function*), notée $g(r)$, qui peut être obtenue après différenciation et normalisation de $K(r)$ :

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r}\frac{dK(r)}{dr} \tag{2.41}$$

Un estimateur pour $g(r)$ est donné par :

$$\widehat{g}(r) = \frac{\widehat{\varrho^{(2)}}(r)}{\widehat{\lambda^2}} \tag{2.42}$$

avec :

$$\widehat{\varrho^{(2)}} = \frac{1}{2\pi r}\sum_{\substack{x_i,x_j\in B\\ i\neq j}}\frac{k_h(r-\|x_i-x_j\|)}{V(B_i\cap B_j)} \tag{2.43}$$

est utilisé dans l'article [Stoyan 00b] $k_h$ est le noyau de Epanechnikov défini par :

$$k_h(x) = \frac{3}{4h}(1-\frac{x^2}{h^2})1_{(-h,h)}(x) \tag{2.44}$$

et $B_j$ est l'ensemble des éléments dans la boule de centre $x_j$.

∗ **Distribution des distances aux plus proches voisins** La distribution des distances au plus proche voisin $D$ est la fonction de distribution de la distance d'un point aléatoirement choisi $x_n$, d'un processus de points stationnaire à son plus proche voisin. Donc $D(r)$ est la probabilité qu'un point choisi aléatoirement $x_n$ ait un voisin à une distance inférieure ou égale à $r$. En accord avec Stoyan et al. (2001) [Stoyan 01] est défini l'opérateur de Hanish [Hanish 84] :

$$\widehat{D_H}(r) = \sum_{x_n\in B}\frac{1_{B\ominus b(0,s(x_n))}(x_n)1_{(0,r]}(s(x_n))}{V(B\ominus b(O,s(x_n)))} \tag{2.45}$$

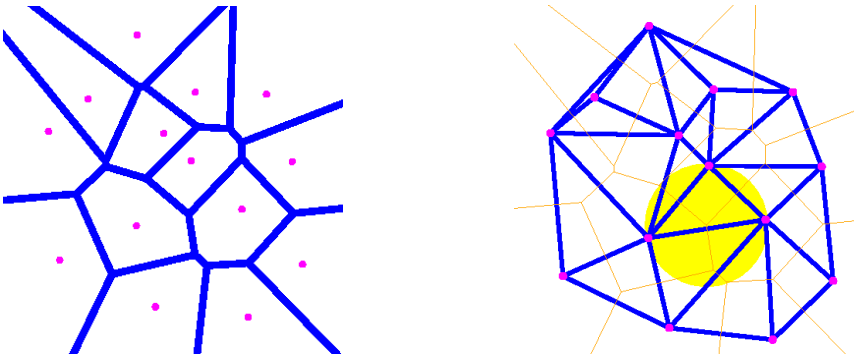
Les principaux estimateurs viennent ici d'être présentés. Plus de détails sont disponibles dans l'article [Beil 05].

◇ **Diagrammes de Voronoï :** Définition :
Soit S un ensemble de n points (ou sites) de l'espace euclidien en dimension d. Pour chaque site p de S, la cellule de Voronoï V(p) de p est l'ensemble des points de l'espace qui sont plus proches de p que de tous les autres sites de S. Le diagramme de Voronoï de V(S) est la décomposition de l'espace formée par les cellules de Voronoï des sites. La figure Fig. 2.22(a) illustre le diagramme

de Voronoï en dimension 2.

La triangulation de Delaunay de S est le dual géométrique du diagramme de Voronoï de S : deux points de S sont reliés par une arête dans la triangulation de Delaunay si et seulement si leurs cellules sont adjacentes dans le diagramme de Voronoï de S. La figure Fig. 2.22(b) illustre le diagramme de Voronoï en dimension 2.

Les diagrammes de Voronoï sont des structures de données permettant de résoudre de nombreux problèmes comme la recherche de plus proches voisins. Par exemple, dans les travaux [Sastry 97a], [Sastry 97b] ces diagrammes sont utilisés pour caractériser les vides dans une distribution d'atomes. Les travaux de [Luchnikov 02] cherchent à caractériser les sphères réparties dans une enveloppe de géométrie définie.



(a) Diagramme de Voronoï (b) Diagramme de Delaunay

FIG. 2.22 – Diagramme de Voronoï et son dual : la triangulation de Delaunay (cf. [Devilliers 00])

### 2.2.3 Synthèse des paramètres de caractérisation géométrique

Le tableau Tab. 3.8 synthétise les paramètres de caractérisation géométrique possibles vu dans ce chapitre.

## 2.3 Bilan

Dans ce chapitre a été citée une palette d'outils de caractérisations optiques et géométriques ainsi que les paramètres auxquels chacun de ces outils permet d'accéder.

| Caractéristique / Méthodes | Taille | Forme | Répartition spatiale |
|---|---|---|---|
| Méthodes physiques : | Tamissage | X | X |
| | Sédimentométrie | X | X |
| | Centrifugation | X | X |
| | Diffraction laser | X | X |
| | Turbidimétrie | X | X |
| Analyse d'image | | | |
| - Morphométrie : | Param. de taille objets englobants | Param. de forme | Param. de répartition spatiale, objets englobants |
| - Géom. Intégrale : | Fonct. de Minkowski | Diagr. de Blaschke | Diagr. de Blaschke |
| - Stéréologie : | | | |
| - Géom Stochastique : | Fonct. radiales | Fonct. radiales | Fonct. radiales |
| | Diagr. de Delaunay-V. | Diagr. de Delaunay-Voronoï. | Diagr. de Delaunay-Voronoï |

FIG. 2.23 – Synthèse des paramètres de caractérisation géométrique

Le paramètre optique que nous avons retenu est la section efficace de diffusion, notée Csca. Ce choix vient du fait que certaines études ont montré le lien de ce paramètre optique avec la géométrie de l'agrégat, comme expliqué dans la partie 2.1. Ce choix est également motivé par le fait que, contrairement à d'autres paramètres optiques, il est facilement mesurable. Le modèle optique utilisé est le modèle GMM. Plusieurs raisons motivent ce choix. Tout d'abord ce modèle est directement issu du modèle de Mie, base de tous les modèles optiques. Ce modèle, développé de 1997, ne cesse d'être utilisé et testé depuis lors, comme le montrent les nombreuses publications dont il a fait l'objet. C'est une méthode exacte, qui a fait ses preuves face aux expérimentations [Xu 01]. En outre cette méthode permet la validation d'algorithmes proposés pour la méthode T-Matrix [Li 10], mais surtout [Auger 02].

Nous avons dressé un état de l'art non exhaustif de ces paramètres géométriques susceptibles de caractériser les principaux aspects de la géométrie des agrégats. Nous devrons sélectionner, après comparaison et analyse, les plus pertinents vis-à-vis du paramètre optique.

Pour résumer, dans le chapitre suivant sont exposés différents travaux de recherche. Tous d'abord un premier travail sur la modélisation des agrégats est présenté. Ensuite, une étude préliminaire optique est effectuée afin de préciser le paramètre optique Csca. Enfin, les travaux de recherche sur le lien entre ces différents paramètres sont également l'objet de l'étude présentée dans le chapitre suivant.

# Chapitre 3

# Cadre de l'étude / Expérimentations préliminaires

**Sommaire**


**3.1 Cadre de l'étude et modélisation . . . . . 54**

3.1.1 Données géométriques . . . . . 54

3.1.2 Synthèse des paramètres géométriques de construction . . . . . 60

3.1.3 Données optiques : paramètres du modèle GMM . . . . . 62

3.1.4 Temps de calcul . . . . . 65

**3.2 Etude préliminaire optique . . . . . 66**

3.2.1 Orientations . . . . . 66

3.2.2 Recherche du nombre suffisant d'orientations . . . . . 67

3.2.3 Mise en place de l'étude optique des agrégats . . . . . 69

3.2.4 Conclusion . . . . . 82

**3.3 Etude préliminaire géométrique . . . . . 82**

3.3.1 Sélection des différentes caractéristiques géométriques à étudier . . . . . 83

3.3.2 Notions de théorie de l'information . . . . . 85

3.3.3 Etude préliminaire des paramètres d'anisotropie . . . . . 86

3.3.4 Etude préliminaire des caractéristiques de taille et forme . . . . . 95

3.3.5 Conclusion et discussion sur l'étude préliminaire géométrique . . . . . 99

**3.4 Bilan . . . . . 100**

## 3.1 Cadre de l'étude et modélisation

### 3.1.1 Données géométriques

Afin de mener à bien nos travaux nous avons choisi d'étudier des agrégats ayant une géométrie relativement simple, mais néanmoins réaliste. De cette façon, connaissant leurs paramètres géométriques, nous souhaitons établir un lien entre ces paramètres et différents aspects de la section efficace de diffusion.

La modélisation géométrique des agrégats se fait suivant deux niveaux d'échelle.

#### 3.1.1.1 Premier niveau d'échelle

Les particules du premier niveau d'agrégation (le plus fin), aussi dites particules primaires, ont une géométrie sphérique. Cette donnée est imposée par les hypothèses de construction du modèle optique utilisé. Pour un agrégat, les particules primaires le composant auront toutes le même rayon $R_{pp}$. Ce rayon a été choisi égal à 0.03 $\mu$m, 0.015 $\mu m$, 0.01 $\mu m$. Nous avons sélectionné ces valeurs au regard de l'ordre de grandeur observé des particules primaires de l'échelle 1 (cf. [Berrada 09] [Andersen 03] par exemple).

#### 3.1.1.2 Second niveau d'échelle

Les agrégats se forment en donnant un second niveau d'échelle présentant une géométrie qui lui est propre. Cette géométrie constitue l'enveloppe de l'agrégat. Dans le cadre de cette étude, l'enveloppe est choisie convexe et répond aux critères suivants :

1 – Son volume a un ordre de grandeur qui est le même que celui d'une sphère dont le diamètre est fixé et est noté $PV_{EC}$ comme paramètre volumique de l'enveloppe convexe.
Nous étudierons trois cas : $PV_{EC} = 0.3\ \mu m$, $PV_{EC} = 0.2\ \mu m$ and $PV_{EC} = 0.1\ \mu m$.
Nos choix ont été motivés par le fait qu'il s'agit de l'ordre de grandeur observé du second niveau d'échelle dans l'agglomération multi-échelle [Berrada 09].

2 – Sa géométrie est connue.

Nous avons sélectionné les géométries suivantes :

a) Géométrie sphérique.

b) Géométrie cubique.

c) Géométrie cylindrique.

Elle est définie par deux paramètres liés $(D, H = D \times k)$, avec $k \in \{1; 2; 8; 20; 1/2, 1/8, 1/20\}$. D est le diamètre de la base du cylindre et H sa hauteur. Il y a donc deux types d'enveloppes convexes cylindriques : aplatie $(k < 1)$ et allongée $(k > 1)$.

d) Géométrie ellipsoïdale de type oblong (en anglais : prolate).

Elle est définie par trois paramètres liés $(a, a, a \times k)$, avec $k \in \{2; 20\}$. Ces trois paramètres définissent les trois axes de l'ellipsoïde.

e) Géométrie ellipsoïdale de type aplati (en anglais : oblate).

Elle est définie par trois paramètres liés $(a, a, a \times k)$, avec $k \in \{1/2; 1/20\}$. Ces trois paramètres définissent les trois axes de l'ellipsoïde.

On appellera $k$ le rapport d'anisotropie des enveloppes convexes, car, pour une forme donnée, il caractérise l'anisotropie de celle-ci. Les enveloppes des agrégats étant en dimension 3, elles possèdent trois axes principaux notés $(a, b, c)$ dont au moins deux sont égaux (d'après nos choix de géométrie des enveloppes), par exemple a=b. Alors $k = c/a$.

Par la suite, on utilisera également le rapport d'aspect $K$ qui est défini de la façon suivante. Avec les mêmes notations que précédemment, que l'on ait $a < b = c$ ou $a = b < c$, K est tel que $K = a/c$, donc on aura toujours $K > 1$. Ce paramètre sera principalement utilisé pour faciliter la lecture de certains graphs nécessitant une troisième dimension comme nous le verrons par la suite.

Outre la forme globale des agrégats découlant d'une observation expérimentale, nous avons été contraints pour notre étude à définir la disposition des particules les unes par rapport aux autres.

#### 3.1.1.3 Maillage

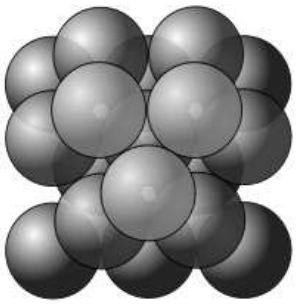
Dans une première approche, nous avons considéré la disposition des particules primaires connexes, les unes par rapport aux autres. En effet, une disposition aléatoire ne permet pas

d'identifier l'influence de ce paramètre. De plus, il est naturellement observé dans les structures expérimentales un certain ordre.
Nous avons donc choisi, dans les enveloppes prédéfinies, que les centres des particules primaires sont disposés le long d'un maillage :

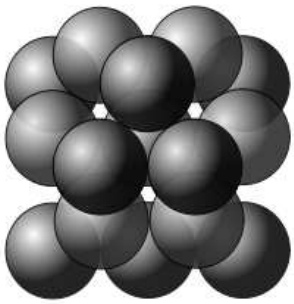
1 – cubique simple (maille élémentaire : un cube)

2 – cubique face centré (cf. Figure Fig. 3.1(a))

3 – hexagonal compacte (cf. Figure Fig. 3.1(b))



(a) Maille Cubique Face Centrée



(b) Maille Hexagonale Compacte

FIG. 3.1 – Représentation de la maille hexagonale compacte et de la maille cubique face centrée

De plus, nous avons noté que la représentation des particules le long d'un maillage est fréquente dans les études optiques (cf. [Andersen 03]).

Par la suite, nous avons dû définir un mode de remplissage des enveloppes convexes.

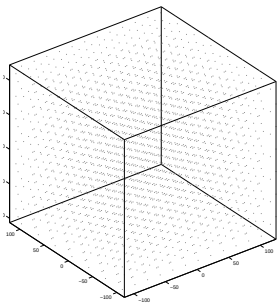
#### 3.1.1.4 Remplissage des enveloppes convexes

Dans cette partie, nous avons porté notre réflexion sur le procédé de remplissage et la compacité (dans notre travail appelé taux de remplissage).

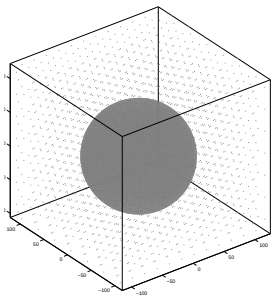
1. **Procédé de remplissage des enveloppes**

   Nous avons choisi dans notre procédé de construction des agrégats, que l'enveloppe est dans un premier temps disposée sur le maillage de façon à contenir le plus de centres possibles (figures Fig. B.2(b) Fig. B.2(b)).
   Dans un second temps, les particules sont sélectionnées quand leur centre est situé à l'intérieur de l'enveloppe comme l'illustre la figure Fig. B.2(c).
   On obtient ainsi un agrégat dont l'enveloppe est alors considérée comme pleine Fig. 3.2(e).

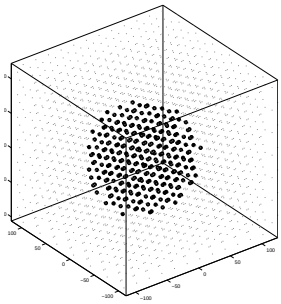
Cependant, de façon évidente, sa compacité n'est pas égale à 1, mais se rapproche de celle de la maille considérée, c'est à dire 0.52 pour la maille cubique simple et 0.74 pour les deux autres.



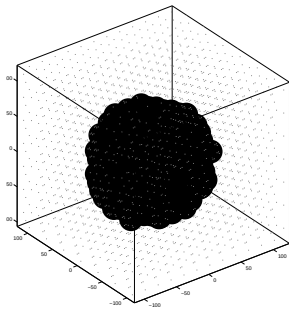
(a) Maille



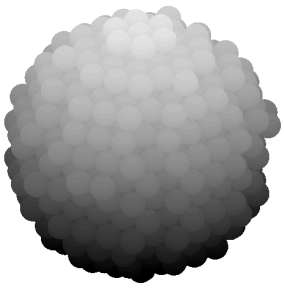
(b) Positionnement optimale de l'enveloppe convexe



(c) Sélection des centres de particules



(d) Particules sélectionnées



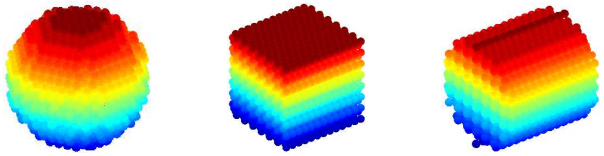
(e) Agrégat obtenu

FIG. 3.2 – Construction d'un remplissage à 100% d'une enveloppe convexe sphérique

Dans le cas du Sulfure de Zinc, la maille hexagonale compacte correspond à la wurtzite. Dans le cas de la blende (autre forme cristalline du Sulfure de Zinc), les atomes sont disposés en maille cubique face centrée.
Nous étudierons la différence entre ces deux cas.

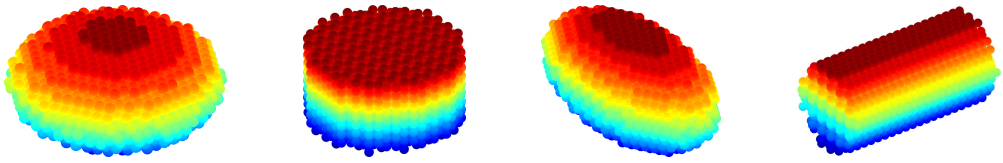
Ci-dessous sont illustrés quelques exemples d'agrégats (cf. Fig. 3.3, Fig. 3.4, Fig. 3.5 et Fig. 3.6). Tous les agrégats représentés dans ces figures ont un volume du même ordre de grandeur, ce qui n'apparaît pas forcément à cause de l'échelle : le paramètre volumique $PV_{EC}$ vaut 300 nm pour tous. Le rayon de leurs particules primaires est le même pour chaque : 10 nm. Tous sont également construits sur la maille hexagonale compacte.

L'unique paramètre géométrique de construction pour lequel ils diffèrent est la forme de l'enveloppe convexe. Consécutivement à notre processus de construction, ils diffèrent également dans le nombre de particules les constituant, Npp, même si ce nombre reste sensiblement le même pour tous les agrégats (donnée précisée en légende de chaque agrégat).



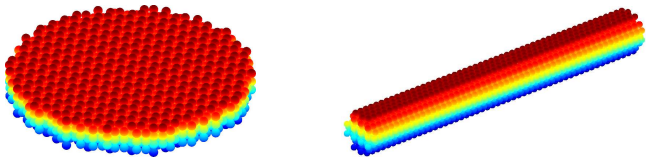
(a) (b) (c)

FIG. 3.3 – Illustration de différents agrégats dont l'enveloppe convexe pleine, et de rapport d'aspect K=1, est : (a) sphérique Npp=2505, (b) cubique Npp=2625, (c) cylindrique avec $k = 1$ Npp=2556.



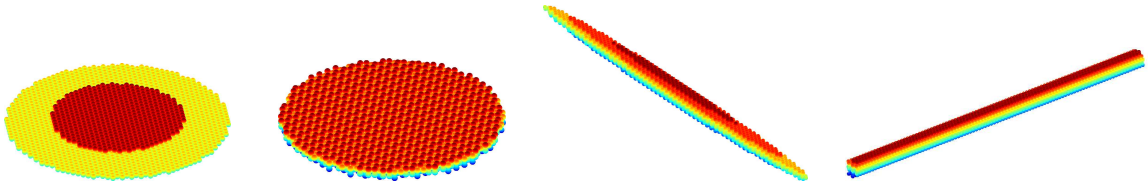
(a) (b) (c) (d)

FIG. 3.4 – Illustration de différents agrégats dont l'enveloppe convexe pleine, et de rapport d'aspect K=2, est : (a) ellipsoïdale aplati avec $k = 1/2$, Npp=2514, (b) cylindrique aplati avec $k = 1/2$, Npp=2523, (c) ellipsoïdale oblong avec $k = 2$, Npp=2512, (d) cylindrique allongé avec $k = 2$, Npp=2553.



(a) (b)

FIG. 3.5 – Illustration de différents agrégats dont l'enveloppe convexe pleine, et de rapport d'aspect K=8, est : (a) ellipsoïdale aplati avec $k = 1/8$, Npp=2505, (b) ellipsoïdale oblong avec $k = 8$, Npp=2613.



(a) (b) (c) (d)

FIG. 3.6 – Illustration de différents agrégats dont l'enveloppe convexe pleine, et de rapport d'aspect K=20, est : (a) ellipsoïdale aplati avec $k = 1/20$, Npp=2587, (b) cylindrique aplati avec $k = 1/20$, Npp=2472, (c) ellipsoïdale oblong avec $k = 20$, Npp=2555, (d) cylindrique allongé avec $k = 20$, Npp=2709.

Nous avons également noté que le taux de remplissage des enveloppes était un paramètre à définir. En effet, les travaux d'Okada et al. [Okada 09] ont montré l'importance de l'influence de la densité volumique d'une enveloppe sur les sections efficaces de diffusion. De plus, beaucoup de méthodes approchées utilisent ce paramètre pour calculer un indice de réfraction efficace (cf. paramètre $f$ de la section 2.1.4). Il était donc important de l'inclure dans notre étude.

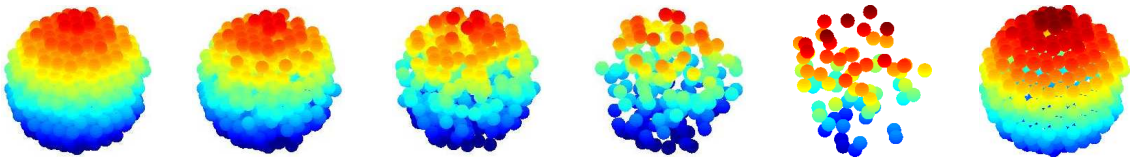
2. **Taux de remplissage des enveloppes**

Nous considérons donc plusieurs taux de remplissage de l'enveloppe : remplissage à 100% (plein), à 75%, à 50%, 25% et à 10%. Dans les quatre derniers cas, nous avons choisi de sélectionner les particules primaires à partir de celles du cas plein, parmi lesquelles sont conservées uniquement 75%, 50%, 25% et 10% de ces particules respectivement, aléatoirement choisies suivant la loi de Poisson (totalement aléatoire).

Nous étudierons également le cas d'un remplissage dit « creux » (ou sous forme de coquille). Ce cas est également un cas dérivé du cas « plein ». Nous avons décidé de le construire en conservant seulement les particules n'ayant pas un voisinage complet (c'est-à-dire toutes leurs « voisines » directes). Le voisinage d'une particule est constitué des particules en contact direct avec celle considérée. Pour une particule donnée, le nombre maximal de particules composant son voisinage dépend de la maille sur laquelle est construite l'agrégat. Il dépend également de la situation de cette particule dans l'agrégat : si cette particule se trouve à l'intérieur de l'agrégat, considéré de compacité maximale, alors son voisinage sera complet. Si elle se trouve à la surface de l'agrégat, son voisinage ne sera pas complet. Le nombre maximal de voisines discrètes d'une particule, pour la maille droite en 3D est de

6. Il est de 12 pour la maille hexagonale compacte et la maille cubique face centrée.

La figure Fig. B.3 illustre les différents taux de remplissage considérés dans le cadre de cette étude, pour des agrégats d'enveloppe convexe sphérique.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIG. 3.7 – Illustration des agrégats d'enveloppe convexe sphérique avec différents taux de remplissage : (a) 100%, (b) remplissage à 75%, (c) remplissage à 50%, (d) remplissage à 25%, (e) remplissage à 10%, (f) remplissage « creux »

Il faut noter que nous préférerons le terme de « taux de remplissage » au lieu de « compacité » car les taux de remplissage partiels (75%, 50%, 25% et 10%) sont déduits du remplissage à 100% dont on conserve des particules.

Ainsi, nous avons défini géométriquement la construction des agrégats qui seront étudiés dans la suite de notre étude. Nous devons également fixer le cadre de notre analyse au niveau optique, dans laquelle est prise en considération une propriété intrinsèque des agrégats, comme la nature des matériaux.

### 3.1.2 Synthèse des paramètres géométriques de construction

Le tableau Tab. 3.8 synthétise les paramètres géométriques dits « de construction » et les paramètres optiques fixés au préalable. L'échantillon des agrégats dans cette étude comprend 3720 agrégats. Il est également important de noter que cette étude ne porte pas sur des agrégats avec un nombre fixé de particules primaires : les éléments fixés à l'origine sont uniquement ceux figurant dans le tableau Tab. 3.8.

Pour donner une indication, dans la figure ci-dessous se trouve la distribution du nombre de particules constituant les agrégats étudiés :

| | | |
|---|---|---|
| Première échelle | Rayons ($Rpp$) :<br>(3 valeurs) | 10 nm<br>15 nm<br>30 nm |
| | Géométrie :<br>(1 possibilité) | sphérique |
| Seconde échelle | Paramètre Volumique<br>($PV_{EC}$) :<br>(3 valeurs) | 100 nm (Rayon de la sphère de volume équivalent à l'enveloppe convexe pleine)<br>200 nm<br>300 nm |
| | Géométrie ($EC$) :<br>(11 possibilités) | sphérique (par convention $k = 1$)<br>cubique (par convention $k = 1$)<br>cylindrique ($H = k \cdot D$, k$\in \{1/20, 1/8, 1/2, 1, 2, 8, 20\}$)<br>ellipsoïdale (a, a, $k \cdot a$) type aplati ($k \in \{1/2, 1/20\}$<br>ellipsoïdale type oblong $k \in \{2, 20\}$ |
| Remplissage des enveloppes | Maille ($M$) :<br>(3 possibilités) | Cubique Simple ($CS$) seulement pour le couple (ZnS, HeNe)<br>Cubique Face Centrée ($CFC$) seulement pour le couple (ZnS, HeNe)<br>Hexagonale Compacte ($HC$) pour tous les couples optiques |
| | Taux de remplissage ($TR$) :<br>(6 possibilités) | 100 %, 75 %, 50 %, 25 %, 10 %, creux |
| Couples optiques | Nom ($n_p, \lambda(nm)$) :<br>(4 possibilités) | (ZnS, HeNe)=(2.35, 632.8 nm)<br>(ZnS, IR)=(2.35, 800 nm)<br>(ZnS, UV)=(2.35, 400 nm)<br>(TiO2, HeNe)=(2.58, 632.8 nm) |

FIG. 3.8 – Synthèse de tous les cas étudiés.

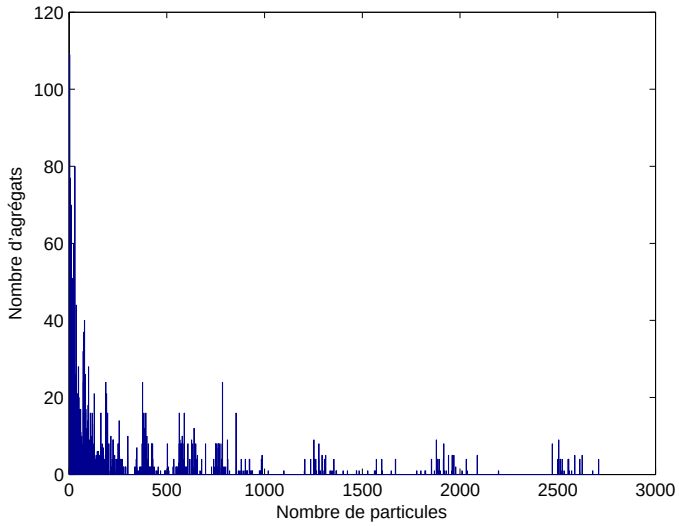



FIG. 3.9 – Distribution du nombre de particules dans la base des agrégats étudiés

On peut voir que cette distribution n'est pas très homogène et, pour un même nombre de particules, les agrégats correspondants pourront avoir des paramètres géométriques et optiques très différents.

### 3.1.3 Données optiques : paramètres du modèle GMM

Dans cette partie sont exposées les différentes données optiques qu'il a été nécessaire de fixer. Pour cela nous rappelons dans le tableau suivant différentes notations (Tab. 3.1).

| Symboles | Paramètres optiques | Relation |
|---|---|---|
| $n_m$ | Indice de réfraction du milieu (eau) ($\mu m$) | 1.33074 |
| $\lambda_0$ | Longueur d'onde du faisceau incident dans le vide ($\mu m$) | |
| $\lambda$ | Longueur d'onde relative (au milieu) ($\mu m$) | $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_m}$ |
| $n_p$ | Indice de réfraction absolu du matériau | |
| $m_r$ | Indice de réfraction relatif du matériau | $m_r = \frac{n_p}{n_m}$ |
| $\alpha$ | Paramètre de taille ($\mu m$) | $\alpha = \frac{2 \cdot \pi \cdot Rpp}{\lambda}$ |
| Csca | Section efficace de diffusion en $\mu m^2$ | |
| Qsca | Efficacité de diffusion d'une sphère de rayon x | $\frac{Csca}{\pi x^2}$ |

TAB. 3.1 – Données optiques du modèle

Comme précisé précédemment, notre étude se fixe sur l'étude de la section efficace de diffusion dont le lien avec la géométrie des agrégats était ressorti des travaux précédents (cf. [Jacquier 06b] [Jacquier 08b] [Jacquier 08a] [Gruy 08]).

Tout d'abord, comme exposé dans l'introduction, nous avons choisi d'étudier des agrégats avec un fort indice de réfraction. Nous avons donc sélectionné pour matériau le Sulfure de Zinc et le Dioxyde de Titane dont les indices de réfraction absolus valent respectivement 2.35 et 2.58. Ces valeurs rendent ces deux matériaux représentatifs de leur catégorie.

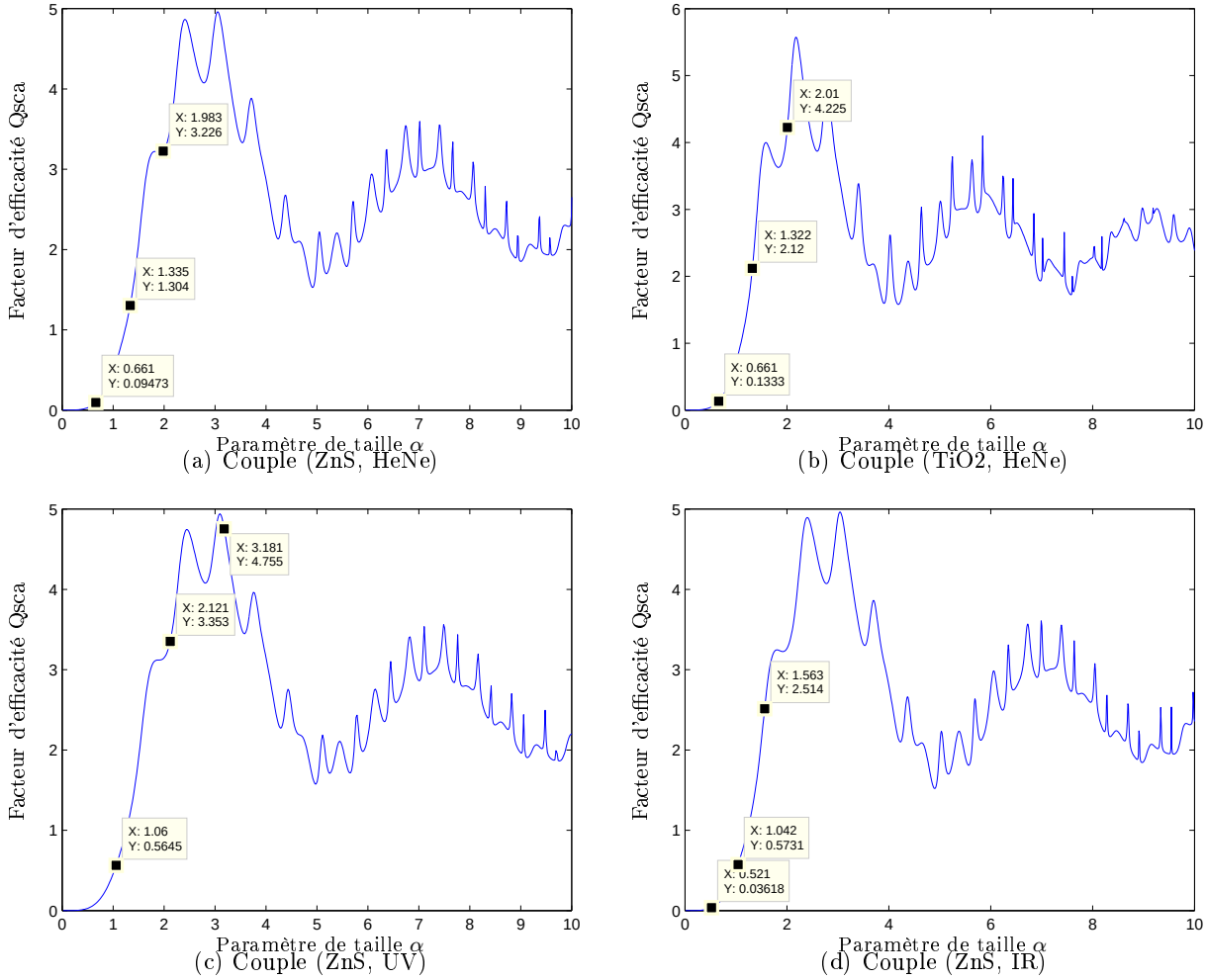
Dans un premier temps, concernant la longueur d'onde ($\lambda$) du faisceau, nous en avons sélectionné trois qui balayent le domaine du visible : 0.8 $\mu m$ (limite supérieure du domaine visible, correspondant au rouge), 0.6328 $\mu m$ (laser Hélium Néon) et 0.4 $\mu m$ (limite inférieure du domaine visible, correspondant au violet).

Dans un second temps, au cours de notre étude, nous avons été confrontés à un temps de calcul conséquent. Nous avons donc été contraints à borner notre travail et de définir des couples de paramètres (matériau, longueur d'onde). Nous avons donc sélectionné quatre couples (matériau, $\lambda$) :

1. (ZnS, 0.633 $\mu m$)
2. (ZnS, 0.4 $\mu m$)
3. (ZnS, 0.8 $\mu m$)
4. (TiO2, 0.633 $\mu m$)

Au vu des résultats obtenus, et comme nous le verrons par la suite (cf. chapitre 4), seul le couple (ZnS, 0.633 $\mu m$) est appliqué sur les trois types de maille. Les autres couples optiques ne seront appliqués que sur les agrégats de maille hexagonale compacte.

La figure Fig. 3.10 montre les variations de Qsca pour ces quatre couples en fonction du paramètre de taille $\alpha$, pour un objet sphérique de rayon $x$ (cf. notations et formules tableau Tab. 3.1). Le calcul de Qsca est donc obtenu avec la théorie de Mie.




(a) Couple (ZnS, HeNe) (b) Couple (TiO2, HeNe)

(c) Couple (ZnS, UV) (d) Couple (ZnS, IR)

FIG. 3.10 – Facteurs d'efficacité en fonction du paramètre de taille

Sur ces graphiques ont été placés les points dont les abscisses correspondent à la valeur de $\alpha$ pour des sphères dont le diamètre est 0.3 $\mu m$, 0.2 $\mu m$ et 0.1 $\mu m$. C'est-à-dire que sur ces graphiques sont placés les points correspondant aux sphères de volume équivalent à celui de l'enveloppe convexe des agrégats étudiés dans ces travaux. De plus, cette représentation permet d'illustrer le domaine d'étude, sachant que nous essayons essentiellement de caractériser la partie croissante initiale des courbes ($\alpha < 2.5$), car la partie plus « bruitée » entraine une interprétation difficile dans une première approche.

On peut voir que les sphères de diamètre $PV_{EC} \in \{0.3, 0.2, 0.1\mu m\}$ (sphères de même volume que celui de l'enveloppe convexe des agrégats dans le cas où celles-ci sont pleines), ne sont pas exactement dans la partie de croissance monotone des courbes de chaque couple. Cela pourra influencer la précision de certains de nos résultats comme nous le verrons dans le chapitre 4.

Enfin, rappelons que la lumière est une onde électromagnétique qui se décompose en deux champs de vecteurs couplés : un champ électrique $\vec{E}$ et un champ magnétique $\vec{B}$, se propageant à la vitesse de $c = 3.10^8 m.s^{-1}$ dans le vide.
Dans le cas d'une onde plane, ces vecteurs sont perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation du faisceau incident.
Dans le cas d'une lumière naturelle, la direction du champ $\vec{E}$ varie de façon aléatoire : on dit alors que la lumière est non-polarisée. A l'inverse, quand la direction de $\vec{E}$ est fixée, on dit que la lumière est polarisée. Ainsi, dans le contexte de notre étude, nous nous restreindrons au cas d'une lumière non-polarisée.
Le matériau des agrégats sera non-absorbant et les agrégats seront considérés dans l'eau.

### 3.1.4 Temps de calcul

Le temps de calcul est entièrement dépendant de l'état d'optimisation du code à un moment donné et de la machine sur laquelle tourne le code de calculs.

Nous donnons donc ici nos temps de calcul à titre indicatif. Le temps pour calculer les caractéristiques optiques est variable et dépend essentiellement du nombre de particules composant l'agrégat. Il dure, en moyenne, environ 20 secondes, mais peut monter jusqu'à une minute pour un agrégat de 3000 particules construit sur une maille Cubique Face Centrée, sur un ordinateur Intel(R) Xeon(R) CPU, 2.5GHz.

Nous avons eu ensuite la possibilité de travailler sur un cluster SGI Altix 350 dont les caractéristiques sont les suivantes : un serveur maître 6 nœuds de calcul, chacun étant biprocesseur quad-cœurs Xeon, 9.5GHz. Chaque nœud possède deux processeurs virtuels, et chaque processeur virtuel quatre cœurs pouvant communiquer entre eux.

Nous avons donc pu accélérer les calculs, notamment en les répartissant sur les différents cœurs du système. En effet, notre choix a été motivé par le fait que, pour caractériser optiquement un agrégat, le calcul de la section efficace se fait sur plusieurs orientations (162 orientations) comme cela est expliqué dans la partie 3.2.1.
Or, à titre indicatif, pour un agrégat à 1000 particules, le calcul des sections efficaces sur 162 orientations a un temps de calcul de l'ordre d'un mois sur un ordinateur Intel(R) Xeon(R), tandis

qu'il est de l'ordre de la journée sur le cluster. De ce fait, la solution technique du cluster permet de réduire d'un facteur de 15 le temps de calcul. Dans l'état d'optimisation du code et pour notre étude optique sur l'ensemble des agrégats (3740 au total), nous avons été confrontés à un temps de calcul de la vingtaine de jours.

## 3.2 Etude préliminaire optique

L'étude préliminaire optique consiste à analyser au préalable les valeurs de la section efficace de diffusion (Csca), afin de mieux pouvoir le mettre en relation avec la géométrie des agrégats.

### 3.2.1 Orientations

Nous avons vu dans la présentation de la méthode GMM que le calcul du Csca dépend de l'orientation du faisceau incident sur l'agrégat considéré fixe. Une question préliminaire essentielle est de déterminer les angles du faisceau incident (orientations) sous lesquels sera calculée la section efficace de diffusion.

Dans la littérature, ces orientations sont généralement choisies aléatoirement (en l'occurrence suivant la distribution uniforme standard) et sont en nombre variable. Il arrive que le choix du nombre dépende de la capacité des ordinateurs à disposition, comme cela a été évoqué dans les travaux de Jacquier [Jacquier 06a]. Dans ses travaux, le choix portait sur 50 orientations aléatoirement choisies. D'autres auteurs, en l'occurrence Okada [Okada 10], ont travaillé sur un plus grand nombre d'orientations : au nombre de 1000 dans l'article cité, aléatoirement choisies.

Nous avons voulu réaliser une étude préliminaire afin de choisir un nombre suffisant d'orientations afin de s'assurer de la robustesse des paramètres optiques. Le critère déterminant sera le nombre nécessaire d'orientations pour lequel est obtenue une stabilité à $10^{-3}$ près de la valeur de Csca moyen sur le nombre d'orientations (moyenne arithmétique).
Nous avons choisi de travailler sur des orientations régulièrement réparties autour de l'agrégat et nous sommes partis du fait que l'ensemble des orientations possibles, du faisceau incident sur l'agrégat, est continu et constitue une sphère tout autour de l'agrégat. La première étape est la triangulation de cette sphère, fournissant des coordonnées de points répartis de façon homogène

à sa surface.

Le code utilisé a pour source [Leech 05]. La fonction de triangulation utilisée consiste à une subdivision récursive de la sphère. La première approximation est un des cinq solides de Platon [Platon 96] et [Euclide 01] (un polyèdre régulier et convexe) : soit un icosaèdre, un octaèdre ou un tétraèdre. Chaque niveau d'affinement sous-divise chaque face triangulaire par un facteur 4. A chaque pas d'affinement, les sommets sont projetés sur la surface de la sphère.
La triangulation impose donc un nombre de points sur la sphère, de par le procédé de triangulation : il s'agira en l'occurrence d'une triangulation à 42 points, à 162 points, 642 points, 2562 points etc. car, à cause du rendu visuel, le solide de Platon initial sélectionné est l'icosaèdre (possède 20 faces, ce qui rend la triangulation plus fine).
Ces points ou sommets de la triangulation, sont autant de directions possibles du faisceau incident sur l'agrégat comme l'illustre la figure Fig. 3.11.

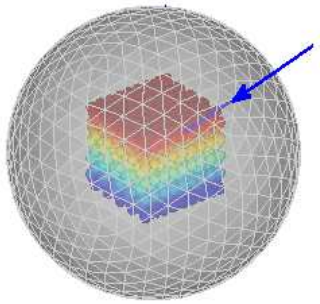


FIG. 3.11 – Triangulation de la sphère des observations

### 3.2.2 Recherche du nombre suffisant d'orientations

Dans la partie précédente, nous avons vu une manière d'étudier la caractérisation optique d'un agrégat en passant par une triangulation de la sphère de l'ensemble des observations. Il est nécessaire cependant de déterminer un nombre nécessaire d'orientations puisque plusieurs pas d'affinement sont possibles.

Pour cela, nous allons étudier la valeur moyenne arithmétique du Csca sur n valeurs de Csca directionnel $\overline{Csca}(n)$. Tout d'abord pour chaque agrégat, puis pour chaque nombre n de valeurs de Csca directionnels (donc d'orientations) considérées, on réitère le procédé suivant : n valeurs de Csca sont tirées aléatoirement sur toutes les valeurs possibles (en l'occurrence 162) dont est fait la moyenne. Ce tirage est réalisé 50 fois à la suite desquelles est faite la moyenne, afin d'avoir pour chaque n, un Csca directionnel moyen représentatif et non biaisé.

Afin de déterminer s'il y a stabilisation de la valeur de Csca moyen sur chaque agrégat, en fonction du nombre de Csca directionnels considérés, nous avons représenté la fonction suivante :

$$f_{Agr}(n) = \frac{\overline{Csca}_{Agr}(n) - \overline{Csca}_{Agr}(162)}{\overline{Csca}_{Agr}(162)} \tag{3.1}$$

$n$ étant le nombre d'orientations (de Csca directionnels) considérées.

La normalisation est réalisée par rapport au pas 162, car il correspond au pas maximum considéré et permet de limiter le temps calcul déjà très long comme cela a été mentionné précédemment. Le pas 162 est en quelque sorte considéré comme le Csca moyen « à l'infini ».

Afin de surmonter le problème de superposition du à un grand nombre de courbes, nous avons adopté une approche statistique. Pour chaque nombre de Csca directionnels considérés n, sont calculés la valeur moyenne du Csca moyen sur l'ensemble des agrégats, ainsi que l'écart-type. La figure (Fig. 3.12) montre la courbe des valeurs moyennes et des écarts-type obtenus :

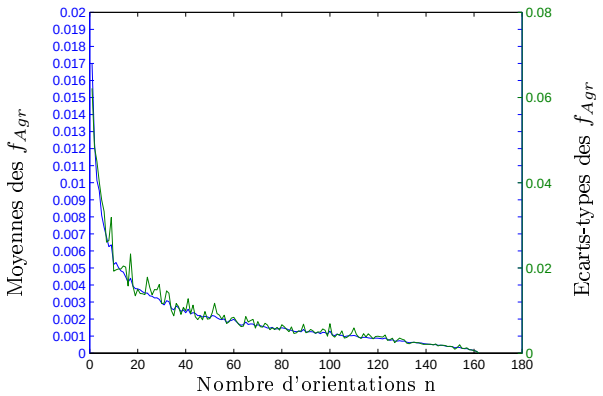



FIG. 3.12 – Représentation des valeurs moyennes et des écarts-types des fonctions $f_{Agr}$ à chaque nombre de Csca directionnels considérés sur tous les agrégats

Ainsi la figure Fig. 3.12 montre qu'à partir d'environ 140 orientations considérées, en moyenne les agrégats présentent un écart de Csca moyen, entre deux nombres d'orientations consécutifs,

inférieur à la barre d'erreur de $10^{-3}$, c'est-à-dire que le Csca moyen est stable à $10^{-3}$ près.
Par le nombre d'orientations que la triangulation nous impose, cela montre donc que 162 orientations considérées est un nombre suffisant pour garantir une stabilité du Csca moyen à $10^{-3}$ près.
De ce fait, dans notre étude, les résultats les Csca seront calculés suivant les points de la triangulation de la sphère des observations comprenant 162 orientations. Ainsi pour chaque agrégat, nous aurons 162 valeurs de Csca correspondant à des positions du faisceau incident réparties uniformément autour de l'agrégat.

### 3.2.3 Mise en place de l'étude optique des agrégats

Une valeur de Csca est une donnée qui dépend entièrement de la direction du faisceau incident sur l'agrégat, comme défini dans le précédent paragraphe. Pour chaque agrégat sont obtenues 162 valeurs de Csca, calculées suivant les 162 orientations du faisceau sur l'agrégat. Ce nombre d'orientation est nécessaire pour obtenir une valeur moyenne de Csca ayant une erreur convenable vis-à-vis de la précision expérimentale. En complément de cette étude, nous avons étudié la cartographie des Csca directionnels. Cette étude est présentée dans le paragraphe suivant.

#### 3.2.3.1 Visualisation directionnelle : cartographie

Une étude préliminaire a consisté à étudier le lien entre la valeur de Csca et la structure géométrique que donne l'agrégat, sous l'angle donné du faisceau incident. Pour cela, nous avons mis en place des cartographies optiques de chaque agrégat. Les cartographies sont des sphères à la surface desquelles sont reportées des valeurs grâce à une échelle de couleur. Cela permet notamment de faire apparaître des motifs à la surface de cette sphère, caractéristiques de la géométrie de chaque agrégat. En l'occurrence les points de la cartographie optique correspondent au report de la valeur de Csca obtenue pour une direction du faisceau. La direction du faisceau correspond analogiquement un point de la sphère des observations. Ainsi, nous avons choisi de reporter à chaque point de la sphère directionnelle, le Csca par le biais d'une couleur dépendante d'une échelle.
Cette échelle des couleurs est fixée suivant les besoins de l'utilisateur : elle peut être propre à chaque agrégat, ou bien elle peut être la même pour tous les agrégats si on veut comparer les cartographies de chacun.

◇ **Etude de la forme des agrégats :** Dans les différentes cartographies qui suivent dans cette partie 3.2.3.1, les 162 valeurs de Csca d'un agrégat sont normalisées par la valeur moyenne de ces Csca sur ce même agrégat. Les sous-figures de la figure Fig. 3.13 montrent les cartographies des agrégats d'enveloppe convexe pleine, de $PV_{EC} = 300$, de Rpp=15nm, en maille hexagonale compacte et pour le couple optique (ZnS, HeNe).

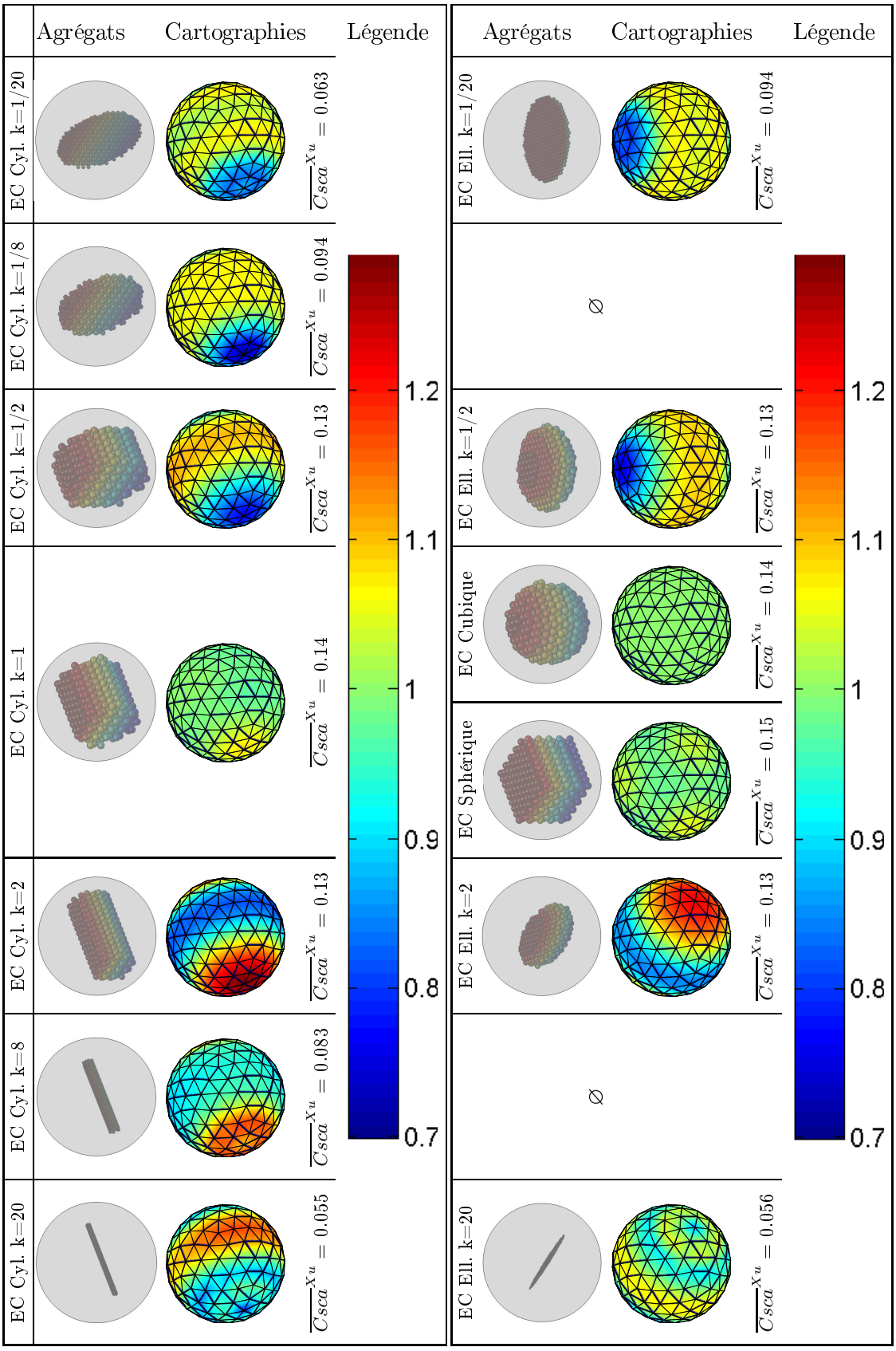



FIG. 3.13 – Cartographies des agrégats d'EC cylindrique (colonne de gauche), ellipsoïdale, sphérique et cubique (colonne de droite), pleine, Rpp=15, $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte, avec une même échelle des couleurs.

Il est important de noter au préalable que la position de la cartographie et celle de l'agrégat auquel la cartographie correspond (représentés côte à côte) sont corrélées afin de mieux visualiser ce lien. La partie cachée des cartographies est déductible du fait que tous les agrégats étudiés présentent des symétries permettant de nous rendre compte des motifs de la partie cachée des sphères cartographiques.

De plus, l'échelle des couleurs s'étale entre la plus petite valeur et la plus grande valeur des Csca directionnels normalisés respectivement par le Csca moyen de chaque agrégat, ceci sur l'ensemble des valeurs des 162 valeurs des 13 agrégats présentés dans ce tableau, soit sur 2106 valeurs.

De ce fait, les cartographies 3D des Csca, présentées dans les sous-figures de Fig. 3.13, permettent de visualiser le lien entre les valeurs de Csca directionnelles et la géométrie de l'agrégat.

Tout d'abord, les motifs visibles sur la cartographie permettent de comparer les valeurs de Csca en fonction de la localisation sur l'agrégat du point d'impact du faisceau incident.
Ainsi par exemple, on peut voir que pour les agrégats d'enveloppe convexe cylindrique et ellipsoïdale avec k=2, le Csca est plus important si le faisceau incident arrive parallèlement aux grands axes des enveloppes.
En ce qui concerne la comparaison entre les agrégats d'enveloppe convexe cylindrique, on peut voir que la représentation dépend du rapport d'anisotropie $k$ : lorsque l'enveloppe convexe est de type cylindrique aplati ($k < 1$) le Csca a une valeur plus faible lorsque le faisceau arrive sur la base plutôt que sur la hauteur. Ceci a tendance à s'inverser au fur et à mesure que $k$ grandit, mais jusqu'à une certaine limite (cf. cas k=20).
De plus, on peut remarquer une similarité dans les cartographies des agrégats d'enveloppes convexes cylindriques et celles des agrégats d'enveloppe convexes ellipsoïdales, en fonction du rapport d'aspect. Dans la même lignée, on peut noter que pour le cas de l'agrégat d'enveloppe convexe sphérique, aucun motif n'apparaît sur la cartographie lui correspondant, ce qui est normal du fait de l'isotropie de son enveloppe convexe.
Tout ceci nous permet de tirer des lois générales sur le comportement de la valeur du Csca directionnelle en fonction de l'anisotropie des enveloppes convexes. Cependant, on peut voir que pour l'agrégat d'enveloppe convexe cylindrique avec $k = 20$, le Csca est le plus fort quand le faisceau arrive perpendiculairement au grand axe de l'enveloppe convexe, ce qui est le contraire du cas

avec $k = 2$ par exemple. Ceci démontre la complexité des lois entre Csca directionnel et géométrie.

Ensuite, une autre observation est intéressante grâce à ce type de représentation. Il s'agit de l'étude de l'étalement des valeurs directionnelles de Csca, permettant de comparer les agrégats entre eux. En effet, nous avons noté que les valeurs de Csca directionnelles maximales relatives sont atteintes pour les agrégats ayant un rapport d'aspect valant 2. Ces agrégats présentent également un large étalement de leurs valeurs de Csca directionnel.
A contrario, on peut noter que les agrégats dont l'enveloppe est aplatie (cylindrique ou ellipsoïdale aplatie avec $k < 1$) présente des Csca directionnels normalisés bas relativement par rapport à ceux des 13 agrégats présentés dans le tableau.
De plus, nous avons remarqué également que les agrégats d'enveloppe convexe isotrope (sphérique, cubique, cylindrique avec k=1) ont un étalement très petit par rapport aux autres agrégats. Cependant, nous avons observé que les agrégats les plus anisotropes (k=20 ou k=1/20) ne sont pas ceux qui ont le plus large étalement de leurs valeurs de Csca directionnels normalisés.

◇ **Etude du taux de remplissage :** Dans le tableau suivant (cf. Fig. 3.14), sont montrées les cartographies des agrégats de même enveloppe convexe (cubique), de même taille ($PV_{EC} = 300$), Rpp=15 nm, en maille hexagonale compacte, pour le couple optique (ZnS, HeNe) avec des taux de remplissage différents. L'échelle des couleurs s'étale sur entre la plus petite valeur et la plus grande valeur des Csca directionnels normalisés respectivement par le Csca moyen de chaque agrégat, ceci sur l'ensemble des valeurs des 162 valeurs des 6 agrégats présentés dans ce tableaux, soit sur 972 valeurs.

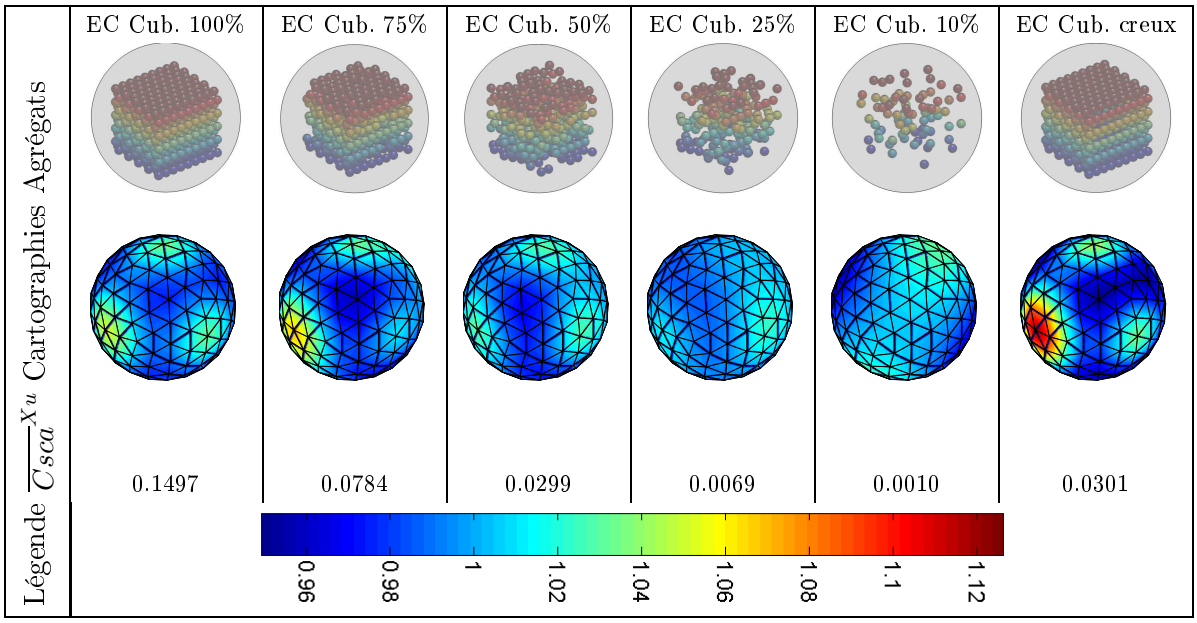
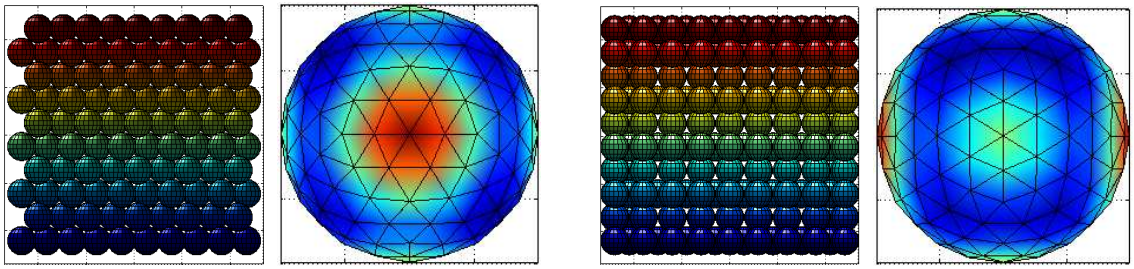



FIG. 3.14 – Cartographies des agrégats d'EC cubique, Rpp=15, $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte, de couple optique (ZnS, HeNe) mais de taux de remplissage différent, représentées sur une même échelle des couleurs

Les cartographies présentées dans le tableau Fig. 3.14 permettent de voir l'influence du taux de remplissage des enveloppes convexes sur les valeurs de Csca directionnel. Plus le remplissage est faible, moins les motifs sur les cartographies sont représentatifs de la forme de l'enveloppe convexe. D'une manière générale, l'étalement des valeurs de Csca diminue en même temps que le taux de remplissage de l'enveloppe convexe, à l'exception du cas creux qui a un comportement bien particulier comme cela est expliqué plus loin.

On peut noter que dans les cas de remplissage à 100%, 75% et creux, une orientation donne un Csca à forte valeur par rapport aux autres directions et sur l'ensemble des 6 taux de remplissage. Il s'agit d'un cas où le faisceau arrive perpendiculairement à une face de l'enveloppe convexe cubique.

Ensuite, nous avons particulièrement étudié le cas de l'enveloppe creuse. On peut voir dans la figure Fig. 3.15(a) la face de l'enveloppe proposée au faisceau et donnant une valeur de Csca maximal. La figure Fig. 3.15(b) est la sphère des orientations dont la position est relative à celle de l'agrégat dans la figure Fig. 3.15(a). De même les figures Fig. 3.15(c) et Fig. 3.15(d) représentent une face de l'agrégat donnant une valeur moins importante que dans le cas précédent et la cartographie respectivement positionnée.



(a) Position donnant un Csca max

(b) Cartographie positionnée relativement à la position de l'agrégat (cf. Fig. 3.15(a))

(c) Autre face de l'enveloppe convexe cubique

(d) Cartographie positionnée à relativement la position de l'agrégat (cf. Fig. 3.15(c))

FIG. 3.15 – Deux positions du même agrégat d'enveloppe convexe cubique creuse, $PV_{EC}$ = 300, Rpp=15, en maille hexagonale compacte, pour le couple optique (ZnS, HeNe), avec la cartographie de l'agrégat dans deux positions relatives à celles des agrégats. L'échelle de couleur est la même que celle du tableau Fig. 3.14

La différence de valeur de Csca dans ces deux orientations n'est pas liée à l'orientation du faisceau, car dans les deux cas, le faisceau arrive perpendiculairement à une face du cube. Cette différence semble liée au fait que sous chacun des deux angles, la face est différente à cause de la maille hexagonale compacte.

Cette remarque fait apparaître un autre élément auquel est liée la valeur directionnelle de Csca : la compacité de la structure que va rencontrer le faisceau, pour des surfaces projetées d'aires quasiment similaires, sur un même agrégat.

◇ **Etude de l'influence de Rpp :** Le tableau suivant (cf. Fig. 3.16) présente les cartographies d'agrégat ayant les même paramètres de construction (enveloppe convexe cubique, plein, $PV_{EC}$ = 300, maille hexagonale compacte, couple optique (ZnS, HeNe)), mais de Rpp différent.

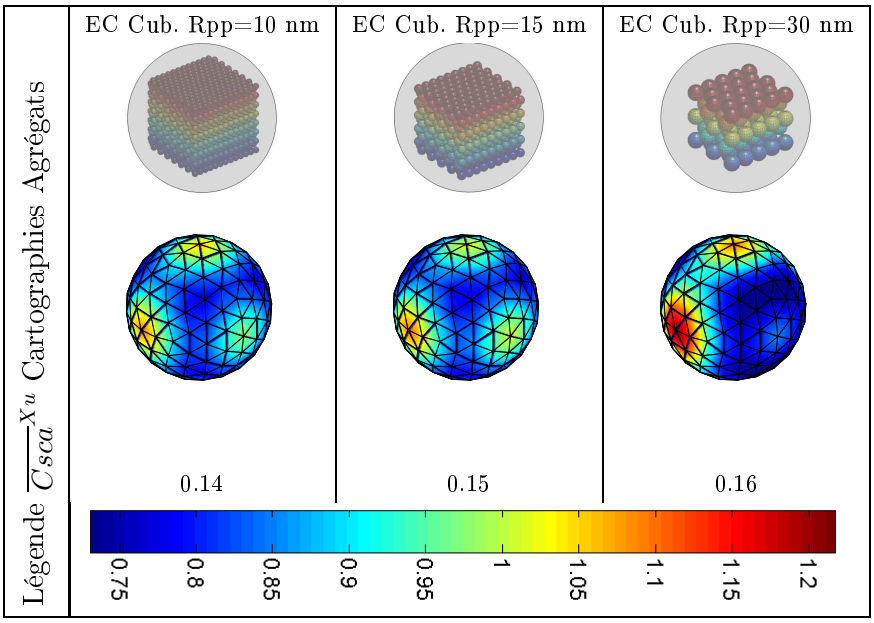



FIG. 3.16 – Cartographies des agrégats d'EC cubique, pleine, $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte, de couple optique (ZnS, HeNe), représentées avec la même échelle des couleurs

Malgré le fait qu'il s'agisse de cartographie d'agrégats de même enveloppe convexe (cubique), les motifs visibles sur les cartographies diffèrent en fonction du rayon des particules primaires. Cela est du au fait que plus la particule a un rayon important, moins la forme imposée de l'enveloppe convexe est respectée.

De plus, on peut remarquer dans les sous-figures de Fig. 3.16 que, comme dans l'analyse précédente (cf. Fig. 3.14 et Fig. 3.15), les valeurs de Csca diffèrent sur deux structures théoriquement identiques, rencontrée par le faisceau : deux faces n'ont pas la même valeur de Csca. Comme expliqué précédemment, ceci est du à la maille sur laquelle sont construits les agrégats.

◇ **Conclusion :** En conclusion, on peut voir que ces cartographies fournissent un nombre très conséquent d'informations sur le lien entre la valeur de Csca et la géométrie de l'agrégat. On a pu voir que cette valeur dépend de deux types de géométrie :

1. la géométrie globale de l'agrégat,
2. la géométrie locale de l'agrégat que le faisceau va rencontrer dans une orientation donnée.

Sur les deux façons de considérer un agrégat, il a été montré, dans cette partie, que la valeur de Csca dépend du taux de remplissage des enveloppes, de leur forme, de leur anisotropie,

au rayon des particules primaires, en soit, de tous les paramètres géométriques de construction (mailles...).
Nous nous sommes limités ici à une description qualitative des cartographies représentées dans ce manuscrit. La représentation des Csca directionnels en cartographie est cependant une représentation originale, et très riche en information. Une analyse d'image des cartographies permettrait une caractérisation des agrégats. Etant donné l'avancement des liens entre les propriétés optiques et géométriques des agrégats, nous avons fait le choix d'utiliser pour l'une analyse optique des outils plus élémentaires.

Dans la partie suivante est exposée une autre sorte d'outils pour mettre en place l'analyse optique : les mesures statistiques.

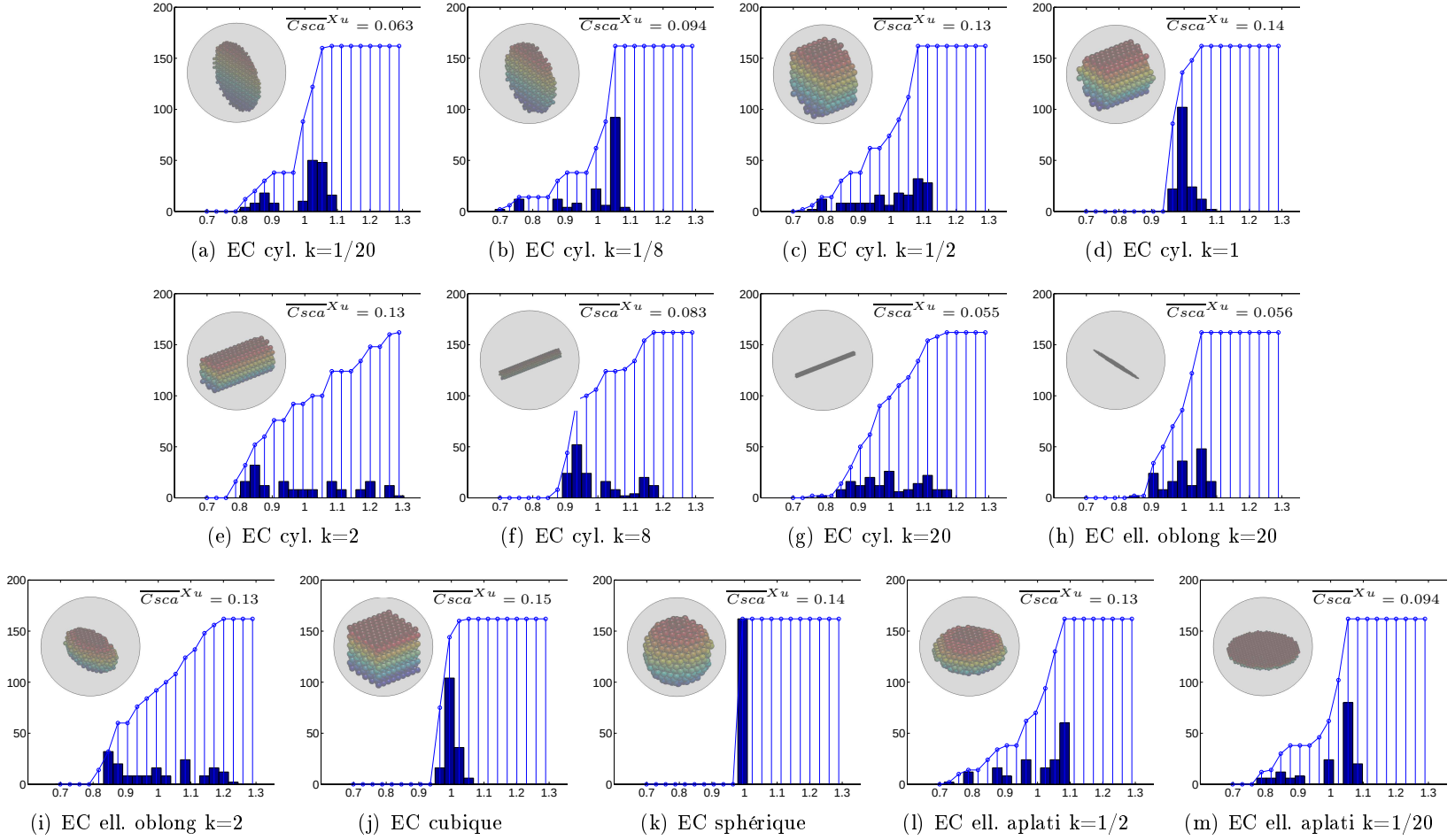
#### 3.2.3.2 Outils d'analyse : caractérisation statistique

La caractérisation optique statistique des agrégats consiste à étudier les distributions des valeurs de Csca pour chacun d'eux. Ces distributions peuvent être de plusieurs sortes :

- simples nécessitant de fixer une taille des classes valable pour tous les agrégats,
- cumulées,
- en barres. Il s'agit d'une distribution dans laquelle apparaissent des données de la statistique : valeur maximale, minimale, médiane, moyenne, quartiles, en fonction de l'analyse souhaitée.

◇ **Exemple de distributions simples et cumulées :** Dans la figure Fig. 3.17 sont montrés des distributions simples et cumulées des valeurs de Csca directionnels, pour différents types d'agrégats, les valeurs de Csca étant normalisées par la valeur moyenne de Csca respective à chaque agrégat. Cette valeur moyenne est indiquée sur chaque distribution.

Nous avons choisi de représenter les distributions de tous les agrégats d'enveloppe convexe pleine, construits sur la maille hexagonale compacte, avec Rpp=15nm, $PV_{EC} = 300$ nm de couple optique 5ZnS, HeNe). Cela concerne 13 agrégats. Pour tous ces agrégats, la taille des classes est la même afin de pouvoir faire une comparaison. Nous avons ainsi défini 20 classes comprises dans l'intervalle 0.70 et 1.30 avec un pas de 0.03.




(a) EC cyl. k=1/20 (b) EC cyl. k=1/8 (c) EC cyl. k=1/2 (d) EC cyl. k=1

(e) EC cyl. k=2 (f) EC cyl. k=8 (g) EC cyl. k=20 (h) EC ell. oblong k=20

(i) EC ell. oblong k=2 (j) EC cubique (k) EC sphérique (l) EC ell. aplati k=1/2 (m) EC ell. aplati k=1/20

FIG. 3.17 – Superposition de la distribution simple et cumulée des Csca directionnels normalisés, pour les agrégats d'enveloppe convexe pleine, $PV_{EC} = 300$, Rpp=15, en maille hexagonale compacte, pour le couple optique(ZnS, HeNe)

Dans un premier temps, en considérant les distributions simples, plusieurs remarques peuvent être faites. L'étalement des distributions de Csca directionnels non-normalisés (que l'on déduit grâce aux valeurs de Csca indiquées sur chaque distribution) est très faible pour les agrégats les plus anisotropes ($k \in \{1/20; 1/8; 8; 20\}$), étant donné que leur Csca moyen est faible (compris entre 0.05 et 0.1). L'étalement des Csca directionnels est le plus élevé pour les agrégats ayant une isotropie avec $k \in \{1/2; 2\}$) avec des Csca moyens valant 0.13 pour tous. Lorsque $k = 1$, l'étalement des valeurs de Csca est également étroit.

Dans un second temps, considérons les distributions cumulées. On peut remarquer des similarités entre certaines en fonction du rapport d'anisotropie $k$. En effet, les courbes cumulées (a) et (m) pour lesquelles $k = 1/20$ se ressemblent, (c) et (l) correspondant à $k = 1/2$, (d), (j) et (k) correspondant à $k = 1$, (e) et (i) correspondant à $k = 2$, et enfin (g) et (h) pour lesquelles $k = 20$. Par conséquent, on peut dire qu'une population d'objets identiques présentera des distributions simples et cumulées qui seront sa signature.

Cependant, ces distributions imposent un choix de la taille des classes. Seulement, même normalisées, les valeurs de Csca n'ont pas le même ordre de grandeur, ce qui implique qu'il y ait des distributions présentant des ruptures (comme c'est le cas pour les agrégats d'enveloppe convexe cylindrique avec k=1/20, 1/8 et 1/2 par exemple). Ceci implique le choix complexe d'un critère déterminant l'optimisation du pas de la distribution.

Par ailleurs, n'étudier que la distribution des valeurs de Csca directionnels conduit à une perte d'informations par rapport aux valeurs particulières de Csca, tandis que ces valeurs sont notamment identifiables dans le cas de l'étude cartographique. Par exemple, dans le cas de l'agrégat d'enveloppe convexe cubique pleine la cartographie montre 6 structures particulières de l'agrégat correspondant aux 6 faces de l'enveloppe convexe, information qui disparaît dans une distribution. Il est alors possible de choisir un pas convenable, tenant compte de cette remarque. Mais le pas déduit ne conviendra pas forcément aux autres agrégats.

Afin de simplifier les difficultés liées à la taille des classes et des pertes d'informations liées à l'analyse directionnelle, une autre représentation est possible. Il s'agit des distributions en barres.

◇ **Exemple de distributions en barres :** Ces distributions permettent d'avoir des données quantitatives et globales sur les Csca d'un agrégat en utilisant des fonctions de la statistique.

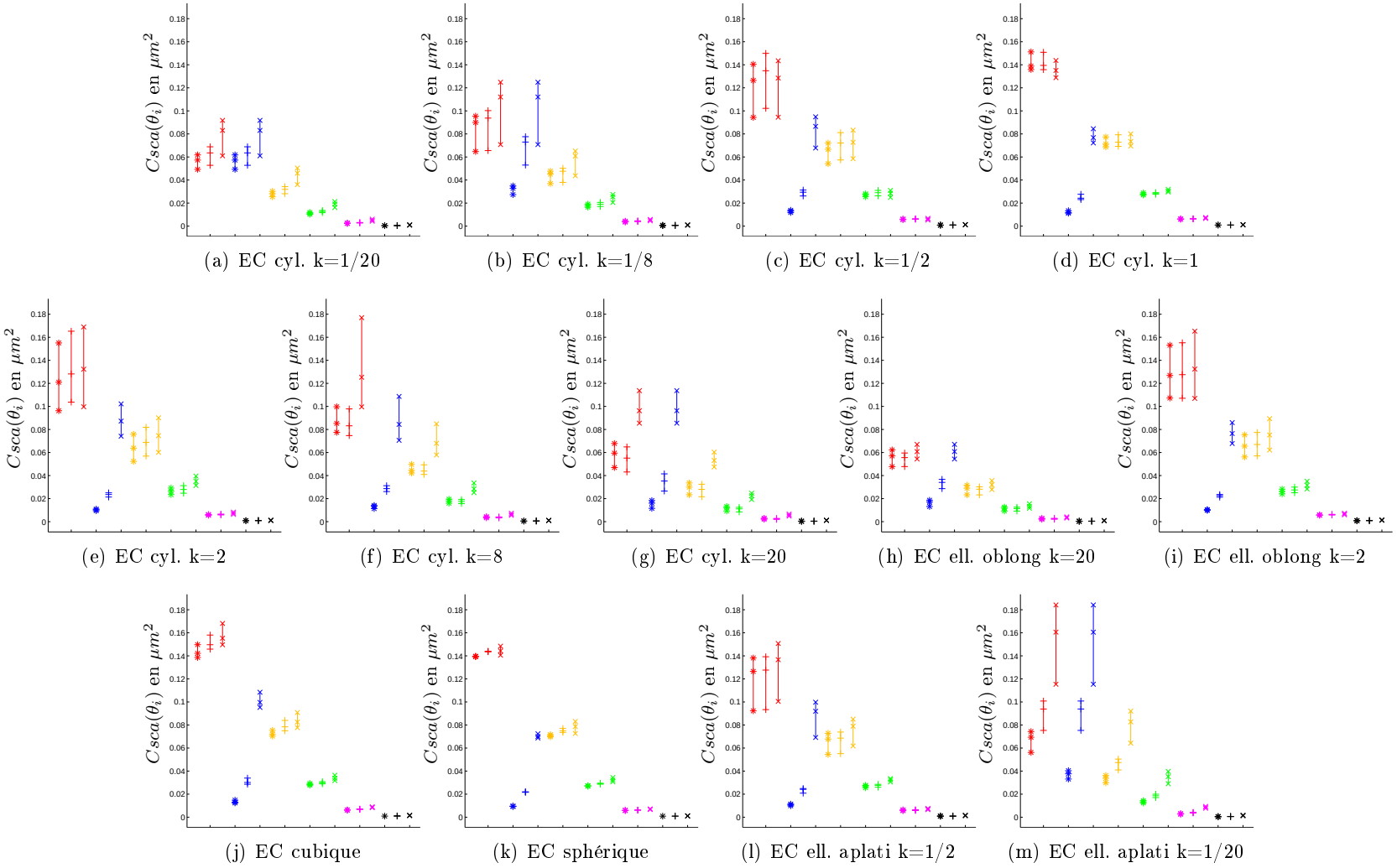
Dans la figure Fig. 3.18, chaque sous-figure correspond à un type d'enveloppe convexe. Dans chaque sous-figure, chaque barre montre la distribution des valeurs de Csca directionnels pour un agrégat. On peut donc y lire l'étalement (valeurs maximales et minimales) des Csca directionnels, ainsi que d'autres fonctions statistiques comme les quartiles, les valeurs médianes, ou moyennes. Dans le cas de la figure Fig. 3.18 sont affichés seulement l'étalement et la valeur moyenne. En effet, ce type de représentation ne nécessite pas que les valeurs soient du même ordre de grandeur contrairement aux distributions précédentes.

Notons que dans les distributions en barres de la figure Fig. 3.18 les valeurs de Csca directionnelles ne sont donc pas normalisées.

La figure Fig. 3.18 montre que les diagrammes de répartition des valeurs révèlent différentes informations sur les Csca directionnels d'un agrégat en fonction de sa géométrie. Dans un premier temps, en considérant uniquement la couleur des barres, on peut voir que plus un agrégat a une enveloppe remplie, plus le Csca est grand et l'étalement important, le cas « creux » mis à part. Le cas creux a un comportement qui lui est propre : il se rapproche du cas plein quand l'enveloppe des agrégats est anisotrope, sinon, en se fiant uniquement à la couleur, la position des barres en bleu n'est pas liée à celle des autres barres.

Dans un second temps, en considérant les marqueurs aux extrémités des barres, analysons l'influence de rayon des particules primaires Rpp. On peut voir que le Csca varient peu en fonction de Rpp, mais que cette variation n'est pas la même en fonction de l'enveloppe des agrégats. Globalement, plus Rpp est grand, plus les Csca sont élevés, pour une enveloppe fixée en forme et en volume, une maille et un couple optique. Les exceptions peuvent venir d'orientations particulières. C'est pourquoi il est intéressant de coupler l'analyse de ces distributions à celle des cartographies.

On peut enfin noter que, pour une enveloppe fixée, l'influence de Rpp est la même sur tous les taux de remplissage.




(a) EC cyl. k=1/20 (b) EC cyl. k=1/8 (c) EC cyl. k=1/2 (d) EC cyl. k=1

(e) EC cyl. k=2 (f) EC cyl. k=8 (g) EC cyl. k=20 (h) EC ell. oblong k=20 (i) EC ell. oblong k=2

(j) EC cubique (k) EC sphérique (l) EC ell. aplati k=1/2 (m) EC ell. aplati k=1/20

FIG. 3.18 – Distributions en barres de valeurs de Csca non normalisées, pour les agrégats de $PV_{EC} = 300$, en maille hexagonale compacte et pour le couple optique (ZnS, HeNe). Légende des couleurs : EC pleine, EC creuse, EC remplie à 75%, EC remplie à 50%, EC remplie à 25%, EC remplie à 10%. Légende des marqueurs sur l'étalement : $\star$ Rpp = 10 nm, + Rpp = 15 nm, $\times$ Rpp = 30 nm

Il est important de remarquer la difficulté à faire des analogies entre chaque sous-figure, et donc de faire des analogies sur les distributions en barres des Csca directionnels en fonction de leur géométrie. Il se peut que cette analyse soit plus intéressante sur des Csca normalisés.

Parmi ces paramètres statistiques possibles, nous avons choisi de travailler sur la valeur du Csca moyen d'un agrégat, en tant que moyenne arithmétique des Csca directionnels de cet agrégat. En effet, la valeur de Csca moyen est régulièrement utilisée dans la littérature [Okada 09] [Jacquier 10] pour caractériser un agrégat, permettant une bonne discrimination des agrégats. En outre, c'est le paramètre de diffraction mesuré par les appareils expérimentaux.

### 3.2.4 Conclusion

La conclusion de cette étude préliminaire s'articule en différentes parties. Tout d'abord nous avons vu qu'une analyse sur 162 orientations choisies uniformément autour de l'agrégat suffit à le caractériser optiquement.

Nous avons ensuite défini différents outils permettant l'analyse optique directionnelle des agrégats : cartographie 3D, distribution simple, cumulées, en barres. Chacun de ces outils sont très riches en formations et semble permettre une distinction entre les agrégats, et donc leur caractérisation optique. L'utilisation de ces outils semble prometteuse et intéressante, notamment celle des cartographies par laquelle est directement visible le lien entre optique et géométrie.
Cependant, par souci d'utiliser tout d'abord des outils élémentaires, nos travaux se focaliseront sur le Csca moyen des agrégats, paramètre optique généralement utilisé dans la littérature, fournissant une signature optique élémentaire de chaque agrégat.
Cette valeur de Csca moyen est obtenue en calculant la moyenne arithmétique des 162 valeurs de Csca directionnels, calculés sur 162 orientations du faisceau, réparties de façon régulière tout autour de chaque agrégat.

## 3.3 Etude préliminaire géométrique

L'étude préliminaire géométrique consiste à sélectionner les paramètres géométriques qui seront mis en lien avec les valeurs de Csca moyen.

### 3.3.1 Sélection des différentes caractéristiques géométriques à étudier

Un grand nombre de caractéristiques géométriques sont possibles afin de définir la géométrie d'un agrégat comme cela est visible dans la partie 2.2. Nous avons donc sélectionné nos paramètres géométriques à partir de la littérature.

Ces paramètres ont été choisis de façon à quantifier, ou à participer à la quantification de deux caractéristiques géométriques des agrégats : la forme générale et la structure interne. En effet, la littérature portant sur des analyses théoriques ou expérimentales, montre que la valeur de Csca est dépendante de ces caractéristiques.

Tout d'abord, pour caractériser la taille des agrégats, le paramètre sélectionné est la surface projetée moyenne. Il s'agit de calculer l'aire de la surface projetée des agrégats sur le plan orthogonal respectivement à chacune des 162 orientations du faisceau incident (cf. partie précédente). On en calcule ensuite la moyenne arithmétique.

Ensuite, concernant la forme, les paramètres sont :

- le rapport entre l'aire des surfaces projetées minimale sur l'aire de surface projetée maximale, noté $PS_{SP}$,
- le rapport du diamètre de Féret minimal sur le diamètre de Féret maximal, noté $PS_{Feret}$,
- le rapport $PA_{TI_1}$ des coefficients d'inertie : $\frac{a_3 \cdot a_2}{a_1^2}$ avec $a_1 > a_2 > a_3$ (cf. Annexe C),
- le rapport $PA_{TI_2}$ des coefficients d'inertie : $\frac{a_3^2}{a_1 \cdot a_2}$ avec $a_1 > a_2 > a_3$ (cf. AnnexeC).

Ce sont des facteurs permettant de caractériser l'anisotropie globale des agrégats. On vérifie aisément que ces facteurs d'anisotropie prennent des valeurs comprises dans l'intervalle $[0, 1]$ et qu'ils valent 1 dans le cas d'un objet sphérique.

Enfin, pour la structure interne, les paramètres sélectionnés sont les suivants.

- Le nombre de particules primaires $Npp$.

- Le volume de matière $Vmat$. Il est calculé en multipliant le volume d'une particule de rayon Rpp (valeur respective à chaque agrégat) par le nombre $Npp$ de particules primaires composant cet agrégat.

$$Vmat = Npp \cdot \frac{4}{3}\pi Rpp^3 \tag{3.2}$$

– La compacité $C$ : ratio entre le volume de matière et le volume de l'enveloppe convexe ($Vec$).

$$C = \frac{Vmat}{Vec} \tag{3.3}$$

– Le voisinage V12 moyen. Pour le calculer, on considère le rayon nécessaire à une sphère centrée en chaque particule d'un agrégat, pour englober ses 12 plus proches voisines. Le voisinage V12 est le rayon moyen sur toutes les particules composant un agrégat.

– La distance inter-particules $\overline{D_{IPP}}$ moyenne. Pour l'obtenir on calcule toutes les distances des couples de centres de particules primaires dans un agrégat et on en fait la moyenne.

Concernant les deux dernières caractéristiques, nous avions réalisé une étude sur leur distribution pour chaque agrégat. Pour le voisinage V12, cela a permis de voir la caractérisation spécifique de la structure interne des agrégats par cette caractéristique (cf. Annexe A. Pour la distance inter-particules moyenne, cela a fait l'objet d'un article [Lagarrigue 10a], disponible dans l'annexe B. Les deux études sont disponibles en annexes. Elles ne sont cependant pas directement utilisable dans la caractérisation optico-géométrique des agrégats, étant donné que l'analyse optique a lieu en valeur moyenne sur l'agrégat. Nous avons donc choisi d'utiliser les valeurs moyennes du voisinage V12 et de la distance inter-particules.

Globalement, les caractéristiques géométriques choisies sont de trois sortes :

1. globale : volume de matière, compacité, nombre de particules primaires, les paramètres d'anisotropie issus des tenseurs $PA_{TI_1}$ et $PA_{TI_2}$
2. directionnelle : la surface projetée, les interceptes (desquels sont déduits les diamètres de Féret en dimension 3)
3. radiale (dépendant d'un rayon) : la distance inter-particules, le voisinage V12.

Etant donné que pour la caractérisation optique, le paramètre choisi est lui-même un paramètre global, nous nous sommes donc ramenés à des caractéristiques globales, d'où notamment l'utilisation de valeurs moyennes et non pas de cartographies.

Nous allons étudier dans ce qui va suivre les éventuels liens fonctionnels existant entre les caractéristiques géométriques. Nous avions tout d'abord pensé à utiliser l'analyse en composantes principales (cf. Annexe C.2), mais le résultat obtenu ne permet pas d'établir des relations ana-

lytiques entre les caractéristiques obtenues.
Nous avons alors utilisé l'information mutuelle, ce qui sera exposé dans un premier temps. Nous procèderons ensuite à une visualisation de la disposition relative des agrégats en fonction de ces caractéristiques géométriques : les paramètres d'anisotropie dans un premier temps, puis les caractéristiques de forme et de taille dans un second temps. Enfin, une discussion sera engagée sur les résultats obtenus.

### 3.3.2 Notions de théorie de l'information

Tout d'abord, nous voulons analyser la dépendance des caractéristiques géométriques, prises deux à deux. Pour cela nous utilisons l'information mutuelle issue de la théorie de l'informations.

Les bases et le développement de la théorie de l'information ont été posés par Shannon en 1948 (cf. [Shannon 48]). Il s'agit d'une théorie probabiliste permettant de quantifier le contenu moyen d'une distribution statistique.

Parmi les différents concepts mathématiques développés dans cette théorie, certains permettent de mesurer la dépendance statistique entre deux ou plusieurs variables aléatoires.

L'information mutuelle, notée $I$, est une quantité mesurant le degré de dépendance d'un couple $(X, Y)$ de variables, au sens probabiliste.
On dit que deux variables sont indépendantes si la réalisation de l'une n'apporte aucune information sur la réalisation de l'autre. La corrélation est une mesure particulière de la dépendance de deux variables : il s'agit d'une dépendance monotone.
L'information mutuelle entre deux variables X et Y mesure la quantité d'information sur Y apportée par la connaissance de la variable X, par rapport à une situation où X ne serait pas connue, et vice-versa.
Dans le cas discret, l'information mutuelle s'écrit :

$$I(X,Y) = \sum_{i}^{n} P(X_i, Y_i) \cdot \log_b \frac{P(X_i, Y_i)}{P(X_i) \cdot P(Y_i)} \tag{3.4}$$

L'unité de l'information est le *bit*. Il est égal à la quantité d'information fournie par le choix d'une alternative parmi deux équiprobabilités.

La base du logarithme est arbitraire. Nous choisirons 2.

Les propriétés de l'information mutuelle sont :

- $I(X,Y) = I(Y,X)$, c'est-à-dire que l'information est symétrique,
- $I(X,Y) \leq 0$ si et seulement si $p(X|Y) \leq p(X)$, c'est-à-dire si et seulement si la réalisation de Y diminue la probabilité d'occurrence de X,
- $I(X,Y) \geq 0$ si et seulement si $p(X|Y) \geq p(X)$, c'est-à-dire si et seulement si la réalisation de Y augmente la probabilité d'occurrence de X,
- $I(X,Y) = 0$ si et seulement si $p(X|Y) = p(X)$, c'est-à-dire si et seulement si les variables sont indépendantes.

Un cas particulier est $I(X,Y) = 1$. Alors les variables sont corrélées.

Remarque : L'information mutuelle correspond à la distance $KL$ de Kullback-Leibler (cf. [Kullback 51] [Kullback 97]) entre la loi jointe et le produit des distributions marginales de X et Y, c'est-à-dire :

$$I(X,Y) = KL(P(X,Y), P(X) \cdot P(Y)) \tag{3.5}$$

### 3.3.3 Etude préliminaire des paramètres d'anisotropie

Dans un premier temps, l'analyse de dépendance est faite sur les paramètres d'anisotropie $PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$, $PA_{SP}$, $PA_{Feret}$, sur tous les agrégats, indifféremment de leur matériau de constitution : dans cette partie nous nous intéressons seulement à la géométrie des agrégats, donc les vecteurs sont donc constitués de 1321 éléments.

#### 3.3.3.1 Informations mutuelles entre les paramètres d'anisotropie

Nous avons choisi d'analyser les informations mutuelles sur les log10 des valeurs des paramètres d'anisotropie plutôt que sur les valeurs elles-mêmes. En effet, nous obtenons globalement des informations mutuelles amplifiées avec les log10. Le lien fonctionnel pouvant être complexe, l'utilisation des log10 permet de monter d'un cran de l'étude de la complexité dépendance des paramètres.

Le tableau Tab. 3.2 synthétise donc les informations mutuelles entre chaque couple de paramètres d'anisotropie, dont les valeurs sont passées en log10.

| log10 \ log10 | $PA_{TI_1}$ | $PA_{TI_2}$ | $PA_{SP}$ | $PA_{Feret}$ |
|---|---|---|---|---|
| $PA_{TI_1}$ | 1 | 0.48 | 0.40 | 0.51 |
| $PA_{TI_2}$ | 0.48 | 1 | 0.38 | 0.62 |
| $PA_{SP}$ | 0.40 | 0.38 | 1 | 0.51 |
| $PA_{Feret}$ | 0.51 | 0.62 | 0.51 | 1 |

TAB. 3.2 – Synthèse des informations mutuelles

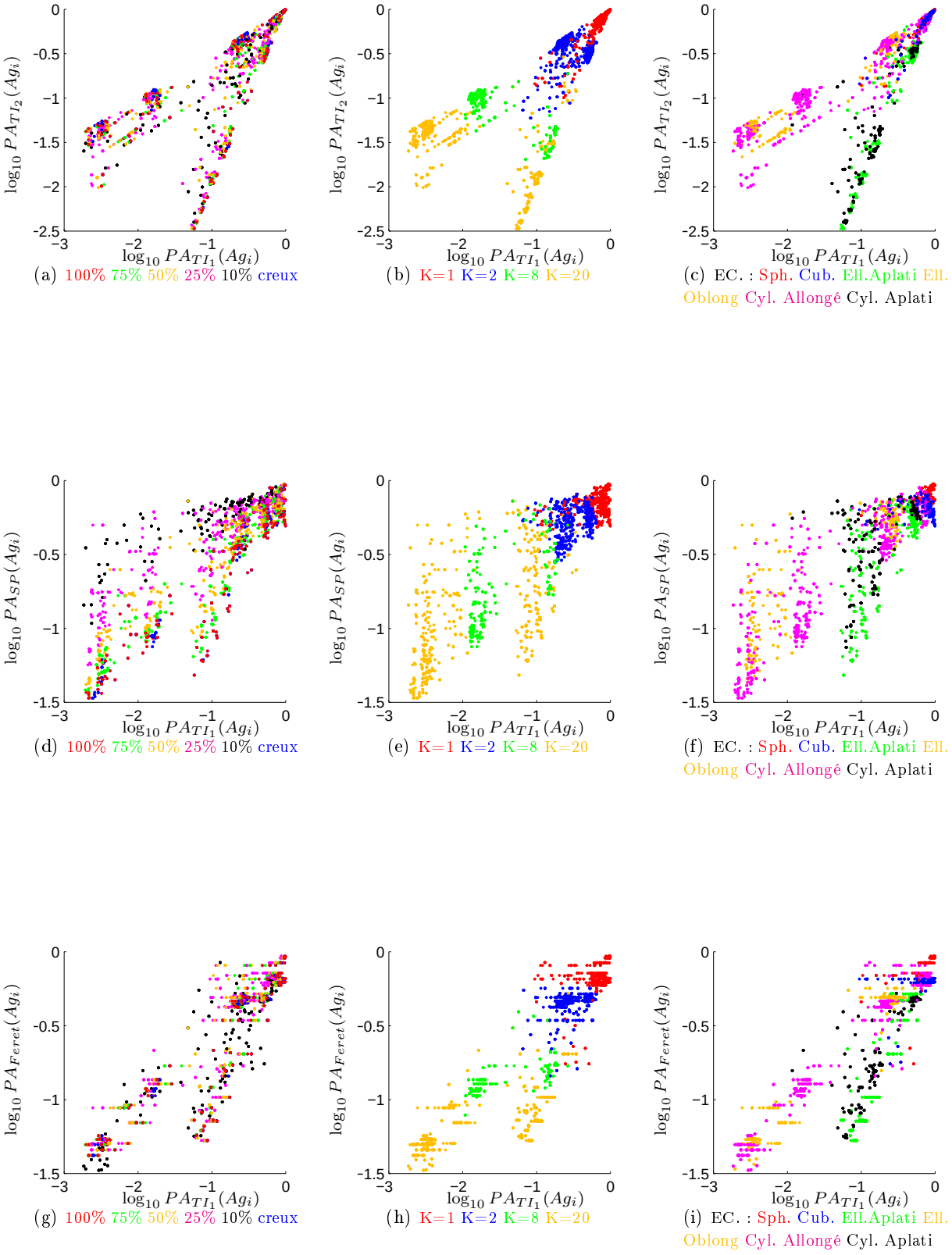
Comme nous pouvons le constater dans le tableau Tab. 3.2, les valeurs sont comprises dans le domaine 0.38 et 0.62. Les paramètre d'anisotropie les plus liés sont $PA_{TI_2}$ et $PA_{Feret}$. Les moins dépendants sont $PA_{SP}$ et $PA_{TI_2}$.
Il n'est cependant pas aisé de conclure directement sur la dépendance des paramètres. La partie suivante concerne la représentation des agrégats en fonction de chaque couple de paramètres d'anisotropie. Cette représentation permet de rechercher un lien fonctionnel entre les paramètres, à partir des distributions de points.

#### 3.3.3.2 Représentations conjointes des paramètres d'anisotropie

Les figures suivantes Fig. 3.19 et Fig. 3.20 représentent chaque agrégat en fonction de chaque couple de paramètres d'anisotropie.

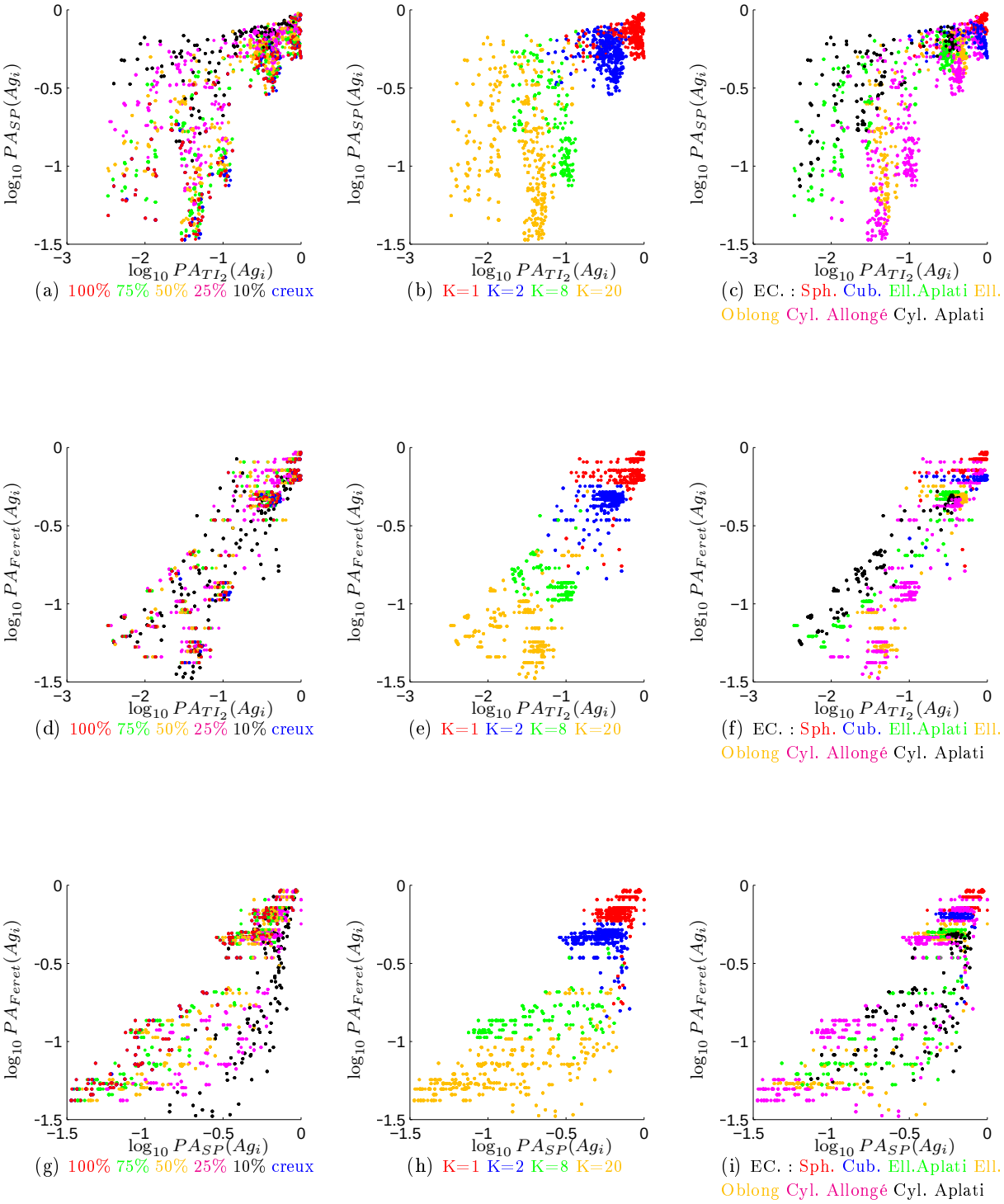
Dans ces figures, chaque agrégat est positionné par un marqueur « · ». Les abscisses et les ordonnées sont les valeurs d'anisotropie de l'agrégat pour deux paramètres géométriques différents respectivement. La couleur des marqueurs est une troisième dimension caractérisant un paramètre géométrique de construction de l'agrégat respectivement, en l'occurrence : le taux de remplissage, le rapport d'aspect et la forme de l'enveloppe convexe.

La représentation avec les autres paramètres de construction n'est pas nécessaire. En effet, nous avons vérifié que les paramètres d'anisotropie ne dépendent pas du couple optique, de Rpp, de $PV_{EC}$ et de la maille des agrégats. La troisième dimension correspondra donc tour à tour au taux de remplissage, au rapport d'aspect K, et à la forme de l'enveloppe convexe.




(a) 100% 75% 50% 25% 10% creux
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati
(d) 100% 75% 50% 25% 10% creux
(e) K=1 K=2 K=8 K=20
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati
(g) 100% 75% 50% 25% 10% creux
(h) K=1 K=2 K=8 K=20
(i) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati

FIG. 3.19 – Représentation conjointe des log10 des paramètres d'anisotropie pris deux à deux, suivant le taux de remplissage (première colonne), K (deuxième colonne), la forme EC (troisième colonne) (1)




(a) 100% 75% 50% 25% 10% creux
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati
(d) 100% 75% 50% 25% 10% creux
(e) K=1 K=2 K=8 K=20
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati
(g) 100% 75% 50% 25% 10% creux
(h) K=1 K=2 K=8 K=20
(i) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati

FIG. 3.20 – Représentation conjointe des log10 des paramètres d'anisotropie pris deux à deux, suivant le taux de remplissage (première colonne), K (deuxième colonne), la forme EC (troisième colonne) (2)

Les figures Fig. 3.19 et Fig. 3.20 confirment les interprétations des informations mutuelles, à savoir qu'il n'y a pas de lien fonctionnel immédiat et évident entre les paramètres d'anisotropie.

◇ **Description de la particularité de chaque paramètre d'anisotropie individuellement :** Dans le but d'analyser les caractéristiques de chaque paramètre d'anisotropie, nous considérons la projection des marqueurs sur l'axe portant le paramètre d'anisotropie à caractériser. Les projections elles-mêmes ne sont pas montrées à cause de la superposition des points qu'il y aura par conséquent, et donc la difficulté de visualiser et d'interpréter le graphique obtenu : les figures conjointes permettent une meilleure visualisation.

Le rapport des diamètres de Féret est un paramètre d'anisotropie ne tenant pas compte de l'allongement ou de l'aplatissement de l'agrégat. Cela est inhérent à sa formule, mais est visible notamment dans la figure Fig. 3.20(h). En effet, en projetant les marqueurs sur l'axe des ordonnées des log10 de $PA_{Feret}$, on peut voir que les marqueurs restent regroupés en fonction de leur couleur du rapport d'aspect K, indifféremment de l'allongement ou de l'aplatissement de l'agrégat, donc indifféremment du rapport d'anisotropie $k \in \{1/20; 1/8; 1/2; 1; 2; 8; 20\}$.

Au contraire, les trois autres paramètres d'anisotropie tiennent compte du rapport d'anisotropie k, mais de façon différente :

- Pour K fixé, $PA_{TI_1}$ prendra des valeurs plus importantes pour les agrégats de forme aplatie que pour les agrégats de forme allongée comme on peut le voir dans les figures Fig. 3.19(e) et Fig. 3.19(f).

- Au contraire pour $PA_{TI_2}$, les valeurs sont plus importantes lorsque l'agrégat est de forme allongée plutôt que aplatie (cf. Fig. 3.20(b) et Fig. 3.20(c)).

- Quant au paramètre $PA_{SP}$, pour K fixé, on ne pourra faire aucune conclusion. Cependant, on remarquera que pour k fixé (c'est-à-dire K et l'allongement ou l'aplatissement de l'enveloppe de l'agrégat), ce paramètre différencie les taux de remplissage des enveloppes convexes des agrégats (cf. Fig. 3.20(g), Fig. 3.20(h) et Fig. 3.20(i)).

◇ **Description conjointe des graphiques :** On peut voir cependant sur les figures que les agrégats sont disposés de façon particulière. En effet, les marqueurs sont disposés en définissant un angle fermé (obtus). Au sommet de cet angle se regroupent les agrégats les plus isotropes. Ceci est visible sur les figures Fig. 3.19(b), Fig. 3.19(e), Fig. 3.19(h), Fig. 3.20(b), Fig. 3.20(e),

Fig.3.20(h), sur lesquelles, en rouge, on peut voir les agrégats pour lesquels K=1. Plus on s'éloigne de l'angle et plus le rapport d'aspect augmente.
On peut remarquer sur la figure Fig.3.19(e) que cette éloignement n'est pas constant en fonction de K, car le paramètre d'anisotropie $PA_{TI_1}$ gère différemment les agrégats aplatis et les agrégats allongés : les agrégats pour lesquels $k < 1$ et ceux pour lesquels $k > 1$ prennent des valeurs de $PA_{TI_1}$ qui n'évoluent pas pareillement en fonction de l'anisotropie. Ceci révèle une des spécificités de ce paramètre d'anisotropie.

D'ailleurs, en dehors de l'angle, les agrégats se disposent de deux façons différentes.

1. La première disposition est le long des arrêtes de l'angle à quelques exceptions près. La disposition donne en réalité deux demi-droites affines le long desquels sont placés les agrégats : le long d'une des demi-droites sont placés les agrégats allongés et le long de la seconde se trouvent les agrégats aplatis (figures Fig. 3.19(c), Fig. 3.20(f) et Fig. 3.19(i)).

   Cette disposition concerne les couples de paramètres géométriques formés par $PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$ et $PA_{Feret}$.

2. La seconde disposition, pour laquelle nous sommes moins catégoriques, est sur toute la surface comprise entre les deux demi-droites délimitant l'angle. Sur une des demi-droites se trouvent les agrégats d'enveloppe convexe le plus faiblement remplie, soit 10%. Sur la seconde demi-droite se trouvent les agrégats d'enveloppe convexe pleine ou creuse. Entre les deux, les agrégats sont disposés en fonction du taux de remplissage de leur enveloppe convexe.

   Cette disposition concerne les couples de paramètres d'anisotropie comprenant $PA_{SP}$. Elle est illustrée par les figures Fig. 3.19(d), Fig. 3.20(a) et Fig. 3.20(g).

De toutes ces remarques, on déduit que les couples formés par les paramètres d'anisotropie n'ont pas un lien fonctionnel analytique évident sur la globalité des agrégats. Ceci est visible tout d'abord par les valeurs des informations mutuelles obtenues. D'autre part, ceci est confirmé par les figures Fig. 3.19 et Fig. 3.20 de l'analyse conjointe des log10 des paramètres d'anisotropie, pris deux à deux.

#### 3.3.3.3 Recherche d'un lien

Cependant, les mêmes figures montrent qu'entre les log10 de certains paramètres ($PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$ et $PA_{Feret}$), il existe un lien affine sur un sous-ensemble des agrégats, du type :$log10(PA_i) = \alpha log10(PA_j) + \beta$.

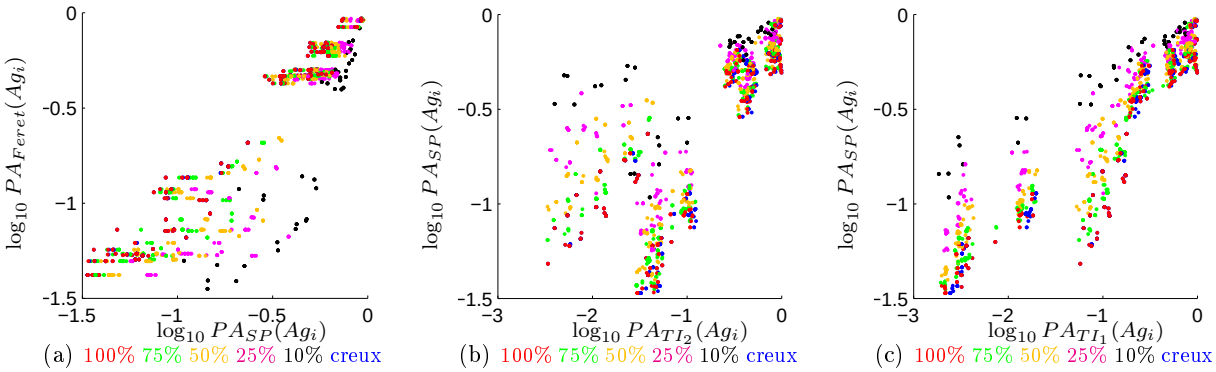
Il semble donc qu'il existe un lien polynomial entre leurs valeurs réelles, du type :

$$PA_i = 10^{\beta} \cdot PA_j^{\alpha} \tag{3.6}$$

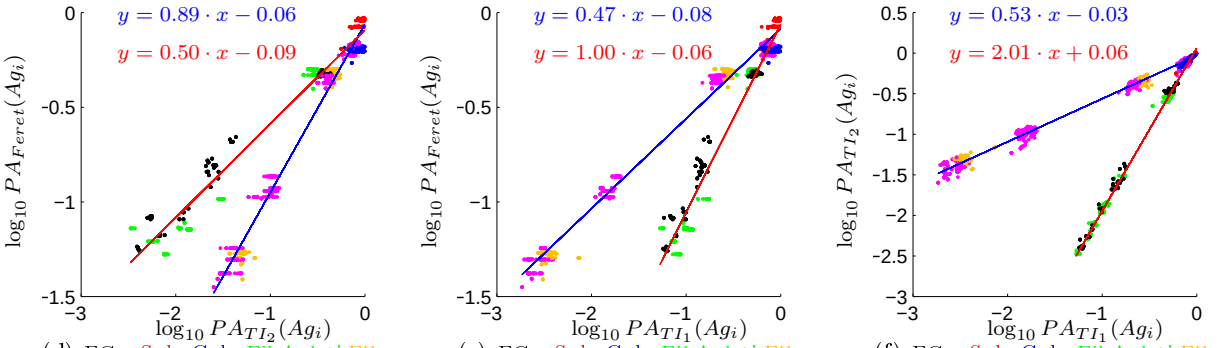
Ce lien affine pour des sous-ensemble des agrégats est visible notamment sur l'analyse conjointe $(PA_{TI_1}, PA_{TI_2})$ (cf. Fig.3.19(a), Fig.3.19(b) et Fig.3.19(c))et $(PA_{TI_1}, PA_{Feret})$ (cf. Fig.3.19(g), Fig. 3.19(h) et Fig. 3.19(i)).

D'après les remarques de la partie 3.3.3.2, les coefficients $\alpha$ et $\beta$ dépendent de la tendance de l'anisotropie de l'agrégat comme nous allons le préciser dans cette partie.

Tout d'abord notons que la précision de la disposition des agrégats en « angle fermé », explicitée dans la partie suivante, peut être améliorée en ne considérant que les agrégats constitués d'un nombre de particules primaires (Npp) assez conséquent pour que son anisotropie puisse être qualifiée de plate ou allongée. On choisit arbitrairement ce nombre minimum de particules égal à 5. Les figures alors obtenues sont les suivantes (cf. Fig. 3.21) : chaque sous-figure correspond à couple de paramètres d'anisotropie, avec pour légende couleur soit la forme de l'enveloppe convexe, soit le taux de remplissage, en fonction des remarques de la partie précédente (partie 3.3.3.2) :




(a) 100% 75% 50% 25% 10% creux (b) 100% 75% 50% 25% 10% creux (c) 100% 75% 50% 25% 10% creux




(d) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati

(e) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati

(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Allongé Cyl. Aplati

FIG. 3.21 – Représentations conjointes des log10 des paramètres d'anisotropie tels que $Npp(Ag_i) > 50$, suivant le taux de remplissage (première ligne), ou la forme de l'enveloppe convexe (seconde ligne)

On peut voir que la précision de la disposition des agrégats en angle fermé est nettement améliorée après élimination des agrégats composés d'un nombre faible de particules primaires. Pour les figures Fig. 3.21(d), Fig. 3.21(e) et Fig. 3.21(f), sont indiquées les équations des droites d'interpolations pour les agrégats de forme allongée ou aplatie respectivement.

De l'étude ci-dessus, on en déduit donc, entre les paramètres d'anisotropie $PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$ et $PA_{Feret}$, les relations suivantes sur le modèle de l'équation Eq. 3.6, pour les agrégats constitués de plus de 50 particules primaires :

– pour les agrégats de forme allongée :

$$\begin{aligned} PA_{Feret} &= 10^{-0.06} \cdot (PA_{TI_2})^{0.89} \pm 11.55\% \\ PA_{Feret} &= 10^{-0.08} \cdot (PA_{TI_1})^{0.47} \pm 10.7\% \\ PA_{TI_2} &= 10^{-0.03} \cdot (PA_{TI_1})^{0.53} \pm 8.7\% \end{aligned} \tag{3.7}$$

– pour les agrégats de forme aplatie :

$$\begin{aligned} PA_{Feret} &= 10^{-0.09} \cdot (PA_{TI_2})^{0.50} \pm 15\% \\ PA_{Feret} &= 10^{-0.06} \cdot (PA_{TI_1}^{0.99}) \pm 15.6\% \\ PA_{TI_2} &= 10^{0.07} \cdot (PA_{TI_1})^{2.01} \pm 9\% \end{aligned} \tag{3.8}$$

On définit l'erreur $E$ en pourcentage de la façon suivante :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \frac{\left| PA_j(k) - 10^{\beta} \cdot PA_i(k)^{\alpha} \right|}{PA_j(k)} \tag{3.9}$$

tel que $PA_j = 10^{\beta} \cdot (PA_i)^{\alpha}$ et $N$ soit le nombre d'agrégats considérés.

Il ne semble pas exister de lien analytique entre $PA_{SP}$ et les autres paramètres d'anisotropie considérés, même sur un sous-échantillon de l'ensemble des agrégats et même en s'aidant des représentations conjointes.

On peut déduire des équations Eq. 3.7 les relations suivantes entre les agrégats de forme allongée :

$$\boxed{PA_{Feret} = (PA_{TI_2}) \pm 16.4\%} \tag{3.10}$$

$$\boxed{PA_{Feret} = sqrtPA_{TI_1} \pm 16\%} \tag{3.11}$$

$$\boxed{PA_{TI_2} = sqrtPA_{TI_1} \pm 18\%} \tag{3.12}$$

Pour les agrégats de forme aplatie, on peut déduire des équations Eq. 3.8, les relations suivantes :

$$\boxed{PA_{Feret} = sqrtPA_{TI_2} \pm 25.3\%} \tag{3.13}$$

$$\boxed{PA_{Feret} = PA_{TI_1} \pm 20\%} \tag{3.14}$$

$$\boxed{PA_{TI_2} = (PA_{TI_1})^2 \pm 13\%} \tag{3.15}$$

### 3.3.4 Etude préliminaire des caractéristiques de taille et forme

Dans cette étude nous connaissons à priori les relations suivantes entre les caractéristiques géométriques :

$$C = \frac{Vmat}{Vec}$$
$$Vmat = Npp \cdot \frac{4}{3}\pi Rpp^3 \tag{3.16}$$

De même que pour les paramètres d'anisotropie, une étude préalable montre qu'en travaillant sur les log10 des caractéristiques géométriques, nous obtenons des informations mutuelles plus élevées qu'en travaillant sur les valeurs d'origine. Dans cette partie dans laquelle nous recherchons les liens éventuels entre les caractéristiques géométriques, nous nous intéresserons donc aux log10 des caractéristiques car un niveau supérieur de lien fonctionnel y est détenu.

Dans un premier temps, nous étudierons le lien entre elles au moyen des informations mutuelles. Ensuite, nous approfondirons ce lien par des représentations conjointes des caractéristiques géométriques. Nous présenterons uniquement les représentations conjointes les plus intéressantes.

#### 3.3.4.1 Informations mutuelles entre les caractéristiques géométriques

Les valeurs des informations mutuelles pour les log10 des caractéristiques géométriques de taille et forme, pour l'ensemble des agrégats sont reportées dans le tableau Tab. 3.3 :

| log10 \ log10 | $Vmat$ | $D_{IPP}$ | $C$ | $\overline{SP}$ | $\overline{V12}$ | $Npp$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Vmat$ | 1,00 | 0,06 | 0,10 | 0,39 | 0,03 | 0,20 |
| $D_{IPP}$ | 0,06 | 1,00 | 0,00 | 0,16 | 0,01 | 0,02 |
| $C$ | 0,10 | 0,00 | 1,00 | 0,01 | 0,07 | 0,03 |
| $\overline{SP}$ | 0,39 | 0 ,16 | 0,01 | 1,00 | 0,00 | 0,17 |
| $\overline{V12}$ | 0,03 | 0,01 | 0,07 | 0,00 | 1,00 | 0,13 |
| $Npp$ | 0,20 | 0,02 | 0,03 | 0,17 | 0,13 | 1,00 |

TAB. 3.3 – Synthèse des informations mutuelles

Comme on peut le voir dans le tableau Tab. 3.3, même si l'étude des log10 des caractéristiques est plus intéressante et prometteuse que sur les valeurs d'origine, quant au lien que l'on peut établir entre les caractéristiques, on peut noter du moins que les valeurs des informations

mutuelles restent plus basses que celles du tableau Tab. 3.2 .

Les couples présentant les valeurs les plus élevées sont :

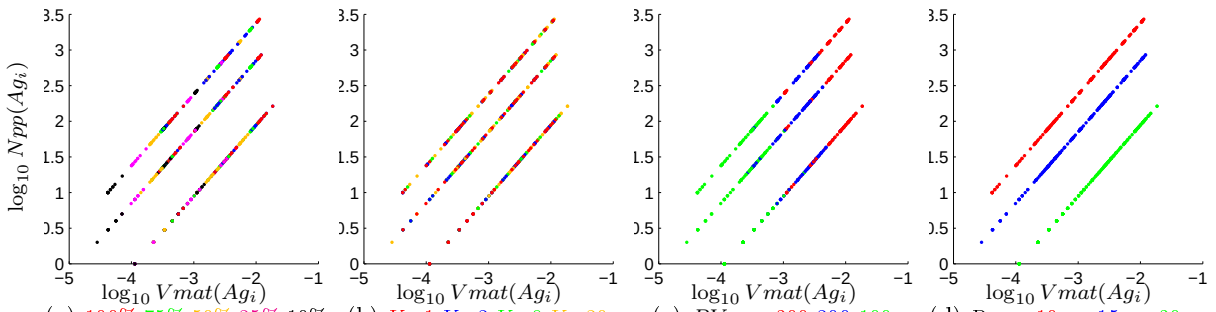
$(Vmat; \overline{SP})$, $(Vmat; Npp)$, $(\overline{SP}; Npp)$ et $(\overline{SP}; D_{IPP})$.

#### 3.3.4.2 Représentations conjointes des caractéristiques géométriques

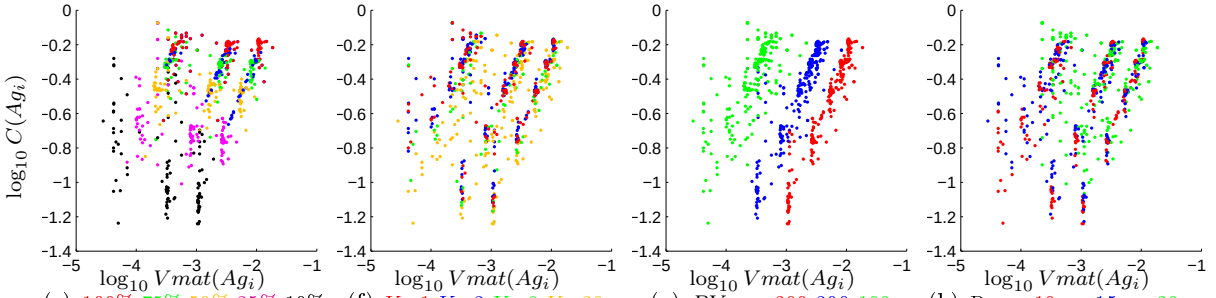
La figure Fig. 3.22 présente les distributions des couples de caractéristiques étant reliées par une relation connue (cf. Eq. 3.16). La figure Fig. 3.23 présente les distributions des couples présentant les informations mutuelles les plus élevées.
Dans les deux cas, il s'agit d'une représentation en dimension 3, dont deux axes montrent les log10 du couple de paramètres considérés et le troisième (couleur des marqueurs) montre les variations d'un paramètre de construction. Dans cette partie, nous considérerons quatre paramètres de construction : le taux de remplissage, le rapport d'aspect, $PV_{EC}$ et Rpp. En effet, une étude préalable a montré que la forme de l'EC et le couple optique n'apporte rien de plus intéressant. Ces quatre paramètres de construction pour chaque couple de caractéristiques géométriques correspondent, sur la figureFig. 3.23, à quatre figures disposées en ligne, et donc une ligne correspond aux quatre graphiques d'un même couple.

Tout d'abord, nous montrerons les couples de caractéristiques géométriques pour lesquels un lien analytique est connu. Puis, nous montrerons les couples correspondant aux quatre couples ayant la plus grande information mutuelle (cf. Tab. 3.3).

◇ **Représentations conjointes des couples pour lesquels une relation analytique est connue** Les sous-figures de la figure Fig. 3.22 représentent donc les couples (Vmat, Npp) et (Vmat, C) pour lesquels les relations sont connues (cf. Eq. 3.16).




(a) 100% 75% 50% 25% 10% creux (b) K=1 K=2 K=8 K=20 (c) $PV_{EC}$ : 300 200 100 (d) Rpp : 10nm 15nm 30nm




(e) 100% 75% 50% 25% 10% creux (f) K=1 K=2 K=8 K=20 (g) $PV_{EC}$ : 300 200 100 (h) Rpp : 10nm 15nm 30nm

FIG. 3.22 – Représentations conjointes des log10 des paramètres de taille et forme

Il est intéressant de remarquer que, malgré le lien fonctionnel entre la compacité et le volume de matière, les figures Fig. 3.22(f), Fig. 3.22(g) et Fig. 3.22(h) ne semblent pas le faire paraître : les agrégats ne sont pas ordonnés de façon à ce qu'on puisse déduire l'existence d'une relation, contrairement aux figures Fig. 3.22(a), Fig. 3.22(b) et Fig. 3.22(c) dans lesquelles le lien transparaît dans cette représentation en log10-log10.

Cette remarque permet de mettre en évidence les limitations de l'interprétation de représentation conjointe des caractéristiques géométriques.

◇ **Représentations conjointes des quatre couples ayant les informations mutuelles les plus importantes** Le couple $(Vmat; Npp)$ ayant déjà été représenté (Fig. 3.22(a), Fig. 3.22(b) et Fig. 3.22(c)) la figure Fig. 3.18(m) représente uniquement les couples $(Vmat; \overline{SP})$, $(\overline{SP}; Npp)$ et $(\overline{SP}; D_{IPP})$.

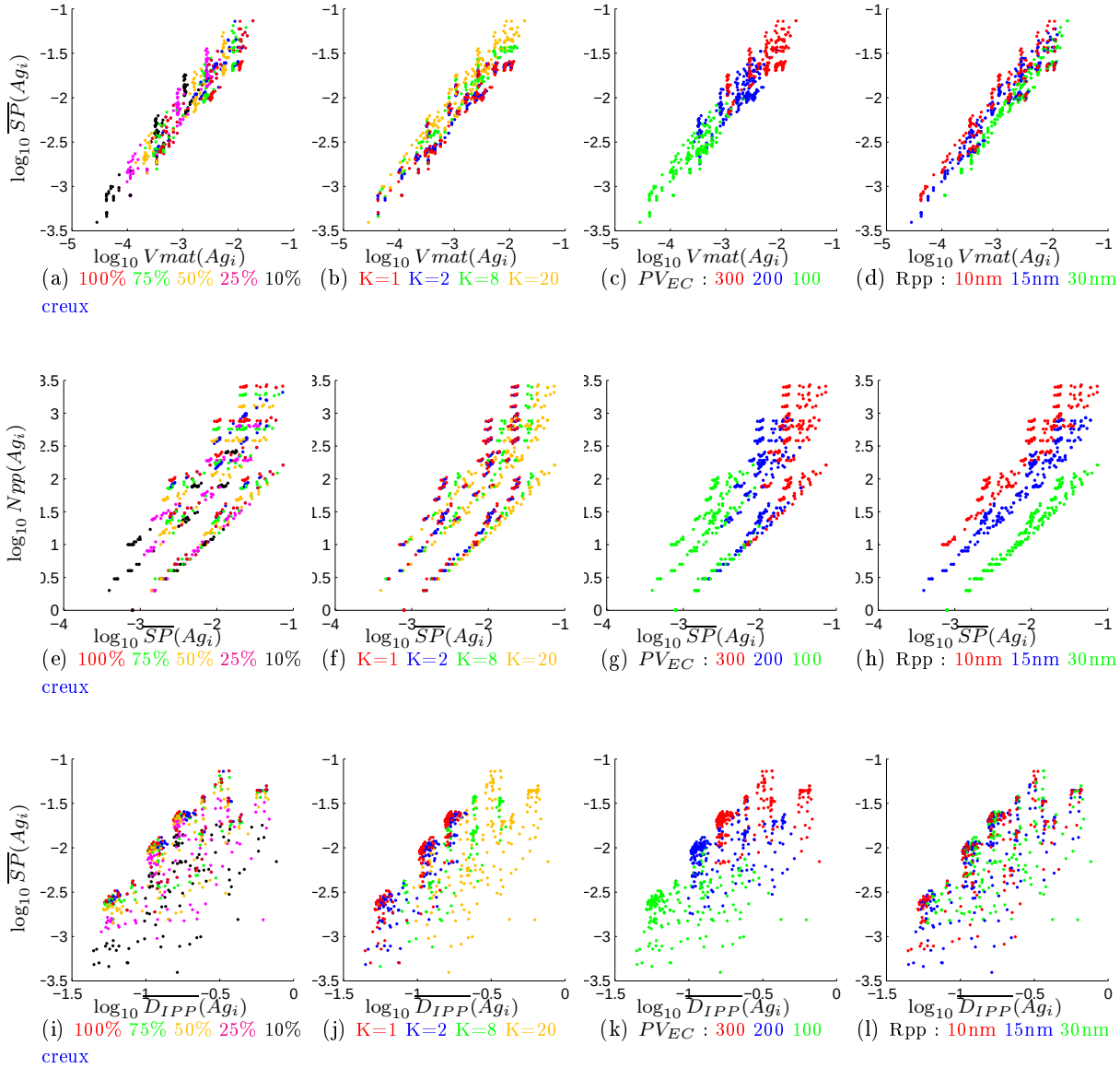



FIG. 3.23 – Représentations conjointes des log10 des paramètres de taille et forme ayant les plus fortes informations mutuelles

Nous avons observé sur les sous-figures de la figure Fig. 3.23 différents éléments.

Tout d'abord, que la disposition des agrégats en fonction de chacun de ces couples est globalement alignée le long d'une droite. Ceci est valable à Rpp fixé pour les couples $(Vmat, \overline{SP})$ et $(\overline{SP}, Npp)$ comme on peut le voir sur les deux premières lignes de sous-figures de la figure Fig. 3.23. Pour le couple $(\overline{D_{IPP}}, \overline{SP})$, ceci est essentiellement valable pour les agrégats d'enveloppe convexe isotrope.

Il n'est cependant pas direct de faire des déductions sur un lien analytique pour chacun de

ces trois couples. Concernant les quatre couples ayant les plus fortes informations mutuelles, la seule équation dont on peut être sûr est déjà connue : il s'agit de celle reliant $Vmat$ et $Npp$.

### 3.3.5 Conclusion et discussion sur l'étude préliminaire géométrique

Dans cette partie, nous avons défini une liste de caractéristiques géométriques pour décrire géométriquement nos agrégats dans leur ensemble. Un grand nombre de caractéristiques sont possibles comme cela est visible par l'état de l'art (non exhaustif) fait dans le chapitre 2. Les caractéristiques que nous avons choisies l'ont été par rapport à la littérature sur l'analyse géométrique des agrégats.

Nous avons cherché à décrire individuellement, puis deux à deux, ces caractéristiques. Pour étudier le lien éventuel entre les différentes caractéristiques, nous avions tout d'abord utilisé l'analyse en composante principale, mais l'inconvénient est que le résultat obtenu est difficilement interprétable en fonction des axes obtenus.

Nous avons donc cherché un lien fonctionnel au moyen des informations mutuelles. Puis nous avons mis en lien les informations mutuelles avec une visualisation des couples pris deux à deux. Nous avons choisi de travailler sur les informations mutuelles des log10 des caractéristiques géométriques car ainsi les informations mutuelles étaient plus élevées que pour les valeurs normales, induisant l'existence d'un lien plus consistant pour les log10.

Il s'avère que, même avec les log10, à partir des informations mutuelles, il est difficile de remonter à des relations analytiques. En effet, les informations mutuelles permettent d'étudier si un couple de caractéristiques est plus lié qu'un autre. Cependant, elles ne permettent pas de définir de façon analytique quel est ce lien. Afin de pallier à cette limite, nous avons choisi de représenter conjointement les caractéristiques afin de voir si les liens étaient définissables par ce moyen. Il s'avère que, hormis lorsqu'il y a un lien de corrélation, la représentation conjointe n'est pas un outil concluant pour seconder l'analyse mutuelle.

Concernant les paramètres d'anisotropie, nous ne sommes par parvenus à établir des relations entre eux sur l'ensemble des agrégats. Cependant, nous en avons établis sur des sous-ensembles d'agrégats, en fonction de l'anisotropie des enveloppes convexes (cf. partie 3.3.3).

Suite à cette étude préliminaire, nous conserverons donc l'ensemble de ces caractéristiques géométriques afin d'en faire le lien avec le Csca moyen des agrégats.

## 3.4 Bilan

Dans ce chapitre a été décrit, dans un premier temps, le procédé de construction des agrégats ainsi que les choix des paramètres géométriques de construction. Nous avons également défini le contexte optique dans lequel sont considérés les agrégats. Ces choix ont été faits en lien avec la problématique posée.

Dans un second temps, une étude préliminaire optico-géométrique a permis de définir et préciser le cadre de l'étude. Nous avons défini des outils pour caractériser des Csca directionnels. Tout d'abord, les cartographies 3D permettent notamment de visualiser directement le lien entre la géométrie des agrégats et les valeurs de Csca directionnels. Un travail analytique reste cependant à faire afin de déterminer ces liens. Une caractérisation spécifique peut émaner grâce à cet outil, en le complétant par une analyse d'image 3D. Ensuite, nous avons défini des outils statistiques au moyen de différentes distributions. En particulier, sur les distributions cumulées, il est possible de définir une signature des agrégats en étudiant l'allure de la courbe. Les distributions simples sont intéressantes également car elles permettent de voir comment se répartissent les valeurs de Csca directionnel de chaque agrégat. Enfin, les distributions en barres présentent l'avantage de comparer les distributions des valeurs de Csca directionnels en faisant apparaître des mesures statistiques spécifiques comme la valeur moyenne, la valeur médiane, etc.
Nous avons choisi d'utiliser une mesure élémentaire pour caractériser optiquement les agrégats : il s'agit de la valeur moyenne des Csca directionnels. En effet, il s'avère que cette mesure est assez représentative de chaque agrégat, d'autant plus que c'est la grandeur mesurée par les appareils expérimentaux.

Lors de l'étude préliminaire géométrique, nous avons défini un ensemble de caractéristiques géométriques des agrégats parmi toutes les caractéristiques possibles. Une analyse a été faite pour les tester sur l'échantillon fixé d'agrégats. D'une part, celle-ci avait pour but d'analyser les spécificités. D'autre part, elle avait pour but de trouver les liens potentiels entre elles prises deux à deux. Pour cela différents outils ont été utilisés. Nous nous sommes orientés sur l'utilisation des informations mutuelles. L'information mutuelle est cependant une donnée relative : elle permet de savoir si des caractéristiques sont plus liées entre elles que d'autres. Cependant, elle ne

permet pas de définir la nature de cette dépendance. C'est pourquoi nous l'avons complétée par des représentations conjointes des caractéristiques. Ceci n'a cependant pas permis d'aboutir à des relations analytiques entre les caractéristiques, sur la globalité de l'agrégat. Des relations ont pu être établies entre les paramètres d'anisotropie, en fonction de l'anisotropie des agrégats. Suite à cette analyse, nous avons choisi de conserver la totalité des caractéristiques choisies afin de les mettre en lien avec la valeur de Csca moyen des agrégats.

Dans la partie suivante seront montrées les variations du Csca moyen de chaque agrégat et en fonction des variations de leur géométrie, c'est-à-dire, des variations des paramètres de construction et des caractéristiques géométriques. Ceci a pour but, à terme, d'établir des relations homogènes.

# Chapitre 4

# Etude de l'influence de la géométrie sur la valeur de Csca moyen

**Sommaire**


**4.1 Recherche de l'influence des paramètres de construction (fixés) sur les valeurs de Csca moyen . . . . . 104**

4.1.1 Influence de la maille . . . . . 106

4.1.2 Influence du taux de remplissage . . . . . 111

4.1.3 Synthèse . . . . . 116

**4.2 Recherche de l'influence des propriétés géométriques induites sur les valeurs de Csca moyens . . . . . 122**

4.2.1 Liste des caractéristiques géométriques à étudier . . . . . 122

4.2.2 Caractéristiques géométriques en lien fonctionnel avec les valeurs de Csca moyen . . . . . 123

4.2.3 Conclusion . . . . . 136

**4.3 Bilan . . . . . 136**


Le chapitre précédent a permis d'établir la sélection de paramètres géométriques susceptibles d'influencer les valeurs des Csca moyen, qu'il s'agisse de paramètres de construction géométriques (exemple : forme des EC, *Rpp*, $PV_{EC}$) ou optiques (exemple : longueur d'onde, indice de réfraction du matériau), fixés pour l'élaboration des agrégats, ou bien de caractéristiques géométriques (exemple : volume de matière...), issus des paramètres de construction fixés. Dans ce chapitre, seront étudiées les variations des valeurs de Csca en fonction des variations des deux types de paramètres géométriques.

Dans un premier temps, une étude sera faite par rapport aux paramètres de construction. Celle-ci

est menée au moyen de représentations conjointes de Csca d'agrégats ayant les mêmes paramètres de construction, excepté un dont on analysera l'influence. En faisant varier uniquement ce dernier, on analyse l'évolution du Csca moyen des agrégats. Une distribution de points sera alors obtenue et étudiée.
Dans un second temps, une étude sera faite par rapport aux caractéristiques géométriques, où chaque agrégat est représenté en fonction de la valeur de la caractéristique géométrique étudiée et du Csca moyen de l'agrégat, permettant de représenter tous les agrégats sur un graphique. Ce graphique sera en dimension 3 car la couleur des points sur les graphiques sera fonction des paramètres de construction, géométriques ou optiques. Nous étudierons alors l'allure générale de la distribution obtenue.

Les deux types de représentation graphique de ce chapitre sont adaptés au fait que les paramètres de construction varient sur un nombre restreint de possibilités (5 maximum), ce qui n'est pas le cas pour les caractéristiques géométriques.

Il est important de noter que, dans les deux cas, les valeurs des Csca et des paramètres géométriques sont en log10. Ce choix est motivé par plusieurs raisons. La première est que les variations de Csca sont très grandes (plusieurs ordres de grandeur) à cause de l'échantillon choisi. La seconde raison est que, dans la littérature, il est fréquent d'observer que le Csca s'exprime en fonction des paramètres géométriques par des lois de puissances (cf. [Hulst 81] [Jacquier 06a]). Nous avons donc choisi de rechercher une loi de type puissance reliant le Csca et les paramètres géométriques, c'est-à-dire, pour chaque agrégat, une relation de type :

$$\overline{Csca} \propto \prod_j (PG_j)^{\alpha_j} \tag{4.1}$$

où $PG_j$ sont les paramètres géométriques des agrégats, $\alpha_j$ des réels

## 4.1 Recherche de l'influence des paramètres de construction (fixés) sur les valeurs de Csca moyen

Comme expliqué précédemment, cette partie a pour but d'étudier les variations du Csca moyen des agrégats en fonction de la variation des paramètres de construction $PC_i$. On considère des agrégats ayant les mêmes paramètres de construction $PC_j$, à l'exception d'un seul ($PC_i$),

qui prendra les valeurs $PV_i^{(u)}$ ou $PC_i^{(v)}$, avec $u \neq v$. Pour cela, seront effectués des graphiques conjoints des log10 des valeurs de Csca moyen d'agrégats ayant des paramètres de construction identiques, excepté un, $PC_i$, qui est celui dont on veut étudier l'influence pour deux possibilités ($PC_i^{(u)}$ vs. $PC_i^{(v)}$). Les axes des distributions conjointes seront donc : le Csca moyen de l'agrégat sachant que le paramètre de construction $PC_i$ vaut $PC_i^{(u)}$ et le Csca moyen de l'agrégat sachant que le paramètre de construction $PC_i$ vaut $PC_i^{(v)}$. Les axes s'écrivent donc de façon formelle : $\overline{Csca}^{Xu}|PC_i = PC_i^{(u)}$ et $\overline{Csca}^{Xu}|PC_i = PC_i^{(v)}$, avec $u \neq v$.

Nous voulons déduire deux analyses des distributions de points obtenues. La première est l'analyse de la position générale des points par rapport à la droite d'équation y=x. Cette position générale nous permettra de savoir entre $PC_i^{(u)}$ et $PC_i^{(v)}$ lequel fournit la valeur de Csca moyen la plus élevée. Une fois que l'on a étudié tous les couples (u, v) possibles, on pourra tirer des conclusions sur les variations de la valeur de Csca moyen en fonction de celles du paramètre $PC_i$.

La seconde analyse consiste à trouver des relations fonctionnelles reliant $\overline{Csca}^{Xu}|PC_i = PC_i^{(u)}$ et $\overline{Csca}^{Xu}|PC_i = PC_i^{(v)}$, avec $u \neq v$, en tenant compte du fait que les distributions sont faites en log10-log10 :

$$\overline{Csca}(PC_1, \ldots, PC_i^{(u)}, \ldots, PC_n) = F(\overline{Csca}(PC_1, \ldots, PC_i^{(v)}, \ldots, PC_n)) \tag{4.2}$$

Rappelons que les notations utilisées dans cette partie sont les suivantes :

- $Ag_i$ et le i-ème agrégat,
- les mailles ($M$) : CFC pour cubique face centrée, HC pour hexagonale compacte, CS pour cubique simple ($\varnothing$),
- le taux de remplissage $TR$ (%),
- le rapport d'aspect K ($\varnothing$),
- le rapport d'anisotropie k ($\varnothing$),
- la forme de l'enveloppe convexe EC ($\varnothing$),
- le rayon des particules primaires Rpp (nm),
- le nombre de particules primaires composant un agrégat Npp,
- le paramètre volumique de l'enveloppe convexe $PV_{EC}$ (nm),
- la longueur d'onde $\lambda$ (nm),

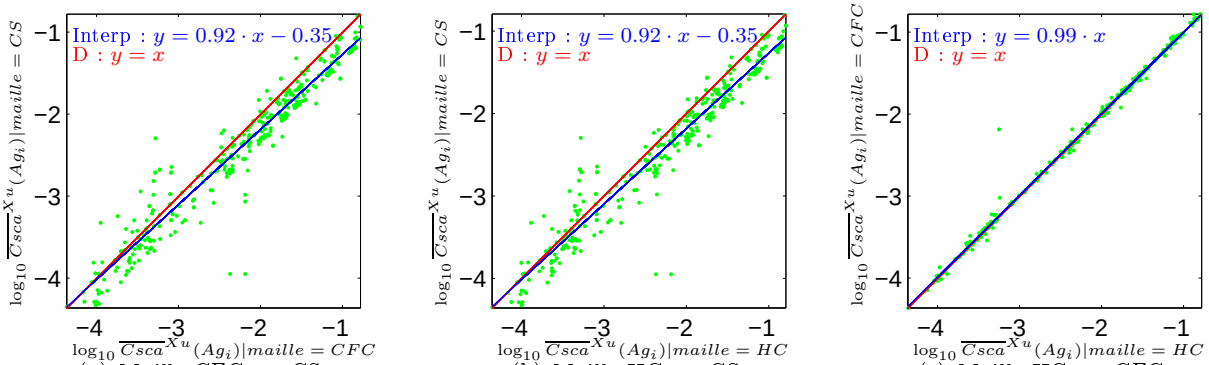
– l'indice de réfraction du matériau $n_p$ ($\varnothing$).

Nous allons tout d'abord étudier les variations du Csca moyen des agrégats en fonction des variations de la maille sur laquelle sont construits les agrégats.

### 4.1.1 Influence de la maille

Dans cette partie est étudiée l'influence de la maille sur les agrégats, afin de mettre en évidence les liens qui peuvent exister entre elles, s'il y a lieu.

Les figures suivantes Fig. 4.1(a), Fig. 4.1(b) et Fig. 4.1(c) montrent les résultats de l'analyse conjointe en fonction de chaque couple de maille $(M_u, M_v)$ parmi $\{CS; CFC; HC\}$, pour lesquels on veut étudier les variations du Csca moyen. Ainsi que cela a été expliqué précédemment, chaque point permet de relier les deux Csca moyens de deux agrégats ayant tous les paramètres de construction autres que la maille, identiques.
Les figures suivantes dépendent du couple de maille à comparer.




(a) Maille CFC vs. CS (b) Maille HC vs. CS (c) Maille HC vs. CFC

FIG. 4.1 – Analyse conjointe de l'influence de la maille

La courbe d'interpolation appropriée est une droite (en bleu sur les figures) d'équation $y = a \cdot x + b$. La représentation étant en log10 en abscisse et en ordonnée, cette droite d'interpolation s'écrit en réalité sous la forme :

$$log10(Y) = a \cdot log10(X) + b \tag{4.3}$$

où $(X, Y)$ désigne des couples $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)|M = M_i, \overline{Csca}^{Xu}(Ag_j)|M = M_j)$

## 4.1. Recherche de l'influence des paramètres de construction (fixés) sur les valeurs de Csca moyen

La relation existant entre les Csca moyens d'agrégats construits sur deux mailles différentes quelles qu'elles soient, est donc de type :

$$Y = 10^b \cdot X^a \tag{4.4}$$

Dans le tableau suivant (Tab. 4.1) sont reportés les paramètres des droites d'interpolations obtenues (en bleu sur les figures), par la méthode des moindres carrés. Une erreur moyenne et normalisée $E$ est calculée entre les points et la courbe d'interpolation, suivant l'équation Eq. 4.5 :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|Y_i - 10^b \cdot X_i^a|}{Y_i} \tag{4.5}$$

N étant le nombre d'agrégats considérés, $Y = \{Y_i\}$ et $X = \{X_i\}$.
$E$ est la moyenne des modules des écarts normalisés.

On remarquera que des couples d'agrégats ayant une faible valeur de Csca moyen peuvent faire augmenter $E$ de manière très importante. Mais ce biais sera résolu en effectuant l'analyse sur deux groupes d'agrégats : un premier groupe formé de tous les agrégats. Un second groupe formé par les agrégats dont le nombre de particules primaires, $Npp$, est supérieur à 13. Le raisonnement se fait par couples.

De même il est possible de définir un écart-type sur les modules des écarts normalisés. Notons $Z = \frac{|Y_i - 10^b \cdot X_i^a|}{Y_i}$, l'écart-type $S$ est défini de la façon suivante :

$$S(Z) = \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (Z_i - \overline{Z})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.6}$$

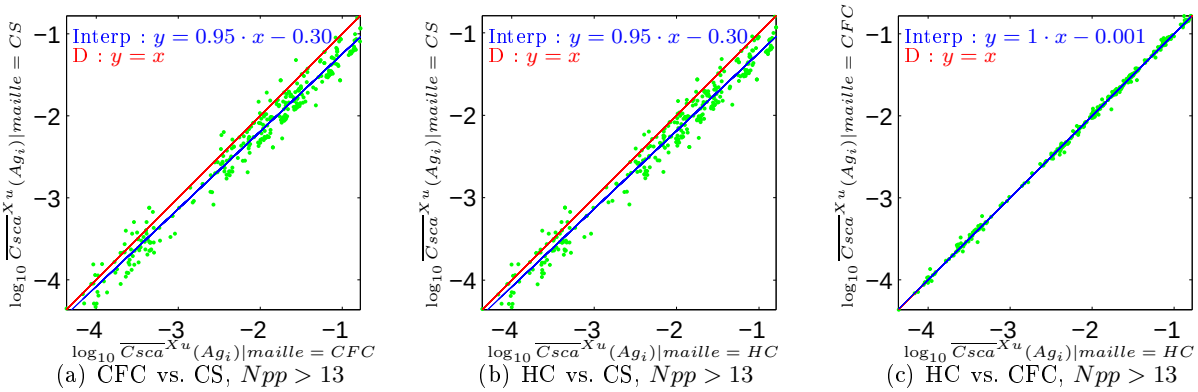
Ces deux coefficients, moyenne et écart-type, des écarts normalisés, apparaissent dans le tableau Tab. 4.1 afin de juger de la qualité de l'interpolation d'une éventuelle corrélation entre les mailles.

| **X vs. Y** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|
| CS vs. CFC | (0.92, -0.36) | 51.7% | 2.41 |
| CS. vs. HC | (0.92, -0.35) | 50.2% | 2.4 |
| CFC vs. HC | (0.99, 0.00 ) | 5.2% | 0.076 |

TAB. 4.1 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la maille

Sur les figures Fig. 4.1(a) et Fig. 4.1(b) la maille CS est décorrélée des deux autres mailles CFC et HC. En effet, comme on peut le voir dans le tableau Tab. 4.1, l'erreur moyenne est très importante dans les deux cas (CS vs. CFC et CS vs. HC), ainsi que l'écart-type. Les déductions sur l'influence de la maille CS et par rapport aux deux autres mailles, sur les valeurs de Csca moyens, ne sont donc pas immédiates. Il semble que cette maille se comporte indépendamment des deux autres.
En revanche, la figure Fig. 4.1(c) et les valeurs concernant CFC vs. HC dans Tab. 4.1 montrent que l'influence des mailles HC et CFC est identique à 5.2% près ce qui montre une très forte dépendance en leur Csca moyen.

Les agrégats pour lesquels les valeurs de Csca moyen sont les plus différentes (les points les plus éloignés de la droite d'interpolation) concernent des couples d'agrégats dont au moins un est constitué d'un nombre très faible de particules primaires. En effet, les figures suivantes Fig.4.2(a), Fig. 4.2(b) et Fig. 4.2(c) montrent les mêmes distributions que celles représentées précédemment (Fig. 4.1(a), Fig. 4.1(b) et Fig. 4.1(c)), mais desquelles sont ôtés les couples d'agrégats dont au moins un est constitué de moins de 13 particules. Nous sommes contraints garder uniquement les couples pour lesquels les deux agrégats sont constitués de plus de 13 particules primaires, car dans notre représentation, les couples fonctionnent par paires : ils sont géométriquement identiques à l'exception d'un paramètre, et donc si l'un des agrégats ne convient pas, le couple n'est pas étudié. On passe ainsi de l'étude de 3720 agrégats à 2397




(a) CFC vs. CS, $Npp > 13$ (b) HC vs. CS, $Npp > 13$ (c) HC vs. CFC, $Npp > 13$

FIG. 4.2 – Analyse conjointe de l'influence des mailles pour des couples d'agrégats tels que $Npp > 13$

Pour ces nouvelles distributions (Fig. 4.2(a), Fig. 4.2(b) et Fig. 4.2(c)), les valeurs moyennes des erreurs sont synthétisées dans le tableau suivant Tab. 4.2.

| **X vs. Y** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|
| CS vs. CFC | (0.95, -0.30) | 28.7% | 0.22 |
| CS. vs. HC | (0.95, -0.30) | 28.1% | 0.21 |
| CFC vs. HC | ( 1, -0.001) | 4% | 0.058 |

TAB. 4.2 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la maille pour des couples d'agrégats ayant $Npp > 13$

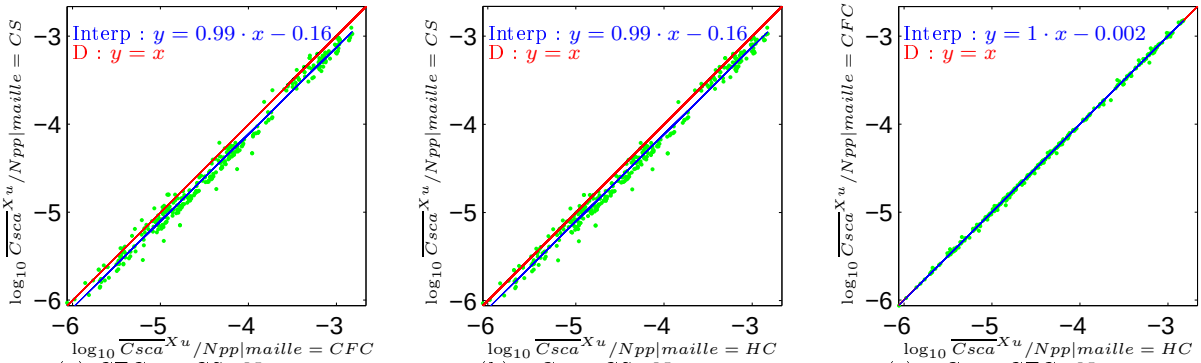
A travers les données du tableau Tab. 4.2 on peut noter une diminution des moments des erreurs pour l'analyse conjointe entre les mailles CFC et HC.

En revanche, l'application de ce seuil minimal sur le nombre de particules primaires n'a pas une grande influence dans l'analyse conjointe des mailles HC vs. CS et CFC vs. CS.

Le choix de ce seuil minimal à 13 pour Npp vient du fait que, dans l'étude, ce même seuil sera appliqué pour l'étude du voisinage V12 nécessitant au minimum 13 particules dans un agrégat. Une seconde raison est qu'un agrégat, lorsqu'il est composé d'un nombre très faible de particules, n'est pas représentatif d'une géométrie (en particulier vis-à-vis de l'enveloppe convexe). Cette partie 4.1 continuera à considérer leur cas, mais ensuite (à partir du paragraphe 4.2) nous traiterons le même échantillon d'agrégats privé de ceux constitués de moins de 13 particules primaires.

Une explication justifiant une décorrélation entre la maille CS et les mailles HC et CFC vient du fait que la maille CS a une compacité beaucoup plus faible que les deux autres. En effet, la compacité vaut 0.52 pour la maille CS et 0.74 pour les mailles CFC et HC. De ce fait, pour des paramètres de construction fixés à l'exception de la maille, le nombre de particules primaires diffère d'une maille à l'autre.

Les figures suivantes Fig. 4.3(a) Fig. 4.3(b) et Fig. 4.3(c) représentent les mêmes distributions que celles de la figure précédente Fig. 4.2 mais, au préalable, le Csca moyen de chaque agrégat est divisé par le nombre respectif de particules composant l'agrégat.




(a) CFC vs. CS, $Npp > 13$ (b) HC vs. CS, $Npp > 13$ (c) HC vs. CFC, $Npp > 13$

FIG. 4.3 – Analyse conjointe de l'influence des mailles pour des couples d'agrégats ayant $Npp > 13$, tel que $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ soit divisé par $Npp(Ag_i)$

La figure Fig. 4.3 montre que, à géométrie fixée hormis la maille, les Csca moyens restent quelque peu différents : la moyenne et l'écart-type des écarts normalisés valent respectivement 16%, 0.137 et 16.1% et 0.13 pour les couples CS vs. CFC et CS vs. HC. Ils valent respectivement 2.5% et 0.034 pour le couple CFC vs. HC.

Une première conclusion sur l'influence de la maille est que la maille Cubique Simple ne semble pas avoir une influence comparable à celle des mailles Cubique face centrée et Hexagonale Compacte. Une raison majeure de cette décorrélation est la différence de compacité des mailles sur lesquelles sont construits les agrégats. Les résultats concernant cette maille nécessite une étude spécifique qui ne sera pas effectuée dans ce travail.

Une seconde conclusion est que, à l'inverse, les mailles Hexagonale Compacte et Cubique Face Centrée sont identiques à une faible différence près. L'analyse d'une seule de ces deux mailles suffit. On en déduit l'équation :

$$\boxed{Csca^{(HC)} = Csca^{(CFC)}} \tag{4.7}$$

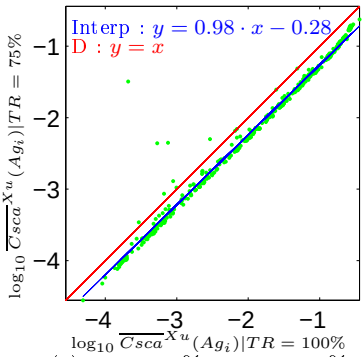
Pour la suite, notre échantillon de travail comprendra exclusivement les agrégats construits sur la maille Hexagonale Compacte afin d'alléger les représentations graphiques.

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca moyen des agrégats en fonction des variations du taux de remplissage des enveloppes convexes.

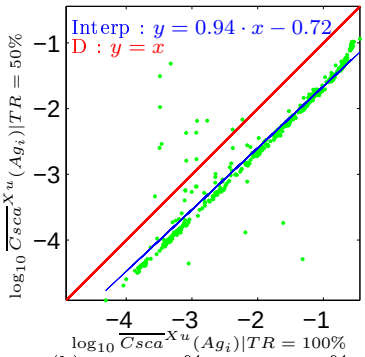
### 4.1.2 Influence du taux de remplissage

L'étude comparée de l'influence du taux de remplissage porte exclusivement sur des agrégats construits sur la maille Hexagonale Compacte.

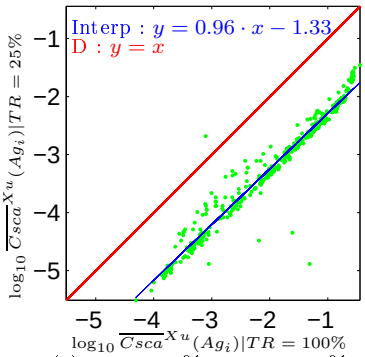
Nous allons ici étudier la variation des valeurs du Csca moyen pour des taux de remplissage différents, considérés deux à deux. Les figures suivantes Fig. 4.4 représentent l'analyse conjointe des valeurs de $\overline{CscaXu}$ en fonction du taux de remplissage des agrégats.



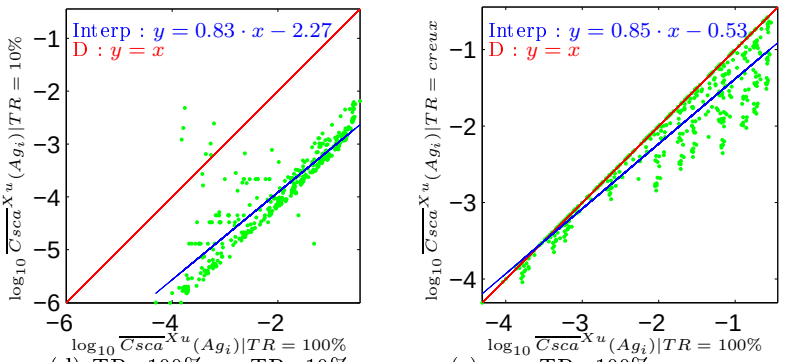
(a) TR=100% vs. TR=75%



(b) TR=100% vs. TR=50%



(c) TR=100% vs. TR=25%




(d) TR=100% vs. TR=10%

(e) TR=100% vs. TR= « creux »

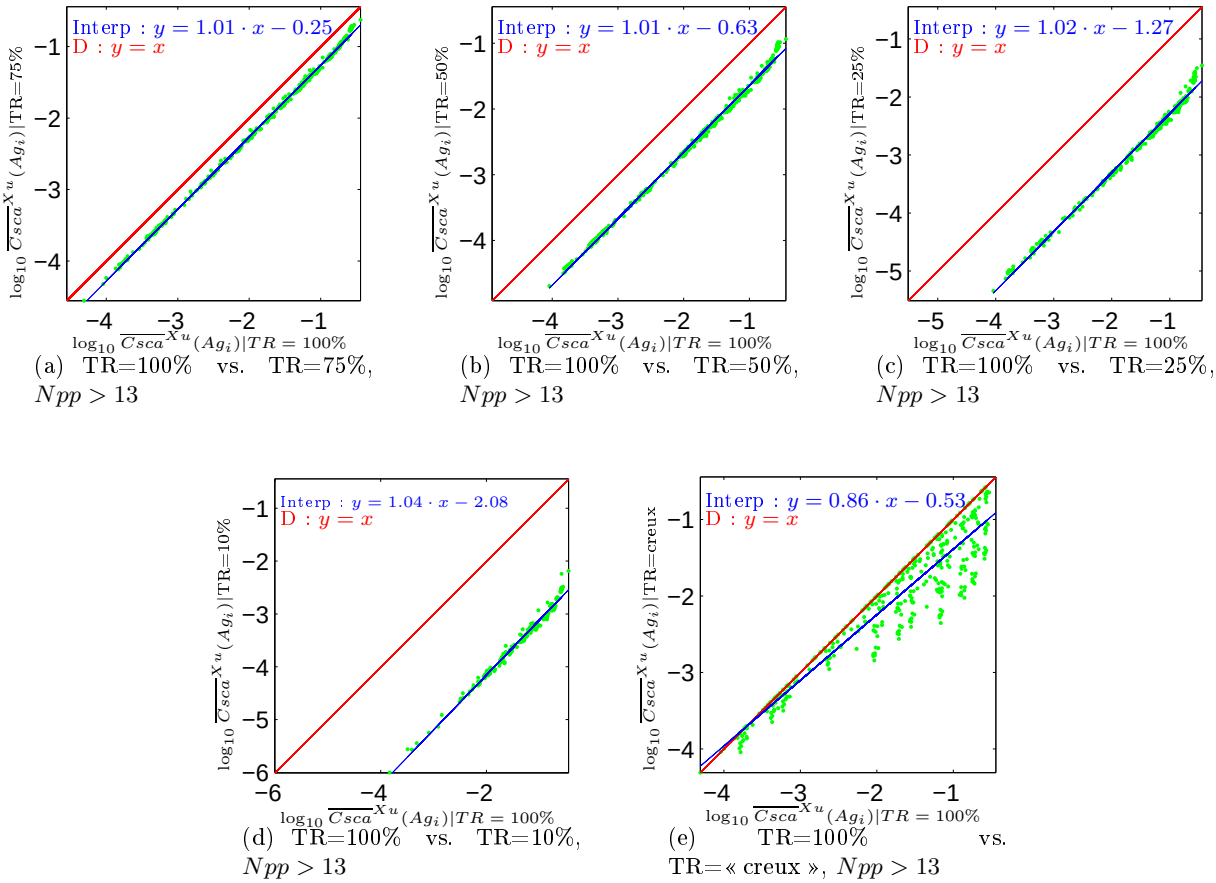
FIG. 4.4 – Analyse conjointe des taux de remplissage

Dans le cas de l'étude de l'influence du taux de remplissage, la courbe d'interpolation convenable est une droite dont les paramètres, sont synthétisés dans le tableau Tab. 4.3. Les Csca moyens en ordonnées et ceux en abscisses sont donc reliés par une équation de type Eq. 4.4 qui pour rappel est :

$$Y = 10^b \cdot X^a \tag{4.8}$$

où a et b sont des réels fonction du couple de paramètre étudié.

Dans chaque analyse conjointe (sur chaque figure Fig. 4.4(a), Fig. 4.4(b), Fig. 4.4(c), Fig. 4.4(d) et Fig. 4.4(e)), un grand nombre de points sont isolés par rapport à l'ensemble. Les figures suivantes (Fig. 4.5(a), Fig. 4.5(b), Fig. 4.5(c), Fig. 4.5(d) et Fig. 4.5(e)) montrent les mêmes distributions que les figures Fig. 4.4(a), Fig. 4.4(b), Fig. 4.4(c), Fig. 4.4(d) et Fig. 4.4(e), auxquelles sont conservés les couples d'agrégats dont les deux sont composés d'au moins 13 particules primaires.




(a) TR=100% vs. TR=75%, $Npp > 13$ (b) TR=100% vs. TR=50%, $Npp > 13$ (c) TR=100% vs. TR=25%, $Npp > 13$

(d) TR=100% vs. TR=10%, $Npp > 13$ (e) TR=100% vs. TR=« creux », $Npp > 13$

FIG. 4.5 – Analyse conjointe des taux de remplissage, pour des couples d'agrégats tels que $Npp > 13$

Comme le montrent les figures Fig. 4.5(a), Fig. 4.5(b), Fig. 4.5(c) et Fig. 4.5(d) et le tableau Tab. 4.3, la dispersion observée dans les figures Fig. 4.4(a), Fig. 4.4(b), Fig. 4.4(c) et Fig. 4.4(d), est créée par des agrégats constitués d'un nombre trop faible de particules, comme cela a été déjà évoqué dans la sous-partie précédente 4.1.1.

Le tableau suivant Tab. 4.3 synthétise les données numériques qualifiant quantitativement les interpolations proposées dans l'ensemble des figures liées à cette partie de notre étude (Fig. 4.4 et Fig. 4.5). Il s'agit des paramètres des droites d'interpolation, du moment d'ordre 1 des erreurs entre les droites d'interpolation et les distributions respectives (cf. section 4.1.1).

| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| 75% vs. 100% | Tous les agrégats | (0.98 ; -0.28) | 11% | 0.10 |
| | $Npp > 13$ | (1.01 ; -0.25) | 5.8% | 0.047 |
| 50% vs. 100% | Tous les agrégats | (0.94 ; -0.72 ) | 77% | 9.99 |
| | $Npp > 13$ | (1.01 ; -0.63) | 8.6% | 0.075 |
| 25% vs. 100% | Tous les agrégats | (0.96 ; -1.33 ) | 71.7% | 9.18 |
| | $Npp > 13$ | (1.02 ; -1.27) | 12% | 0.102 |
| 10% vs. 100% | Tous les agrégats | ( 0.83, -2.27 ) | 64% | 1.59 |
| | $Npp > 13$ | (1.04 ; -2.08) | 12.5% | 0.10 |
| « creux » vs. 100% | Tous les agrégats | (0.85 ; -0.53 ) | 64% | 0.85 |
| | $Npp > 13$ | (0.86 ; -0.53) | 67.8% | 0.86 |

TAB. 4.3 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence du taux de remplissage

Des figures des représentations conjointes de cette partie, l'analyse générale de l'influence du taux de remplissage sur les valeurs de Csca moyen s'articule en quatre points :

1. Quand un agrégat est composé d'un nombre trop faible de particules, l'influence de son taux de remplissage est difficilement interprétable, car sa morphologie n'est plus régulière. La considération de ce type d'agrégat induit une augmentation non négligeable de l'erreur (cf. Tab. 4.3) : la diminution des moyennes des écarts lorsque sont considérés ou non de tels agrégats est significative.

2. Dans le cas de la distribution uniforme des particules à l'intérieur de leur enveloppe convexe, plus le taux de remplissage est élevé, plus $\overline{Csca}^{Xu}$ est important. En effet, hormis le cas « creux », si on compare la position des points par rapport à la droite $D$ (en rouge sur les graphes) d'équation $y = x$, on peut voir que les coordonnées des points sont telles que le Csca moyen est plus élevé lorsque le taux de remplissage est plus élevé.

3. Dans le cas non-uniforme étudié qui est le cas d'un remplissage dit « creux », aucun lien de corrélation ne peut être fait avec les autres cas étudiés. L'influence de ce cas ne peut donc pas être comparée avec les autres.

4. L'erreur sur les logs augmente au fur et à mesure que la différence entre les deux taux de remplissage augmente, mais elles restent relativement basses par rapport à l'étalement des

log10 des Csca concernés (cf. Tab. 4.3).

5. Par ailleurs la loi qui relie les différents taux de remplissage (cas « creux » exclu) est une loi de type : $Y = 10^b \cdot X^a$, où $Y$ correspond aux Csca des agrégats ayant le taux de remplissage le plus élevé des deux possibilités.

Notons $TR_1 = 100\%$, $TR_2 = 75\%$, $TR_3 = 50\%$, $TR_4 = 25\%$ et $TR_5 = 10\%$.
Cette équation s'écrit alors : $\overline{Csca}^{(TR_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(TR_j)}\right)^{a_{ij}}$, noté plus simplement :

$$\overline{Csca}^{(i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(j)}\right)^{a_{ij}} \tag{4.9}$$

où on indexe $a_{ij}$ et $b_{ij}$ pour la comparaison entre $TR_i$ vs. $TR_j$, telle que $TR_i > TR_j$.

On peut remarquer que pour tout couple $(i, j)$, $a_{ij} \approx 1$. Dans cette partie, $a_{ij}$ peut être considéré comme constant et égal à 1. D'après les figures, on peut noter réel $b_{ij}$ est une fonction du couple de taux de remplissage $(TR_i, TR_j)$ pour lequel on veut étudier la variation de Csca moyen : $b_{ij} = f((TR_i, TR_j))$. Recherchons cette fonction $f$.

Comme on l'a supposé en début de cette partie, $\overline{Csca} \propto \prod_l (PG_l)^{\alpha_l}$ (cf. Eq. 4.1), où les $\alpha_l$ sont des réels. On peut donc écrire :

$$\overline{Csca}^{(i)} = \frac{\left(PG_0^{(i)}\right)^{\alpha_0}}{\left(PG_0^{(j)}\right)^{\alpha_0}} \cdot \overline{Csca}^{(j)} \tag{4.10}$$

où $PG_0$ est un paramètre géométrique se rapportant au taux de remplissage, mais peut être applicable à d'autres $TR$.

Donc, par analogie avec l'équation Eq. 4.9 et comme $a_{ij} \approx 1$, on en déduit : $b_{ij} = \alpha_0 \cdot \log_{10}\left(\frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}\right)$.
La fonction $b_{ij}$ vérifie $b_{ij}$=$b_{il} + b_{lj}$. Il reste à chercher alors le réel $\alpha_0$ et le paramètre $PG_0$.

Par le tableau ci-dessous (Tab. 4.4), nous montrons que, dans nos résultats, $b_{ij}$ vérifie bien la propriété logarithmique. Egalement, nous montrons également que $\alpha_0 = 2$ et $PG_0^{(j)} = TR_j$, tel que $TR_1 = 100\%$, $TR_2 = 75\%$, $TR_3 = 50\%$, $TR_4 = 25\%$ et $TR_5 = 10\%$, conviennent sur tous les agrégats tels que $Npp > 13$.

Avec pour notations $TR_i < TR_j$ on obtient le tableau suivant :

| X vs. Y | $a_{ij}$ | $b_{ij} \pm E$ | $2 \cdot \log_{10} \frac{TR_i}{TR_j}$ | $b_{il} + b_{lj}$ |
|---|---|---|---|---|
| 75% vs. 100% | 1.01 | $b_{21}$ =-0.25 ± 5.8% | -0.25 | ∅ |
| 50% vs. 75% | 1.01 | $b_{32}$ =-0.37 ± 4.8% | -0.35 | ∅ |
| 50% vs. 100% | 1.01 | $b_{31}$ =-0.63 ± 8.6% | -0.60 | -0.62 |
| 50% vs. 100% | 1.01 | $b_{31}$ =-0.63 ± 8.6% | -0.60 | ∅ |
| 25% vs. 50% | 1.00 | $b_{43}$ =-0.65 ± 5% | -0.60 | ∅ |
| 25% vs. 100% | 1.02 | $b_{41}$ =-1.27 ± 12% | -1.20 | -1.28 |
| 25% vs. 100% | 1.02 | $b_{41}$ =-1.27 ± 12% | -1.20 | ∅ |
| 10% vs. 25% | 1.00 | $b_{54}$ =-0.81 ± 4.9% | -0.80 | ∅ |
| 10% vs. 100% | 1.04 | $b_{51}$ =-2.08 ± 12.5% | -2.00 | -2.08 |

TAB. 4.4 – Données pour l'établissement de l'équation analytique des Csca moyens en fonction des variations du taux de remplissage, pour des agrégats tels que $Npp > 13$

D'après les résultats de ce tableau, on peut déduire la relation suivante pour $TR_i < TR_j$ :

$$\overline{Csca}^{(TR_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \overline{Csca}^{(TR_j)} \tag{4.11}$$

avec :

$$b_{ij} = 2 \cdot \log_{10} \frac{TR_i}{TR_j} \tag{4.12}$$

c'est à dire :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(TR_i)} = \left(\frac{TR_i}{TR_j}\right)^2 \cdot \overline{Csca}^{(TR_j)}} \tag{4.13}$$

L'influence des autres paramètres de construction se fait sur le même principe que celle de la maille et du taux de remplissage. S'il le souhaite en connaître le contenu, le lecteur pourra se reporter à l'annexe D.

Nous procédons maintenant à une synthèse de toutes les expressions déduites, reliant le Csca moyen à chaque paramètre de construction.

### 4.1.3 Synthèse

Rappelons que les expressions trouvées dans cette partie sont valables pour tous les couples d'agrégats pour lesquels $Npp > 13$ et pour la maille hexagonale Compacte. Rajoutons que, dans le cas de l'influence du rapport $k$ pour une forme d'enveloppe convexe fixée, on ne tient pas compte des enveloppes creuses.

1. Influence de la maille :

   - maille Cubique Simple décorrélée des deux autres
   - mailles Cubique face Centrée et Hexagonale Compacte : équivalentes. On a donc la relation :

$$\boxed{Csca^{(HC)} \approx Csca^{(CFC)}} \tag{4.14}$$

2. Taux de remplissage :

   - Remplissage « creux » décorrélé des autres
   - Remplissage uniforme : plus le taux de remplissage est élevé, plus $\overline{Csca}^{Xu}$ est élevé. On obtient la relation suivante pour $TR_i < TR_j$ :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(TR_i)} = \left(\frac{TR_i}{TR_j}\right)^2 \cdot \overline{Csca}^{(TR_j)}} \tag{4.15}$$

3. Longueur d'onde :

   A indice de réfraction et milieu optique fixés : $\overline{Csca}^{Xu}$ croît quand la valeur de la longueur d'onde décroît. Dans le cadre de notre étude, on obtient la relation suivante, pour $\lambda_i > \lambda_j$ :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(\lambda_i)} = \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j}\right)^{-2.2} \cdot \left(\overline{Csca}^{(\lambda_j)}\right)} \tag{4.16}$$

4. Indice de réfraction :

   A longueur d'onde et milieu optique fixés, $\overline{Csca}^{Xu}$ croît avec l'indice de réfraction. Dans le cadre de notre étude, limitée à deux indices de réfraction, on obtient la relation suivante pour $n_{p_i} > n_{p_j}$ :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(n_{p_i})} = \left(\frac{n_{p_i}}{n_{p_j}}\right)^{\frac{9}{2}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(n_{p_j})}\right)} \tag{4.17}$$

5. Paramètre volumique de l'enveloppe convexe :
   $\overline{Csca}^{Xu}$ croît avec la taille du paramètre volumique de l'enveloppe convexe. D'après nos résultats, nous avons, pour $PV_{EC_i} < PV_{EC_j}$, la relation suivante :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(PV_{EC_i})} = \left(\frac{PV_{EC_i}}{PV_{EC_j}}\right)^{4.2} \cdot \left(\overline{Csca}^{(PV_{EC_j})}\right)} \tag{4.18}$$

6. Rayon des particules primaires :
   $\overline{Csca}^{Xu}$ croît lorsque le rayon des particules croît. D'après nos résultats, nous avons, pour $Rpp_i < Rpp_j$, la relation suivante :

$$\boxed{Csca^{(Rpp_i)} = \left(\frac{Rpp_i}{Rpp_j}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(Csca^{(Rpp_j)}\right)} \tag{4.19}$$

7. Forme des enveloppes convexes :
   A rapport d'aspect égal, les valeurs de $\overline{Csca}^{Xu}$ sont équivalentes pour les différentes géométries étudiées (cube, sphère, ellipsoïde, cylindre). D'après nos résultats, nous avons, pour $EC_i$ et $EC_j$ tels qu'elles aient le même rapport d'anisotropie $k$, la relation suivante :

$$\boxed{Csca^{(EC_i)} \approx Csca^{(EC_j)}} \tag{4.20}$$

8. Rapport d'anisotropie :
   A géométrie d'enveloppe convexe fixée, les valeurs de $\overline{Csca}^{Xu}$ décroissent en même temps que $k$ s'éloignent de 1 de façon supérieure ou inférieure.
   Ceci n'est pas valable pour les agrégats d'enveloppes convexes creuses car la différence d'anisotropie implique une différence trop importante du nombre de particules composants les agrégats, rendant difficile la comparaison sur le rapport d'aspect pour ce type d'enveloppe

convexe. La relation obtenue est la suivante, pour $K_i > K_j$ :

$$\boxed{Csca^{(K_i)} = \left(\frac{K_i}{K_j}\right)^{-0.25} \cdot Csca^{(K_j)}} \tag{4.21}$$

Toutes ces expressions conduisent à une relation d'approximation $Csca^{Approx}$ des Csca moyens en fonctions des paramètres de construction. Cette relation, qui est issue du postulat $Csca = A \cdot \prod_i PG_i^{\alpha_i}$ exprimé au début de cette partie, est la suivante après optimisation du réel $A$ :

$$\boxed{Csca^{Approx} = 3.42 \cdot TR^2 \cdot \lambda^{-2.2} \cdot (n_p)^{\frac{9}{2}} \cdot (PV_{EC})^{4.2} \cdot Rpp^{\frac{3}{4}} \cdot K^{-0.25}} \tag{4.22}$$

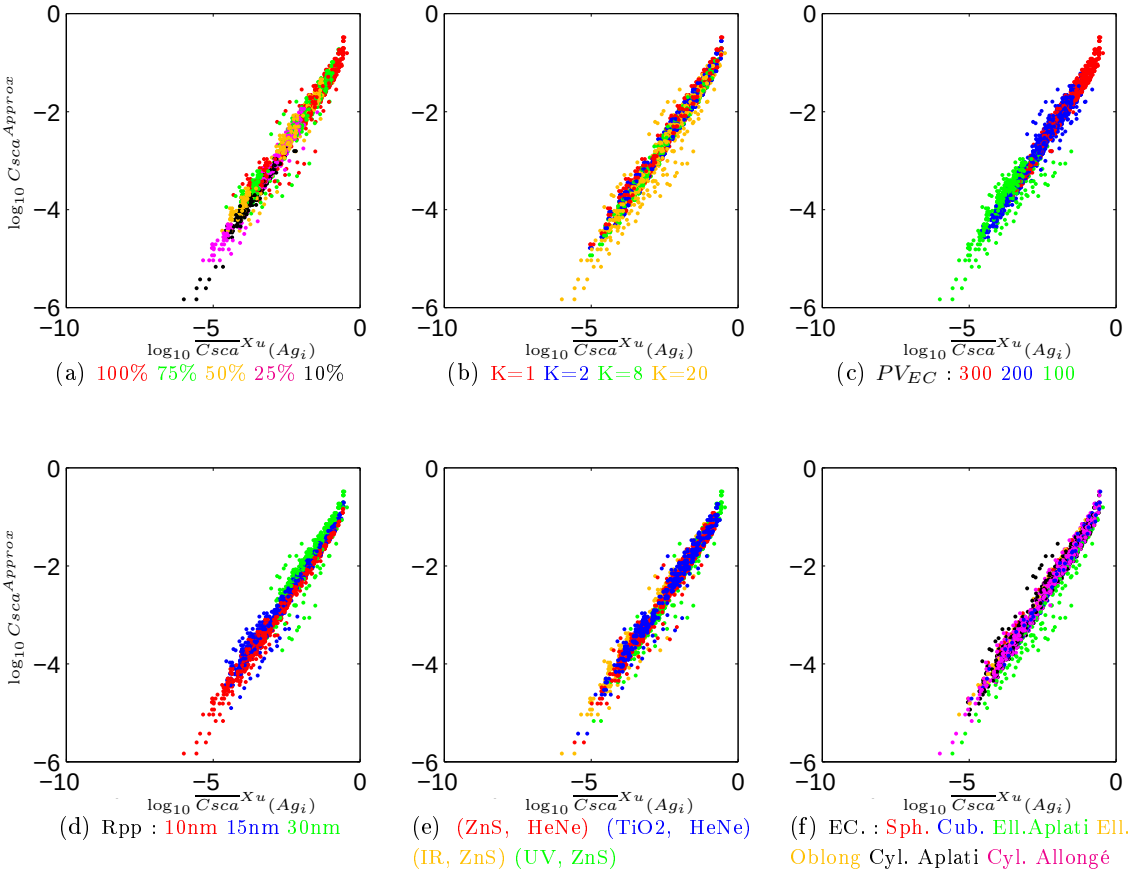
On définit alors l'erreur $E_{Csca^{Approx}}$ de la façon suivante :

$$E_{Csca^{Approx}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|Csca(Ag_i) - Csca^{Approx}(Ag_i)|}{Csca(Ag_i)} \tag{4.23}$$

L'erreur pour cette approximation est de 39%. On a donc :

$$\boxed{Csca^{Approx} = \overline{Csca} \pm 39\%} \tag{4.24}$$

Graphiquement on peut représenter l'approximation conjointement au Csca moyen pour chaque agrégat. On obtient alors la figure Fig. 4.6.




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300 200 100
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.6 – Représentation conjointe du Csca moyen des agrégats et de leur approximation $Csca^{Approx}$, pour $Npp > 13$

La figure Fig. 4.7 représente conjointement le Csca moyen des agrégats et $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i) - Csca^{Approx}(Ag_i)/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$, c'est-à-dire l'écart relatif, pour chaque agrégat, par rapport à la méthode exacte, c'est-à-dire par rapport au Csca moyen.

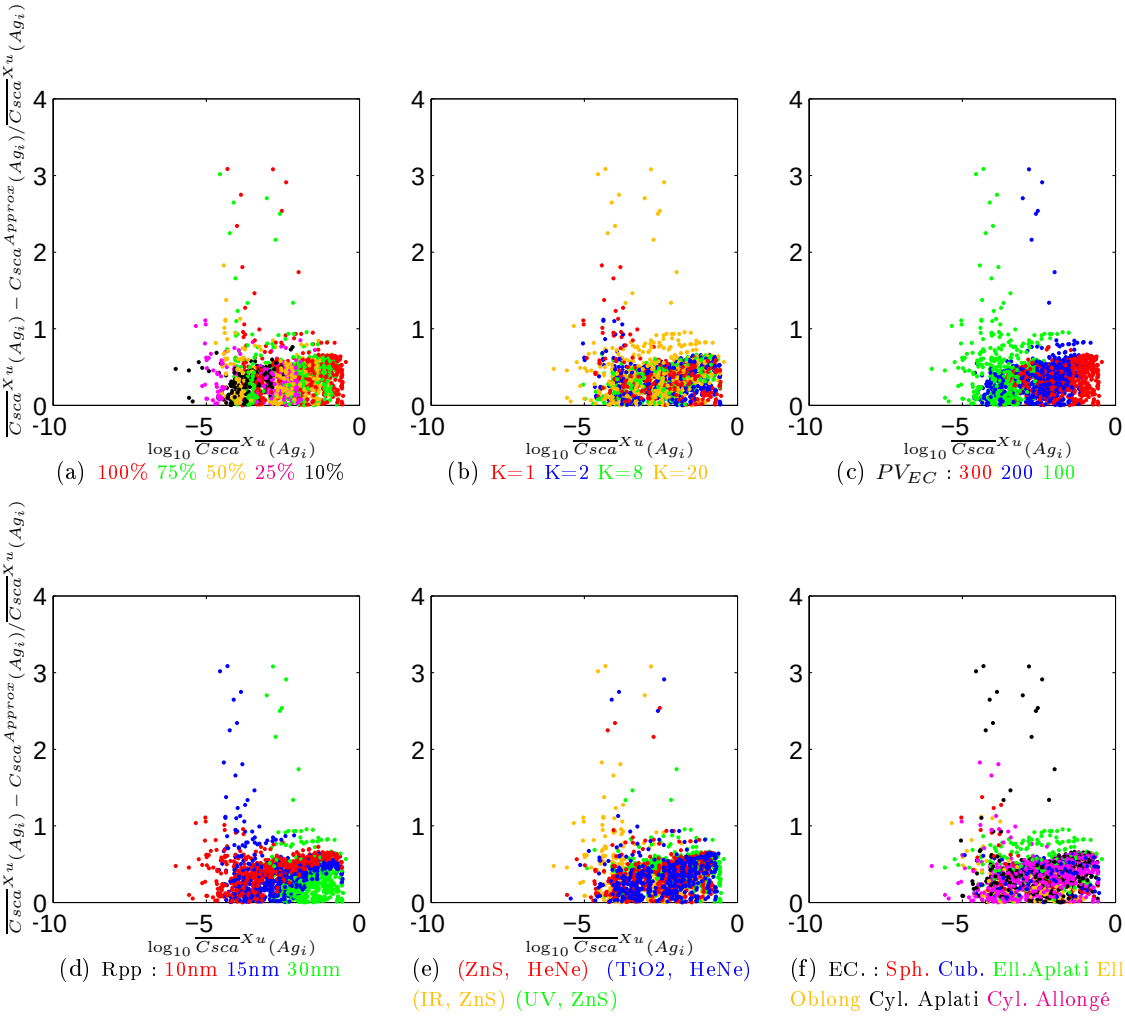



FIG. 4.7 – Représentation conjointe du Csca moyen des agrégats et de leur écart relatif par l'approximation $Csca^{Approx}$, pour $Npp > 13$

Cette dernière représentation permet de visualiser pour quels agrégats le modèle $Csca^{Approx}$ est un peu moins bon. Il s'agit essentiellement d'agrégats de type cylindrique et ellipsoïdal avec k=20, c'est-à-dire les agrégats les plus anisotropes. Ceci fait écho au fait que la relation trouvée entre les Csca moyen en fonction de leur anisotropie est la moins satisfaisante (cf. partie D.6). Comme il en a été question dans cette partie, une augmentation du $Npp$ minimal améliore le résultat. Alors $A = 2.5$ et $E_{Csca^{Approx}} = 32\%$.

Dans la littérature d'autres caractéristiques géométriques des agrégats sont montrées comme importantes et influentes sur la valeur de Csca. La partie suivante considérera ces caractéristiques à partir de leur valeur induite par les paramètres de construction fixés. Cette partie s'attachera à en étudier l'influence sur les valeurs des $\overline{Csca}^{Xu}$.

## 4.2 Recherche de l'influence des propriétés géométriques induites sur les valeurs de Csca moyens

Suite à l'étude de l'influence des paramètres de construction, et par soucis de lisibilité des résultats, les cas « critiques » suivants sont ôtés de l'échantillon :

- les agrégats construits sur la maille Cubique Simple et la maille Cubique Face Centrée,
- les agrégats dont l'enveloppe convexe est creuse,
- les agrégats composés de moins de 13 particules.

Les propriétés ou caractéristiques géométriques induites des agrégats désignent les propriétés géométriques qui découlent des paramètres de construction fixés pour leur élaboration.
Les paramètres de construction ne sont pas forcément numériques et varient entre 3 et 6 valeurs ou possibilités (exemple : 3 valeurs de rayons des particules primaires possibles et 6 formes des EC. Rappelons que les paramètres de construction sont : le rayon des particules primaires, le taux de remplissage, le rapport d'anisotropie, les formes d'enveloppe convexe, le taux de remplissage, la longueur d'onde, l'indice de réfraction du matériau.
A l'inverse, les caractéristiques induites sont toutes numériques et prennent un certain nombre de valeurs : volume de matière, nombre de particules primaires, etc.

Cette partie comprend un double objectif :

- la recherche des caractéristiques géométriques liées aux valeurs de $\overline{Csca}^{Xu}$ (bijection entre les caractéristiques et les valeurs de $\overline{Csca}^{Xu}$).
- la recherche des caractéristiques géométriques les plus influentes sur les valeurs de $\overline{Csca}^{Xu}$ : parmi les caractéristiques retenues dans le premier point, nous relèverons celles dont une petite variation entraine une grande variation de la valeur de $\overline{Csca}^{Xu}$.

Le début d'analyse de certaines caractéristiques géométriques a été présentée en congrès cf. [Lagarrigue 10b]. L'analyse qui suit est plus complète et aboutie.

### 4.2.1 Liste des caractéristiques géométriques à étudier

Rappelons que les caractéristiques géométriques sont les suivantes (cf. partie 3.3) :

- le volume de matière $Vmat$ (en $\mu m^3$),
- la distance inter-centres moyenne des particules primaires $\overline{D_{IPP}}$ (en $\mu m$),

- la compacité $C$,
- les paramètres d'anisotropie issus des tenseurs d'inertie des agrégats $PA_{TI_1}$ et $PA_{TI_2}$,
- le paramètre d'anisotropie issu des aires des surfaces projetées : $PA_{PS} = SP_{min}/SP_{max}$,
- le paramètre d'anisotropie issu des diamètres de Féret : $PA_{Feret} = F_{max}/F_{max}$,
- la surface projetée moyenne $\overline{SP}$ (en $\mu m^2$),
- le voisinage moyen $\overline{V12}$ (en $\mu m$),
- le nombre de particules composant chaque agrégat $Npp$.

Rappelons que l'unité de la section efficace de diffusion est le $\mu m^2$.

### 4.2.2 Caractéristiques géométriques en lien fonctionnel avec les valeurs de Csca moyen

Dans cette partie sont représentés conjointement le logarithme en base 10 du Csca moyen (correspondant à l'abscisse d'un point) et le logarithme en base 10 d'une caractéristique géométrique d'un agrégat. Ce choix est fait, comme expliqué en préambule dans la partie précédente, pour plusieurs raisons : la première vient du fait que les variations de Csca sont très grandes, et la seconde est que, en référence à la littérature, on recherche des lois de puissance reliant le Csca moyen des agrégats aux paramètres géométriques.

Les valeurs étudiées, qu'elles soient optiques ou géométriques, ne sont pas normalisées dans cette partie et les relations obtenues ne sont donc pas homogènes. En effet, les liens recherchés entre le Csca moyen des agrégats et leurs caractéristiques géométriques sont établis uniquement pour caractériser l'influence des caractéristiques géométriques.

Les agrégats représentés sont ceux construits sur la maille hexagonale compacte uniquement. Sont exclus également les agrégats dont le taux de remplissage est « creux ».

#### 4.2.2.1 Volume de matière

La figure suivante représente conjointement le log10 du volume de matière, notée $Vmat$ en $\mu m^3$, et le $\log 10\overline{Csca}$ de chaque agrégat dans l'échantillon fixé.

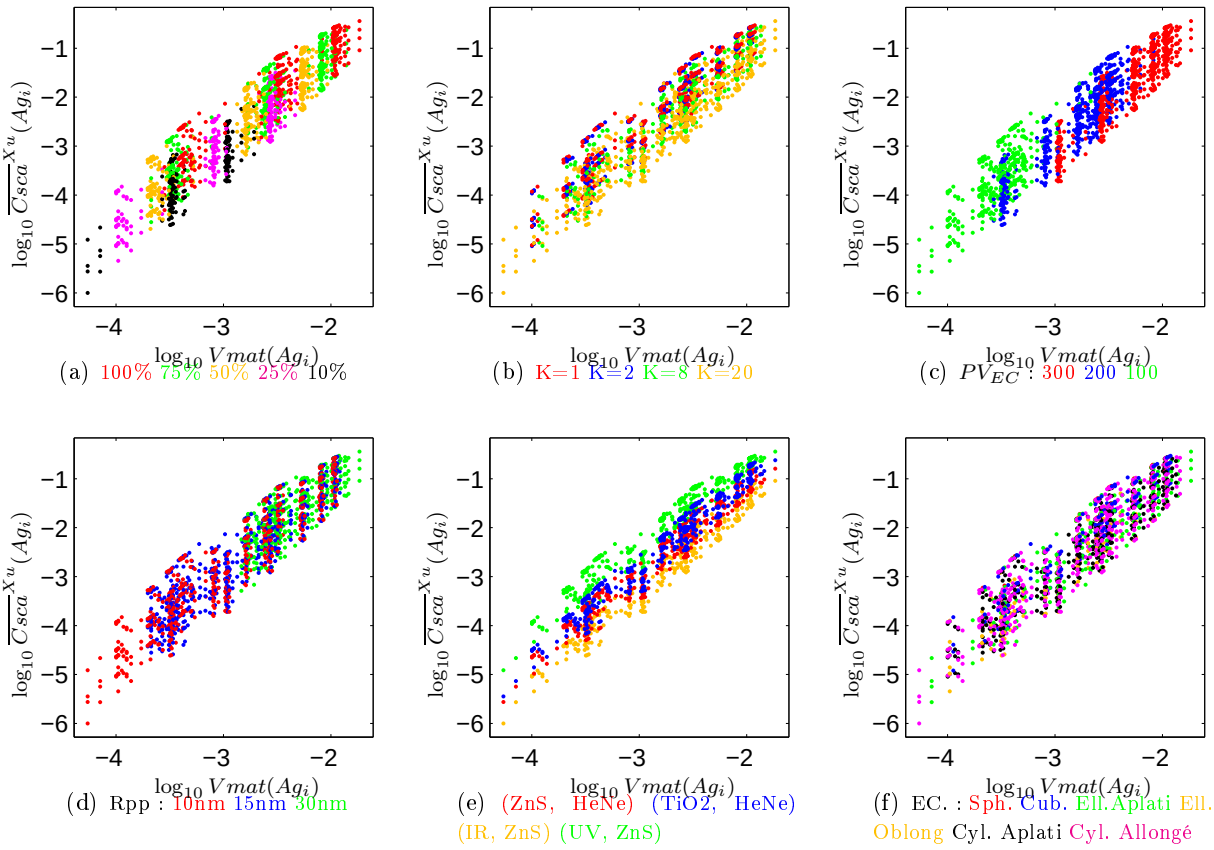



FIG. 4.8 – Représentation conjointe du Csca moyen et du volume de matière de chaque agrégat tel que $Npp > 13$

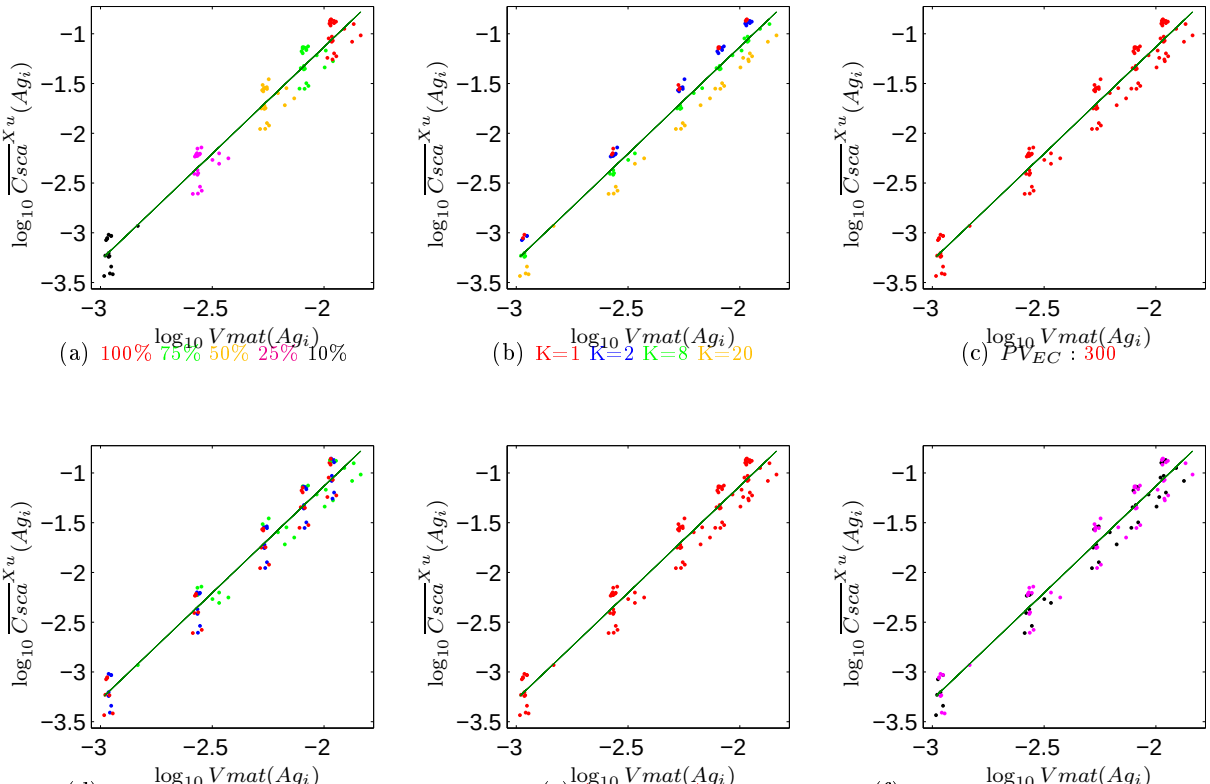
Dans la figure Fig. 4.8, on peut voir qu'il n'existe pas de bijection entre la compacité et le Csca moyen des agrégats. Cependant, en considérant fixes certains paramètres de construction, on peut s'en approcher. En effet, la figure Fig. 4.8 montre une disposition générale alignée et oblique des agrégats. Les légendes en couleur de chacune des sous-figures mettent en évidence la répartition des agrégats en fonction des paramètres de construction. On peut voir notamment que cet alignement a lieu suivant différents paramètres de construction. Un premier alignement a lieu suivant le couple optique (cf. Fig. 4.8(e)).

Les marqueurs sont aussi disposés suivant un second alignement oblique. Celui-ci a lieu en fonction du rapport d'aspect K comme on peut le voir dans la figure Fig. 4.8(b).

On peut également remarquer que, au travers de cet alignement oblique les agrégats se regroupent en trois paquets, en fonction du paramètre $PV_{EC}$ (cf. Fig. 4.8(c)).

Ces différents décalages de la position relative des agrégats, les uns par rapport aux autres sont dus aux variations des paramètres de construction, comme on peut le voir par les légendes couleurs des marqueurs.

Ainsi, on peut isoler un sous-ensemble élémentaire dans le nuage de points. Fixons le couple optique : (ZnS, HeNe), la forme de l'enveloppe convexe : cylindrique, $PV_{EC}$ :300. La figure suivante montre alors la représentation conjointe obtenue (cf. Fig. 4.9) :




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.9 – Représentation conjointe du Csca moyen et du volume de matière de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), $PV_{EC} = 300$, d'enveloppe convexe cylindrique, tel que $Npp > 13$

On peut remarquer dans le groupe de figures ci-dessus (Fig. 4.9) que, pour un $PV_{EC}$, les agrégats sont disposés en fonction de leur taux de remplissage (cf. Fig. 4.9(a)) et du rapport d'anisotropie (cf. Fig. 4.9(b)).

La droite d'interpolation (en vert sur les courbes) a pour équation :

$$y = 2.15 \cdot x + 3.16 \tag{4.25}$$

Cette droite est obtenue par une interpolation aux moindres carrés des points de la distribution, donc sur les log10 des valeurs de Csca moyen et du volume de matière.

La figure Fig. 4.9 montre donc l'existence d'une relation affine entre les log10 du volume de matière d'un agrégat $Vmat$, et de celui de son Csca moyen, avec la connaissance a priori de certains paramètres : le couple optique, le volume global de l'agrégat ($PV_{EC}$), le rapport d'anisotropie.

Les valeurs du Csca moyen d'un agrégat et de son volume de matière suivent donc la loi suivante, à une erreur près, pour le couple optique et le $PV_{EC}$ fixés :

$$\boxed{\overline{Csca}^{Xu} = 10^{3.16} \cdot Vmat^{2.15}} \tag{4.26}$$

Cette équation est valable pour les agrégats d'enveloppe convexe cylindrique, de couple optique (ZnS, HeNe) et de $PV_{EC}$=300. Il s'agit d'une équation polynomiale. Sur ce sous-échantillon, une erreur moyenne normalisée est calculée entre les valeurs réelles et l'équation Eq. 4.26 :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i) - 10^{3.16} \cdot Vmat(Ag_i)^{2.15}|}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)} \tag{4.27}$$

N étant le nombre d'agrégats considérés.

Ici l'erreur vaut 34%.

L'équation pour les autres couples optiques et les autres valeurs de $PV_{EC}$ se déduisent de l'équation Eq. 4.26 grâce aux relations entre les Csca mises en place dans les tableaux de la partie précédente, dans lesquels sont synthétisées les liens entre les valeurs de Csca en fonction des paramètres de construction.

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca en fonction de la compacité des agrégats.

#### 4.2.2.2 Compacité

La figure suivante (Fig. 4.10) représente conjointement les log10 de la compacité, notés $C$ et celui du Csca moyen, $\overline{Csca}$, de chaque agrégat.

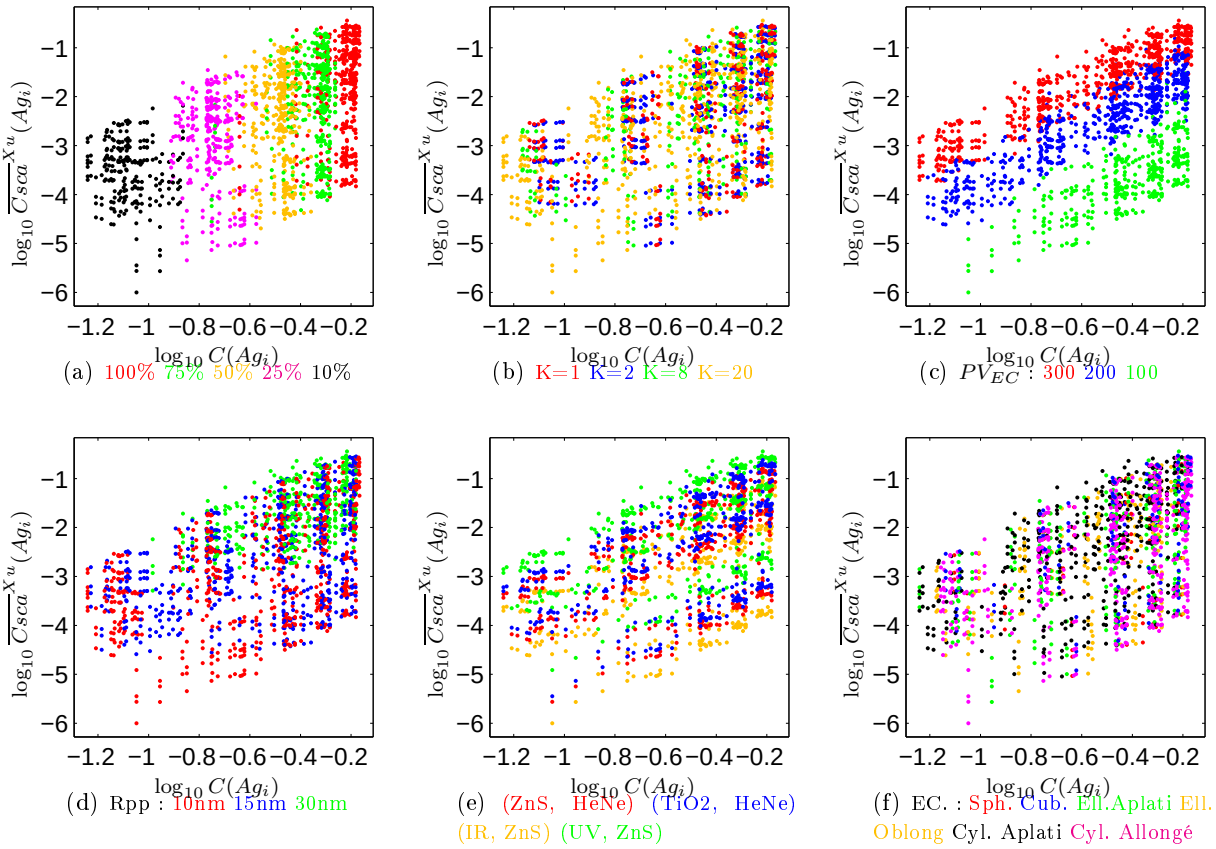



FIG. 4.10 – Représentation conjointe du Csca moyen et de la compacité de chaque agrégat, tel que $Npp > 13$

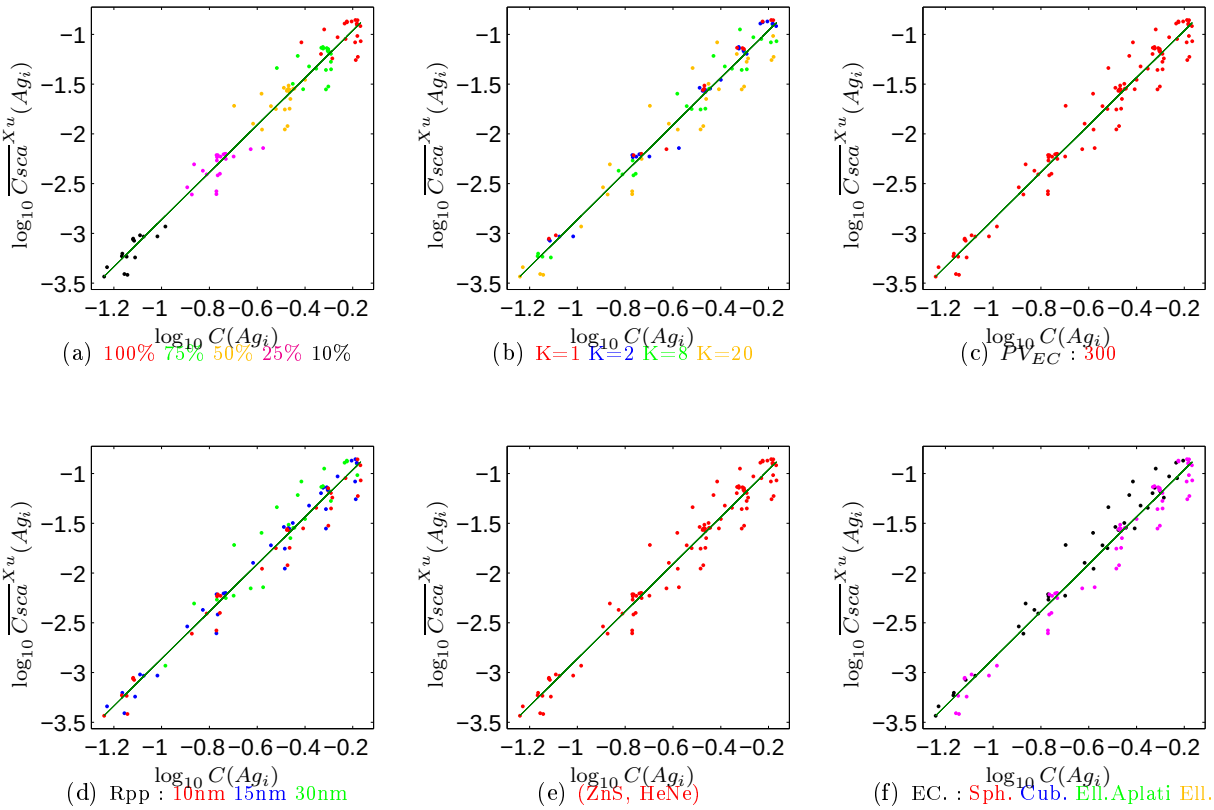
Comme pour le volume de matière, on peut voir qu'il n'existe pas de bijection entre la compacité et le Csca moyen des agrégats. Cependant, en considérant fixes certains paramètres de construction, on peut s'en approcher. En effet, les agrégats sont positionnés de façon alignée, suivant différents paramètres dits « de construction ». Un premier alignement est fonction de $PV_{EC}$ (cf. Fig. 4.10(c)). A l'intérieur de cet alignement, un second est visible en fonction du couple optique (cf. Fig. 4.10(e)). Un troisième niveau d'alignement est fonction du rapport d'aspect K comme on peut le voir dans la figure Fig. 4.10(b).

Hormis cet alignement global oblique, on peut voir un alignement vertical des agrégats. Tout d'abord les agrégats sont alignés verticalement suivant leur taux de remplissage (cf. Fig. 4.10(a)). On peut également distinguer deux sous-alignements verticaux des agrégats suivant le rayon des

particules primaires et suivant la forme de l'enveloppe convexe (cf. Fig. 4.10(f)).

Ces alignements proviennent des effets de la variation des paramètres de construction qui ont pour effet de décaler respectivement les agrégats les uns par rapport aux autres.

Considérons donc la représentation conjointe pour les agrégats de couple optiques (ZnS, HeNe), de $PV_{EC}$ 300, et d'enveloppe convexe cylindrique (cf. Fig. 4.11) :




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.11 – Représentation conjointe du Csca moyen et de la compacité de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), $PV_{EC} = 300$, d'enveloppe convexe cylindrique, tel que $Npp > 13$

La droite d'interpolation a pour équation : $y = 2.37 \cdot x - 0.49$.

Pour les agrégats de couple optique (ZnS, HeNe), de $PV_{EC} = 300$ et d'enveloppe convexe cylindrique, la relation entre la valeur de Csca moyen et la compacité est donc la suivante :

$$\boxed{\overline{Csca}^{Xu} = 10^{-0.49} \cdot C^{2.37} \pm 28\%} \tag{4.28}$$

L'équation pour les autres couples optiques et les autres valeurs de $PV_{EC}$ se retrouve grâce aux relations mises en place dans la partie précédente.

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca moyen des agrégats en fonction de celle de la surface projetée moyenne $\overline{SP}$.

#### 4.2.2.3 Surface projetée moyenne

La figure suivante (Fig. 4.12) représente conjointement les log10 de la surface projetée moyenne, notée $\overline{SP}$ et celui du Csca moyen, $\overline{Csca}$, de chaque agrégat.

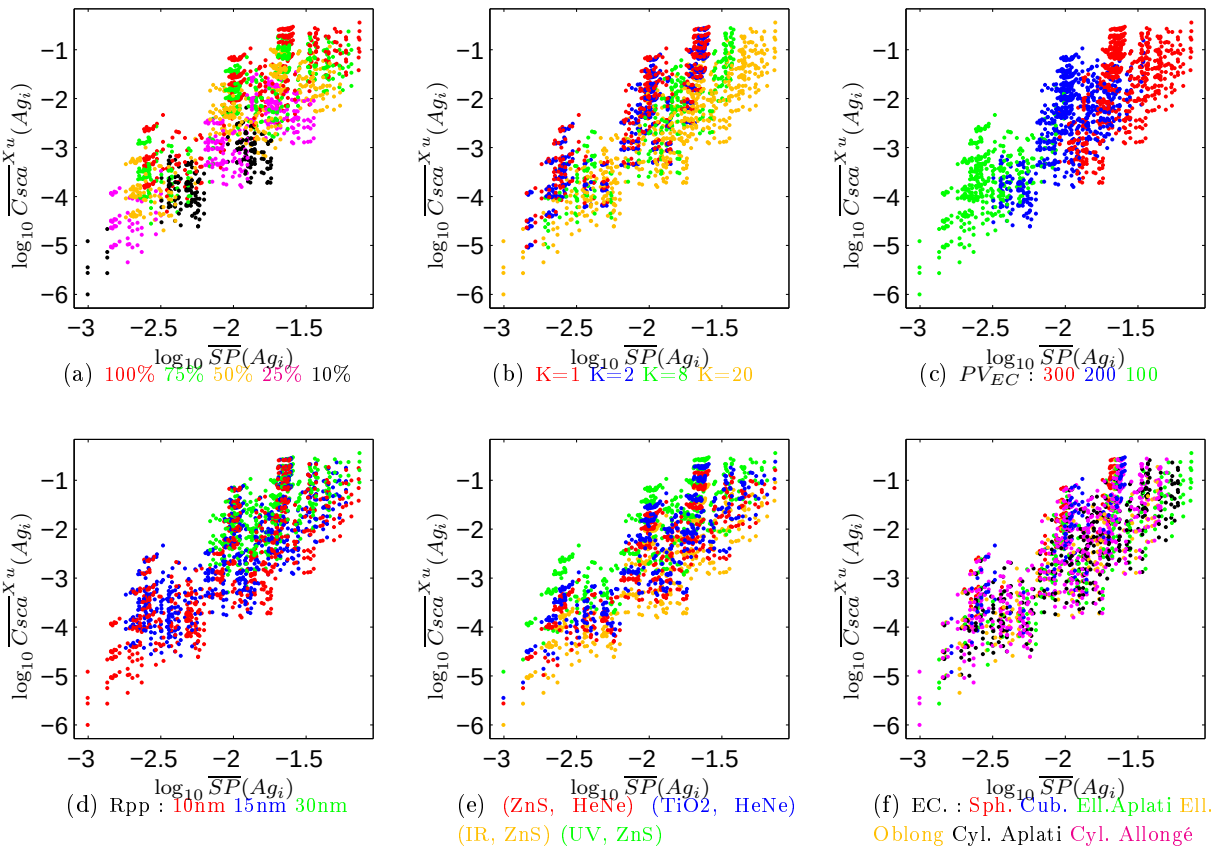


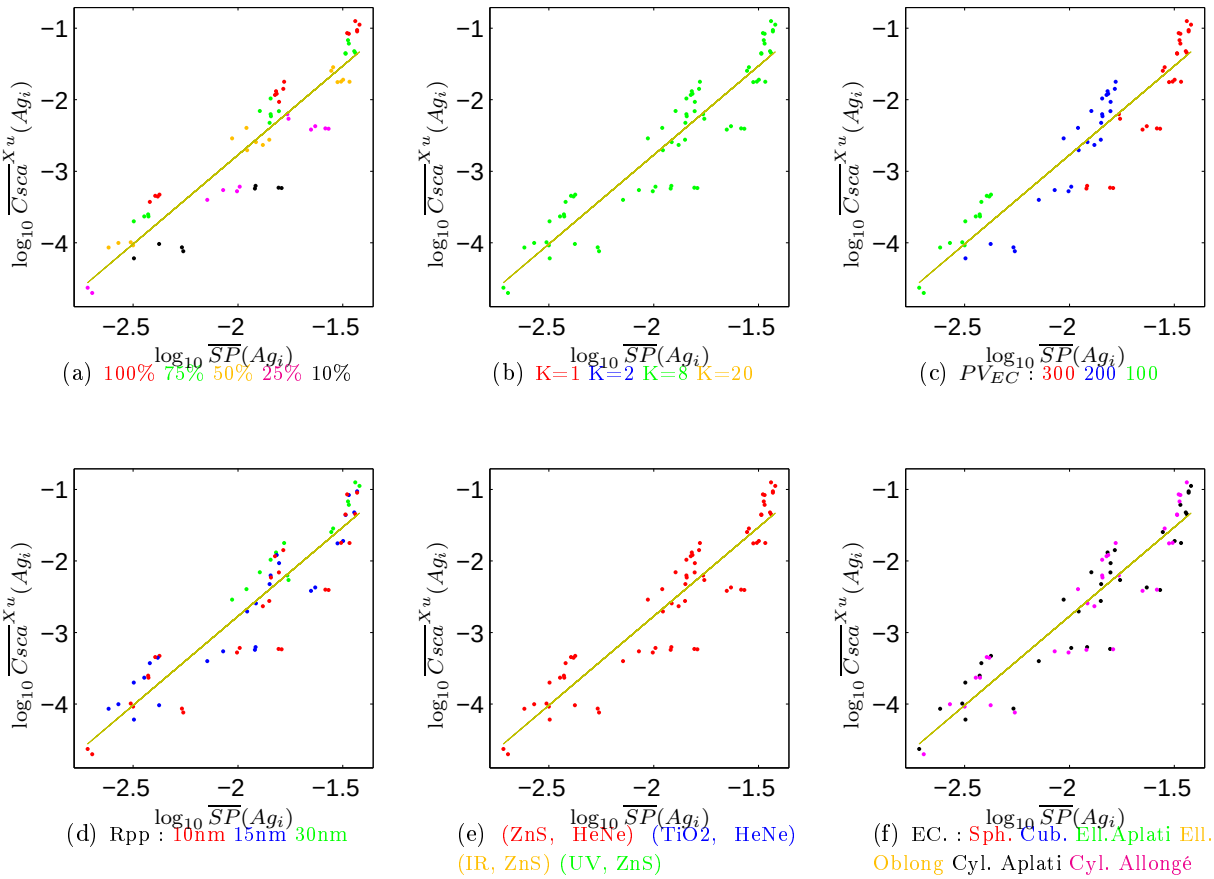

FIG. 4.12 – Représentation conjointe du Csca moyen et de la surface projetée moyenne de chaque agrégat, tel que $Npp > 13$

Comme précédemment, on remarque un alignement général de l'ensemble des agrégats, le long d'une ligne oblique. Cet alignement général se décompose en deux sous-alignements obliques : un premier suivant le rapport d'aspect K (cf. Fig. 4.12(b)), dans lequel on peut voir un second suivant le couple optique considéré (cf. Fig. 4.12(e)).

Les agrégats s'alignent également verticalement suivant le paramètre de construction $PV_{EC}$ (cf.

Fig. 4.12(c)).

Si on considère seulement les agrégats du couple optique (ZnS, HeNe), d'enveloppe convexe cylindrique de rapport d'aspect K=8 on obtient la représentation conjointe ci-dessous (cf. Fig. 4.13) :




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300 200 100
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.13 – Représentation conjointe du Csca moyen et de la surface projetée moyenne de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), K=8, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$

Dans la figure ci-dessus (cf. Fig. 4.13), on peut voir qu'il y a un troisième niveau d'alignement oblique des agrégats qui a lieu suivant le taux de remplissage des enveloppes convexes (Fig. 4.13(a)). La droite d'interpolation a pour équation : $y = 2.5 \cdot x + 2.2$.

On en déduit la relation suivante entre le Csca moyen $\overline{Csca}$ et la surface projetée moyenne $\overline{SP}$, pour des agrégats d'enveloppe convexe de rapport K=8 et de couple optique (ZnS, HeNe) :

$$\boxed{\overline{Csca}^{Xu} = 10^{2.20} \cdot \overline{SP}^{2.49} \pm 115\%} \tag{4.29}$$

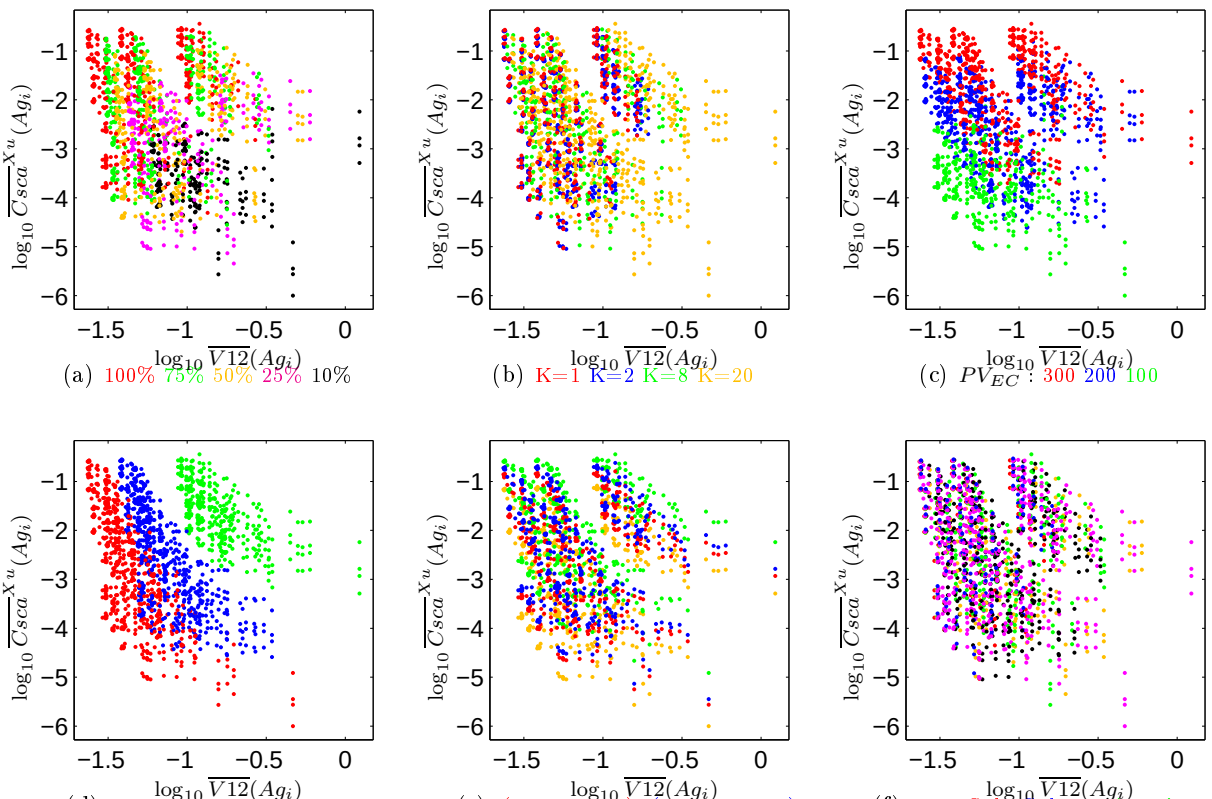
On peut noter tout de même que la relation entre ce paramètre et le Csca moyen est moins

évidente que dans les deux cas précédents. Cependant, l'équation pour les autres rapports d'anisotropie et les autres couples optiques se déduit grâce aux relations mises en place dans la partie précédente.

Nous allons maintenant exposer l'étude des variations de Csca moyen n fonction de celles de voisinage moyenne V12 : $\overline{V12}$.

#### 4.2.2.4 Voisinage moyen V12

La figure ci-dessous (Fig. 4.14) représente conjointement les log10 du voisinage V12 moyen, noté $\overline{V12}$, et celui du Csca moyen $\overline{Csca}$, de chaque agrégat.



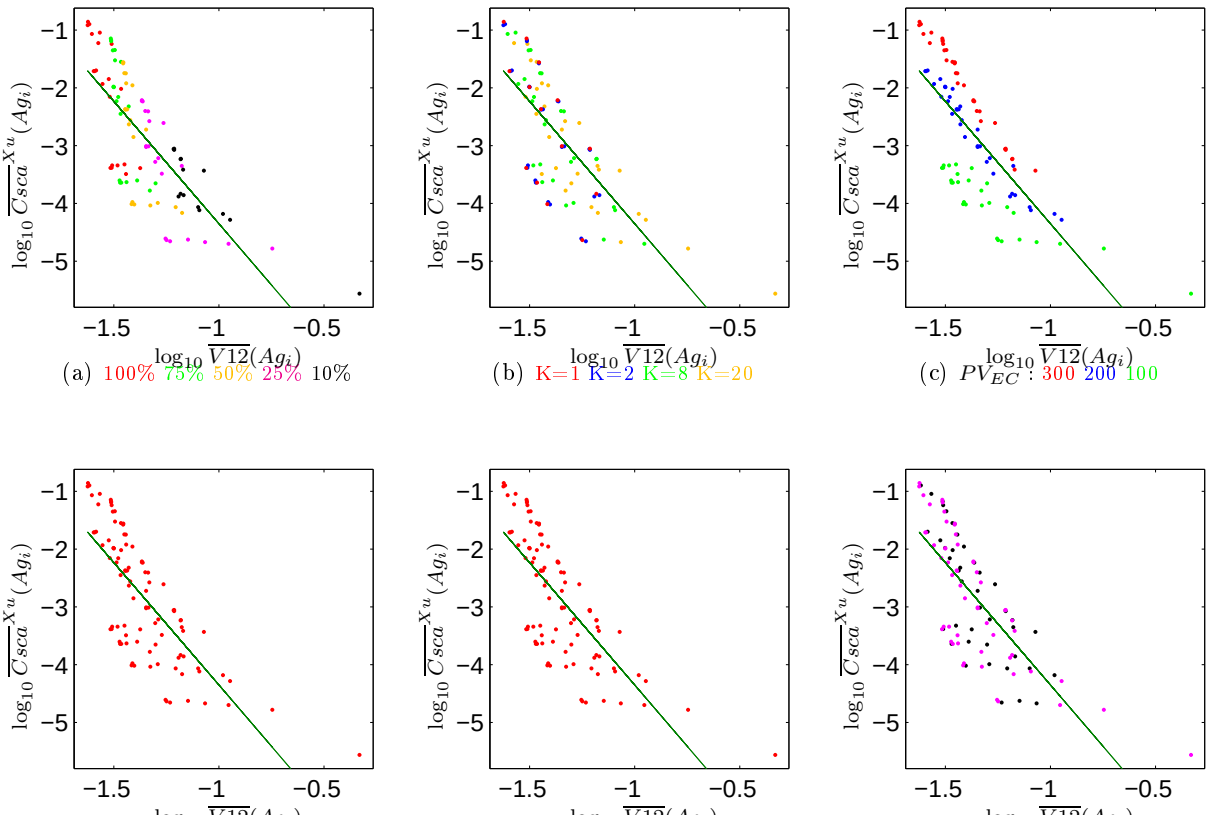

(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300 200 100
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.14 – Représentation conjointe du Csca moyen et du voisinage V12 moyen de chaque agrégat, tel que $Npp > 13$

La figure Fig. 4.14 montre que la relation entre ce paramètre est moins évidente que pour les cas précédents. Nous procédons tout de même à une cherche analytique. La représentation conjointe de la figure Fig. 4.14 un alignement général oblique descend. Les agrégats sont tout

d'abord disposés en fonction du rayon des particules primaires Rpp (cf. Fig. 4.14(d)). Cependant la pente de l'alignement diminue en même temps que Rpp augmente. Un sous-alignement des agrégats est visible en fonction du couple optique. Encore une fois, il suffit de considérer un couple optique à partir duquel on pourra faire des déductions sur le comportement des autres couples (cf. Fig. 4.14(e)).

La figure ci-dessous (cf. Fig. 4.15) montre la représentation conjointe des agrégats de couple optique (ZnS, HeNe), de Rpp 10 nm.




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300 200 100
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.15 – Représentation conjointe du Csca moyen et du voisinage V12 moyen de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), Rpp= 10nm, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$

On peut voir qu'un alignement suivant $PV_{EC}$ qui est un sous-alignement de celui de Rpp car, en ayant fixé Rpp à 10 nm, les agrégats s'alignent en fonction de $PV_{EC}$, comme on peut le voir dans la figure Fig. 4.15(c).

L'interpolation générale de cette dernière représentation conjointe a pour équation : $y = -4.23 \cdot x - 8.59$.

En fait, comme on peut le remarquer sur la figure Fig. 4.15(c), cette interpolation a été réalisée pour les agrégats tels que $PV_{EC} = 200$.

Ainsi, pour les agrégats de couple optique (ZnS, HeNe), de Rpp 10nm et de $PV_{EC}$ 300, le lien entre le Csca moyen et le voisinage V12 moyen est :

$$\boxed{\overline{Csca}^{Xu} = 10^{-8.59} \cdot \overline{V12}^{-4.23} \pm 360\%} \tag{4.30}$$

Sur ce sous-échantillon, l'erreur moyenne normalisée telle qu'elle est définie dans l'équation Eq. 4.27 vaut 360%.

La relation pour les autres couple optiques, les autres Rpp et les autres $PV_{EC}$ se déduisent grâce aux relations synthétisées dans les tableaux de la partie précédente.

Nous exposons maintenant les résultats sur les variations du Csca moyen des agrégats en fonction du nombre de particules primaires.

#### 4.2.2.5 Nombre de particules primaires : Npp

La figure suivante (Fig. 4.16) représente conjointement les log10 du nombre de particules primaires, noté Npp, et celui du Csca moyen de chaque agrégat.

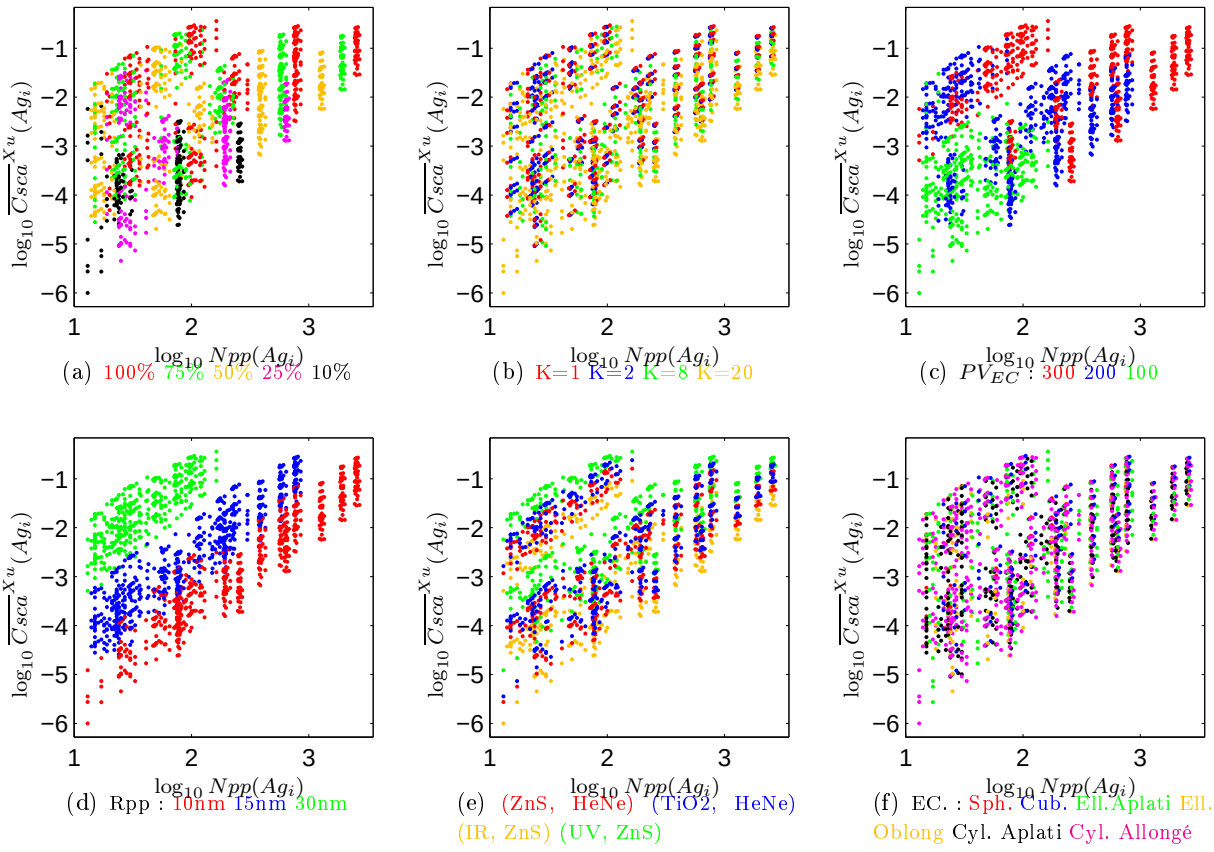
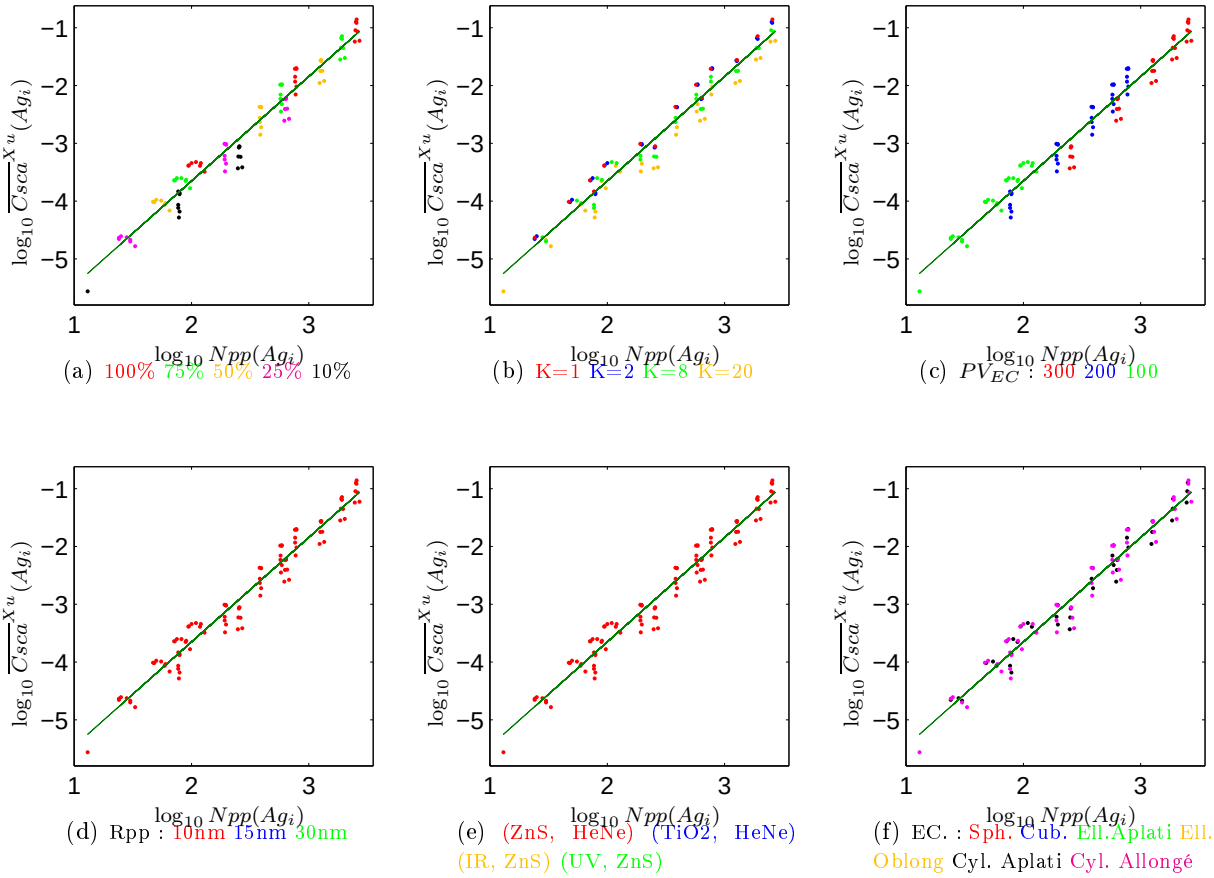



FIG. 4.16 – Représentation conjointe du Csca moyen et du nombre de particules primaires de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), $PV_{EC} = 300$, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$

Les agrégats sont disposés de façon alignée et oblique suivant tout d'abord un alignement fonction du rayon des particules primaires Rpp comme on peut le voir dans la figure Fig. 4.16(d). Deux sous-alignements sont ensuite observés sur la figure Fig. 4.16(e) suivant le couple optique et sur la figure Fig. 4.16(b) suivant le rapport d'aspect K.

La figure suivante (Fig. 4.17) montre donc la représentation conjointe des agrégats dont le couple optique est (ZnS, HeNe), de Rpp valant 10nm et dont l'enveloppe convexe est cylindrique.




(a) 100% 75% 50% 25% 10% (b) K=1 K=2 K=8 K=20 (c) $PV_{EC}$ : 300 200 100

(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm (e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS) (f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 4.17 – Représentation conjointe du Csca moyen et du nombre de particules primaires de chaque agrégat de couple optique (ZnS, HeNe), Rpp= 10nm, d'enveloppe convexe cylindrique, et tel que $Npp > 13$

Il apparaît que, lorsqu'on fixe le couple optique et le Rpp, les agrégats s'agencent sur ces courbes en trois groupes suivant le paramètre $PV_{EC}$ comme l'illustre la figure Fig. 4.17(c). A l'intérieur de chacun de ces trois groupes, les agrégats se disposent en fonction de leur taux de remplissage (cf. Fig. 4.17(a)).

L'interpolation (droite en vert) a pour équation : $y = 1.81 \cdot x - 7.17$. Pour les agrégats de couple optique (ZnS, HeNe), de Rpp=10 nm la relation entre le Csca moyen et Npp est de la forme :

$$\boxed{\overline{Csca}^{Xu} = 10^{7.27} \cdot Npp^{1.81} \pm 46\%} \tag{4.31}$$

L'équation pour les autres couples optiques et les autres Rpp se déduisent par les relations entre Csca moyen mises en place dans la partie précédente.

#### 4.2.2.6 Conclusion

Le volume de matière, la compacité, la surface projetée moyenne, le voisinage V12 moyen (dans une moindre mesure) et le nombre de particules primaires sont des caractéristiques géométriques en relation polynomiale avec la valeur de Csca moyen, pour un agrégat donné.

On peut dire que, en considérant la valeur absolue de l'exposant de la caractéristique géométrique dans chaque relation obtenue : $\overline{V12}$ est la caractéristique la plus influente sur $\overline{Csca}^{Xu}$, avec cependant une dispersion importante. A influence égale on a ensuite $\overline{SP}$, Vmat, et C. Enfin la moins influente de ces cinq caractéristiques est le nombre de particules primaires.

Nous avons également étudié les variations du Csca moyen des agrégats en fonction de $\overline{D_{IPP}}$, $PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$, $PA_{SP}$ et $PA_{Feret}$. Cependant, le lien qui les relie au Csca n'est pas fonctionnel, c'est-à-dire qu'aucune relation analytique ne peut être établie. L'analyse de ces caractéristiques est disponible dans l'annexe E.

### 4.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu voir l'influence des caractéristiques géométriques sur les valeurs de Csca au moyen de représentations conjointes. Certaines caractéristiques géométriques ne peuvent pas être mises en lien direct avec le Csca moyen : la distance inter-particules moyenne, le paramètre d'anisotropie 1 ($\frac{a_3 \cdot a_2}{a_1^2}$) et le paramètre d'anisotropie 2 ($\frac{a_3^2}{a_1 \cdot a_2}$). D'autres le peuvent comme c'est le cas pour le volume de matière, la compacité, la surface projetée moyenne, le voisinage V12 moyen, le nombre de particules primaires de chaque agrégat : nous avons montré que l'évolution de ces paramètres influençait directement de façon continue les valeurs de Csca moyen d'un agrégat.

## 4.3 Bilan

Le chapitre 4 présente les variations de la valeur de Csca moyen d'un agrégat tout d'abord en fonction de celles des paramètres de construction, puis en fonction de celles des caractéristiques géométriques.

Rappelons que les paramètres de construction sont ceux fixés pour l'élaboration des agrégats :

ils peuvent être qualitatifs (comme la forme des enveloppes convexes) ou quantitatifs (la maille M, le taux de remplissage des enveloppes convexes en pourcentage, la longueur d'onde $\lambda$, l'indice de réfraction des agrégats, le paramètre volumique de l'enveloppe convexe $PV_{EC}$, le rayon des particules primaires Rpp, les rapports d'anisotropie et d'aspect, respectivement, k et K). Ils varient sur un nombre fini de possibilités (5 au maximum). On a pu voir dans la partie 4.1, grâce à des représentations conjointes en dimension 3 (la troisième dimension étant la couleur), que sur ce nombre fini de possibilités, la variation de chaque paramètre implique une variation de Csca. Ces variations de Csca sont synthétisées dans la partie 4.1.3. Des relations entre les Csca ont été mises en place en fonction des variations des paramètres de construction.
On a pu voir dans cette partie 4.1 que le comportement des agrégats de remplissage « creux » avait souvent un comportement marginal par rapport à celui des autres agrégats en général. De même, les agrégats de maille Cubique Simple ont un comportement optique particulier alors que la maille Cubique face Centrée et la maille Hexagonale Compacte ont des comportements similaires. Ces observations ont leur importance et sont prises en compte dans la simplification de l'échantillon d'agrégats dans la partie qui suit.

Les caractéristiques géométriques sont toutes numériques et prennent chacune un nombre variable de valeurs. Ces caractéristiques ne sont pas fixées initialement : leurs valeurs découlent du choix des paramètres de construction. Le choix de les étudier a été développé dans le chapitre précédent (cf. chapitre 3, mais elles ont été choisies de façon révéler et caractériser la géométrie de chaque agrégat. On a pu voir dans la partie 4.2, que, grâce aux représentations conjointes en dimension 3, les variations sur un intervalle continu de certaines de ces caractéristiques entrainent des variations continues de la valeur de Csca moyen. Les équations de ces variations continues dépendent de certains paramètres de construction. En fixant certains paramètres de construction, nous en avons déduit des relations.

Une question se pose alors sur l'effet de la combinaison de ces caractéristiques géométriques sur l'influence des valeurs de Csca. Il se pose aussi la nécessité d'établir des équations homogènes pour approcher au mieux la valeur de Csca moyen. C'est ce qui sera développé dans le chapitre suivant.

# Chapitre 5

# Approximation du Csca moyen

## Sommaire


**5.1 Etude préliminaire : liens entre la méthode exacte et les méthodes optiques approchées . . . . . 140**

5.1.1 Définition des méthodes approchées utilisées . . . . . 140

5.1.2 Résultats de l'approximation par méthodes approchées seules . . . . . 143

**5.2 Approximations optico-géométriques du Csca moyen d'un agrégat . 150**

5.2.1 Cadre de l'approximation . . . . . 150

5.2.2 Optimisation des lois et définition de l'erreur . . . . . 152

5.2.3 Résultats . . . . . 153

**5.3 Recherche d'amélioration des résultats : lois de niveau 2 . . . . . 158**

5.3.1 Loi L3 . . . . . 159

5.3.2 Loi L4 . . . . . 163

5.3.3 Robustesse . . . . . 165

**5.4 Conclusion . . . . . 166**

**5.5 Discussion . . . . . 168**

5.5.1 La méthode d'approximation $MA_7$ . . . . . 168

5.5.2 La caractéristique géométrique $CG_3$ . . . . . 168

5.5.3 La caractéristique géométrique $CG_1$ . . . . . 169


Dans la recherche de mise en relation des caractéristiques géométriques avec le Csca moyen se pose la nécessité de trouver des relations homogènes en unités physiques notamment. Dans un premier temps, seront étudiées des méthodes optiques approchées utilisant une sphère équivalente et la théorie de Mie. Leur lien avec le Csca moyen calculé via le modèle de Xu est étudié pour chacune d'entre elles.

Il sera mis en place, ensuite, une recherche de relations permettant d'approcher le Csca moyen. Ces relations (lois) reposent sur le Csca obtenu par les méthodes approchées, étudiées au préalable. Elles prendront en compte également, suite aux résultats du chapitre précédent, les caractéristiques géométriques. Des conclusions sont ensuite tirées.

Il est important de noter que dans ce chapitre, suite aux différentes observations faites dans le chapitre précédent, notre échantillon d'agrégats ne prendra pas en compte les agrégats de remplissage « creux ». De même, nous nous limiterons aux agrégats construits sur la maille hexagonale compacte. Nous ne tiendrons pas compte également des agrégats constitués d'un trop faible nombre de particules. Ceci nous ramène à un échantillon de 1792 agrégats.

## 5.1 Etude préliminaire : liens entre la méthode exacte et les méthodes optiques approchées

Dans la littérature sont étudiées différentes méthodes simples, utilisant la théorie de Mie (pour un objet sphérique) et s'appliquant à des agrégats complexes. Celles-ci consistent globalement à trouver un objet équivalent (sphère ou ellipsoïde) à l'agrégat étudié auquel on pourra appliquer le modèle élémentaire de Mie comme cela a déjà expliqué dans la section 2, partie 2.1.4. Trouver cette sphère équivalente, c'est en définir un diamètre et éventuellement un indice de réfraction équivalent, les deux liés à la morphologie initiale de l'agrégat. Certaines méthodes ont été développées et testées notamment dans les travaux de Gruy et de Jacquier [Jacquier 06b], [Jacquier 08a] et [Jacquier 08b], ainsi que ceux de Shen [Shen 08].

Nous allons présenter ici les méthodes approchées qui seront comparées à la méthode exacte de Xu.

### 5.1.1 Définition des méthodes approchées utilisées

En optique, une méthode approchée consiste à trouver les paramètres d'une forme géométrique simple ayant les mêmes propriétés optiques que celles d'un agrégat réel, et donc généralement complexe. Cette forme équivalente est en générale une sphère sur laquelle est appliqué le modèle de Mie. Une bonne méthode approchée est une méthode qui confèrera à cette sphère la dimension et le matériau équivalents tels que les valeurs des paramètres optiques (sections effi-

caces) soient proches de celles obtenues, en moyenne sur différentes orientations, pour l'agrégat.

Il existe deux types de méthodes approchées :

- les méthodes conférant à la sphère équivalente le même matériau que celui de l'agrégat d'origine donc le même indice de réfraction,

- les méthodes conférant à la sphère équivalente un indice de réfraction dit « effectif » (cf. partie 2.1.4).

Ainsi dans la mise en place d'une méthode approchée, deux éléments sont à fixer : la dimension de la sphère et l'indice de réfraction du matériau. Les méthodes approchées que nous avons choisies de tester sont présentées dans les deux paragraphes suivants. Au total, 17 méthodes approchées sont étudiées. Il est important de noter que certaines méthodes ne sont pas physiques. On sait donc, par avance, qu'elles auront des résultats éloignés de ceux de la méthode de Xu. On a cependant voulu les tester afin d'avoir une large gamme de méthodes.

Nous allons maintenant décrire les méthodes approchées en fonction du fait qu'elles utilisent un indice de réfraction effectif ou non.

#### 5.1.1.1 Méthodes avec sphère équivalente mais sans indice de réfraction effectif

Au total, 5 méthodes sans indice effectif sont utilisées : leur indice de réfraction est donc le même que celui de l'agrégat d'origine. Pour chacune, la sphère équivalente choisie est détaillée ci-dessous.

1. La sphère équivalente a pour volume le volume de matière de l'agrégat (méthode dite de la sphère compacte [Gruy 01]).

2. La sphère équivalente a pour volume celui de l'enveloppe convexe de l'agrégat, indifféremment de la compacité de celle-ci.

3. La sphère équivalente a pour diamètre $PV_{EC}$, quelque soit le taux de remplissage de l'agrégat : il y a donc trois diamètres possibles dans ce cas pour la sphère équivalente : 300, 200

ou 100nm.

Il s'agit de la sphère dont le volume est le même que celui de l'enveloppe convexe des centres des particules lorsque le taux de remplissage est à 100%, étant donné le mode de remplissage des enveloppes. Rappelons que ce diamètre est indépendant du taux de remplissage des enveloppes mais seulement du volume de l'enveloppe convexe quand celle-ci est supposée de compacité 1.

4. La sphère équivalente a pour diamètre $PV_{EC} + 2 \cdot Rpp$, où $Rpp$ est le rayon des particules respectivement à chaque agrégat. Il s'agit de la sphère ayant le volume de l'enveloppe convexe des particules entières (contrairement au cas précédent où il s'agissait seulement des centres).

   Dans ce cas-là il existe neuf possibilités de diamètres car il y a trois $PV_{EC}$ et trois Rpp possibles. Le raisonnement est le même que pour la sphère équivalente précédente sauf que l'on ne considère plus seulement les centres des particules mais les particules entières puisque dans ce cas-là, le diamètre de la sphère équivalente est adaptée au rayon des particules constituant l'agrégat.

5. Une dernière méthode équivalente consiste à le comparer à $Npp \cdot Csca_{1pp}$ où $Npp$ est le nombre de particules primaires dans l'agrégat et $Csca_{1pp}$ est le Csca d'une particule primaire de l'agrégat de rayon soit 10, 15 ou 30 nm.

Chacune de ces sphères équivalentes est donc considérée comme pleine. Sa section efficace sera donc calculée par le modèle de Mie.

#### 5.1.1.2 Méthodes avec sphère équivalente et indice de réfraction effectif

Pour les méthodes utilisant un indice de réfraction effectif, nous prendrons pour sphères équivalentes les cas qui suivent.

1. La sphère équivalente est celle englobant totalement l'agrégat. Cette méthode s'appelle

également méthode de la Sphère Creuse ou Poreuse (cf. [Jacquier 06a]). Cette méthode est choisie car il est appliquée par certains granulomètres qui traitent un agrégat à partir de son rayon maximal.

2. La sphère équivalente a pour diamètre celui du disque équivalent à l'aire moyenne des surfaces projetées, respectivement à chaque agrégat.

3. La sphère équivalente a pour volume celui de l'enveloppe convexe de l'agrégat.

4. La sphère équivalente a pour volume celui de l'ellipsoïde équivalent. Les axes de cet ellipsoïde sont les valeurs propres de la matrice des tenseurs d'inertie des points issus de la discrétisation de chaque agrégat. Cette équivalence est notamment utilisée dans l'article de Shen et al. [Shen 08] afin de la comparer à une autre méthode optique : DDA.

La compacité est calculée comme étant le rapport du volume de matière de l'agrégat avec celle de la sphère équivalente.

Pour chacune de ces sphères équivalentes, est appliquée tour à tour une des trois évaluations différentes d'indice de réfraction effectif :

1. modèle de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett 04]
2. modèle de Bruggeman [Bruggeman 35]
3. modèle de la loi classique des mélanges [Choy 99].

Il y a donc au total 12 méthodes approchées utilisant un indice de réfraction effectif.

### 5.1.2 Résultats de l'approximation par méthodes approchées seules

Afin d'évaluer l'approximation du Csca moyen $\overline{Csca}^{Xu}$ par une méthode approchée $MA_t$, calculant $Csca^{(MA_t)}$, et de comparer les approximations entre elles, l'erreur calculée est la suivante :

$$\overline{E} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^{N} \frac{|\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{(MA_t)}(Ag_n)|}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) + Csca^{(MA_t)}(Ag_n)} \tag{5.1}$$

N est le nombre d'agrégats, en l'occurrence N=1792. Il s'agit de minimiser les écarts entre la méthode de Xu et la méthode approchée $MA_t$.

Notons que la définition de l'erreur diffère de celle du chapitre précédent. En effet, elle a été « aménagée » de façon à prendre en compte le fait que certaines méthodes ont des résultats très éloignés de ceux obtenus par la méthode de Xu.

Nous considérerons donc également l'erreur $\overline{E_2}$ définie de la façon suivante :

$$\overline{E_2} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^{N} \frac{|\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{(MA_t)}(Ag_n)|}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)} \tag{5.2}$$

Cette erreur $\overline{E_2}$ pourra être comparée à celle obtenue dans le chapitre précédent. On sait par avance qu'elle prendra des valeurs très importantes pour certaines méthodes : elle est pertinente essentiellement pour les méthodes approchées proches de la méthode exacte.

#### 5.1.2.1 Qualité de l'approximation du Csca moyen par chaque méthode approchée

Afin de simplifier les notations, nous utiliserons les abréviations indexées $MA_t$ répertoriées dans le tableau suivant Tab. 5.1 :

| N° t | Indice effectif | Caractéristique de la sphère équivalente |
|---|---|---|
| 1 | Loi des mélanges | Son diamètre est celui du disque de même aire que l'aire moyenne des projections de chaque agrégat. |
| 2 | Loi des mélanges | Sphère englobant totalement l'agrégat. |
| 3 | Loi des mélanges | Son volume est le même que celui de l'enveloppe convexe. |
| 4 | Loi des mélanges | Son volume est le même que celui de l'ellipsoïde d'inertie. |
| 5 | Maxwell-Garnett | Sphère dont la projection a la même aire que l'aire moyenne sur plusieurs projections de l'agrégat. |
| 6 | Maxwell-Garnett | Sphère englobant totalement l'agrégat. |
| 7 | Maxwell-Garnett | Son volume est le même que celui de l'enveloppe convexe. |
| 8 | Maxwell-Garnett | Son volume est le même que celui de l'ellipsoïde d'inertie. |
| 9 | Bruggeman | Son diamètre est celui du disque de même aire que l'aire moyenne des projections de chaque agrégat. |
| 10 | Bruggeman | Sphère englobant totalement l'agrégat. |
| 11 | Bruggeman | Son volume est le même que celui de l'enveloppe convexe. |
| 12 | Bruggeman | Son volume est le même que celui de l'ellipsoïde d'inertie. |
| 13 | ∅ | Son diamètre vaut $PV_{EC}$. |
| 14 | ∅ | Son diamètre vaut $PV_{EC} + 2Rpp$. |
| 15 | ∅ | Son volume est le même que celui du volume de matière de l'agrégat. |
| 16 | ∅ | Son volume est le même que celui de l'enveloppe convexe. |
| 17 | ∅ | Son rayon est Rpp respectivement. Le Csca équivalent vaut Npp fois le Csca d'une particule. |

TAB. 5.1 – Indices des méthodes approchées ($MA_t, t \in [1, ...17]$)

Les tableaux suivants synthétisent les valeurs $\overline{E}$ et $\overline{E_2}$ pour chaque méthode $MA_t$, qualifiant ainsi la méthode approchée.

| Coeff \ $MA_t$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{E}$ | 0.43 | 0.32 | 0.24 | 0.23 | 0.67 | 0.38 | 0.13 | 0.13 | 0.71 |
| $\overline{E_2}$ | 1.92 | 0.43 | 0.90 | 0.86 | 48.35 | 0.61 | 0.36 | 0.34 | 24.34 |

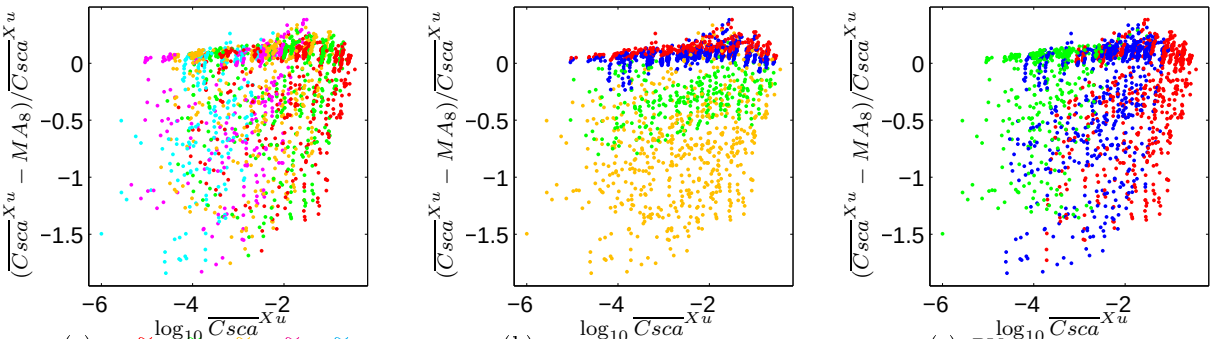
| Coeff \ $MA_t$ | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{E}$ | 0.82 | 0.70 | 0.41 | 0.69 | 0.81 | 0.36 | 0.77 | 0.92 |
| $\overline{E_2}$ | 1730.78 | 19.99 | 1.92 | 62.57 | 125.62 | 1.74 | 73.55 | 0.96 |

TAB. 5.2 – Valeurs de $\overline{E}$ pour chaque méthode $MA_t, t \in [1, ...17]$

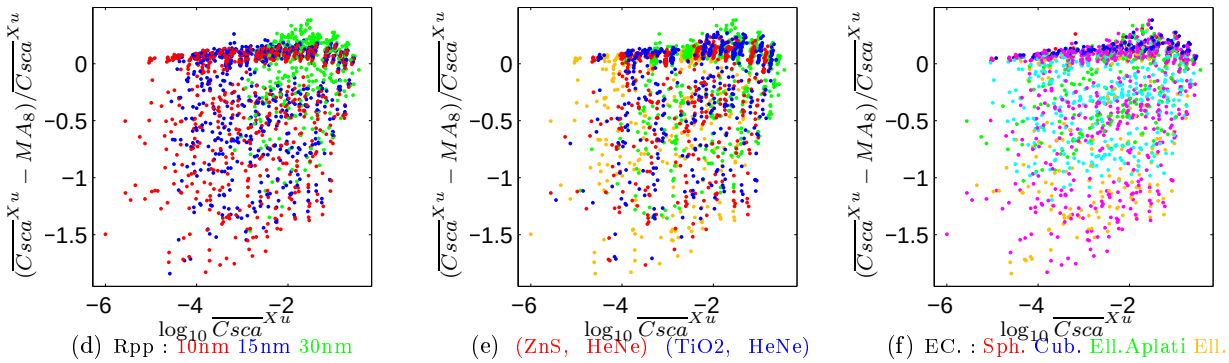
Les méthodes sont ordonnées de façon identique vis-à-vis de l'approximation de la méthode exacte. Cependant, les valeurs sont très différentes, comme cela était prédit. Dans les commentaires qui suivent, nous analysons l'erreur $\overline{E}$.

On peut donc voir que, pour les deux erreurs, les méthodes optiques approchant le mieux le Csca moyen calculé via le modèle de Xu sont les méthodes 7 et 8, même si l'erreur demeure importante. Elles utilisent l'indice effectif de la loi de Maxwell-Garnett et pour sphère équivalente celle de même volume que celui de l'enveloppe convexe pour $MA_7$, et la sphère équivalente de même volume que celui de l'ellipsoïde équivalente pour $MA_8$. Ces deux méthodes donnent des résultats presque équivalents car le volume de l'enveloppe convexe d'un agrégat et celui de son ellipsoïde équivalent sont quasiment identiques. Cette remarque est valable également pour les mêmes sphères équivalentes mais un indice de réfraction défini par la loi des mélanges : les résultats pour les méthodes $MA_3$ et $MA_4$ sont également très proches et en seconde en qualité d'approximation, viennent juste après les méthodes $MA_7$ et $MA_8$.

La figure Fig. 5.0 montre la distribution des agrégats pour la représentation conjointe du log10 de $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ avec les écarts normalisés $\frac{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{(MA_t)}(Ag_n)}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}$, pour $t = 8$ et $n \in \{1, ...1792\}$.




(a) 100% 75% 50% 25% 10% (b) K=1 K=2 K=8 K=20 (c) $PV_{EC}$ : 300 200 100




(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm (e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS) (f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 5.0 – Représentation conjointe pour chaque agrégat $(Ag_n)$ du log10 des $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - MA_8(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la méthode approchée $MA_8$ ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Comme on peut le voir sur la figure Fig. 5.0 la méthode $MA_8$ a une qualité d'approximation variable en fonction du type d'agrégat considéré. Il apparaît que le Csca moyen d'un agrégat est plus ou moins bien approché en fonction de certains aspects de sa géométrie, en particulier de l'anisotropie de l'enveloppe convexe (Fig. 5.1(b)).

#### 5.1.2.2 Qualité de l'approximation de chaque méthode approchée sur les sous-échantillons d'agrégats

Suite à ces résultats, il est légitime de se demander sur quel type d'agrégats chaque méthode approchée est respectivement la plus efficace. A priori, les agrégats les moins bien approchés, par rapport à l'échantillon total sont ceux présentant des particules (relativement) éloignées. Cet éloignement peut avoir deux origines. Il peut tout d'abord venir de l'anisotropie de l'enveloppe convexe. Il peut également venir du taux de remplissage des enveloppes. Quatre sous-échantillons de l'échantillon d'agrégats sont donc définis afin de différencier les agrégats selon leur anisotropie mais également en fonction de leur taux de remplissage.

Ces sous-ensembles regroupant les cas extrêmes sont les suivants :

– les agrégats d'enveloppe convexe isotrope (sphérique, cubique, cylindrique et ellipsoïdale, de type oblong et aplati, pour le rapport d'anisotropie $k \in \{1/2; 1; 2\}$) et de fort taux de remplissage $TR \in \{75\%; 100\%\}$,

- les agrégats d'enveloppe convexe isotrope (sphérique, cubique, cylindrique et ellipsoïdale, de type oblong et aplati, pour le rapport d'anisotropie $k \in \{1/2; 1; 2\}$) et de faible taux de remplissage $TR \in \{10\%; 25\%; 50\%\}$,

- les agrégats d'enveloppe convexe anisotrope (cylindrique et ellipsoïdal, de type oblong et aplati, pour le rapport d'anisotropie $k \in \{1/20; 1/8; 8; 20\}$), et de fort taux de remplissage $TR \in \{75\%; 100\%\}$,

- les agrégats d'enveloppe convexe anisotrope (cylindrique et ellipsoïdal, de type oblong et aplati, pour le rapport d'anisotropie $k \in \{1/20; 1/8; 8; 20\}$), et de faible taux de remplissage $TR \in \{10\%; 25\%; 50\%\}$.

Une évaluation de l'approximation par les méthodes approchées est effectuée pour chaque sous-échantillon.

Les valeurs de l'erreur $\overline{E}$ obtenues pour chaque méthode approchée $MA_t$ sont synthétisées dans le tableau suivant (cf. Tab. 5.3) :

| $MA_t$ \ Type d'EC | $\overline{E}$ | | | | | $\overline{E_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | EC isotrope | | EC anisotrope | | Tout | Tout |
| | fort $TR$ | faible $TR$ | fort $TR$ | faible $TR$ | agrégat | agrégat |
| 1 | 0,46 | 0,34 | 0,38 | 0,55 | 0,43 | 1,92 |
| 2 | 0,31 | 0,29 | 0,37 | 0,35 | 0,32 | 0,43 |
| 3 | 0,07 | 0,17 | 0,32 | 0,43 | 0,24 | 0,90 |
| 4 | 0,07 | 0,15 | 0,32 | 0,41 | 0,23 | 0,86 |
| 5 | 0,88 | 0,63 | 0,53 | 0,62 | 0,67 | 48,35 |
| 6 | 0,35 | 0,33 | 0,46 | 0,41 | 0,38 | 0,61 |
| 7 | 0,06 | 0,05 | 0,20 | 0,25 | 0,13 | 0,36 |
| 8 | 0,05 | 0,05 | 0,19 | 0,24 | 0,13 | 0,34 |
| 9 | 0,42 | 0,82 | 0,67 | 0,92 | 0,71 | 24,34 |
| 10 | 0,64 | 0,83 | 0,85 | 0,96 | 0,82 | 1730,78 |
| 11 | 0,42 | 0,81 | 0,66 | 0,91 | 0,7 | 19,99 |
| 12 | 0,37 | 0,34 | 0,35 | 0,57 | 0,41 | 1,92 |
| 13 | 0,38 | 0,87 | 0,55 | 0,91 | 0,69 | 62,57 |
| 14 | 0,63 | 0,92 | 0,72 | 0,95 | 0,81 | 125,62 |
| 15 | 0,13 | 0,34 | 0,4 | 0,59 | 0,36 | 1,74 |
| 16 | 0,52 | 0,88 | 0,72 | 0,95 | 0,77 | 73,55 |
| 17 | 0,96 | 0,92 | 0,93 | 0,86 | 0,92 | 0,96 |

TAB. 5.3 – Synthèse des valeurs de $\overline{E}$ pour chaque $MA_t$ ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Dans le tableau Tab. 5.3 on peut voir que les agrégats les plus difficiles à approximer optiquement sont les agrégats d'enveloppe convexe anisotrope et en particulier les anisotropes de faible $TR$.

On peut remarquer que, quelque soit l'anisotropie et la compacité des enveloppes, les méthodes présentant les meilleures approximations sont $MA_7$ et $MA_8$, suivies de plus ou moins près par $MA_3$ et $MA_4$. On peut noter que dans le cas des enveloppes anisotropes et de faible $TR$, la méthode $MA_2$ et meilleure que $MA_3$ et $MA_4$.

Nous remarquons également que les méthodes les moins adaptées à l'approximation du Csca moyen des agrégats sont $MA_5$, $MA_9$, $MA_{10}$,$MA_{11}$, $MA_{14}$, $MA_{16}$ et $MA_{17}$.

Les résultats synthétisés dans le tableau Tab. 5.3, montrent aussi que, généralement, lorsqu'une méthode est bonne, elle l'est pour les quatre types de géométries opposées, et que lorsqu'une méthode n'est pas bonne, elle l'est aussi pour toutes les géométries, à l'exception de la méthode $MA_{15}$.

En conclusion, on peut dire que les méthodes approchant le mieux le Csca moyen d'un agré-

gat sont les méthodes utilisant un indice effectif issu de la loi de Maxwell-Garnett et la sphère équivalente d'un volume presque identique : celui de l'enveloppe convexe ou celui de l'ellipsoïde équivalent. Pour les deux méthodes $MA_7$ et $MA_8$, l'erreur obtenue pour l'ensemble des agrégats est $\overline{E} = 13\%$. Si on considère $\overline{E_2}$, dont la définition lui permet d'être comparée à l'erreur d'approximation obtenue dans le chapitre précédent, les erreurs pour $MA_7$ et $MA_8$ sont respectivement 36% et 34%, ce qui reste assez élevé.

Comme suggéré par les résultats dans le chapitre précédent (cf. partie 4), l'approximation par méthode approchée peut être améliorée par l'intervention des caractéristiques géométriques. La partie suivante est dédiée à la recherche d'une méthode combinant les méthodes approchées et les caractéristiques géométriques.

## 5.2 Approximations optico-géométriques du Csca moyen d'un agrégat

Nous avons vu dans la partie précédente que l'erreur (la moyenne des modules des écarts) ne descend pas sous la barre des 13% sur la totalité de l'échantillon, pour les méthodes approchées sélectionnées, minimum atteint pour la maille $MA_7$ et $MA_8$). Par ailleurs, le chapitre 4 a montré l'influence des caractéristiques géométriques d'un agrégat sur la valeur de Csca. Dans cette partie, le Csca moyen d'un agrégat est donc approché au moyen des méthodes approchées combinées avec les caractéristiques géométriques.

### 5.2.1 Cadre de l'approximation

Les lois reliant le Csca moyen, $Csca^{(MA_t)}, t \in \{1; \dots 17\}$, obtenu par les méthodes approchées, et les caractéristiques géométriques $GC_v, v \in \{1; \dots 11\}$ doivent satisfaire plusieurs critères :

1. Elles doivent être exprimées sous la forme d'une loi de puissance, conformément à plusieurs références de la littérature ([Hulst 81] [Jacquier 06a]).
2. Elles doivent faire intervenir un minimum de paramètres géométriques ou méthodes approchées afin d'éviter les termes redondants et les paramètres géométriques corrélés entre eux.

3. Les lois doivent être homogènes en unités.

#### 5.2.1.1 Définitions des lois étudiées

Pour satisfaire le premier critère, nous avons choisi des lois qui seront de type affine et monomiale.

Le second critère impliquera que dans les équations, le nombre de caractéristiques géométriques et le nombre de méthodes approchées intervenant seront au maximum de deux chacun.

Suivant les critères explicités précédemment, deux lois ont tout d'abord été sélectionnées, faisant intervenir un paramètre géométrique et une méthode approchée :

– une loi L1 :

$$Csca_{L1}^{App}(A,\alpha) = A \cdot Csca^{(MA_t)} \cdot CG_v^{\alpha} \tag{5.3}$$

– une loi L2 :

$$Csca_{L2}^{App}(A,B,\alpha) = Csca^{(MA_t)}(A + B \cdot CG_v^{\alpha}) \tag{5.4}$$

$CG_v$ désigne la v-ième caractéristique géométrique. $MA_t$ désigne la t-ième méthode approchée. $A$, $B$, et $\alpha$ sont des nombres réels qui seront optimisés en fonction des $CG_v$ et $MA_t$ considérés.

#### 5.2.1.2 Adimensionnement des caractéristiques géométriques et notations

Pour satisfaire le troisième critère, les caractéristiques géométriques sont normalisées. Le tableau Tab. 5.4 définit la normalisation de chacun ainsi que les indices utilisés pour chaque caractéristique géométrique $CG_v, v \in \{1; ...11\}$ :

| N°v | Paramètres Géométriques | Dénominateur pour normalisation |
|---|---|---|
| 1 | Vmat | Volume d'une sphère de diamètre $PV_{EC}$ |
| 2 | Vmat | Volume d'une sphère de diamètre $PV_{EC} + 2 \cdot Rpp$ |
| 3 | $\overline{D_IPP}$ | $PV_{EC}$ |
| 4 | Compacité | $\varnothing$ |
| 5 | $FA_{TI_1}$ | $\varnothing$ |
| 6 | $FA_{TI_2}$ | $\varnothing$ |
| 7 | $\overline{SP}$ | Aire d'un disque de diamètre $PV_{EC} + 2 \cdot Rpp$ |
| 8 | $\overline{V12}$ | $2 \cdot Rpp$ |
| 9 | $PA_{SP}$ | $\varnothing$ |
| 10 | $PA_{Feret}$ | $\varnothing$ |
| 11 | Npp | $\varnothing$ |

TAB. 5.4 – Indices des paramètres géométriques ($CG_v, v \in [1, ...11]$)

Les normalisations ont été faites de façon à conserver le caractère local ou global de chaque caractéristique géométrique.

Le même code d'indexation des méthodes approchées $MA_t, t \in \{1; ...17\}$ est utilisé dans cette partie (cf. Tab. 5.1), ceci afin de faciliter la restitution des résultats.

### 5.2.2 Optimisation des lois et définition de l'erreur

Les lois dépendent de réels : ($A$, $\alpha$) ou ($A$, $B$, $\alpha$). Ces réels sont tous à optimiser en fonction de la combinaison de $MA_t$ et $CG_v$ considérée. Une fois cette optimisation faite, sera recherchée pour chaque loi, la combinaison de $MA_t$ et $CG_v$ la plus proche, en moyenne sur les agrégats, de la méthode exacte.

#### 5.2.2.1 Critère d'optimisation des lois

Pour chaque loi, pour chaque combinaison de $MA_t$ et $CG_v$, les réels ($A$, $\alpha$) pour la loi L1 et ($A$, $B$, $\alpha$) pour la loi L2 sont à optimiser. Autrement dit, pour un uplet $(t, v)$ pour la loi L1 et L2, il faut trouver ($A_0$, $\alpha_0$), respectivement ($A_0$, $B_0$, $\alpha_0$) qui minimisera le paramètre suivant :

Pour la loi L1 :

$$\sigma^2_{(L1,t,v)}(A,\alpha) = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L1}(A,\alpha|MA_t,CG_v)(Ag_n)}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right)^2 \quad (5.5)$$

Pour la loi L2 :

$$\sigma^2_{(L2,t,v)}(A,B,\alpha) = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L2}(A,B,\alpha|MA_t,CG_v)(Ag_n)}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right)^2 \tag{5.6}$$

#### 5.2.2.2 Evaluation de l'erreur

Le coefficient permettant l'évaluation de l'erreur qui quantifie la justesse de $Csca^{App}_{Li}, i \in \{1;2\}$ sur l'ensemble des agrégats de l'échantillon :

$$\overline{E} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\left|\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L}(Ag_n)\right|}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right] \tag{5.7}$$

Il correspond à la moyenne sur les agrégats, des modules des écarts normalisés, entre Csca moyen $\overline{Csca}^{Xu}$ et le Csca approximé obtenu par les différentes lois $Csca^{App}_{Li}, i \in \{1;2\}$.
Notons que l'on revient à la même définition de l'erreur que dans le chapitre précédent, ceci afin de pouvoir faire une comparaison de l'approximation de $\overline{Csca}$ obtenue dans chaque chapitre.

### 5.2.3 Résultats

Nous allons ici exposer les résultats obtenus pour les différentes lois. Rappelons que, de même que dans la partie précédente, la quantification de l'erreur se fait par le biais du coefficient $\overline{E}$ (cf. Eq. 5.7).

#### 5.2.3.1 Loi L1

Rappelons que la loi L1 est la suivante :

$$Csca^{App}_{L1}(A,\alpha) = A \cdot Csca^{(MA_t)} \cdot CG_v^{\alpha}$$

.

Afin de pouvoir voir la tendance de meilleures combinaisons obtenues, le tableau ci-dessous montrent les cas où l'écart est inférieur à 15%. Cela concerne neuf cas :

| Erreurs | $(A, \alpha)$ | $MA_t$ | $CG_v$ |
|---|---|---|---|
| 10.21% | (1.31, 0.31) | 8 | 10 |
| 10.38% | (1.29, 0.31) | 7 | 10 |
| 10.68% | (0.72, -0.65) | 7 | 3 |
| 10.96% | (0.74, -0.64) | 8 | 3 |
| 12.03% | (1.16, -0.16) | 8 | 5 |
| 12.64% | (1.13, -0.16) | 7 | 5 |
| 13.22% | (0.95, 0.32) | 4 | 10 |
| 14.21% | (0.93, 0.32) | 3 | 10 |
| 14.83% | (0.51, -0.67) | 4 | 3 |

TAB. 5.5 – Erreurs inférieures à 15% entre l'approximation par la loi L1 et la méthode exacte ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Le tableau ci-dessus fait apparaître les couples $(MA_t, CG_v)$ pour lesquels la moyenne des modules des écarts moyens est inférieure à 15%. Cela concerne 9 couples dans lesquels apparaissent quatre MA et 3 CG différents. Il s'agit des méthodes utilisant un indice de réfraction issu soit de Maxwell-Garnett (méthodes $MA_7$ et $MA_8$), soit de la loi des mélanges (méthodes $MA_3$ et $MA_4$). Les sphères équivalentes ont pour volume celui de l'enveloppe convexe de l'agrégat (méthodes $MA_3$ et $MA_7$), ou bien le volume de l'ellipsoïde équivalent (méthodes $MA_4$ et $MA_8$). Quant aux caractéristiques géométriques, il s'agit de la distance inter-particules moyenne normalisée par $PV_{EC}$, du tenseur d'inertie 1 ($\frac{a_2 \cdot a_3}{a_1^2}$) et enfin $PA_{Feret}$.

On peut remarquer que les valeurs des paramètres $(A, \alpha)$ restent stables pour deux méthodes approchées proches en terme de définition, comme c'est le cas pour $MA_7$ et $MA_8$ et pour $MA_3$ et $MA_4$, pour une caractéristique fixée (tableau Tab. 5.5). Il existe une légère variation de ces valeurs si la loi prend en compte $MA_7$ ou $MA_8$ d'une part, et $MA_3$ et $MA_4$ d'autre part.

L'écart moyen entre $\overline{Csca}^{Xu}$ et l'ensemble des possibilités a donc pour minimum un écart de 10.21%. Il est atteint pour la méthode approchée $MA_8$ et la caractéristique géométrique $CG_{10}$, c'est-à-dire pour la loi utilisant un indice issu du modèle de Maxwell-Garnett et de sphère équivalente à celle de même volume que celui de l'ellipsoïde d'inertie. La caractéristique géométrique $CG_{10}$ est $PA_{Feret}$.

$$\boxed{Csca_{L1}^{App} = 1.31 \cdot MA_8 \cdot CG_{10}^{0.31} \pm 10.21\%} \tag{5.8}$$

Dans la figure ci-dessous (cf. Fig. 5.1), est représentée la répartition des agrégats sur un dia-

gramme montrant conjointement le Csca moyen ($\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$) d'un agrégat ($Ag_n$) en abscisses et le rapport $\frac{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{Appro}(Ag_n)}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}$ en ordonnées. Une troisième dimension correspondant à la couleur des marqueurs permet de distinguer les variations de 6 facteurs géométriques de construction, correspondant respectivement aux 6 sous-figures de la figure Fig. 5.1. Ces résultats sont montrés pour la loi L1 appliquée à la méthode optique approchée $MA_8$ et à la caractéristique géométrique $CG_{10}$, c'est-à-dire les paramètres qui minimisent l'erreur $\overline{E}$.

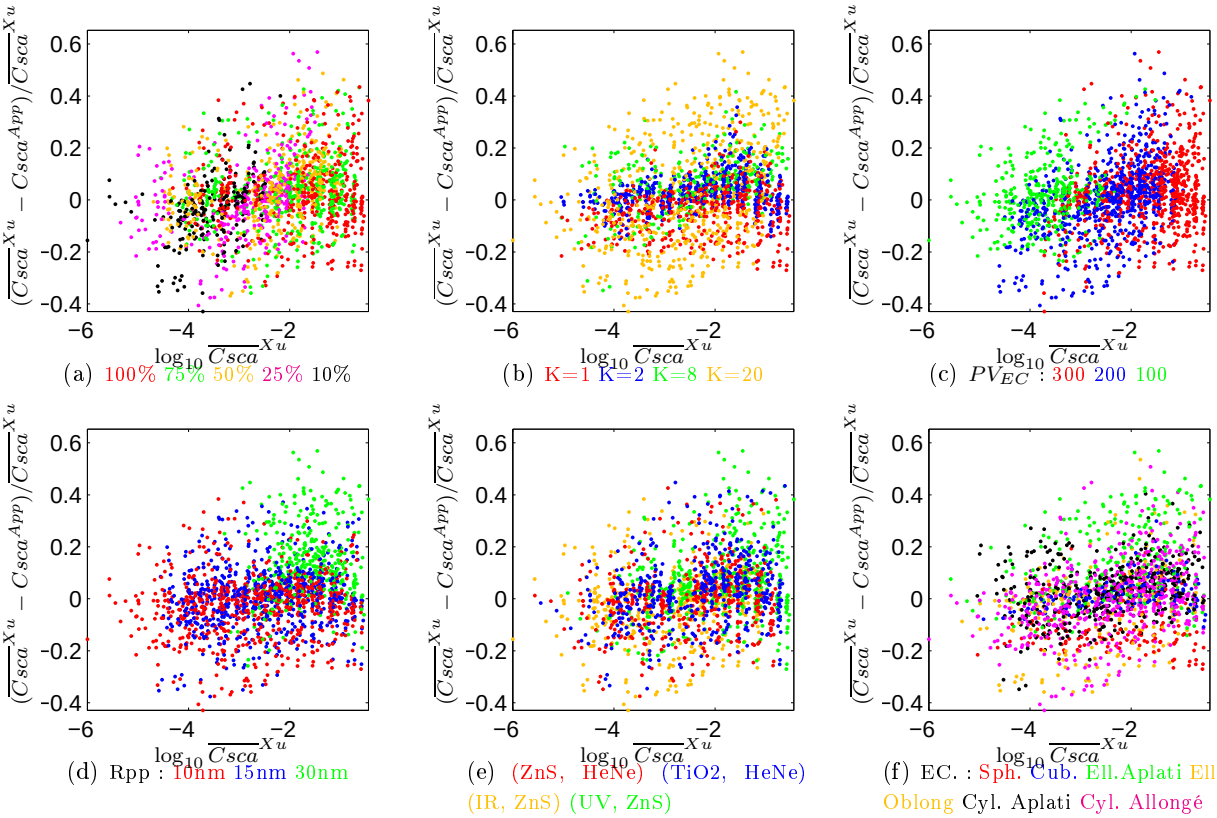



FIG. 5.1 – Représentation conjointe du Csca moyen de chaque agrégat $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca_{L1}^{App}(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la loi L1 appliquée à la méthode approchée $MA_8$ et la caractéristique géométrique $CG_{10}$. $(A, \alpha) = (1.31, 0.31)$ ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

On peut voir que les points sont répartis de façon non ordonnée suivant leur couleur, par rapport à la droite y=0, sur les graphes Fig. 5.1(a), Fig. 5.1(c), Fig. 5.1(d), Fig. 5.1(e). Ceci traduit le fait que la variation de ces paramètres géométriques n'influe que modérément sur la qualité de l'approximation.

Les figures Fig. 5.1(b) et Fig. 5.1(f) montrent, au contraire, que le Csca moyen semble plus difficile à approcher par la loi L1 pour les agrégats anisotropes : on peut voir que pour K=20 il y a

une large sous-estimation ou surestimation du Csca moyen des agrégats, en fonction du fait que l'enveloppe est aplatie ou allongée.

#### 5.2.3.2 Loi L2

Rappelons que la loi L2 est la suivante :

$$Csca_{L2}^{App}(A,B,\alpha) = Csca^{(MA_t)} \cdot (A + B \cdot CG_v^{\alpha})$$

Le tableau ci-dessous montre les cas où l'écart est inférieur à 15%. Cela concerne neuf cas :

| Erreurs | $(A,B,\alpha)$ | $MA_t$ | $CG_v$ |
|---|---|---|---|
| 9.10% | $(2.12,-0.92,-0.19)$ | 8 | 10 |
| 9.31% | $(3.30,-2.10,-0.10)$ | 7 | 10 |
| 10.52% | $(0.28,0.41,-1.10)$ | 7 | 3 |
| 10.94% | $(0.29,0.42,-1.09)$ | 8 | 3 |
| 12.08% | $(0.35,0.88,0.33)$ | 8 | 5 |
| 12.47% | $(0.38,0.84,0.38)$ | 7 | 5 |
| 12.47% | $(3.16,-2.28,-0.07)$ | 4 | 10 |
| 13.58% | $(3.15,-2.30,-0.07)$ | 3 | 10 |
| 14.57% | $(0.24,0.25,-1.30)$ | 4 | 3 |
| 14.98% | $(0.27,0.63,0.41)$ | 4 | 5 |

TAB. 5.6 – Erreurs inférieures à 15% entre l'approximation par la loi L2 et la méthode exacte ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Il apparaît que les résultats obtenus pour la loi L2 (cf. Tab. 5.6) sont similaires à ceux obtenus pour la loi L1 (cf. Tab. 5.5). En effet, ce sont les méthodes approchées et les mêmes caractéristiques géométriques qui permettent les meilleures approximations suivant les deux lois. Il faut noter une amélioration avec l'utilisation de la loi L2 par rapport à la loi L1.

Nous avons également remarqué que les paramètres $(A,\alpha)$ pour la loi L1 et les paramètres $(B,\alpha)$ pour la loi L2 (ceux en commun dans les deux lois) ont des valeurs très différentes. Le fait que le paramètre A de la loi L2 ne soit pas nul ou proche de zéro montre son utilité dans l'approximation de Csca moyen.

Le tableau Tab. 5.6 fait apparaître que l'écart moyen entre $\overline{Csca}^{Xu}$ et l'ensemble des possibilités a un écart minimum de 9.10%. Il est atteint pour la même méthode approchée et la même caractéristique géométrique que pour la loi L1 : $MA_8$ et $CG_{10}$. L'équation obtenue est la

suivante :

$$\boxed{Csca_{L2}^{App} = MA_8 \cdot (2.12 - 0.92 \cdot CG_{10}^{-0.19}) \pm 9.10\%} \tag{5.9}$$

Les figures ci-dessous (cf. Fig. 5.2) montrent conjointement en dimension 3, le Csca moyen des agrégats (en abscisse), les modules des écarts (en ordonnée), et un paramètre géométrique de construction (en couleur). Ces résultats sont montrés pour la loi L2 appliquée à la méthode optique approchée $MA_8$ et à la caractéristique géométrique $CG_{10}$, c'est-à-dire aux éléments qui la minimisent, sur ceux considérés dans l'étude.

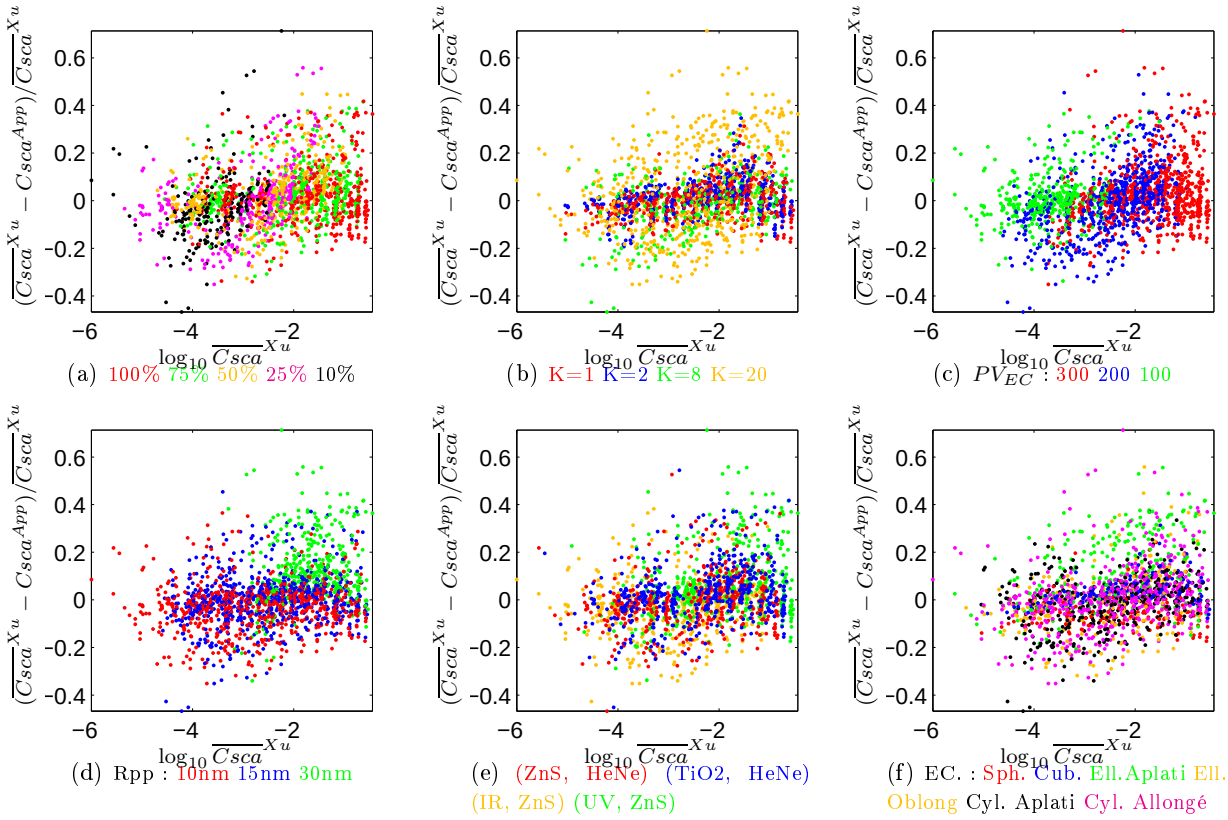



FIG. 5.2 – Représentation conjointe du Csca moyen de chaque agrégat $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca_{L2}^{App}(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la loi L2 appliquée à la méthode approchée $MA_8$ et la caractéristique géométrique $CG_{10}$. $(A, B, \alpha) = (2.12, -0.92, -0.19)$ ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Pour la loi L2, la qualité de l'approximation semble indépendante du taux de remplissage des enveloppes convexes, du rayon des particules composant l'agrégat ainsi que du paramètre $PV_{EC}$. En effet, les points sont répartis de façon non ordonnée suivant leur couleur, par rapport à la droite y=0 sur les figures Fig. 5.2(a), Fig. 5.2(c), Fig. 5.2(d) et Fig. 5.2(e).

A l'inverse les figures Fig. 5.2(b) et Fig. 5.2(f) montrent que la qualité de l'erreur semble largement affectée par la difficulté à approximer les agrégats avec K=20.

#### 5.2.3.3 Conclusion

Pour les deux lois L1 et L2, l'approximation est non ordonnée en fonction de la couleur des points par rapport à la droite y=0, pour la plupart des paramètres géométriques de construction. Ceci est vrai pour tous excepté pour le rapport d'aspect K des enveloppes des agrégats. Il semble que l'aspect anisotropie ne soit pas totalement pris en compte dans l'approximation, bien que la caractéristique géométrique permettant la minimisation de $\overline{E}$ soit dans les deux cas un paramètre d'anisotropie : $PA_{Feret}$. Pour corriger ce défaut, on peut utiliser des lois prenant en compte deux caractéristiques géométriques afin de prendre d'avantage en compte la géométrie des agrégats. Dans les parties suivantes, deux nouvelles lois sont testées faisant intervenir une ou deux méthodes optiques respectivement, et également deux caractéristiques géométriques.

## 5.3 Recherche d'amélioration des résultats : lois de niveau 2

Un second niveau de complexité des lois est testé dans cette partie, tout en respectant les critères définis dans la partie 5.2.1. Les deux lois testées dans cette partie s'inspirent des deux lois étudiées précédemment :

- une loi L3 :

$$Csca_{L3}^{App}(A,\alpha,B,\beta) = A \cdot Csca^{(MA_t)} \cdot CG_v^{\alpha} + B \cdot MA_u \cdot CG_w^{\beta} \tag{5.10}$$

  Les cas où $t = u$ et $v = w$ ne sont pas pris en compte car alors la loi reviendrait à la loi L1 précédente.

- une loi L4 :

$$Csca_{L4}^{App}(A,\alpha,\beta) = A \cdot Csca^{(MA_t)} \cdot CG_v^{\alpha} \cdot CG_w^{\beta} \tag{5.11}$$

  Les cas où $v = w$ ne sont pas considérés car cela revient à étudier la loi L1.

Pour ces lois, de même que pour la partie précédente, on utilisera également le critère d'optimisation $\sigma$ (Eq. 5.5, Eq. 5.6), adaptée à L3 et L4, afin de trouver, pour chaque combinaison $(MA_t, CG_v, MA_u, CG_w)$, respectivement $(MA_t, CG_v, CG_w)$ les réels $(A_0, \alpha_0, B_0, \beta_0)$, respectivement $(A_0, \alpha_0, \beta_0)$ qui minimiseront $\sigma$ pour la loi L3, respectivement L4 :

Pour la loi L3 :

$$\sigma^2_{(L3,t,u,v,w)}(A,\alpha,B,\beta) = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L3}(A,\alpha,B,\beta|MA_{(t,u)},CG_{(v,w)})(Ag_n)}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right)^2 \tag{5.12}$$

Pour la loi L4 :

$$\sigma^2_{(L4,t,v,w)}(A,\alpha,\beta) = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L4}(A,\alpha,\beta|MA_t,CG_{(v,w)})(Ag_n)}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right)^2 \tag{5.13}$$

On recherche ensuite la combinaison des $(MA_t, CG_v, MA_u, CG_w)$ pour la loi L3, respectivement $(MA_t, CG_v, CG_w)$ pour la loi loi L4, qui sera la plus proche de la loi exacte. Pour cela on se servira du même coefficient que dans la partie précédente (cf. Eq. 5.7), qui pour rappel est le suivant :

$$\overline{E} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\left|\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L}(Ag_n)\right|}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right] \tag{5.14}$$

$MA_{(t,u)}$ désigne le couple formé par la t-ème et u-ème méthode approchée. $CG_{(v,w)}$ désigne le couple formé par le v-ème et le w-ème paramètre géométrique induit.

Hormis le fait de satisfaire aux critères définis dans la partie précédente, les lois L3 et L4 présentent l'avantage de pouvoir observer s'il y a une continuité des résultats entre les lois de premier niveau (L1 et L2) et les lois du second niveau (L3 et L4).

### 5.3.1 Loi L3

Dans 10 situations, l'écart est inférieur à 8.5%. Ces 10 cas sont les suivants :

| Erreurs | $(A, \alpha, B, \beta)$ | $(MA_t, MA_u)$ | $(CG_v, CG_w)$ |
|---|---|---|---|
| 8.15 | $(0.27, 0.37, 0.42, -1.10)$ | [ 3 ; 7 ] | [ 1 ; 3 ] |
| 8.17 | $(0.80, -0.61, -0.04, 1.55)$ | [ 7 ; 13 ] | [ 3 ; 4 ] |
| 8.19 | $(3.19, 0.02, -1.93, -0.10)$ | [ 7 ; 7 ] | [ 2 ; 10 ] |
| 8.21 | $(0.23, 0.45, 0.50, -0.95)$ | [ 4 ; 7 ] | [ 1 ; 3 ] |
| 8.30 | $(0.78, -0.61, -0.01, 1.14)$ | [ 7 ; 14 ] | [ 3 ; 4 ] |
| 8.31 | $(4.56, 0.02, -3.23, -0.07)$ | [ 7 ; 7 ] | [ 7 ; 10 ] |
| 8.32 | $(3.66, 0.01, -2.42, -0.09)$ | [ 7 ; 7 ] | [ 1 ; 10 ] |
| 8.38 | $(0.37, 0.27, 0.41, -1.12)$ | [ 7 ; 7 ] | [ 1 ; 3 ] |
| 8.41 | $(0.76, -0.65, -0.0006, 0.18)$ | [ 7 ; 14 ] | [ 3 ; 5 ] |
| 8.43 | $(0.76, -0.64, -0.0004, -0.62)$ | [ 7 ; 14 ] | [ 3 ; 3 ] |

TAB. 5.7 – Erreurs inférieures à 8.5% entre l'approximation par la loi L3 et la méthode exacte ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Certains cas peuvent être éliminés.

Tout d'abord les cas où B est négatif doivent être éliminés. En effet, physiquement cela n'a pas de sens de retrancher un terme : seul les cas additifs seront retenus. Cela concerne les sept premiers cas.

Par ailleurs, les cas faisant intervenir la $MA_{14}$ présentent un coefficient de proportionnalité très faible montrant la quasi nullité de l'utilité de cette méthode qui annule le second terme et nous ramène à la loi L2.

La conclusion de ce tableau est que seulement trois cas peuvent être retenus suite à l'analyse du sens physique des résultats obtenus. Le couple géométrique ($CG_1$, $CG_3$), respectivement $4 \cdot Vmat/(3\pi(PV_{EC}/2)^3)$ et $D_{IPP}/PV_{EC}$, est celui permettant la meilleure approche de $\overline{Csca}^{Xu}$. Les méthodes approchées retenues ($MA_7$ et $MA_3$) l'étaient déjà en partie dans l'analyse des lois simples.

Sur l'ensemble des possibilités, le coefficient $\overline{E}$ atteint un minimum de 8.15%. Il est atteint pour les méthodes approchées $MA_3$ et $MA_7$ et pour les caractéristiques géométriques $CG_3$ et $CG_7$. Il s'agit des méthodes approchées utilisant chacune un indice effectif respectivement suivant le modèle de Maxwell-Garnett et la loi des mélanges. Les caractéristiques géométriques sont le volume de matière de l'agrégat normalisé par le volume d'une sphère de diamètre $PV_{EC}$, et la distance inter-particules moyenne : $\overline{D_{IPP}}$.

$$\boxed{0.27 \cdot MA_3 \cdot CG_1^{0.37} + 0.42 \cdot MA_7 \cdot CG_3^{-1.10} \pm 8.15\%} \tag{5.15}$$

L'utilisation des lois doubles ayant pour but de répondre au problème de la prise en compte de l'anisotropie des agrégats, il important de noter que les caractéristiques géométriques minimisant $\overline{E}$ ne sont pas des paramètres d'anisotropie.

Les figures ci-dessous (Fig.5.3) montrent conjointement le Csca moyen des agrégats, les écarts relatifs pour chaque agrégat entre $\overline{Csca}^{Xu}$ et $Csca_{Li}^{App}, i \in \{1;2\}$. La couleur permet de visualiser les paramètres de constructions.

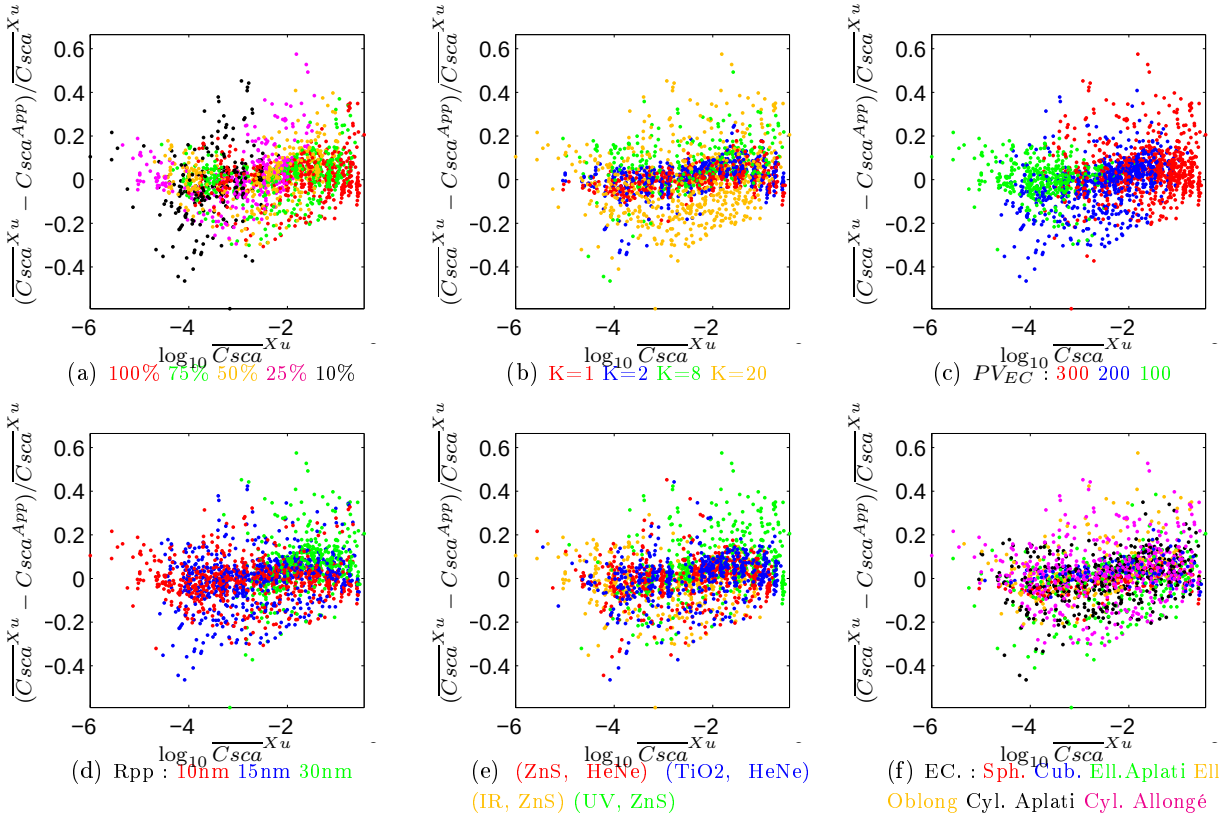


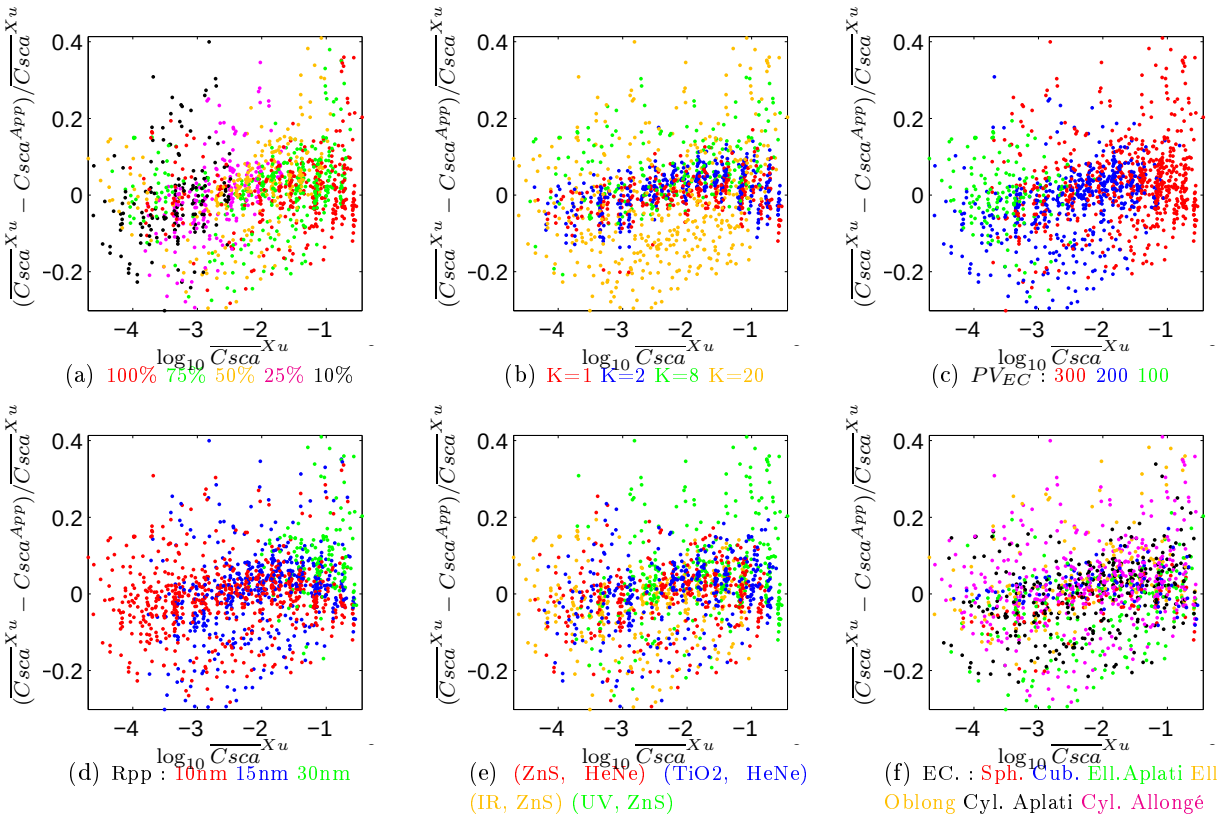

FIG. 5.3 – Représentation conjointe du Csca moyen de chaque agrégat $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca_{L3}^{App}(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la loi L3 appliquée aux méthodes approchées $MA_3$ et $MA_7$ et aux caractéristiques géométriques $(CG_1, CG_3)$, $(A, \alpha, B, \beta) = (0.270.370.42 - 1.10)$ $(Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Une des premières remarques importantes est que, d'après la figure Fig. 5.3(b), l'anisotropie des agrégats semble moins ordonnée suivant la couleur par rapport à la droite y=0, que dans le cas des lois simples, même si majoritairement les agrégats les moins bien approchés restent les plus anisotropes. En considérant les figures Fig. 5.3(a), Fig. 5.3(b), Fig. 5.3(c) et Fig. 5.3(f) on peut préciser que les agrégats les moins bien approchés sont des agrégats d'enveloppe convexe

surtout anisotrope, mais spécialement peu remplie.

Un test le confirme. Si on restreint l'échantillon d'agrégats à ceux constitués de plus de 50 particules, au lieu de 13, on passe d'une erreur égale à 8.15% à une erreur valant 7.5%.

La répartition des agrégats devient alors :




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300 200 100
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 5.4 – Représentation conjointe du Csca moyen de chaque agrégat $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca_{L3}^{App}(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la loi L3 appliquée aux méthodes approchées $MA_3$ et $MA_7$ et aux caractéristiques géométriques $(CG_1, CG_3)$, pour les agrégats tels que $Npp > 50$ (maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

La figure Fig. 5.4 et en particulier Fig. 5.4(a) révèlent que le taux de remplissage est approché de façon plus homogène comme le montre la répartition homogène des couleurs des marqueurs. Cependant la figure Fig. 5.4(b) révèle que l'approximation de l'anisotropie n'est pas non plus optimale pour cette loi L3.

### 5.3.2 Loi L4

L'expression de cette loi est la suivante :

$$Csca_{L4}^{App}(A,\alpha,\beta) = A \cdot Csca^{(MA_t)} \cdot CG_v^{\alpha} \cdot CG_w^{\beta} \tag{5.16}$$

Dans 10 situations, l'écart est inférieur à 9.5%. Le tableau Tab. 5.8 transcrit les erreurs inférieures à cette valeur. Les 10 cas sont les suivants :

| Erreurs | $(A,\alpha,\beta)$ | $MA_t$ | $(CG_v$,$CG_w)$ |
|---|---|---|---|
| 8.37% | $(0.81, 0.11, -0.66)$ | 7 | [1 ; 3] |
| 8.60% | $(0.62, 0.19, -0.69)$ | 3 | [1 ; 3] |
| 8.72% | $(0.85, -0.63, 0.12)$ | 7 | [3 ; 4] |
| 8.74% | $(0.84, 0.11, -0.66)$ | 7 | [2 ; 3] |
| 8.98% | $(0.69, -0.63, 0.23)$ | 3 | [3 ; 4] |
| 9.05% | $(1.67, 0.15, 0.34)$ | 7 | [7 ; 10] |
| 9.17% | $(1.44, 0.08, 0.31)$ | 7 | [2 ; 10] |
| 9.24% | $(1.38, 0.07, 0.31)$ | 7 | [1 ; 10] |
| 9.37% | $(1.38, -0.11, 0.29)$ | 7 | [8 ; 10] |
| 9.43% | $(0.68, 0.20, -0.69)$ | 3 | [2 ; 3] |

TAB. 5.8 – Erreurs inférieures à 9.5% entre l'approximation par la loi L4 et la méthode exacte ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Le tableau Tab. 5.8 montre que les erreurs pour la loi L4 sont légèrement inférieures aux erreurs de la loi L3. Sans doute, cela est du au fait que la loi L3 fait apparaître un coefficient de plus que la loi L4, permettant un ajustement de plus. On peut noter que l'utilisation des paramètres d'anisotropie pour minimiser $\overline{E}$ place en sixième position l'approximation correspondante : le paramètre d'anisotropie alors utilisé est le rapport des diamètres de Féret extrêmes.

Sur l'ensemble des possibilités, l'erreur moyenne $\overline{E}$ atteint un minimum de 8.37%. Il est atteint pour la méthode approchée $MA_7$ et pour les caractéristiques géométriques $CG_1$ et $CG_3$. Il s'agit de la méthode approchée utilisant l'indice effectif de Maxwell-Garnett et pour sphère équivalente celle de même volume que celui de l'enveloppe convexe. Quant aux caractéristiques géométriques, il s'agit du volume de matière normalisé par une sphère de diamètre $PV_{EC}$, avec la distance inter-particules moyenne. On obtient alors l'équation suivante :

$$\boxed{Csca^{Xu} = 0.81 \cdot MA_7 \cdot CG_1^{0.11} \cdot CG_3^{-0.66} \pm 8.37\%} \tag{5.17}$$

La figure Fig. 5.6 fait apparaître la répartition des agrégats en fonction de leur Csca moyen, de l'écart normalisé entre Csca moyen et Csca approximé, et un paramètre de construction.

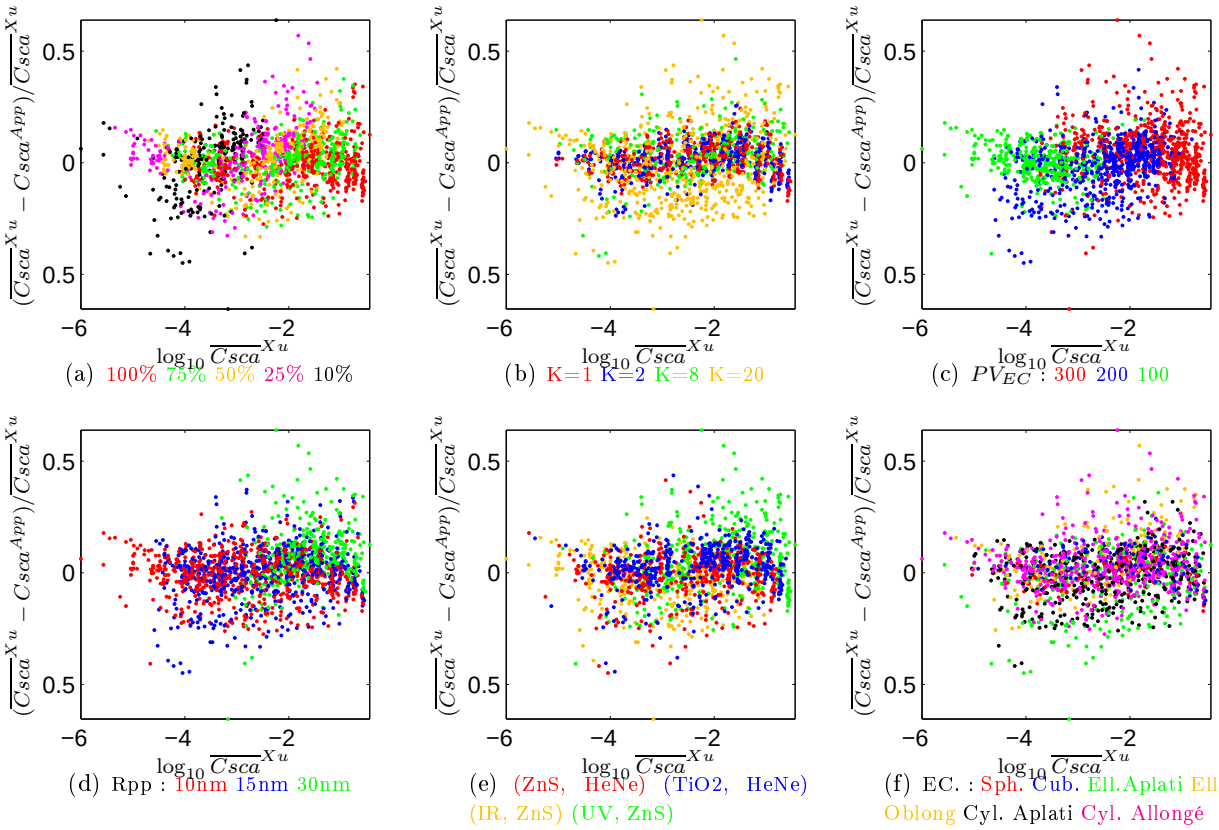
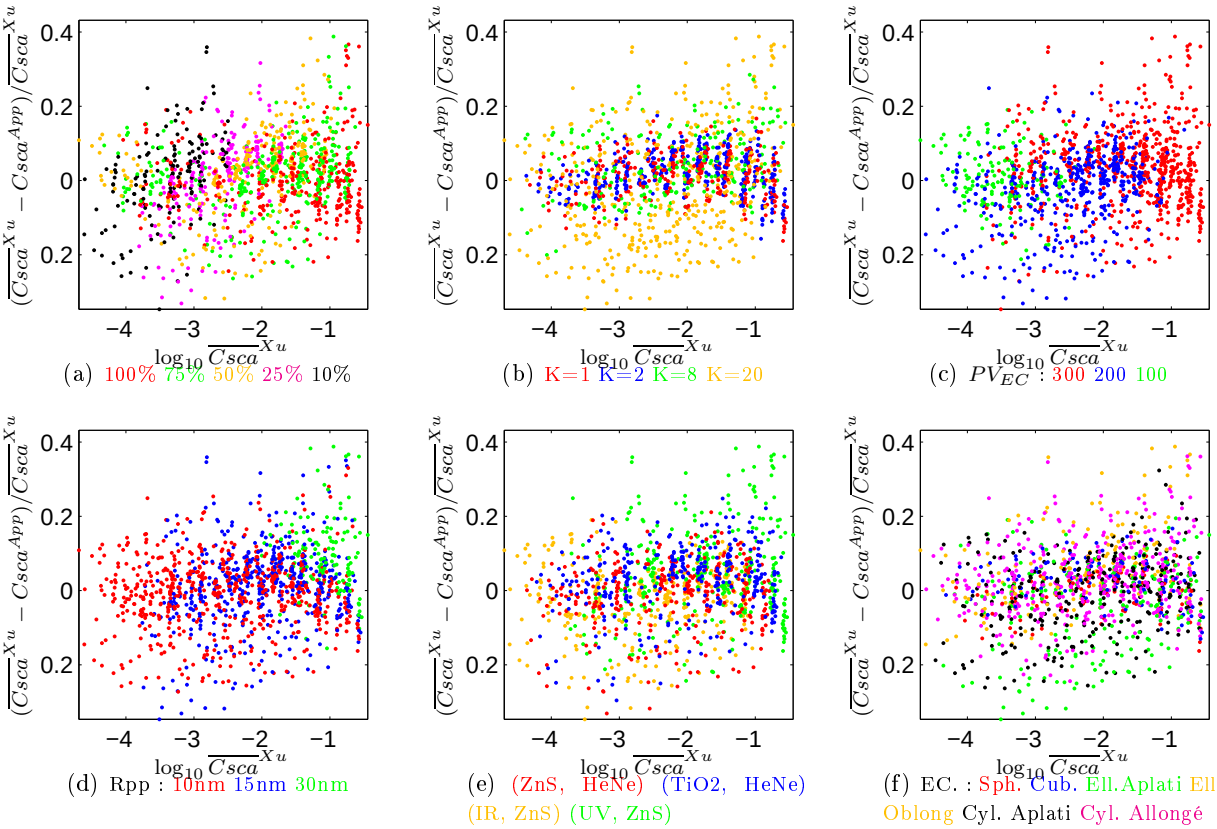



FIG. 5.5 – Représentation conjointe du Csca moyen de chaque agrégat $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L4}(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la loi L4 appliquée à la méthode approchée $MA_7$ et aux caractéristiques géométriques $(CG_1, CG_3)$, $(A, \alpha, \beta) = (0.81, 0.11, -0.66)$ ($Npp > 13$, maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

Les figures Fig. 5.5(a) et Fig. 5.5(b), montrent que l'erreur est en majorité due aux agrégats d'enveloppe convexe anisotrope, mais surtout composée d'un très faible nombre de particules. Si on calcule l'erreur en tenant compte seulement des agrégats constitués de plus de 50 particules, l'erreur passe de 8.37% à 7.8%. La répartition des agrégats est alors la suivante :




(a) 100% 75% 50% 25% 10%
(b) K=1 K=2 K=8 K=20
(c) $PV_{EC}$ : 300 200 100
(d) Rpp : 10nm 15nm 30nm
(e) (ZnS, HeNe) (TiO2, HeNe) (IR, ZnS) (UV, ZnS)
(f) EC. : Sph. Cub. Ell.Aplati Ell. Oblong Cyl. Aplati Cyl. Allongé

FIG. 5.6 – Représentation conjointe du Csca moyen de chaque agrégat $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$ et des écarts relatifs $(\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca_{L4}^{App}(Ag_n))/\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)$, pour la loi L4 appliquée à la méthode approchée $MA_7$ et aux caractéristiques géométriques $(CG_1, CG_3)$, pour les agrégats tels que $Npp > 50$ (maille HC, remplissage homogène des enveloppes)

On peut voir d'après la figure Fig. 5.6(a) que le taux de remplissage est également considéré et que l'erreur en est dorénavant indépendante. Cependant, il apparaît dans la figure Fig. 5.6(b) que les agrégats d'enveloppe anisotrope demeurent difficiles à approcher optiquement : le Csca moyen est sous-estimé pour les agrégats d'enveloppe allongée. Il est surestimé pour les agrégats d'enveloppe aplatie.

### 5.3.3 Robustesse

La loi L4 est dépendante des paramètres réels $(A, \alpha, \beta)$. Précédemment on va vu qu'elle est optimale pour la combinaison $Comb = (MA_7, CG_1, CG_3)$ de méthodes optiques approchées et caractéristiques géométriques. Les coefficients optimaux pour cette combinaison sont $(A_0, \alpha_0, \beta_0) = (0.80776, 0.10894, -0.65890)$ à $10^{-5}$ près. L'erreur de cette loi vis-à-vis du modèle de Xu est alors de $\overline{E}_0 = 0.0837$, soit 8.37%.

Pour la combinaison optimale $Comb$, on veut étudier les variations de l'erreur en fonction des variations de $(A_0, \alpha_0, \beta_0)$ afin d'évaluer la stabilité du modèle obtenu.

Pour cela est considéré un cube centré en $(A_0, \alpha_0, \beta_0)$ et de côté $c \in \{2 \cdot 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-2}; 2 \cdot 10^{-1}\}$. On simule 50 points aléatoirement choisis dans ce cube. Ils sont de coordonnées $(A_m, \alpha_m, \beta_m), m \in \{1, ...50\}$. Pour chaque $m \in \{1, ...50\}$ est réévaluée la loi $L4_m = L4(A_m, \alpha_m, \beta_m)$ sur l'échantillon d'agrégats, puis l'erreur $\overline{E}_m$. Cette dernière correspond à l'erreur $\overline{E}$ (cf. Eq. 5.18) pour la loi $L4_m$ :

$$\begin{aligned} \overline{E}_m &= \overline{E}(L4_m) \\ &= \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\left|\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n) - Csca^{App}_{L4_m}(Ag_n)\right|}{\overline{Csca}^{Xu}(Ag_n)}\right] \end{aligned} \tag{5.18}$$

La robustesse du modèle est évaluée par l'écart moyen entre l'erreur $\overline{E}_0$ et les erreurs issues des simulations : $\overline{E}_m, m \in \{1, ...50\}$ :

$$Robustesse = \frac{1}{50}\sum_{m=1}^{50}\frac{\left|\overline{E}_0 - \overline{E}_m\right|}{\overline{E}_0} \tag{5.19}$$

La simulation des 50 uplets $(A_m, \alpha_m, \beta_m)$ a lieu dans des cubes de côté $c$ de plus en plus large, et centrés en $(0.80776, 0.10894, -0.65890)$.

- si $c = 2 \cdot 10^{-3}$ la robustesse vaut $0.057\%$,
- si $c = 2 \cdot 10^{-2}$ la robustesse vaut $0.54\%$,
- si $c = 2 \cdot 10^{-1}$ la robustesse vaut $12.69\%$.

On peut donc dire que la loi $\overline{Csca}^{Xu} = 0.81 \cdot MA_7 \cdot CG_1^{0.11} \cdot CG_3^{-0.66}$ possède une erreur de $8.37\%$ et que le modèle est stable avec des coefficients $(A_0, \alpha_0, \beta_0) = (0.80776, 0.10894, -0.65890)$ approchés à $10^{-2}$ près, c'est-à-dire $(0.81, 0.11, -0.66)$.

## 5.4 Conclusion

L'étude présentée dans cette partie met en place des méthodes d'approximation de la valeur de Csca moyen d'un agrégat, calculé via le modèle optique de Xu. Elle révèle la difficulté d'avoir une approximation de bonne qualité étant donné l'échantillon des agrégats dont les géométries sont assez disparates. Il s'avère que les agrégats les plus difficiles à approcher optiquement sont les agrégats très anisotropes.

## 5.4. Conclusion

Nous avons déterminé des lois permettant d'établir un lien entre le Csca moyen aux Csca obtenus par des méthodes approchées et des caractéristiques géométriques des agrégats. Les lois fixées répondent à des critères liés à la physique, ce qui permet de réduire le très grand choix de lois possibles. Ces lois sont représentatives de l'ensemble des lois possibles et sont issues de l'observation du comportement du Csca étudié dans le chapitre précédent.
Parmi ces lois, celles permettant d'obtenir les erreurs les plus faibles sont les lois faisant intervenir au moins deux caractéristiques géométriques. En effet, elles permettent naturellement de prendre en compte plusieurs aspects de la géométrie des agrégats. Cependant, malgré le fait que deux caractéristiques géométriques apparaissent dans ces deux lois, l'anisotropie des agrégats n'est pas une caractéristique retenue pour le mieux approcher le Csca d'un agrégat : le Csca est en général surestimé pour les agrégats de forme aplatie, et il est surestimé pour les agrégats de forme allongée. Deux possibilités s'offrent à nous.
La première consiste à utiliser des lois prenant en paramètre plus de deux caractéristiques géométriques. Elle a pour inconvénient de multiplier les possibilités sur les lois, mais surtout perdre le sens de ce qui influence prioritairement la valeur de Csca d'un agrégat : multiplier les caractéristiques géométriques ne ferait que noyer les informations importantes.

De l'étude des quatre lois étudiées, on peut déduire que les caractéristiques géométriques les plus influentes sur le Csca sont le volume de matière, la distance inter-particules moyenne et le rapport des diamètres de Féret.

Une deuxième possibilité repose sur l'observation suivante : considérant les quatre couples optiques (matériau, longueur d'onde) de nos travaux, la sphère de volume équivalent à l'enveloppe convexe des agrégats fait que certains agrégats ne se trouvent pas dans le même « domaine optique » : les agrégats de couple optique (ZnS, $\lambda = 400nm$) se trouvent dans une zone non monotone des courbes Efficacité de diffusion vs. Paramètre de taille (cf. figure Fig. 3.10). Même si la position sur la courbe ne correspond qu'à une sphère théoriquement équivalente, cela peut justifier que les agrégats tels que $PV_{EC}$=300 et de couple optique (ZnS, IR) soient excentrés par rapport aux autres agrégats, augmentant la valeur de l'erreur.

Entre les deux lois doubles L3 et L4, la plus « naturelle », physiquement parlant, est la loi L4. Cette méthode est a priori plus intéressante que la précédente car elle est un compromis entre complexité, sens physique et précision :

$$\boxed{Csca^{Xu} = 0.81 \cdot MA_7 \cdot CG_1^{0.11} \cdot CG_3^{-0.66} \pm 8.37\%} \tag{5.20}$$

## 5.5 Discussion

La relation Eq. 5.20 permet un calcul rapide de la section efficace de diffusion d'un agrégat de particules primaires pour un matériau très diffusant. Il n'existe actuellement ni corpus théorique, ni approximation pour la calculer. Ceci est du essentiellement à l'indice de réfraction élevé du matériau. L'expression proposée comporte des termes ne présentant pas tous la même importance. Nous allons les examiner successivement par ordre décroissant d'importance.

### 5.5.1 La méthode d'approximation $MA_7$

Cette approximation repose sur le calcul de la section efficace de diffusion d'une sphère (dite équivalente) ayant pour volume celui de l'enveloppe convexe et pour indice de réfraction, un indice effectif issu de la relation de Maxwell-Garnett. Elle comporte deux simplifications par rapport au problème posé :

- le choix d'une sphère pour objet équivalent gomme l'anisotropie des agrégats étudiés. Cependant, il convient de rappeler qu'il n'existe pas de calcul simple de Csca, et donc largement diffusé dans la communauté scientifique, pour des objets anisotropes. Il faut ajouter que l'étude d'agrégats sub-micrométriques limite le calcul à la partie non oscillatoire de la courbe $Csca = f(\alpha)$ pour une sphère.
- l'indice de réfraction effectif est calculé à l'aide de la relation de Maxwell-Garnett. Cette dernière est théoriquement limitée à des objets de grande porosité et d'indice de réfraction voisin de celui du milieu environnant. Il est étonnant qu'elle donne un résultat correct pour des objets ne vérifiant pas ces deux critères.

### 5.5.2 La caractéristique géométrique $CG_3$

La caractéristique géométrique retenue est la distance moyenne entre paires de particules primaires normalisée par le diamètre de la sphère équivalente. Elle va quantifier l'anisotropie de l'objet. Là encore, la distribution des distances entre paires et ses moments apparaissent naturellement dans le calcul des propriétés optiques d'objets avec un indice de réfraction voisin de celui du milieu environnant (approximation de Rayleigh-Debye-Gans). Son extension à des objets d'indice de réfraction élevé est incertaine, car, dans ce dernier cas, ce n'est plus l'interaction de la lumière avec chaque paire de particules primaires qui va opérer, mais celle avec l'ensemble de particules primaires (agrégat). Ainsi, dans le cas de matériaux à faible contraste optique, c'est la contribution de toutes les paires de particules primaires qui est déterminante, alors que,

pour les matériaux à indice de réfraction élevé, la diffusion multiple joue un rôle très important. L'exposant (-2/3) dans la loi de puissance est aussi présent pour des objets anisotropes répondant à l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans [Gruy 11].

### 5.5.3 La caractéristique géométrique $CG_1$

Cette caractéristique géométrique est une fraction volumique de matière dans l'agrégat, définie comme le rapport entre le volume de matière et le volume de l'enveloppe convexe. Ce terme est de moindre importance, car l'exposant correspondant possède une faible valeur. Il peut être interprété comme une correction à l'application de $MA_7$. Cette dernière utilise explicitement, au travers de l'expression de Maxwell-Garnett, cette caractéristique géométrique. Il faut noter que l'expression Eq. 5.20 appliquée à une enveloppe convexe sphérique conduit à ($CG_3 = 0.515$) :

$$\overline{Csca}^{Xu} = 1.256 \cdot (CG_1)^{0.11} \cdot MA_7$$

C'est donc le terme $1.256 \cdot (CG_1)^{0.11}$ qui est le terme correctif pour des matériaux très diffusants. En conclusion, l'expression proposée (Eq. 5.20) permet l'évaluation de la section efficace de diffusion de ce type d'objet avec une précision compatible avec l'erreur de mesure. Les paramètres géométriques pertinents sont les mêmes que ceux apparaissant dans la théorie des objets peu diffusants. Une analyse plus profonde de l'équation Eq. 5.20 pourrait reposer sur une approximation de Maxwell-Garnett modifiée, intégrant le terme $1.256 \cdot (CG_1)^{0.11}$ .

# Chapitre 6

# Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons mis en place un modèle mathématique reliant les paramètres optiques (la section efficace de diffusion) aux paramètres géométriques d'un agrégat. Ce modèle a été établi sur l'étude d'un échantillon composé de 1792 agrégats. Ces agrégats présentent des caractéristiques optiques et géométriques assez diverses, permettant d'être représentatifs d'une large gamme de cas : les agrégats submicroniques présentant deux niveaux d'échelles dont le premier est modélisé par des particules sphériques, et constitué d'un matériau à fort indice optique.

Dans un premier temps, nous avons défini sous quelle forme utiliser le paramètre optique de diffusion permettant de caractériser optiquement un agrégat. La section efficace de diffusion étant un paramètre dépendant de l'orientation du faisceau incident par rapport à l'agrégat, nous avons choisi, parmi les différentes possibilités, de travailler avec la section efficace moyenne de diffusion notée $\overline{Csca}^{Xu}$. Ce paramètre est calculé par le modèle de Xu, appelé GMM (Generalized Multiparticle Mie solution). Le paramètre étudié est issu d'une moyenne arithmétique sur n orientations du faisceau uniformément réparties autour de l'agrégat.

Dans un second temps, nous avons défini un ensemble de paramètres géométriques, afin de caractériser spatialement les agrégats. Nous avons cherché leurs dépendances au moyen de différentes méthodes.

Nous avons ensuite étudié les variations du Csca moyen des agrégats en fonction de la variation des propriétés géométriques et optiques des agrégats, qu'il s'agisse de paramètres fixés lors de l'élaboration des agrégats (taille, volume global, rayon des particules primaires) ou bien des caractéristiques géométriques : paramètres déduits des précédents (exemple : le volume de

matière, la distance inter-particules primaires...). Nous avons établi une loi exprimant $\overline{Csca}^{Xu}$ sous la forme d'une fonction puissance des paramètres de construction. Cette loi donne une approximation du Csca moyen des agrégats avec une erreur de 39%, laquelle n'est pas acceptable pour une utilisation pratique. L'analyse des caractéristiques géométriques a révélé que, parmi celles sélectionnées, la caractéristique géométrique ayant le plus d'influence sur la valeur de Csca est le voisinage V12 moyen, noté $\overline{V12}$. En effet, nous avons observé que de faibles variations de cette caractéristique entrainent d'importantes variations de Csca, avec cependant une dispersion importante.

Suite à cela, nous avons étudié l'approximation du Csca moyen des agrégats au regard des méthodes optiques approchées. Parmi les différentes méthodes approchées étudiées, la meilleure approximation fournit une erreur moyenne de 34%. Il s'agit d'une méthode utilisant un indice de réfraction effectif suivant le modèle de Maxwell-Garnett, pour forme équivalente, approximée par une sphère de même volume que celui de l'ellipsoïde d'inertie.

Enfin, un dernier modèle a été mis en place. Il s'agit d'un modèle optico-géométrique qui approche, par une loi de type puissance le Csca moyen des agrégats, et reposant sur le Csca obtenu par une ou deux méthode(s) approchée(s), et utilisant une ou deux caractéristique(s) géométriques. Quatre lois de ce type sont ainsi testées. Parmi elles, nous avons retenu une loi (L4) pour deux raisons. D'une part, elle permet une des meilleures approximations par rapport aux trois autres lois. D'autre part, elle présente l'avantage d'être un compromis entre complexité, sens physique et précision. Cette loi donne une approximation du Csca moyen des agrégats avec une erreur de 8.3%. Elle met en œuvre une méthode approchée classique et deux caractéristiques géométriques. La méthode approchée est celle utilisant un indice effectif issu du modèle de Maxwell-Garnett, et une sphère compacte de même volume que l'enveloppe convexe. Les deux caractéristiques géométriques sont le volume de matière normalisé par le volume de l'enveloppe convexe et la distance inter-particules moyenne normalisée par le diamètre $PV_{EC}$. Cette méthode approchée optique et ces deux caractéristiques géométriques constituent une combinaison minimisant cette loi appelée dans nos travaux L4. De plus, l'étude de la stabilité des coefficients de la loi L4 révèle que ceux-ci le sont à $10^{-2}$ près, ce qui lui confère une robustesse au modèle obtenu.

Les résultats de ce travail ont donc permis d'établir des relations entre des paramètres géométriques et la section efficace de diffusion d'un ensemble d'agrégats de particules sphériques,

présentant deux niveaux d'échelles, constitués d'un matériau non-absorbant mais très diffusant.

Un premier axe de perspectives concerne l'analyse des Csca directionnels. En effet, nous avions choisi d'étudier la valeur de Csca moyen d'un agrégat, celle-ci correspondant à la moyenne arithmétique des valeurs directionnelles, obtenues sur des orientations du faisceau, distribuée de façon uniforme sur l'agrégat. Mais lors de nos recherches, nous avons recensé et mis en place plusieurs outils. Tout d'abord, l'analyse des distributions simples, cumulées ou en barres des Csca directionnels permettrait d'obtenir une signature optique des agrégats en fonction de leur géométrie. Un autre outil, original, permettrait d'accéder à de nombreuses informations : la cartographie 3D optique des agrégats. Il permet de faire directement le lien, visuellement, entre optique et géométrie. Cependant, il est possible de développer une analyse plus fine de ce lien, par toutes les informations auxquelles il est possible d'accéder grâce à cet outil.
Par ailleurs, analyser le Csca directionnel des agrégats permettrait de faire un pont entre l'analyse théorique de la caractérisation optique et géométrique des agrégats. Un premier lien est possible par les Csca moyens. En effet, en turbidimétrie, la mesure de Csca obtenue est une mesure moyenne sur un ensemble de grains en suspension dans un liquide.

Un second axe de perspectives est envisageable. Il s'agit d'analyser les liens entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux. Nous avons pensé à trois sortes d'expériences à mettre en relation avec le Csca d'un agrégat.
Tout d'abord la turbidimétrie relève des valeurs de Csca qui sont moyennées car la diffusion opère sur une poudre en suspension dans un liquide, chaque grain étant dans une position ou orientation qui lui est propre. Cette mesure peut donc être mise en relation avec le Csca moyen des agrégats. Ainsi, on peut vérifier si le Csca expérimental est en relation avec le Csca théorique. Nos résultats théoriques pourraient également être comparés à ceux obtenus sur une expérience à l'échelle macroscopique : un faisceau de micro-ondes est alors envoyé par une antenne émettrice sur un agrégat de billes de verre. La diffusion est alors mesurée par une antenne réceptrice.
Enfin, il est possible de développer la mesure du Csca directionnel en considérant cette fois les grains microscopiques et anisotropes dans un écoulement. Il s'agirait alors d'analyser leur position préférentielle dans cet écoulement, et de faire le lien avec les cartographies 3D optiques des agrégats.

Enfin, les agrégats modélisés dans ce travail présentent une géométrie variée, mais leur nombre

a été restreint, par différentes contraintes.

Une première contrainte est liée à un nombre de particules primaires minimum. Il serait donc intéressant d'une part de consacrer une étude particulière aux agrégats constitués d'un faible nombre de particules. En effet, ces agrégats semblent suivre optiquement des lois qui leur sont propres.

Nous avons également écarté de notre étude des agrégats dont le remplissage des enveloppes est « creux » (comme des coquilles), car leur comportement optique semble suivre d'autres types de loi.

Enfin, nous n'avons pas considéré les agrégats construits sur la maille cubique simple, pour les mêmes raisons.

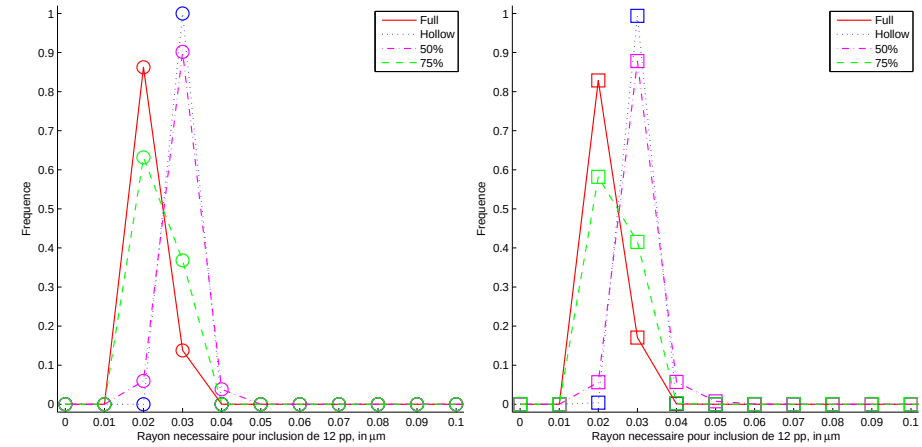
D'une manière générale, il serait intéressant de refaire cette étude sur une plus grande variété de géométrie d'agrégats, et notamment des agrégats présentant plus de deux niveaux d'échelle.

Concernant les propriétés optiques des agrégats, nous avons considéré des longueurs d'onde balayant tout le domaine du visible. Nous nous sommes cependant restreint à deux valeurs d'indices optiques élevés. Cette étude pourrait également être menée sur des agrégats à indice optique moyen et faible. Une comparaison pourrait alors être établie entre les différents domaines optiques d'étude.

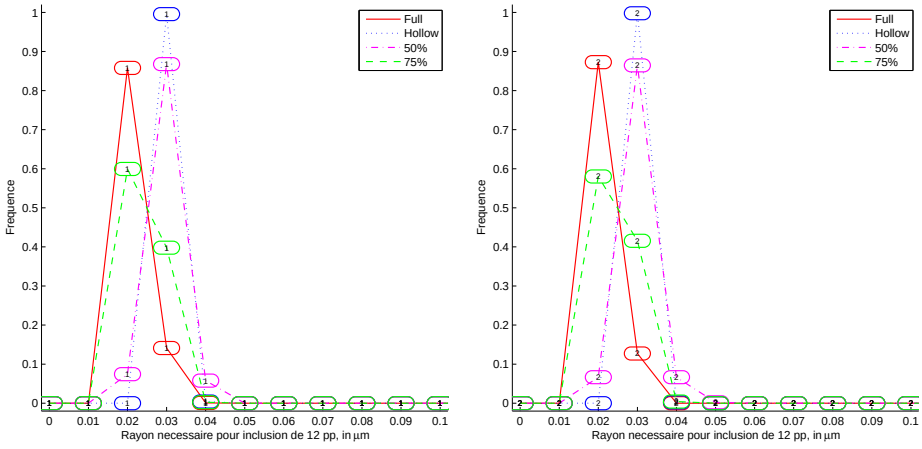
# Annexe A

# Fonction de distribution du voisinage V12

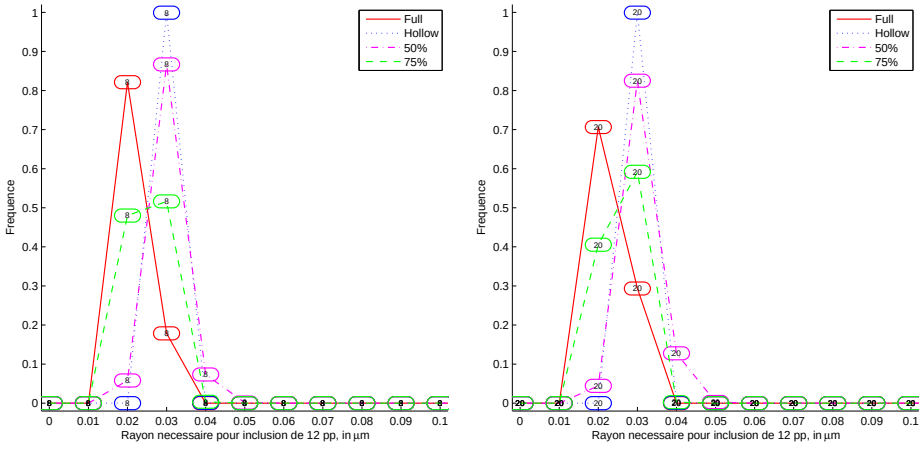
Son principe est similaire à celui des deux fonctions précédentes. Il consiste à appliquer la fonction de distribution radiale à chaque centre de particule et à calculer le rayon nécessaire pour englober les 12 plus proches voisins. Le nombre 12 a été choisi car en maille hexagonale compacte chaque particule possède dans les cas le cas de densité maximale 12 voisins.




(a) Enveloppe sphérique (b) Enveloppe cubique

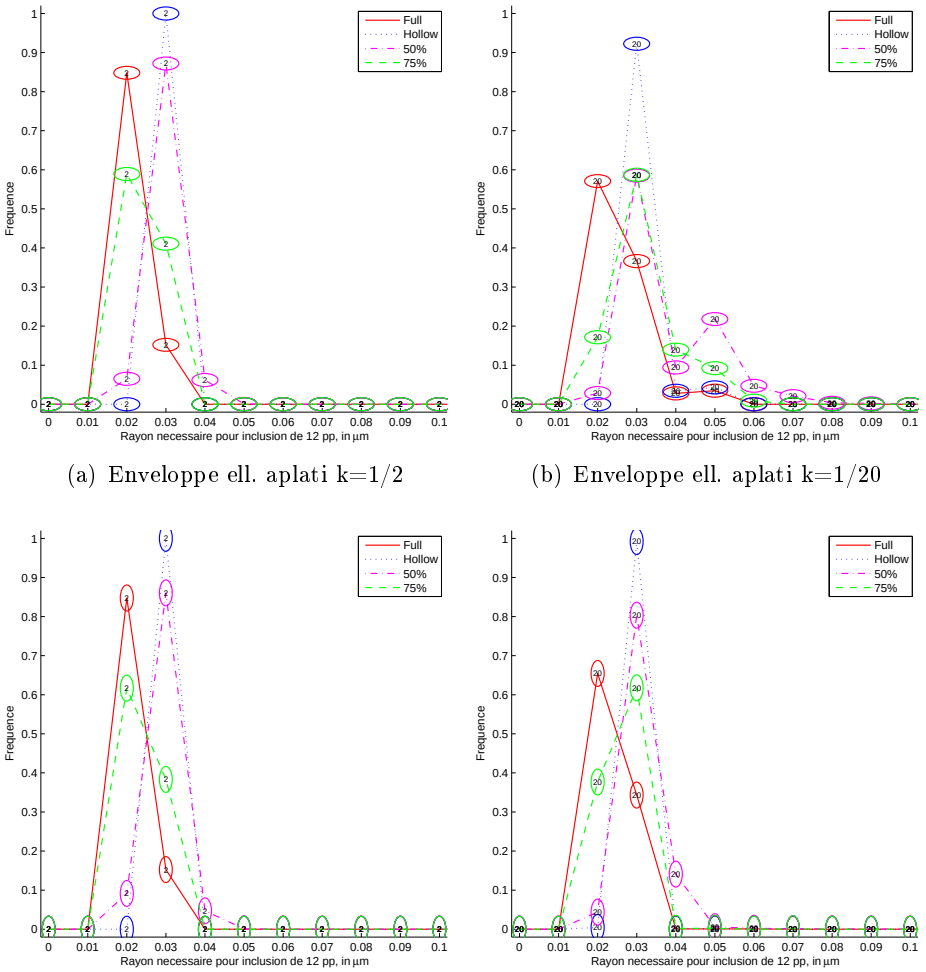



(c) Enveloppe cylindrique k=1 (d) Enveloppe cylindrique k=2




(e) Enveloppe cylindrique k=3 (f) Enveloppe cylindrique k=20

FIG. A.1 – Illustration des voisinages V12 pour des d'enveloppes cylindriques, $Rpp = 10$, $PV_{EC} = 300$, maille HC




(a) Enveloppe ell. aplati k=1/2

(b) Enveloppe ell. aplati k=1/20

(c) Enveloppe ell. oblong k=2

(d) Enveloppe ell. oblong k=20

FIG. A.2 – Illustration des voisinages V12 pour des d'enveloppes ellipsoïdales, $Rpp = 10$, $PV_{EC} = 300$, maille HC

Il apparaît que le voisinage V12 est un paramètre géométrique permettant une caractérisation de la structure interne des agrégats. Nous le retiendrons donc pour voir son influence sur les valeurs de Csca.

# Annexe B

# Geometrical characterization of various shaped 3D-aggregates of primary spherical particules by radial distribution functions ([Lagarrigue 10a])

**Sommaire**


**B.1 Introduction** . . . . . **xx**

**B.2 3D aggregates modelling** . . . . . **xx**

**B.3 Geometrical characterization** . . . . . **xxii**

B.3.1 Radial distribution (RD) . . . . . xxiii

B.3.2 Function of pairs . . . . . xxvii

**B.4 Conclusion and perspectives** . . . . . **xxix**



## Abstract

Multi-scale aggregates are composed of particles which results themselves of agglomeration of other primary particles. If particles are modeled by their centers, the geometrical characterization of aggregates refers to point pattern analysis. Radial distribution and function of pairs allow a description of the point pattern to be performed. They describe how points are radially

packed around each other. In this paper, the characterization of different simulated aggregates are computed and compared.

## B.1 Introduction

In precipitation process, the final product is often obtained in the form of aggregates of particles, which themselves consist of assembling of smaller crystals.
The purpose of this research work is to characterize 3D solid aggregates by a morphological method. Ultimately, this characterization will be related with an optical method which consists in analysing the scattering parameter of an aggregate under an incident light beam. Indeed, the scattering parameter particularly depends on the internal and external geometry of the aggregates e.g. the chord length distribution (see, for instance Jacquier and Gruy [1]). The final aim of this study is to find a link between the underlying optical and morphological parameters.
This paper is focused on the geometrical characterization of aggregates. Two methods of morphological characterization of the internal and external geometry are proposed : the radial distribution function, and the function of pairs.
Several experimental studies are then performed with computationally simulated aggregates. A comparison of the two proposed methods is carried out for aggregates constituted by different shape of convex hulls, different ratios of filling, and different geometrical shape ratios.

## B.2 3D aggregates modelling

To study the aggregates morphology, it is necessary to simulate them in order to understand the influence of several geometrical parameters.

First of all, an aggregate is defined by its scale number. In this paper only the case of aggregates with two scales is presented.

1. The smaller scale level consists in spherical particles (imposed by the optical model [2]). The centers of these primary particles are distributed along the close-packed hexagonal mesh [4], selected for its compactness. The radius is chosen equal to 10 nm because it is the usual order of magnitude for primary particles of the first scale level in the optical domain.

2. The second scale level is defined by geometrical shapes : sphere, cube, cylinder, spheroïds (oblate and prolate). The cylindrical convex hull is defined by its base diameter and its

height which is k-proportional to the base diameter, with $k \in \{1; 2; 8; 20\}$.

The geometry of the two spheroïdal convex hulls (oblate and prolate) are defined by the axis a, b and c, with an equality between two axis lengths ($a = b$ for example). The third parameter, c, is proportional to the first one by a factor k, $k > 1$ for the prolate and $0 < k < 1$ for the oblate, respectively. In this paper will be used $k \in \{2; 20\}$ for the prolate case and $k \in \{1/2; 1/20\}$ for the oblate case.

Some examples of aggregates are shown in the figure B.1.

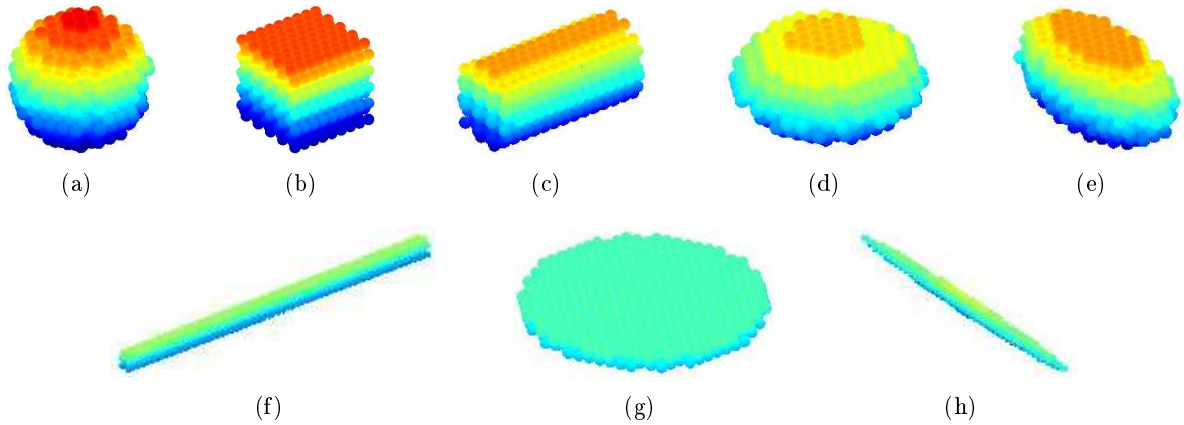
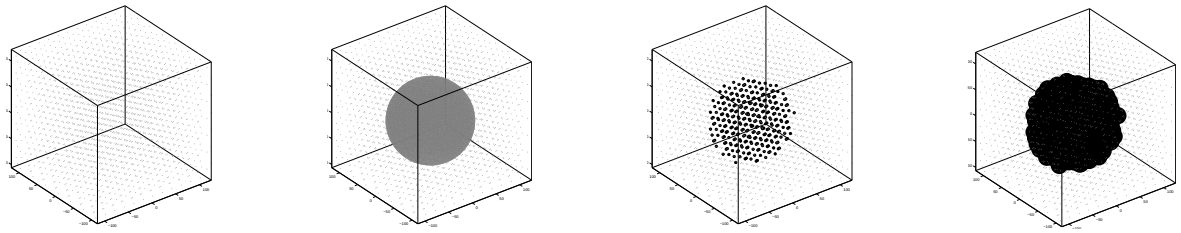



FIG. B.1 – Representation of different aggregates with a full convex hull : (a) spherical, (b) cubic, (c) cylindrical with $k = 2$, (d) oblate with $k = 1/2$, (e) prolate with $k = 2$, (f) cylindrical with $k = 20$, (g) oblate with $k = 1/20$, (h) prolate with $k = 20$

Moreover, in order to compare the aggregates, the volume of their convex hull is the same value for all of them. This volume is fixed equal to that of a sphere with a 300 nm diameter, because this size is an usual order of magnitude of the second scale length in the optical domain.

The last studied parameter is the filling ratio of the convex hull by spherical primary particles : 100%, 75%, 50% and hollow aggregates.

The 100% filling aggregate is composed of particles whose center is inside the convex hull. This convex hull is placed so that it would be as fulfilled as possible. The method is shown in the figure B.2).



(a) Mesh (b) Convex hull positioning (c) Particle centers selection (d) Selected particles

FIG. B.2 – Building of the 100% filling spherical convex hull

The 75% et 50% random filling correspond to a random choice (standard uniform law) of, respectively, 75% and 50% of the particles selected in the 100% filling case.
Concerning the full aggregate, each primary particles has 12 adjacent primary particles, implied by the closed-packed hexagonal mesh, except the ones located on the aggregate's surface. So, the particles constituting the hollow aggregates are those of the corresponding aggregates with a full convex hull, which doesn't have their 12 neighbours.
The figure B.3 illustrate the different filling ratios for the spherical convex hull.

(a) (b) (c) (d)

FIG. B.3 – Representation of aggregates with a spherical convex hull and different filling ratio : (a) full filling, (b) hollow filling, (c) random filling at 50%, (d) random filling at 75%

After aggregates simulation, the study of their geometrical characterization using two methods is performed in the next section. The particles are modeled by their center. As a consequence the aggregate is analysed such as a distribution of points (point pattern analysis).

## B.3 Geometrical characterization

Firstly, for each method, some results are presented to compare the different filling ratios (explained below) : this is done for only one type of convex hull (the spherical convex hull) because the comments done for one are similar for the other ones. Next, analogies and differences between aggregates with quasi-similar convex hull are analyzed : spherical, cubic, cylindrical with $k = 2$, oblate with $k = 1/2$ and prolate with $k = 2$. Lastly, the cylindrical convex hull with several $k$-parameter values are compared.

### B.3.1 Radial distribution (RD)

The radial distribution (RD) method uses a sphere $S$, the center of which is chosen within the aggregate, and the radius $r$ of which is variable. The value of $r$ starts from 0 and then increases until the sphere totally incircles the aggregate.
For each $r$ value, the number of particle centers included in $S$ is calculated. The same process could be done with the particle volume (quantity of matter), included in $S$ as shown in Fig.B.4 with an aggregate constituted of non-connected particles. The study is focused on the distribution of the particle centers. Therefore, the cumulative radial distribution function (CRDF) can be extracted with regard to the parameter $r$. In this paper, the center of $S$ is the geometrical center of the aggregate. Concerning the discretization of the $r$ value, the step between two $r$ values is fixed to 20 nm, because it is the smallest distance between two particle centers, the radius of one particle being equal to 10 nm.

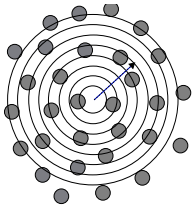


FIG. B.4 – Process of radial distribution function with an increasing radius r

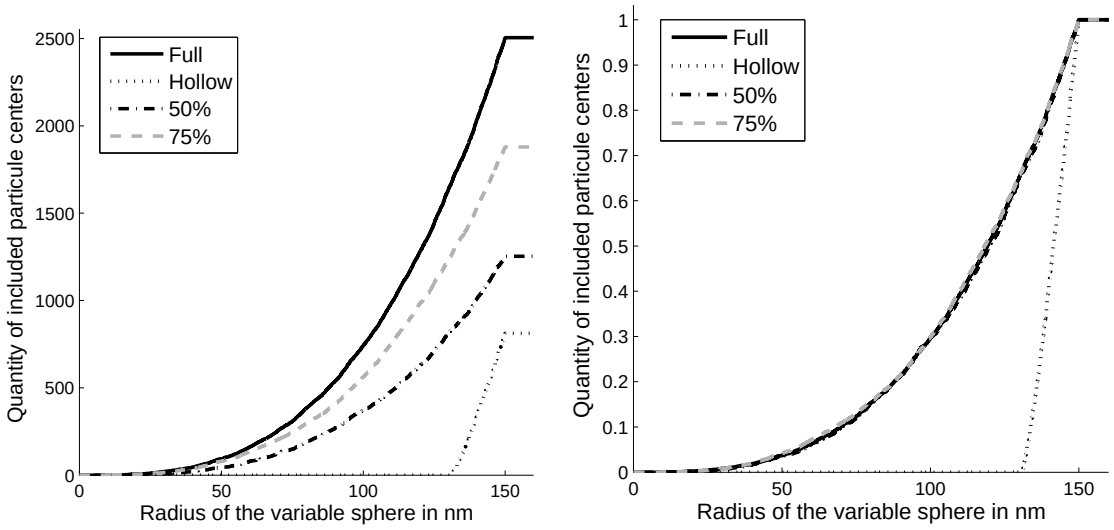
Mathematically, the formula for the CRDF is defined by :

$$CRDF(r) \quad = \quad \frac{Number\ of\ particle\ centers\ at\ a\ distance \leq r}{Total\ number\ of\ particles\ in\ the\ aggregate} \tag{B.1}$$

Since the aggregates have similar volume and are built along the same mesh, the focus has been placed on the particle mean number, normalized or not by the total number of particle within the aggregate.

#### B.3.1.1 Characterization of the filling ratios of one convex hull

Fig.B.5 shows the CRDF for the spherical convex hull aggregates with different filling ratios.




(a) Non-normalized results

(b) Normalized results

FIG. B.5 – Radial cumulative distribution function for the aggregates with a spherical convex hull and different filling ratios. The graph (a) is non-normalized. In (b) the number of centers included in $S$ is normalized (CRDF(r)) by the total number of particles within each aggregate.

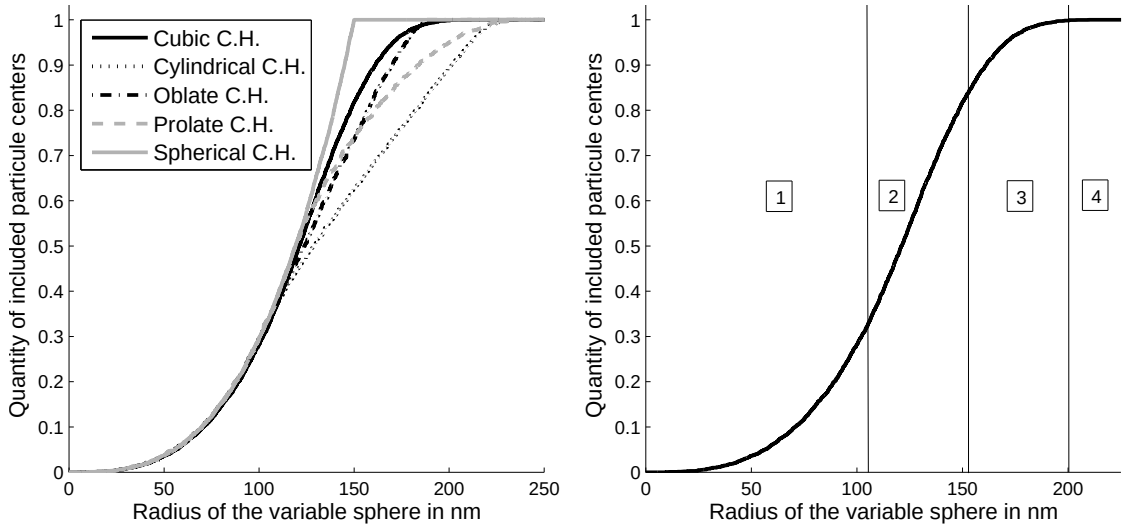
In Fig.B.5(a), it can be noticed that random filled aggregates are uniformely filled, because for each value of $r$, the ratios 50% and 75% are conserved between the concerned curves, until the r-value equal to the convex hull radius.

In Fig.B.5(b), for aggregates with full convex hull, or filled at 75% or at 50% respectively, the normalized number of inclusion follows the same curve. This curve's equation is $f(r) = \frac{r^3}{R^3}$, where $r$ and $R$ are the radius of the sphere S, and the radius of the spherical hull, respectively. This equation comes from the fact that the distribution of the centers is uniform (standard uniform law). Consequently, the normalized radial cumulative distribution function with the aggregate is calculated as the volume of the sphere S, normalized by the volume of the convex hull of the aggregate.

However, this is different for the aggregate with a hollow convex hull. Indeed, the particles are along the convex hull so that the centers are included at the same step. It is the reason why, the curve for the hollow spherical convex hull is (theorically) a Heaviside function (see Fig. B.5(b)).

#### B.3.1.2 Characterization of aggregates of quasi-similar convex hulls

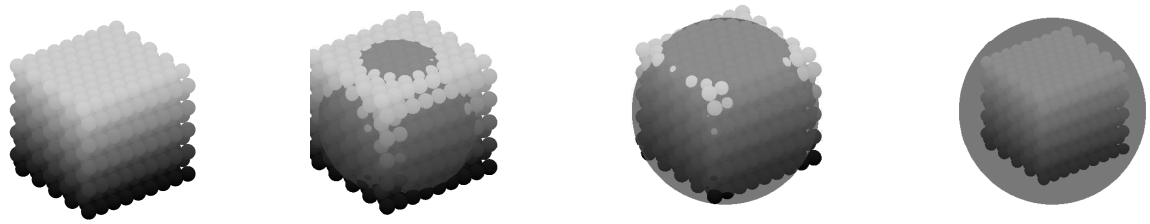
Spherical, cubic, cylindrical, prolate with $k = 2$ and oblate $k = 1/2$ (Fig.B.7) convex hull aggregates are now studied.




(a) (b)

FIG. B.6 – (a) CRDF for quasi-similar and full convex hull aggregates. (b) CRDF for only the cubic convex hull.

The CRDF curves corresponding to each type of convex hull are different. All the curves have a common part : there, $S$ is included within the aggregate. The equation of the radial cumulative distribution function is linked to the volumic fraction of the variable sphere $S$ (Fig.B.5(b)). It is the reason why four phases in the curve corresponding to the cubic convex hull aggregate can be observed as in Fig.B.6(b) and Fig.B.7.



(a) (b) (c) (d)

FIG. B.7 – For the cubic convex hull, visualisation of the different phases CRDF curve

The first graph (Fig. B.7(a)), is identical for all the type of convex hull : this is the phase where the variable sphere is totally included in the aggregate.

The second phase (Fig. B.7(b)), is when the sphere overflows the aggregate forming spherical caps. The form of the cap basis depends on the aggregate convex hull : it is plane for the cubic convex hull, but, for example, curved for the oblate.

In some cases, there may be a third phase (Fig. B.7(c)), where the caps begin to join, even if the aggregate is not totally incircled. For example, concerning the cubic convex hull, caps join

before that the corners would be inside the variable sphere S. The ultimate phase (Fig. B.7(d)) starts when the aggregate is totally incircled.

#### B.3.1.3 Characterization of aggregates with the same convex hull and several aspect ratios

The figure B.8 shows the results for a cylindrical convex hull with several values for the parameter $k$ (shape ratio).

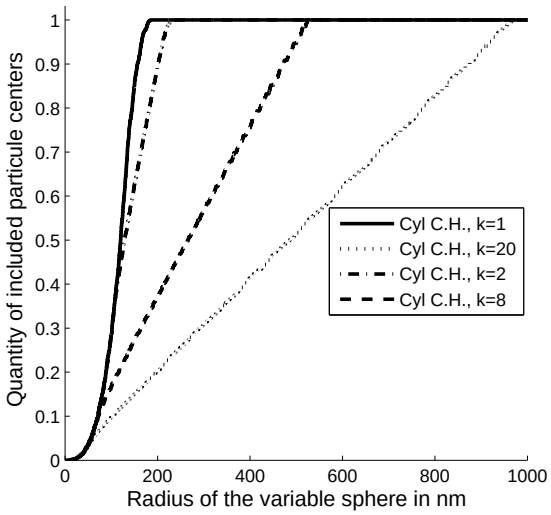
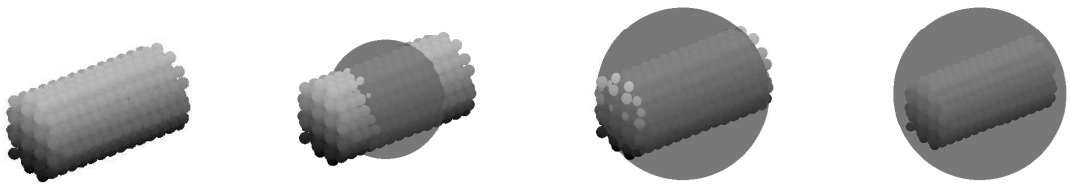



FIG. B.8 – CRDF for cylindrical and full convex hull aggregates with several shape ratio $k$

As mentioned for the previous graph, four phases of the cumulative radial distribution function curve can be seen (Fig.B.9), especially for the case with $k = 1$. These four stages can be also observed for $k \neq 1$ cases. As all the convex hulls have the same volume, the larger $k$ is, the shorter the base diameter is (and longer the heigth is). Thus the more large is $k$, the longer the second phase is, contrary to the others phases.



(a) (b) (c) (d)

FIG. B.9 – Four phases for CRDF of the cylindrical convex hull aggregates

To conclude on this first quantification method, the radial distribution method allows to

differenciate the external structure of an aggregate.

### B.3.2 Function of pairs

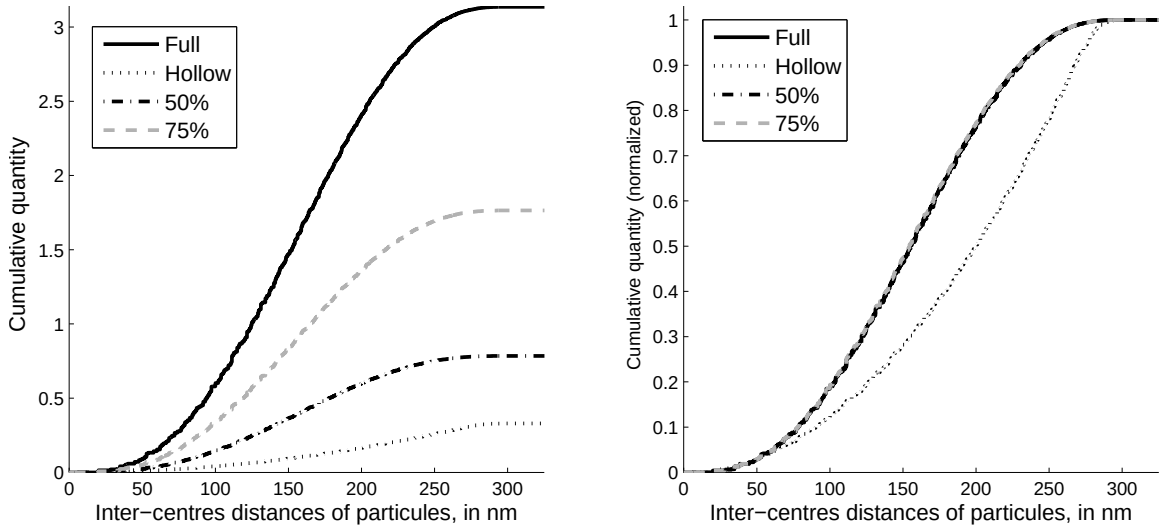
The functions of pairs are morphological functions developped by means of integral geometry in Santalo [5]. They act as radial distribution functions, but are applied to each center of the particles constituting an aggregate. A pair designates the distance between a couple of particle centers. This function is closed to Ripley's function exposed in [6]. In the works of Gruy [7] are expressed the analytical pairs distribution functions of a spheroïd, oblate and prolate. In this paper, a simulated cumulative distribution of inter-centers distances (averaged over the total number of pairs) is then computed.

The mathematical formula of the cumulative pair distribution function (CPDF) is :

$$CPDF(r) \quad = \quad \frac{Number\ of\ pairs \leq r}{Total\ number\ of\ pairs\ in\ the\ aggregate} \tag{B.2}$$

#### B.3.2.1 Characterization of the filling ratios of one convex hull

The results for the spherical convex hull aggregates ar shown in Fig.B.10.




(a) Non-normalized results

(b) normalized results

FIG. B.10 – Inter-center distances distribution for the aggregates of spherical convex hull, with different filling ratios. (a) non-normalized case. (b) Distribution normalized by the total number of inter-centers distances of each aggregate respectively, i.e. CPDF

As in the CRDF, the CPDF does not distinguish the filling ratio. Indeed, after normalization by the total number of inter-centers distances of each aggregate respectively, the curves of 100%,

75% and 50% exactly coincide. Besides, the curve of the hollow convex hull aggregate remains isolated.

In Fig.B.10, especially in Fig.B.10(b), a inflection point of the curves can be noticed. It means that, for the spherical convex hull aggregate, there is a particular inter-centers distance (about 150 nm), which is the same for full, 75% and 50% filling ratios, and another particular inter-centers distance for the hollow spherical convex hull which is equal to 250 nm.

### B.3.2.2 Characterization of aggregates of quasi-similar convex hulls

The results obtained for quasi-similar full convex hull aggregates are compared (Fig.B.11).

The CPDF for pherical, cubic, cylindrical, prolate with $k = 2$ and oblate with $k = 1/2$ convex hull aggregates are calculate and shown in the figure B.11 .

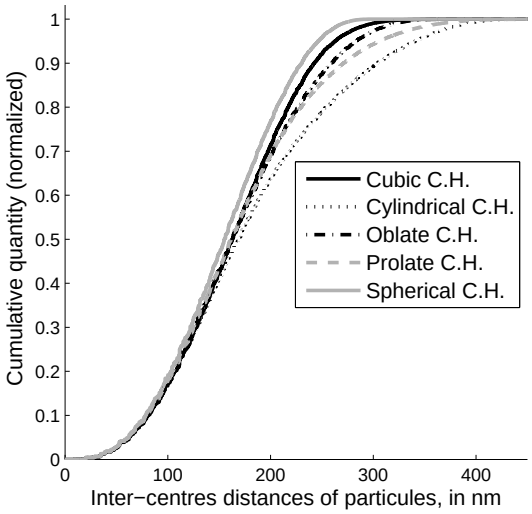



FIG. B.11 – CPDF for quasi-similar convex hull and full aggregates (spherical, cubic, cylindric with k=2, oblate with k=1/2, prolate with k=2=)

As in the figure B.10, an inflection point is also observed at some inter-centers distance values in the figure B.11. These values are the same for the different convex hulls presented, and corresponds to a statistical mode (a class of the distribution having the maximum of elements).

#### B.3.2.3 Characterization of aggregates with the same convex hull type and several shape ratios

A similar inflection point can be remarked in the figure B.12, which represents the results for aggregates with a cylindrical of convex hull, and different values for the $k$-parameter (1, 2, 8, 20).

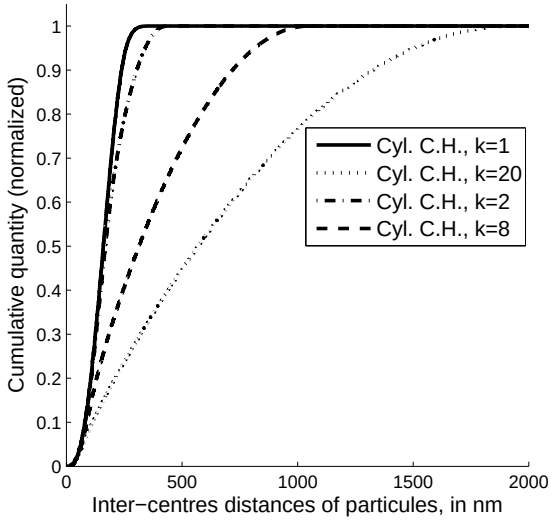



FIG. B.12 – CPDF for full and cylindrical convex hull aggregates, with different shape ratio $k$

Firstly, a proportionality between the largest inter-centers distance values of each cylindrical convex hull aggregate and the $k$-parameter can be confirmed by the figure B.12.
Further, the inflection point can be located for smaller inter-distance value while k-parameter increases.

The inter-centers distance corresponding to the inflection point, and the maximal inter-centers distances of each CPDF characterize the isotropy of the aggregate shape. These relation between these two elements characterize if the aggregate is hunched up (cubic, oblate convex hulls) or if the hull presents extensions (cylindric convex hull with k=8 or 20...), or anisotropies.

## B.4 Conclusion and perspectives

This article deals with two statistical methods for the morphological characterization of an aggregate of spherical particles. In a first time, cumulative radial distribution function allows

an external analysis of the convex hull aggregate to be performed. In addition, this function is linked with the volumic fraction of the sphere S, normalized by the volume of the convex hull of the aggregate. It would be interesting to find analytically the equation of this function. On a second time, the analysis of the cumulative distribution function of pairs, i.e. distances between all of the particle centers of an aggregate, is performed. This analysis has shown that two elements seem to be important in the distribution of inter-centers distances : the inflection point and the spreading of all the distances. These two parameters characterize the isotropy of the aggregates shape. A good discrimination between the different convex hulls is reached with the two methods. However, they don't allow distinguishing the internal structure of the aggregates. For a better discrimination ofa ggregates, the authors are currently working on their geometrical characterization using more specific tools of point pattern analysis.

# Bibliographie


[1] Jacquier, S., Gruy, F. : Anomalous diffraction approximation for light scattering cross section : Case of random clusters of non-absorbent spheres. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 109(5) : 789–810 (2008)

[2] Xu, Y.-l. : Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres. Applied optics, 34(21) : 4573–4588 (1995).

[3] Lagarrigue, M. PhD thesis : Caractérisation optique et géométrique des agrégats multi-échelles. École nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (in progress)

[4] Mecke, K., Stoyan , D. : Finite packings and parametric density. Statistical Physics And Spatial Statistics. Springer, Klaus R. Mecke Dietrich Stoyan (Eds) : 332–845 (2000)

[5] Santalo, L. : Integral geometry and geometric probability. Cambridge University Press (2004)

[6] Ripley, B.D. : Modelling spatial patterns. J. Roy. Statistical Society, B 39 : 172–212 (1977)

[7] Gruy, F. : Light-scattering cross section as a function of pair distribution density J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 110(3) : 240–246 (2009)

# Annexe C

# Géométrie

**Sommaire**


**C.1 Tenseurs d'inertie . . . . . xxxiii**

**C.2 Analyse en composantes principales . . . . . xxxv**

C.2.1 Inertie d'un solide défini par un ensemble de points . . . . . xxxv

C.2.2 Principe de l'analyse en composantes principales . . . . . xxxvii


## C.1 Tenseurs d'inertie

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, il existe dans la littérature plusieurs définitions possibles pour le paramètre d'anisotropie. En 2D il est souvent assimilé à un facteur d'élongation. En 3D, un facteur ne suffit pas, et il faut en général en prendre au moins deux.

Dans l'étude présentée dans ce manuscrit, les agrégats sont à symétrie centrale. Cela implique qu'un paramètre uniquement suffit.

En dimension 3, la géométrie propose un outil très efficace pour caractériser l'anisotropie d'un ensemble : il s'agit de la matrice d'inertie d'une forme géométrique (cf. Annexe Matrice ou tenseur d'inertie).

A partir de cet outil un ellipsoïde équivalent peut être défini (cf. travaux de [Karnesky 07], [Chevalier 05], [Bardinet 95]). L'idée consiste à calculer la matrice (le tenseur) d'inertie T des agrégats. Pour cela posons $x = \{x_i\}_{i=1:N}$, $y = \{y_i\}_{i=1:N}$ et $z = \{z_i\}_{i=1:N}$ respectivement les

vecteurs des abscisses, ordonnées et côtés des $N$ centres des particules composant l'agrégat étudié. On a alors :

$$T = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\begin{pmatrix} (y_i-\overline{y})^2+(z_i-\overline{z})^2 & -(y_i-\overline{y})(x_i-\overline{x}) & -(z_i-\overline{z})(x_i-\overline{x}) \\ -(y_i-\overline{y})(x_i-\overline{x}) & (x_i-\overline{x})^2+(z_i-\overline{z})^2 & -(z_i-\overline{z})(y_i-\overline{y}) \\ -(z_i-\overline{z})(x_i-\overline{x}) & -(z_i-\overline{z})(y_i-\overline{y}) & (x_i-\overline{x})^2+(y_i-\overline{y})^2 \end{pmatrix} \tag{C.1}$$

La matrice obtenue est réelle et symétrique donc diagonalisable. On obtient une matrice de la forme :

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \tag{C.2}$$

On a donc $D = P^{-1}TP$ où P est la base des vecteurs propres associées aux valeurs propres de T.

On compare maintenant la matrice $D$ à la matrice d'inertie $J$ d'un ellipsoïde de demi-axes $a_1$, $a_2$ et $a_3$ :

$$D = \frac{1}{5}\begin{pmatrix} a_2^2+a_3^2 & 0 & 0 \\ 0 & a_1^2+a_3^2 & 0 \\ 0 & 0 & a_1^2+a_2^2 \end{pmatrix} \tag{C.3}$$

On obtient ainsi les égalités suivantes :

$$a_1^2 = \frac{5}{2}(\lambda_2+\lambda_3-\lambda_1)$$

$$a_2^2 = \frac{5}{2}(\lambda_1+\lambda_3-\lambda_2)$$

$$a_3^2 = \frac{5}{2}(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3)$$

Les paramètres $a_1$, $a_2$, $a_3$ définissent ainsi les demi axes de l'ellipsoïde équivalent à notre objet initial.

A partir de là, pour définir un paramètre d'anisotropie PA pour les agrégats, il existe différentes possibilités. Nous en avons choisi deux, définis de la façon suivante, en considérant $a_1 > a_2 > a_3$. :

$$PA_{TI_1} = \sqrt{\frac{a_2 \cdot a_3}{(a_1)^2}} \tag{C.4}$$

$$PA_{TI_2} = \sqrt{\frac{(a_3)^2}{a_1 \cdot a_2}} \tag{C.5}$$

Les paramètres d'inertie seront utilisés dans cette étude car chacun caractérise l'anisotropie des agrégats. Par ailleurs, un paramètre d'anisotropie de cette forme a été utilisé dans les travaux de Shen et al. en 2008 [Shen 08] afin de simplifier l'étudie les propriétés optiques d'un agrégat par le biais d'une ellipsoïde équivalente.

Un autre article [Khlebtsov 10] a cherché à étudier les propriétés optiques d'agrégats en fonction d'un « rapport d'aspect ». C'est ce que, dans notre étude, nous appelons K. Il s'agit du rapport du plus petit axe d'une enveloppe convexe sur le plus grand. Dans notre étude :

$$K = \{1, 2, 8, 20\} \tag{C.6}$$

## C.2 Analyse en composantes principales

### C.2.1 Inertie d'un solide défini par un ensemble de points

Considérons le solide S défini par un ensemble fini de n points. On peut résumer le solide à la matrice suivante :

$$N = \begin{pmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,3} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,3} \end{pmatrix} \tag{C.7}$$

Notons respectivement chaque colonne $X_1, X_2, X_3$, vecteurs qui regroupent respectivement

les abscisses, les ordonnées et les côtes.

Notons g le barycentre de ces points, g a pour coordonnées $\overline{X_1}, \overline{X_2}, \overline{X_3}$.

L'inertie totale du nuage de points s'écrit :

$$I_g = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d^2(g, X_i) \tag{C.8}$$

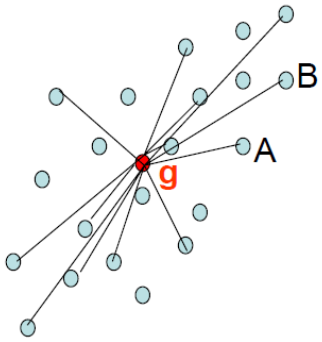



FIG. C.1 – Inertie totale d'un ensemble de points

Cette inertie totale correspond au carré de la distance moyenne des points au centre de gravité du nuage.

On voit que l'inertie d'un objet constitue un facteur d'anisotropie pour celui-ci.

Considérons un axe H traversant le nuage de points et passant par g. On peut alors décomposer l'inertie d'un objet de la façon suivante :

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d^2(X_i, g) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d^2(X_i, \widehat{X}_i) + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d^2(\widehat{X}_i, g) \tag{C.9}$$

où $\widehat{X} = (\widehat{X}_1, \widehat{X}_2, \widehat{X}_3)$ est l'ensemble des points créés par projection des points $(X_1, X_2, X_3)$ sur H cf figure Fig. C.2.

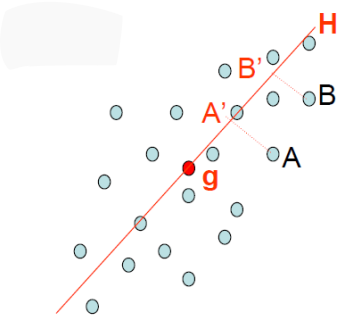



FIG. C.2 – Décomposition de l'inertie : à partir de la projection des points sur H

Ainsi on peut définir deux types d'inerties partielles :

1. Inertie expliquée par H

$$I_{exp}(H) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d^2(g, \widehat{X}_i) \tag{C.10}$$

2. Inertie résiduelle autour de H

$$I_{res}(H) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d^2(X_i, \widehat{X}_i) \tag{C.11}$$

En fonction de ce qu'on veut faire, il existe plusieurs méthodes pour choisir H. Généralement, on recherche H de façon à maximiser l'inertie expliquée et donc minimiser l'inertie résiduelle (cf. Annexe sur l'ACP).

En analyse d'image, par exemple, ces valeurs permettent de définir un facteur d'allongement de l'objet (cf. Ellipse de Legendre).

### C.2.2 Principe de l'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) consiste à extraire l'essentiel de l'information contenue dans le tableau de données et d'en fournir une représentation se prêtant plus aisément à l'interprétation.

Considérons un tableau de mesure dont les n lignes représentent des individus statistiques (les points ou les individus sur lesquels on regarde l'influence des paramètres), et dont les p colonnes représentent des variables quantitatives (par exemple les coordonnées de points dans l'espace, ou des paramètres que l'on veut faire varier). Notons $X_1, ..., X_p$ ces colonnes.

$$X = \begin{pmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,p} \end{pmatrix} \tag{C.12}$$

Le tableau peut s'interpréter de façon géométrique par des points de deux espaces différents : un espace de dimension n qui est celui des individus et qui aura p points, et un espace de dimension p qui est celui des variables et dans lequel on représentera n points.

Pour extraire l'essentielle de l'information, l'ACP part de cette représentation géométrique et va rechercher l'axe H qui va maximiser son inertie (cf. Annexe inertie que nous généralisons ici à non plus 3, mais p variables).

Pour cela, on repart de l'expression de l'inertie totale du nuage des individus :

$$I_g = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d^2(g, X_i) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{p}(x_{ji} - \overline{x_j})^2 = \sum_{j=1}^{p}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_{ji} - \overline{x_j})^2 = \sum_{j=1}^{p}\sigma_j^2 \tag{C.13}$$

Donc l'inertie totale est égale à la trace de la matrice de covariance.

Par ailleurs, le théorème de Huygens énonce une décomposition de cette inertie totale de la façon suivante : si on décompose un espace de dimension p en somme de sous-espace de dimension 1 et orthogonaux entre eux (somme directe), on obtient que l'inertie totale, $I_G$, est égale à la somme des inerties portées par chacun de ces sous-espaces de dimension 1, donc de ces axes.

C'est-à-dire que si on a : $\mathbb{R}^p = H_1 \oplus H_2 \oplus \ldots \oplus H_p$, alors on peut écrire : $I_G = I_{exp}(H_1) + I_{exp}(H_2) + \ldots + I_{exp}(H_p)$

Or, d'une part, une matrice diagonalisable a pour trace la somme de ses valeurs propres, d'autre part, une base de vecteurs propres répond aux critères au théorème de Huygens.

Des deux remarque précédentes, il découle que l'inertie totale d'un nuage d'individus peut se décomposer en somme d'inertie portée par la base de vecteurs propres de sa matrice de variances-covariances. Et on montre que l'inertie exprimée par une des valeurs propres est égale à la valeur propre qui lui est associée. Et l'axe $H_i$ pour lequel le nuage des individus a l'inertie maximum a pour vecteur directeur unitaire le premier vecteur propre, associé à la plus grande valeur propre de la matrice de covariance.

Précision : pour calculer les valeurs propres, on peut considérer deux cas :

1. On peut tout d'abord centrer les variables. Dans ce cas on considère la matrice suivante :

$$\bar{X} = \begin{bmatrix} X_{1,1} - \bar{X}_1 & \cdots & X_{1,p} - \bar{X}_p \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n,1} - \bar{X}_1 & \cdots & X_{n,p} - \bar{X}_p \end{bmatrix} = X - 1g' \tag{C.14}$$

2. On peut également réduire la matrice X. Dans ce cas on considère la matrice suivante :

$$\tilde{X} = \begin{bmatrix} \frac{X_{1,1}-\bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{1,p}-\bar{X}_p}{\sigma(X_p)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{X_{n,1}-\bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{n,p}-\bar{X}_p}{\sigma(X_p)} \end{bmatrix} \tag{C.15}$$

En effectuant le calcul $\frac{1}{n} \cdot \bar{X}' \cdot \bar{X}$ ou $\frac{1}{n} \cdot \tilde{X}' \cdot \tilde{X}$, on obtient respectivement la matrice de covariances ou de corrélations, qui sont symétriques et réelles, donc diagonalisables. Par définition, chaque valeur propre obtenue $\lambda_i$ correspond à l'inertie expliquée par chaque sous-espace propre $H_i$, de vecteur directeur de vecteur propre $u_i$. Les $H_i$ sont appelées composantes principales. Si on ordonne les valeurs propres de façon décroissante, l'ordre des vecteurs propres associés étant lié, on obtient que $H_p$ est le pième axe principal d'inertie etc.

Une composante principale est une combinaison linéaire des variables initiales. C'est la projection des points-individus sur l'axe principal. Il y a p composantes principales et l'information qu'elle résume ($\lambda$) décroît de la première à la p-ième.

Pour juger de la qualité d'une ACP, il existe plusieurs types de représentations :

1. Représentation sur des plans principaux (engendrés par deux axes principaux consécutifs) : les points représentés sont des projections sur un plan et non pas un axe.
2. Représentation sur un cercle de corrélations : chaque variable est positionnée sur le disque en fonction de la valeur de sa corrélation avec le p-ième axe, en abscisse, et le (p+1)ième axe, en ordonnée.

# Annexe D

# Complément de l'étude de l'influence des paramètres géométriques de construction sur les valeurs de Csca moyen

**Sommaire**


**D.1 Influence de la longueur d'onde . . . . . xlii**

**D.2 Influence de l'indice de réfraction . . . . . xlv**

**D.3 Influence du paramètre volumique de l'enveloppe convexe . . . . . xlvii**

**D.4 Influence du rayon de la particule primaire . . . . . li**

**D.5 Influence de la forme de l'enveloppe convexe pour un rapport d'aspect K fixé . . . . . lv**

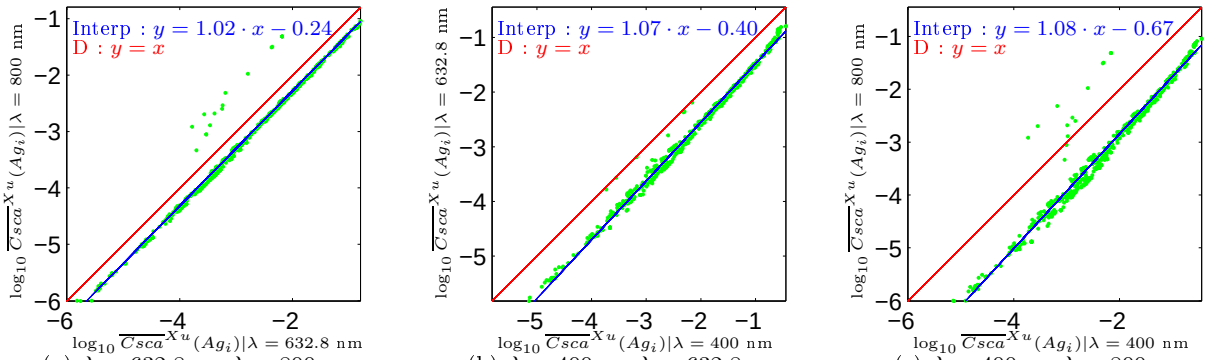
**D.6 Influence du rapport d'anisotropie $k$, pour une forme d'enveloppe fixée . . . . . lxiii**


Cette annexe vient compléter la section 4, dans laquelle est étudiée l'influence de paramètres géométriques de construction. Dans le corps du document est déjà analysé l'influence de la maille et du taux de remplissage.

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca moyen des agrégats en fonction des variations de la longueur d'onde du faisceau incident.

## D.1 Influence de la longueur d'onde

Dans cette partie est effectuée l'analyse conjointe des longueurs d'onde, sur des agrégats de mailles Hexagonale Compacte exclusivement. Les figures suivantes (Fig. D.1(a), Fig. D.1(b) et Fig. D.1(c)) représentent les résultat obtenus.



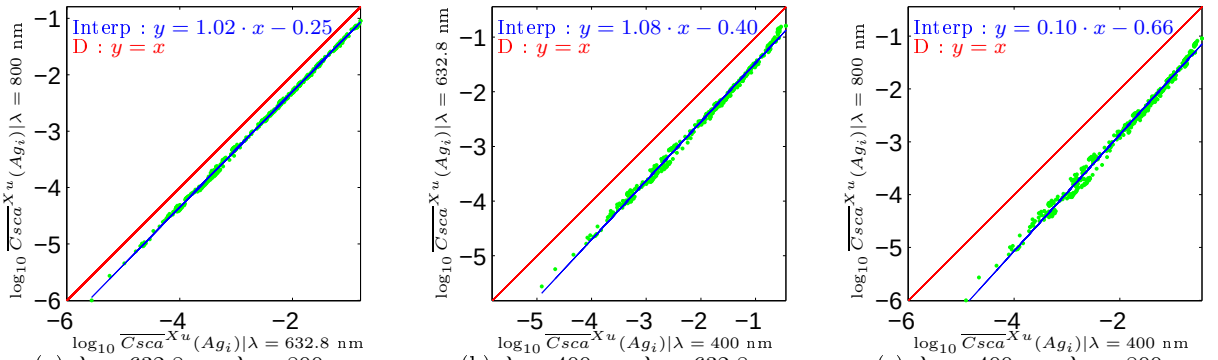

(a) $\lambda = 632.8$ vs. $\lambda = 800$ nm (b) $\lambda = 400$ vs. $\lambda = 632.8$ nm (c) $\lambda = 400$ vs. $\lambda = 800$ nm

FIG. D.1 – Analyse conjointe de l'influence de la longueur d'onde, pour tous les couples d'agrégats

Comme pour les paramètres précédents, l'interpolation par une droite convient. Le lien entre les trois cas de longueurs d'onde considérés dans ce travail est régi par une équation du type Eq. 4.4, c'est-à-dire pour rappel :

$$Y = 10^b \cdot X^a \tag{D.1}$$

Les points excentrés par rapport aux interpolations concernent des couples d'agrégats consitués d'un faible nombre de particules comme le confirme les figures ci-dessous (Fig. D.2(a), Fig. D.2(b) et Fig. D.2(c)) représentant les mêmes distributions que précédemment privées des couples critiques.




(a) $\lambda = 632.8$ vs. $\lambda = 800$ nm, $Npp > 13$ (b) $\lambda = 400$ vs. $\lambda = 632.8$ nm, $Npp > 13$ (c) $\lambda = 400$ vs. $\lambda = 800$ nm, $Npp > 13$

FIG. D.2 – Analyse conjointe de l'influence de la longueur d'onde, pour tous les couples tels que $Npp > 13$

Le tableau suivant Tab. D.1 synthétise les données permettant de qualifier les interpolations précédentes (cf. Fig. D.1 et Fig. D.2). En effet, ce tableau explicite les paramètres des droites d'interpolation respectives ainsi que les moments d'ordre 1 et 2 des erreurs entre chaque interpolation avec sa distribution respective.

| **X vs. Y** | **Echantillon** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|---|
| 632.8 vs. 800 nm | Tous les agrégats | (1.02 ; -0.24) | 10% | 0.144 |
| | $Npp > 13$ | (1.02 ; -0.25) | 5.7% | 0.044 |
| 400 vs. 632.8 nm | Tous les agrégats | (1.07 ; -0.40) | 15% | 0.13 |
| | $Npp > 13$ | (1.08 ; -0.40) | 12% | 0.09 |
| 400 vs. 800 nm | Tous les agrégats | ( 1.08 ; -0.67 ) | 24% | 0.23 |
| | $Npp > 13$ | (1.10 ; -0.66) | 17.1% | 0.14 |

TAB. D.1 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la longueur d'onde

Comme dans les parties précédentes, on peut noter que le pourcentage d'erreur peut être diminué en éliminant les agrégats constitués d'un nombre minimum de particules primaires (cf. Fig. D.2(a), Fig. D.2(b) et Fig. D.2(c)).

Les figures Fig. D.1(a) Fig. D.1(b) et Fig. D.1(c) montrent que, à matériau fixé (en l'occurrence ici ZnS), plus la longueur d'onde est importante, plus le Csca est faible (position des points par rapport à la droite d'équation y=x), pour une même géométrie d'agrégat un même matériau et milieu, dans la limite de l'échantillon d'agrégat et des longueurs d'onde étudiés.

En outre, comme les log10 des Csca apparaissent très corrélés, il existe entre les valeurs de Csca une relation du type $Y = 10^b \cdot X^a$, où $Y$ correspondent aux Csca des agrégats avec l'indice de réfraction le plus élevé des deux possibilités.

Notons $\lambda_1 = 800$ nm, $\lambda_2 = 632.8$ nm et $\lambda_1 = 400$ nm. Comme pour la partie précédente, il semble exister une relation du type $Csca^{(\lambda_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(Csca^{(\lambda_j)}\right)^{a_{ij}}$, avec $\lambda_i > \lambda_j$, soit, écrit plus simplement :

$$\overline{Csca}^{(i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(j)}\right)^{a_{ij}} \tag{D.2}$$

Dans cette partie sur l'influence des variations de la longueur d'onde, on peut voir que pour les agrégats tels que $Npp > 13$, on a $a \approx 1$, et $b_{ij}$ semble être fonction de la longueur d'onde : $b_{ij} = f(\lambda_i, \lambda_j)$. Donc, de même que dans la partie 4.1.2, on peut en déduire :

$$\overline{Csca}^{(i)} = \frac{\left(PG_0^{(i)}\right)^{\alpha_0}}{\left(PG_0^{(j)}\right)^{\alpha_0}} \cdot \overline{Csca}^{(j)} \tag{D.3}$$

Donc, par analogie avec l'équation Eq. D.2 puisque $a \approx 1$, on cherche $b_{ij}$ sous la forme : $\alpha_0 \log_{10}\left(\frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}\right)$. Montrons que $b_{ij}$ vérifie la propriété logarithmique $b_{ij} = b_{il} + b_{lj}$, et que $\alpha_0 = -2.2$ et $PG_0(i) = \lambda_i$ conviennent sur nos résultats :

Avec pour notations $\lambda_i < \lambda_j$ on obtient le tableau suivant :

| **X vs. Y** | $a_{ij}$ | $b_{ij} \pm E$ | $-2.2 \cdot \log_{10}\frac{\lambda_i}{\lambda_j}$ | $b_{il} + b_{lj}$ |
|---|---|---|---|---|
| 632.8 vs. 800 nm | 1.02 | $b_{21}$ =-0.25 ± 5.7% | -0.22 | ∅ |
| 400 vs. 632.8 nm | 1.08 | $b_{32}$ =-0.40 ± 12% | -0.43 | ∅ |
| 400 vs. 800 nm | 1.10 | $b_{31}$ =-0.66 ± 17.1% | -0.66 | -0.65 |

TAB. D.2 – Données pour l'établissement de l'équation analytique des Csca moyens en fonction des variations de la longueur d'onde, pour des agrégats tels que $Npp > 13$

Des résultats de ce tableau, on peut donc déduire, dans le cadre de notre étude, la relation suivante, pour $\lambda_i > \lambda_j$ :

$$\overline{Csca}^{(\lambda_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(\lambda_j)}\right) \tag{D.4}$$

avec :

$$b_{ij} = -2.2 \cdot \log_{10}\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \tag{D.5}$$

c'est à dire :

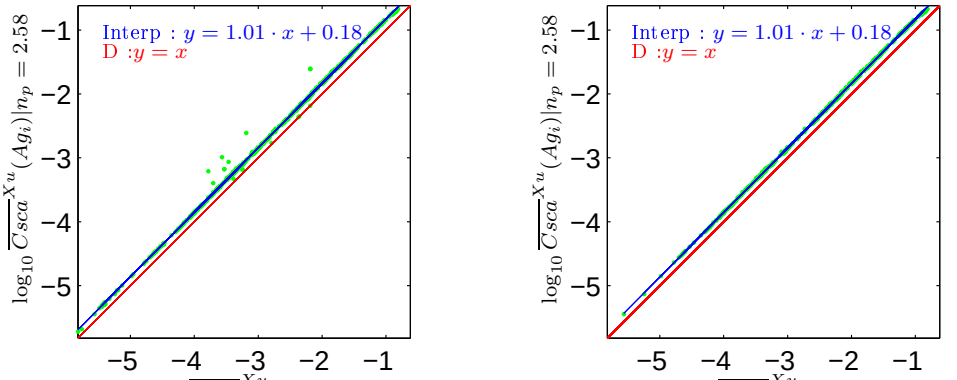
$$\boxed{\overline{Csca}^{(\lambda_i)} = \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j}\right)^{-2.2} \cdot \left(\overline{Csca}^{(\lambda_j)}\right)} \tag{D.6}$$

Nous allons maintenant étudier les variations de Csca en fonction de celle de l'indice de réfraction.

## D.2 Influence de l'indice de réfraction

Rappelons que les deux matériaux sélectionnés sont comparer pour une longueur d'onde et un milieu optique fixés : le milieu est l'eau (cf. la partie 3) dont l'indice $n_m$ vaut 1.330, et la longueur d'onde est celle du laser Hélium Néon (HeNe) dont la valeur est 632.8 nm.

Les figures suivantes Fig. D.3 montrent l'analyse conjointe des Csca moyens ($\overline{Csca}^{Xu}$) des agrégats dont l'indice de réfraction est soit celui du ZnS (2.35), abscisses des points, soit celui du TiO2 (2.58) ordonnées des points.




(a) $n_p = 2.35$ vs. $n_p = 2.58$ (b) $n_p = 2.35$ vs. $n_p = 2.58$, $Npp > 13$

FIG. D.3 – Analyse conjointe de l'influence de l'indice de réfraction du matériau, l'indice absolu du ZnS étant 2.35 et celui de TiO2 étant 2.58

Comme on peut le voir l'interpolation par une droite des log10 des Csca convient (cf. Fig. D.3(a)). La relation entre le $\overline{Csca}^{Xu}$ d'agrégats ayant pour indice de réfraction celui du ZnS et le $\overline{Csca}^{Xu}$ d'agrégats ayant pour indice celui de TiO2 est exprimée par la relation du type $Y = 10^b \cdot X^a$.

Comme précédemment, un biais est introduit par des agrégats constitués d'un trop faible nombre de particules primaires (figure Fig. D.3(b)).

Le tableau suivant Tab. D.3 synthétise les données numériques autour de cette analyse conjointe.

| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| ZnS vs. TiO2 | Tous les agrégats | (1.01, 0.18) | 3% | 0.07 |
| | $Npp > 13$ | (1.01, 0.18) | 1.9% | 0.017 |

TAB. D.3 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de l'indice de réfraction

Sur les figures Fig. D.3, nous voyons que plus l'indice de réfraction est grand, plus le Csca moyen est grand, pour une même géométrie d'agrégat, un même milieu optique et une même longueur d'onde (positison des points par rapport à la courbe $D : y = x$), dans la limite de l'échantillon et les cas de matériaux étudiés dans cette thèse.

Le moment d'ordre 1 est suffisamment faible pour déduire que la qualité de l'interpolation sélectionnée est bonne. La relation qui existe entre les log10 des Csca moyens des agrégats ayant pour indice de réfraction celui du ZnS et ceux de même géométrie ayant pour indice celui de TiO2, est donc une relation affine.

Donc la relation reliant les deux types de Csca est donc du type de Eq. 4.4, c'est-à-dire :

$$Y = 10^b \cdot X^a$$

.

De même que dans les parties précédentes on a donc une relation du type $\overline{Csca}^{(n_{p_i})} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(n_{p_j})}\right)^{a_{ij}}$, pour $n_{p_i} > n_{p_j}$ d'après les figure Fig. D.3, c'est-à-dire plus simplement :

$$\overline{Csca}^{(i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(j)}\right)^{a_{ij}} \tag{D.7}$$

D'après le tableau Tab. D.3, on a $a_{ij} \approx 1$, et d'après les figures, $b_{ij} = f(n_{p_i}, n_{p_j})$. Trouvons $f$.

Comme dans les parties précédentes, on cherche $b_{ij}$ sous la forme $\alpha_0 \log_{10}\left(\frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}\right)$.

On ne peut pas vérifier la propriété logarithmique $b_{ij} = b_{il} + b_{lj}$. Cependant, comme $\log_{10}\left(\frac{2.58}{2.35}\right) = 0.04$ et que $b_{ij} = 0.18$ on en déduit que $\alpha = 9/2$ convient.

Dans le cadre de notre étude limité à deux indices de réfraction, on peut donc déduire la relation suivante pour $n_{p_i} > n_{p_j}$ :

$$\overline{Csca}^{(n_{p_i})} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(n_{p_j})}\right) \tag{D.8}$$

avec :

$$b_{ij} = \frac{9}{2} \cdot \log_{10} \frac{n_{p_i}}{n_{p_j}} \tag{D.9}$$

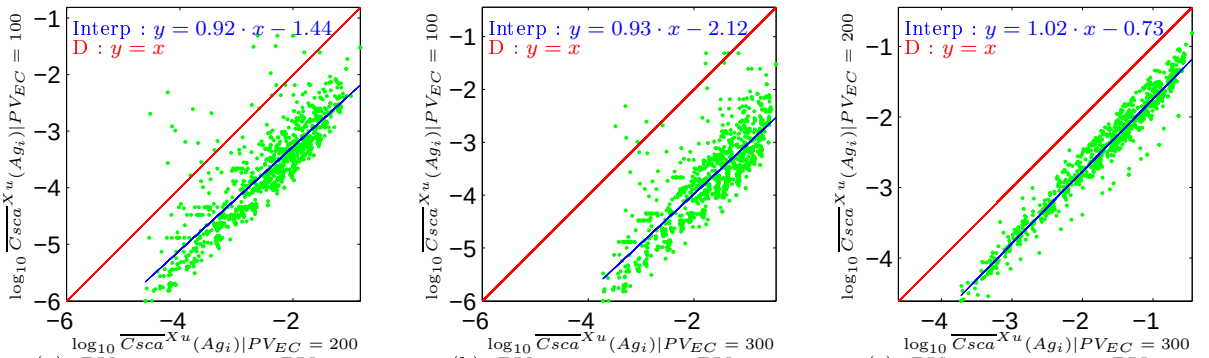
c'est à dire :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(n_{p_i})} = \left(\frac{n_{p_i}}{n_{p_j}}\right)^{\frac{9}{2}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(n_{p_j})}\right)} \tag{D.10}$$

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca moyen en fonction de celle du paramètre volumique de l'enveloppe convexe $PV_{EC}$.

## D.3 Influence du paramètre volumique de l'enveloppe convexe

Dans cette partie est étudiée l'influence du paramètre volumique de l'enveloppe convexe pour les trois valeurs fixées dans ce travail : $PV_{EC} \in \{100, 200, 300\}$ nm. Les figures suivantes Fig. D.4(a), Fig. D.4(b) et Fig. D.4(c) montrent l'analyse conjointe entre les trois valeurs prises par ce paramètre.

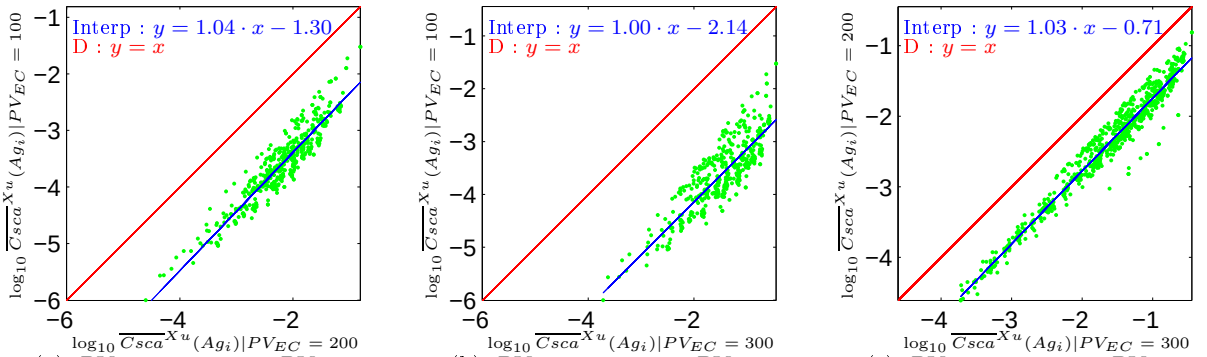



(a) $PV_{EC} = 200$ vs. $PV_{EC} = 100$ (b) $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 100$ (c) $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 200$

FIG. D.4 – Analyse conjointe de l'influence du paramètre volumique des enveloppes convexes

Les points sont disposés le long d'une droite. Les erreurs à la droite d'interpolation sont plus ou moins grandes et synthétisées dans le tableau Tab. D.4.

Les figures ci-dessous (Fig. D.5) concernent les couples d'agrégats constitués de plus de 13 particules primaires.




(a) $PV_{EC} = 200$ vs. $PV_{EC} = 100$, $Npp > 13$ (b) $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 100$, $Npp > 13$ (c) $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 200$, $Npp > 13$

FIG. D.5 – Analyse conjointe de l'influence du paramètre volumique ($PV_{EC}$) des enveloppes convexes, pour les couples d'agrégats tels que $Npp > 13$

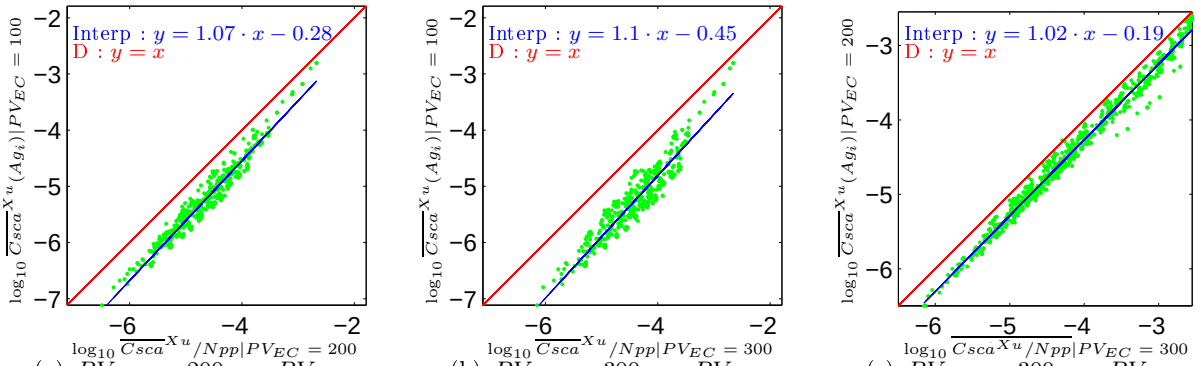
Une nette amélioration du nuage de dispersion est visible sur les figures dans Fig. D.5 après élimination des agrégats constitués de moins de 13 particules. Le tableau suivant, Tab. D.4, le confirme.

| **X vs. Y** | **Echantillon** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|---|
| $PV_{EC} = 200$ | Tous les agrégats | (0.92, -1.44) | 75% | 0.622 |
| vs. $PV_{EC} = 100$ | $Npp > 13$ | (1.04, -1.30) | 46% | 0.38 |
| $PV_{EC} = 300$ | Tous les agrégats | (0.93 , -2.12 ) | 94% | 0.87 |
| vs. $PV_{EC} = 100$ | $Npp > 13$ | (1.00, -2.14) | 72% | 0.633 |
| $PV_{EC} = 300$ | Tous les agrégats | ( 1.02, -0.73 ) | 30% | 0.484 |
| vs. $PV_{EC} = 200$ | $Npp > 13$ | (1.03 ; -0.71) | 28.5% | 0.46 |

TAB. D.4 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de $PV_{EC}$

Une autre cause explique l'étalement des distributions par rapport à la droite d'interpolation. En effet, de par la variation même de $PV_{EC}$, les agrégats sont composés, à $PV_{EC}$ fixé et pour les mêmes paramètres géométriques de construction, d'un nombre de particules primaires très différents, et donc de quantité de matière très différente. Ce problème a déjà été rencontré dans l'étude de l'influence des mailles (cf. section 4.1.1).

Pour mettre en évidence cette remarque, les figures suivantes montrent les mêmes distributions que les figures précédentes (Fig.D.5(a), Fig.D.5(b) et Fig.D.5(c)), mais chaque $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ étant au préalable normalisé par $Npp(Ag_i)$.




(a) $PV_{EC} = 200$ vs. $PV_{EC} = 100$, $Npp > 13$ (b) $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 100$, $Npp > 13$ (c) $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 200$, $Npp > 13$

FIG. D.6 – Analyse conjointe de l'influence du paramètre volumique des enveloppes convexes, pour les agrégats tels que $Npp > 13$, avec chaque $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ divisé respectivement par $Npp(Ag_i)$

Les moyennes respectives des écarts normalisés sont synthétisées dans le tableau suivant (Tab. D.5) :

| **X vs. Y** | **Echantillon** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|---|
| $PV_{EC} = 200$ vs. $PV_{EC} = 100$ | Tous les agrégats | (1.07, -0.28) | 30% | 0.22 |
| $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 100$ | Tous les agrégats | (1.1 , -0.45 ) | 47% | 0.32 |
| $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 200$ | Tous les agrégats | ( 1.02, -0.19 ) | 18% | 0.20 |

TAB. D.5 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de $PV_{EC}$, avec chaque $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ divisé respectivement par $Npp(Ag_i)$

On peut noter une amélioration par rapport aux cas précédents cf. Tab. D.4. Ceci démontre l'importance sous-jacente de l'influence du nombre de particules primaires composant un agrégat.

Quoiqu'il en soit, le lien existant entre les $\overline{csca}^{Xu}$ d'agrégats ayant les mêmes paramètres de construction à l'exception de $PV_{EC}$ est régi par une équation du type $Y = 10^b \cdot X^a$. Ceci est d'autant plus vrai que l'on compare des $PV_{EC}$ importants (les résultats sont meilleurs pour les

comparaisons $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 200$ que $PV_{EC} = 200$ vs. $PV_{EC} = 100$) et proches (les résultats sont meilleurs pour les comparaisons $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 200$ et $PV_{EC} = 200$ vs. $PV_{EC} = 100$) que $PV_{EC} = 300$ vs. $PV_{EC} = 100$.
Ces conclusions ne sont valables que dans la limite des paramètres fixés dans cette étude.

La conclusion de cette partie s'articule en trois points :

1. Plus un agrégat est gros en volume global, plus $\overline{Csca}^{Xu}$ est important.

2. Un biais est entrainé par la présence d'agrégats constitués de trop peu de particules.

3. Etant donné la corrélation entre les log10 des Csca moyens, une relation du type $Y = 10^b \cdot X^a$ semble exister entre les Csca des agrégats, avec une erreur moyenne faible par rapport à l'amplitude des Csca. Cependant, cette erreur est de plus en plus importante si on compare les Csca des agrégats dont les volumes globaux (et par conséquent $PV_{EC}$) sont de plus en plus différents.

Cette relation peut s'écrire pour $PV_{EC_i} < PV_{EC_j}$ : $Csca^{\left(PV_{EC_i}\right)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(Csca^{\left(PV_{EC_j}\right)}\right)^{a_{ij}}$, ou plus simplement :

$$Csca^{(i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(j)}\right)^{a_{ij}} \tag{D.11}$$

Comme, par ailleurs, dans ces travaux nous partons du postulat qu'on peut écrire, pour chaque agrégat, $\overline{Csca} \propto \prod_l (PG_l)^{\alpha_l}$. Donc on a la relation suivante :

$$Csca^{(i)} = \frac{\left(PG_0^{(i)}\right)^{\alpha_0}}{\left(PG_0^{(j)}\right)^{\alpha_0}} \cdot Csca^{(j)} \tag{D.12}$$

Par analogie avec l'équation Fig. D.11, comme $a_{ij} \approx 1$, on en déduit que $10^{b_{ij}} = \left(\frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}\right)^{\alpha_0}$. Autrement dit $b_{ij}$ s'exprime sous la forme $\alpha_0 \log_{10}\left(\frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}\right)$, où $PG_0$ se rapporte à la taille de l'enveloppe convexe des agrégats, lorsque celle est remplie à 100%.

Dans le tableau suivant, nous vérifions que nos résultats satisfont $b_{ij} = b_{il} + b_{lj}$ d'une part. D'autre part, nous vérifions que $\alpha_0 = 4.2$ et $PG_0 = PV_{EC}$ conviennent.

Avec pour notations $PV_{EC_1} = 100$, $PV_{EC_2} = 200$ et $PV_{EC_3} = 300$, et $(i, j)$ tels que $PV_{EC_i} <$

$PV_{EC_j}$, pour les agrégats tels que $Npp > 13$, on obtient le tableau suivant :

| **X vs. Y** | $a_{ij}$ | $b_{ij} \pm E$ | $4.2 \cdot \log_{10} \frac{PV_{EC_i}}{PV_{EC_j}}$ | $b_{il} + b_{lj}$ |
|---|---|---|---|---|
| 200 vs. 100 | 1.04 | $b_{21}$ =-1.30 $\pm$ 46% | -1.26 | $\varnothing$ |
| 300 vs. 200 | 1.03 | $b_{32}$ =-0.71 $\pm$ 28.5% | -0.74 | $\varnothing$ |
| 300 vs. 100 | 1.00 | $b_{31}$ =-2.14 $\pm$ 72% | -2.00 | -2.01 |

TAB. D.6 – Données pour l'établissement de l'équation analytique des Csca moyens en fonction des variations de $PV_{EC}$, pour des agrégats tels que $Npp > 13$

D'après nos résultats, nous avons déduit, pour $PV_{EC_i} < PV_{EC_j}$, la relation suivante :

$$\overline{Csca}^{(PV_{EC_i})} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(\overline{Csca}^{(PV_{EC_j})}\right) \tag{D.13}$$

avec :

$$b_{ij} = 4.2 \cdot \log_{10} \frac{PV_{EC_i}}{PV_{EC_j}} \tag{D.14}$$

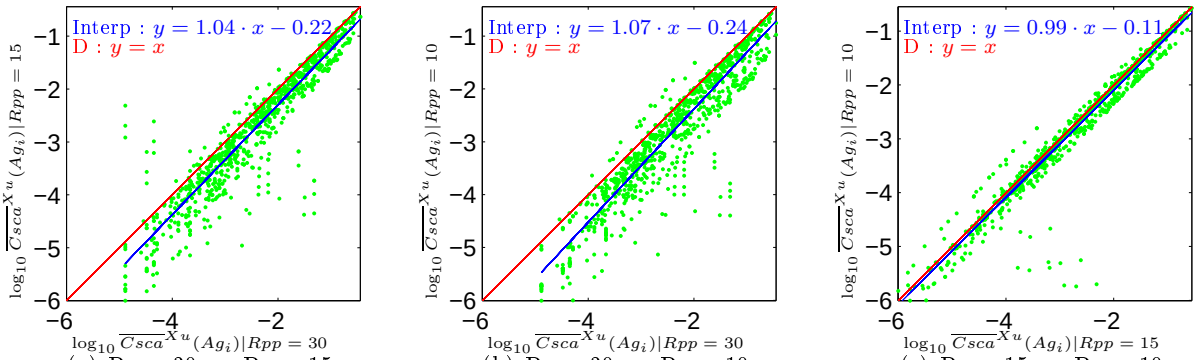
c'est à dire :

$$\boxed{\overline{Csca}^{(PV_{EC_i})} = \left(\frac{PV_{EC_i}}{PV_{EC_j}}\right)^{4.2} \cdot \left(\overline{Csca}^{(PV_{EC_j})}\right)} \tag{D.15}$$

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca moyen en fonction de celles du rayon des particules primaires.

## D.4 Influence du rayon de la particule primaire

Dans cette partie sera étudiée l'influence du rayon des particules primaires pour les trois valeurs fixées : $Rpp \in \{10, 15, 30\}$ nm. Les figures suivantes Fig. D.7(a), Fig. D.7(b) et Fig. D.7(c) montrent l'analyse conjointe entre les trois valeurs prises par le paramètre.

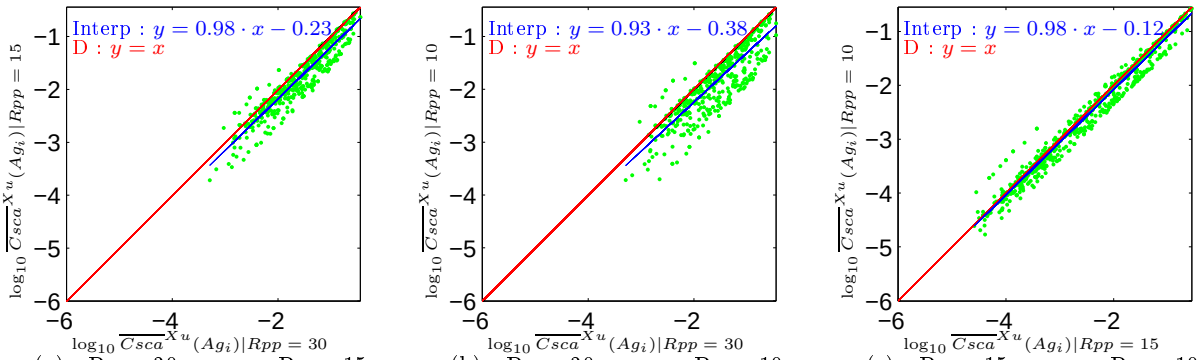



(a) Rpp=30 vs. Rpp=15 (b) Rpp=30 vs. Rpp=10 (c) Rpp=15 vs. Rpp=10

FIG. D.7 – Analyse conjointe de l'influence du rayon des particules primaires

Les figures Fig. D.7(a), Fig. D.7(b) et Fig. D.7(c) montrent que les distributions obtenues sont constituées de points s'alignant plus ou moins bien le long d'une droite d'interpolation. Cet alignement n'a pas la même qualité suivant les valeurs de Rpp comparées.

Si on ôte dans chaque distribution les couples d'agrégats dont au moins l'un est constitué de moins de 13 particules, les distributions alors obtenues sont les suivantes (Fig. D.8(a), Fig. D.8(b) et Fig. D.8(c)).




(a) Rpp=30 vs. Rpp=15, $Npp > 13$ (b) Rpp=30 vs. Rpp=10, $Npp > 13$ (c) Rpp=15 vs. Rpp=10, $Npp > 13$

FIG. D.8 – Analyse conjointe de l'influence du rayon des particules primaires pour les couples d'agrégats tels que $Npp > 13$

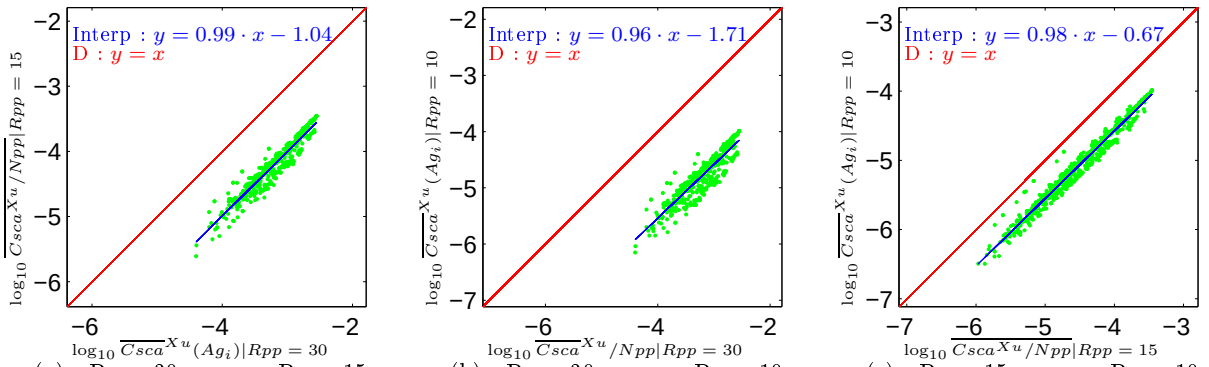
Après suppression des agrégats constitués de moins de 13 particules, les distributions sont fortement épurées, surtout quand elles impliquent une comparaison comprenant le cas Rpp=30nm. En effet, beaucoup de cas évincés par ce critère ont un Rpp=30 nm, et dans une moindre mesure, Rpp=15 nm.

Comme le révèlent les valeurs synthétisées dans le tableau Tab. D.7, l'interpolation est de meilleure qualité, une fois les agrégats constitués de moins de 13 particules éliminés.

| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| $Rpp = 30$ | Tous les agrégats | (1.04, -0.22) | 289% | 26.17 |
| vs. $Rpp = 15$ | $Npp > 13$ | (0.98, -0.23) | 83% | 0.09 |
| $Rpp = 30$ | Tous les agrégats | (1.07, -0.24) | 302% | 25.07 |
| vs. $Rpp = 10$ | $Npp > 13$ | (0.93, -0.38) | 94% | 0.05 |
| $Rpp = 15$ | Tous les agrégats | (0.99, -0.11) | 480% | 73 |
| vs. $Rpp = 10$ | $Npp > 13$ | (0.98 ; -0.12) | 70% | 0.11 |

TAB. D.7 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de Rpp

Cependant, de même que lors de l'étude des $PV_{EC}$, deux agrégats ayant leurs paramètres de construction identiques, mais ayant deux valeurs de Rpp différentes auront un nombre de particules différents. Les figures suivantes montrent les mêmes distributions que les figures précédentes, mais au préalable, les $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ sont divisés par $Npp(Ag_i)$ respectivement.




(a) Rpp=30 vs. Rpp=15, $Npp > 13$

(b) Rpp=30 vs. Rpp=10, $Npp > 13$

(c) Rpp=15 vs. Rpp=10, $Npp > 13$

FIG. D.9 – Analyse conjointe de l'influence du rayon des particules primaires, pour les agrégats ayant $Npp > 13$, avec chaque $\overline{Csca}^{Xu}(Ag_i)$ divisé respectivement par $Npp(Ag_i)$

Les moyennes des modules des écarts normalisés sont respectivement 43%, 77% et 27%, et les écart-types des modules des écarts normalisés sont respectivement 0.46, 0.98 et 0.27, pour les comparaisons entre Rpp=30 vs. Rpp=15, Rpp=30 vs. Rpp=10 et Rpp=15 vs. Rpp=10.

En normalisant par le nombre de particules primaires, on obtient des Csca qui en sont indépendants. Ces derniers résultats (cf. Fig. D.9) révèlent donc que l'influence du rayon de la particule primaire est reliée au nombre de particules. En construisant ces derniers graphes, cela permet de considérer uniquement l'influence du rayon des particules primaires.

## D.4. Influence du rayon de la particule primaire

Plus les rayons sont faibles et proches, plus les $\overline{Csca}^{Xu}$ peuvent être reliés par une équation du type $Y = 10^b \cdot X^a$. En effet, d'une part les moments entre Rpp=15 vs. Rpp=10 sont meilleurs que Rpp=30 vs. Rpp=15. D'autre part, les moments entre Rpp=15 vs. Rpp=10 et Rpp=30 vs. Rpp=15, sont plus faibles que pour le cas Rpp=30 vs. Rpp=10.

La conclusion de l'influence du rayon des particules primaires se compose de trois parties :

- L'analyse des Rpp dépend du nombre de particules composant l'agrégat.

- Les agrégats composés d'un nombre trop faible de particules introduisent un biais dans l'approximation.

- Entre deux agrégats ayant même paramètres géométriques de construction à l'exception de Rpp, plus Rpp est petit, plus le $\overline{Csca}^{Xu}$ est faible.
- Pour une variation de Rpp, le lien entre les Csca moyen des agrégats est donc du type : $Y = 10^b \cdot X^a$, c'est-à-dire pour $Rpp_i < Rpp_j$, on a une relation du type $Csca^{(Rpp_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(Csca^{(Rpp_j)}\right)^{a_{ij}}$.

Ecrit plus simplement :

$$Csca^{(i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(Csca^{(j)}\right)^{a_{ij}} \tag{D.16}$$

Or, comme on l'a vu dans les parties précédentes de ce chapitre, nous partons du postulat : $\overline{Csca}^{Xu} = \prod_l PG_l^{\alpha_l}$. On en déduit également, comme $a_{ij} \approx 1$ pour tous les couples $(i, j)$, que $b_{ij}$ s'écrit sous la forme : $\alpha_0 \log_{10}\left(\frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}\right)$, où $PG_0$ est en rapport avec $Rpp$.

Dans le tableau ci-dessous, nous vérifions que, avec nos résultats, $b_{ij} = b_{il} + b_{lj}$ d'une part. D'autre part, nous vérifions que $\alpha_0 = 3/4$ et $PG_0 = Rpp$ satisfont l'expression de $b_{ij}$.

Notons $Rpp_1 = 10$ nm, $Rpp_2 = 15$ nm et $Rpp_3 = 30$ nm et soient $(i, j)$ tels que $Rpp_i < Rpp_j$. En considérant uniquement les agrégats composés de plus de 13 particules primaires, on obtient le tableau suivant :

| **X vs. Y** | $a_{ij}$ | $b_{ij} \pm E$ | $\frac{3}{4} \cdot \log_{10} \frac{Rpp_i}{Rpp_j}$ | $b_{il} + b_{lj}$ |
|---|---|---|---|---|
| (30 vs. 15) | 0.98 | $b_{32}$ =-0.23 $\pm$ 83% | -0.23 | $\varnothing$ |
| (15 vs. 10) | 0.98 | $b_{21}$ =-0.12 $\pm$ 70% | -0.13 | $\varnothing$ |
| (30 vs. 10) | 0.93 | $b_{31}$ =-0.38 $\pm$ 94% | -0.36 | -0.385 |

TAB. D.8 – Données pour l'établissement de l'équation analytique des Csca moyen en fonction des variations de *Rpp*, pour des agrégats tels que $Npp > 13$

Dans le cadre de notre étude, nous obtenons donc la relation suivante, pour les agrégats tels que $Npp > 13$, tels que $Rpp_i < Rpp_j$

$$Csca^{(Rpp_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot \left(Csca^{(Rpp_j)}\right) \tag{D.17}$$

avec :

$$b_{ij} = \frac{3}{4} \cdot \log_{10} \frac{Rpp_i}{Rpp_j} \tag{D.18}$$

c'est à dire :

$$\boxed{Csca^{(Rpp_i)} = \left(\frac{Rpp_i}{Rpp_j}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(Csca^{(Rpp_j)}\right)} \tag{D.19}$$

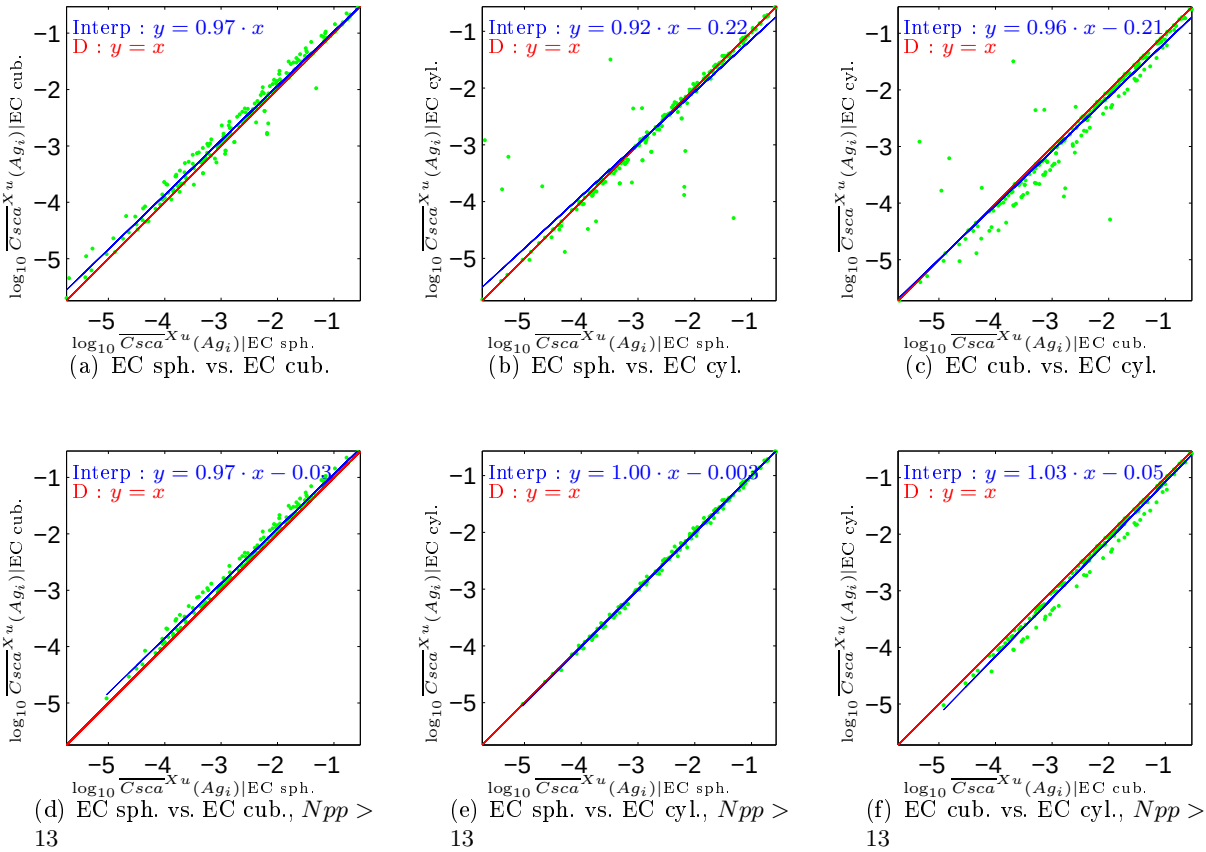
## D.5 Influence de la forme de l'enveloppe convexe pour un rapport d'aspect K fixé

Cette partie a pour but de montrer l'influence de la forme de l'enveloppe convexe pour un rapport d'aspect K fixé.

Rappelons que le paramètre d'aspect K prend les valeurs 1, 2, 8 et 20, tandis que le rapport d'anisotropie $k$ prend les valeurs 1/20, 1/8, 1/2, 1, 2, 8 et 20, car, plus précis que K, $k$ prend en compte l'allongement ($k > 1$) ou l'aplatissement ($k < 1$) des enveloppes convexes. Rappelons également que, pour les enveloppes convexes sphériques et cubiques, $k$=K=1.

1. **Enveloppes convexes avec K=1**

Il s'agit des l'enveloppes convexes sphériques, cubiques et cylindrique pour K=1.




(a) EC sph. vs. EC cub. (b) EC sph. vs. EC cyl. (c) EC cub. vs. EC cyl.

(d) EC sph. vs. EC cub., $Npp > 13$ (e) EC sph. vs. EC cyl., $Npp > 13$ (f) EC cub. vs. EC cyl., $Npp > 13$

FIG. D.10 – Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes pour k=K=1

| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| EC sph. vs. cub. | Tous les agrégats | (0.97, 0) | 26.5% | 0.4865 |
| | $Npp > 13$ | (0.97, -0.03) | 16% | 0.079 |
| EC sph. vs. cyl. | Tous les agrégats | (0.92 , -0.22 ) | 404% | 48.97 |
| | $Npp > 13$ | (1.01, -0.003) | 7.6% | 0.067 |
| EC cub. vs. cyl. | Tous les agrégats | ( 0.96, -0.21 ) | 113% | 10.52 |
| | $Npp > 13$ | (1.03 ; -0.05) | 21% | 0.22 |

TAB. D.9 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la forme de l'enveloppe convexe pour k=K=1

Les figures Fig. D.10(a), Fig. D.10(b), Fig. D.10(c), Fig. D.10(d), Fig. D.10(e) et Fig. D.10(f), ainsi que le tableau Tab. D.9 montrent une forte corrélation entre les agrégats dont l'enveloppe convexe présente un rapport d'anisotropie k valant 1.

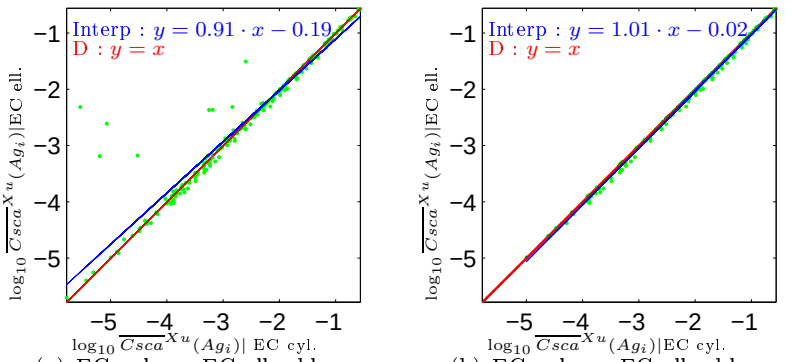
Ceci est d'autant plus vrai lorsque sont supprimés les couples où l'un des agrégats est constitué de moins de 13 particules. Alors, cette corrélation est même une équivalence car

$a \approx 1$ et $b \approx 0$.

2. **Enveloppes convexes avec K=2**

Il s'agit d'enveloppes convexes cylindriques et ellipsoïdales. Il y a deux types d'enveloppes convexes pour lesquelles le rapport d'aspect K vaut 2 : les enveloppes allongées, pour lesquelles le rapport d'anisotropie $k$ vaut 2, et les enveloppes aplaties, pour lesquelles $k = 1/2$. Nous les étudierons tour à tour.

– Comparaison ellipsoïde type oblong vs. cylindre type allongé ($k = 2$)




(a) EC cyl. vs. EC ell. oblongs

(b) EC cyl. vs. EC ell. oblongs, $Npp > 13$

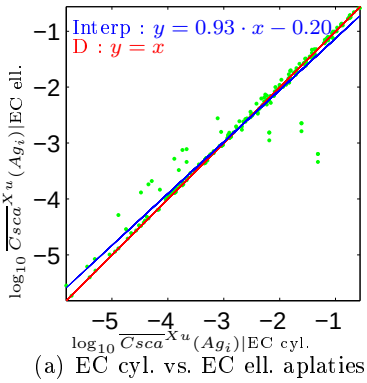
FIG. D.11 – Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type allongé/oblong ($k = 2$)

| **X vs. Y** | **Echantillon** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|---|
| EC ell. oblong | Tous les agrégats | (0.91, 0.19) | 28% | 0.25 |
| vs. EC cyl. allongée | $Npp > 13$ | (1.01, 0.02) | 8.1% | 0.064 |

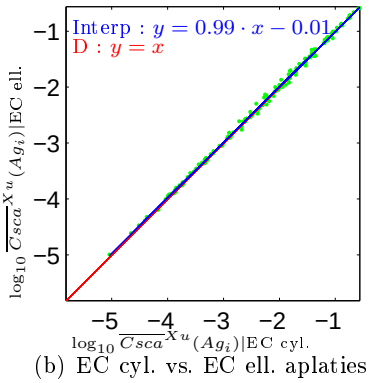
TAB. D.10 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la forme de l'enveloppe convexe de type allongé/oblong ($k = 2$)

Les figures Fig. D.11(a) et Fig. D.11(b), ainsi que Tab. D.10, montrent une forte corrélation entre les deux morphologies.

– Comparaison ellipsoïde type aplati vs. cylindre type aplati ($k = 1/2$)




(a) EC cyl. vs. EC ell. aplaties




(b) EC cyl. vs. EC ell. aplaties, $Npp > 13$

FIG. D.12 – Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type aplati ($k = 1/2$)

| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| EC ell. aplatie | Tous les agrégats | (0.93, -0.20) | 127% | 7.94 |
| vs. EC cyl. aplatie | $Npp > 13$ | (0.99, -0.01) | 7% | 0.06 |

TAB. D.11 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la forme de l'enveloppe convexe de type aplati ($k = 1/2$)

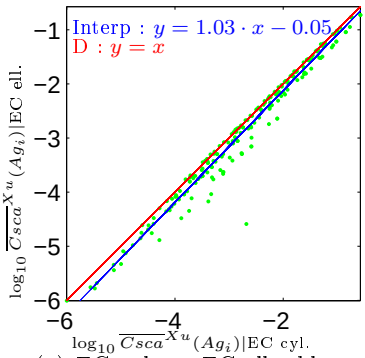
D'après les figures Fig. D.12(a) et Fig. D.12(b), ainsi que Tab. D.11, les mêmes conclusions que précédemment sont faites.

Pour K=2, qu'elles soient de type oblong/allongé ou de type aplati, les enveloppes convexes présentent des $\overline{Csca}^{Xu}$ équivalents pour des mêmes paramètres de construction : $a \approx 1$ et $b \approx 0$.

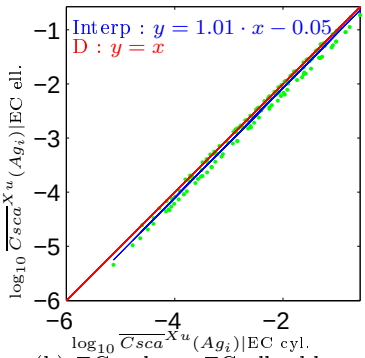
3. **Enveloppes convexes avec K=20**

Il s'agit d'enveloppes convexes cylindriques et ellipsoïdales. Il y a deux types d'enveloppes convexes pour lesquelles le rapport d'aspect K vaut 20 : les enveloppes allongées (pour lesquelles le rapport d'anisotropie $k$ vaut 20, et les enveloppes aplaties, pour lesquelles $k = 1/20$. Nous les étudierons tour à tour.

– Comparaison ellipsoïde type oblong vs. cylindre type allongé ($k = 20$)




(a) EC cyl. vs. EC ell. oblongs



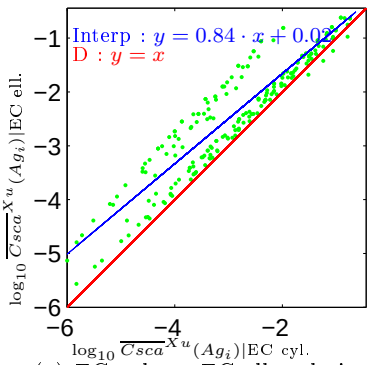

(b) EC cyl. vs. EC ell. oblongs, $Npp > 13$

FIG. D.13 – Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type allongé/oblong ($k = 20$)

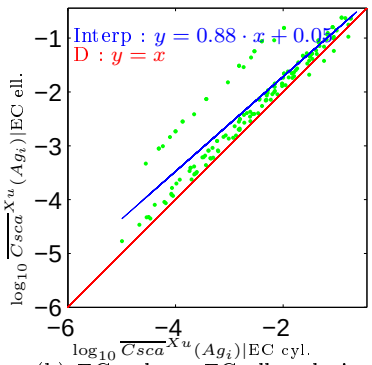
| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| EC ell. oblong | Tous les agrégats | (1.03, -0.05) | 59% | 387 |
| vs. EC cyl. allongé | $Npp > 13$ | (1.01, -0.05) | 20% | 0.11 |

TAB. D.12 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la forme de l'enveloppe convexe de type allongé/oblong ($k = 20$)

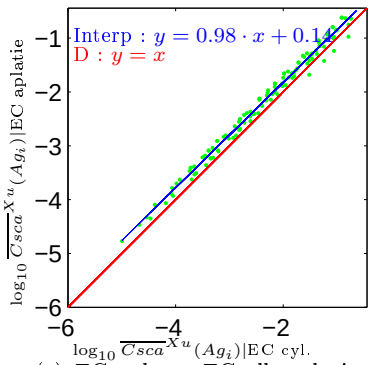
– Comparaison ellipsoïde type aplati vs. cylindre type aplati ($k = 1/20$)




(a) EC cyl. vs. EC ell. aplaties




(b) EC cyl. vs. EC ell. aplaties, $Npp > 13$




(c) EC cyl. vs. EC ell. aplaties, Npp> 25

FIG. D.14 – Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes avec k=1/20 (donc de type aplati)

| X vs. Y | Echantillon | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | Moyenne des écarts | Ecart-type des écarts |
|---|---|---|---|---|
| EC ell. aplatie | Tous les agrégats | (0.84, 0.02) | 84% | 0.73 |
| vs. EC cyl. aplatie | $Npp > 13$ | (0.88, 0.05) | 57% | 0.456 |
| | Npp> 25 | (0.98, 0.14) | 20% | 0.20 |

TAB. D.13 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence de la forme de l'enveloppe convexe avec k=20, de type aplati

La figure Fig. D.14(a) montre un alignement des points le long de la droite d'interpolation tracé en bleu. Cependant de nombreux points en sont éloignés d'où la figure Fig. D.14(b) et la figure Fig. D.14(c) toutes deux issues de la première à laquelle sont ôtés les agrégats composés de moins de 13 et 25 particules respectivement. En effet, pour l'étude des enveloppes convexes le seuil est monté jusqu'à 25 car, visiblement, le seuil de 13 particules ne suffit pas.

L'explication est la suivante. Les figures ci-dessous (Fig. D.15(a), Fig. D.15(b), Fig. D.15(c) et Fig. D.15(d)) montrent quels agrégats correspondent aux points éloignés de la droite d'interpolation. Nous avons donc cherché à identifier cette différence. Pour cela nous avons reproduit la figure Fig. D.14(b), tels que les marqueurs sont colorés en fonction de paramètres de construction.

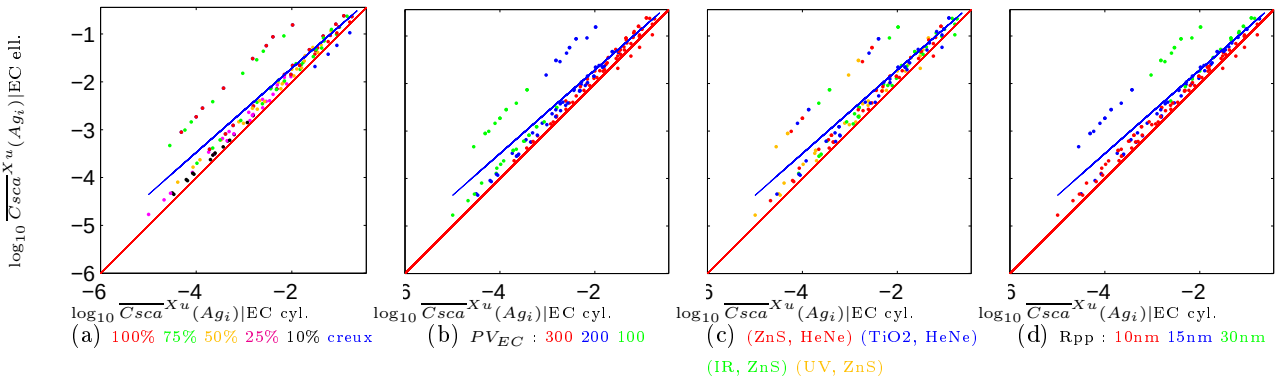
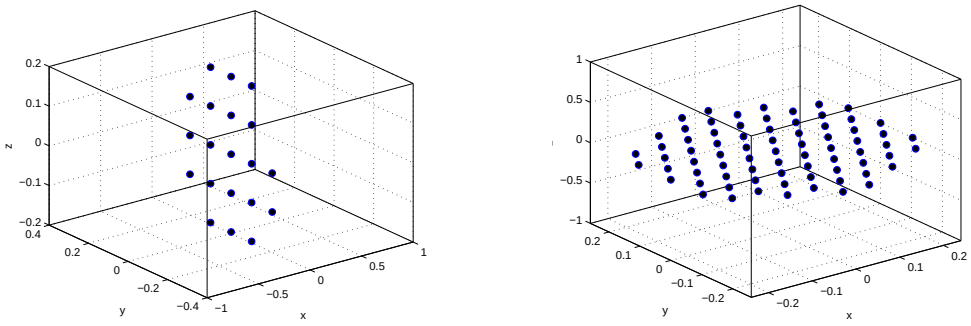



FIG. D.15 – Analyse conjointe de l'influence EC cyl. vs. EC ell. aplaties ($k = 1/20$) et $Npp > 13$

Les figures ci-dessus montrent que les couples agrégats donnant deux Csca moyens très différents sont des agrégats composés d'un petit nombre de particules primaires : $PV_{EC}$=100 ou 200 (cf. Fig. D.15(b)) et Rpp=30 ou 15 nm (cf. Fig. D.15(d)). Ceci est confirmé par la figure Fig. D.14(c) pour laquelle le seuil minimum de Npp est 25.

Les figures Fig. D.16 fournissent l'explication à ce décalage de ces couples par rapport

aux autres couples. En effet, elles représentent les centres des particules primaires de deux agrégats, formant un des points excentrés des distributions. La figure Fig. D.16(a) représente un agrégat d'enveloppe convexe aplatie et la figure Fig. D.16(b) un agrégat d'enveloppe ellipsoïdale type aplati. Les deux enveloppes ont pour paramètres : Rpp=30, k=20, $PV_{EC} = 200$, maille HC.

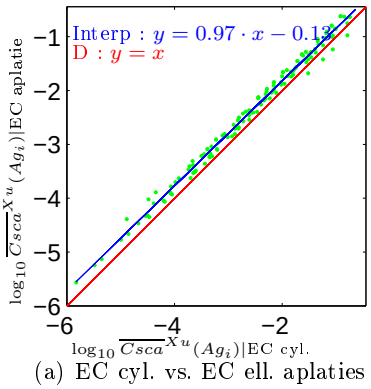


(a) EC cyl. aplatie (b) EC ell. aplatie

FIG. D.16 – Agrégats d'enveloppe convexe cylindrique et ellipsoïdale de type aplati ($k = 1/20$), avec $PV_{EC} = 200$, Rpp=30, maille HC

Il est visible que, lorsque $PV_{EC}$ est faible et Rpp est important, les agrégats obtenus n'ont pas du tout le même nombre de particules et donc des sections efficaces de diffusion différentes.

Si on impose, par exemple, à un couple d'agrégats $(Ag_i, Ag_j)$), de vérifier $|Npp(Ag_i) - Npp(Ag_j)|/max(Npp(Ag_i), Npp(Ag_j)) > 0.5$, on obtient alors la figure suivante (Fig.D.17(a)) :




(a) EC cyl. vs. EC ell. aplaties

FIG. D.17 – Analyse conjointe de l'influence de la forme des enveloppes convexes de type aplati ($k = 1/20$), avec application du critère de l'écart relatif entre les Npp, pour tous les agrégats

Ce critère a pour effet de supprimer les couples d'agrégats dont les Npp sont « trop »

différents. La distribution obtenue a une moyenne des modules des écarts normalisés égale à 20%, et un écart-type égal à 0.19.

On peut voir que pour les enveloppes de rapport d'aspect K=20 et de type oblong/allongé, il y a équivalence entre les agrégats d'enveloppe convexe ellipsoïdale ou cylindrique : $a \approx 1$ et $b \approx 0$.

Pour les enveloppes convexes de type aplati, ceci est vrai mais pour les agrégats ayant un nombre minimum de particules primaires plus grand : dans notre échantillon, il a été évalué à 25. Si on tient compte de cela, la droite d'interpolation obtenue a pour paramètre $a \approx 1$ et $b \approx 0$ (cf. Fig. D.17).

4. **Conclusion**

La conclusion de cette partie est que, pour le rapport d'aspect K, et même le rapport d'anisotropie $k$ fixé, la variation de la forme de l'enveloppe convexe ne fait pas varier le Csca moyen. En effet, les droites d'interpolations obtenues ont pour paramètre $a \approx 1$ et $b \approx 0$ à une légère différence près. Précisons que, encore un fois, ceci est d'autant plus vrai qu'on ne prend pas en compte les agrégats composés d'un faible nombre de particules primaires. Pour les agrégats ayant la plus forte anisotropie, ce nombre minimum se doit d'être augmenté car, pour des couples de petits agrégats, peuvent avoir un Npp très différent et donc une section efficace très différente.

Nous avons donc, pour $Npp > 25$, et pour $Csca(EC_i)$ et $Csca(EC_j)$ tels qu'il s'agisse d'enveloppes de même rapport d'anisotropie $k$, la relation suivante :

$$Csca^{(EC_i)} \approx Csca^{(EC_j)} \tag{D.20}$$

Ceci est dû au fait que les enveloppes de ces agrégats sont très anisotropes, à cause de la disposition sur la maille, donc le nombre de particules primaires de ces agrégats peut beaucoup varier d'un agrégat à l'autre, donnant dans notre représentation conjointe des couples constitués d'un nombre de particules primaires très différent, ayant par conséquent des Csca moyens également très différents.

Dans le cas de l'influence de la forme de l'enveloppe convexe pour le rapport d'anisotropie $k$ fixé, le lien entre les Csca en fonction de la forme des enveloppes n'est pas défini. En effet, il s'est posé le problème de la caractéristique géométrique à choisir pour différencier les enveloppes

pour un $k$ fixé. Plusieurs possibilités se sont présentées, mais aucune ne s'est avérée convaincante.

Nous allons maintenant étudier les variations du Csca moyen des agrégats en fonction des variations du rapport d'anisotropie $k$, pour une forme d'enveloppe fixée.

## D.6 Influence du rapport d'anisotropie $k$, pour une forme d'enveloppe fixée

Cette partie a pour but de procéder à l'analyse conjointe entre les différentes valeurs du rapport d'anisotropie, pour une enveloppe convexe fixée. Rappelons que $k$ prend les valeurs : 1/20, 1/8, 1/2, 1, 2, 8 et 20.

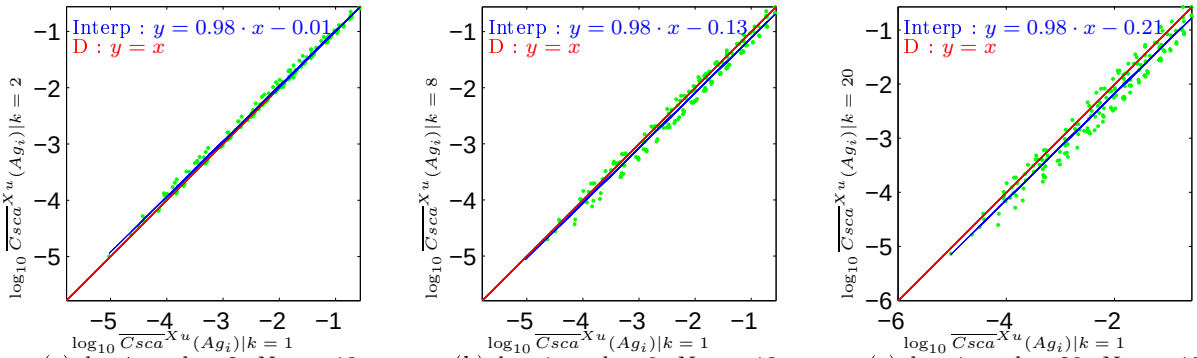
Il est possible d'étudier trois types d'enveloppes convexes :

- cylindrique de type aplati ($k < 1$) et allongé ($k > 1$),
- ellipsoïdale de type oblong,
- ellipsoïdale de type aplati.

La forme de l'EC ayant fait l'objet d'une étude dans le paragraphe précédent, seuls les résultats concernant les enveloppes convexes cylindriques sont présentés dans cette partie. Leur étude permet de balayer toute une progression de $k$ dont le cas médium est $k = 1$ : du cas où le cylindre est aplati jusqu'au cas où le cylindre est allongé.

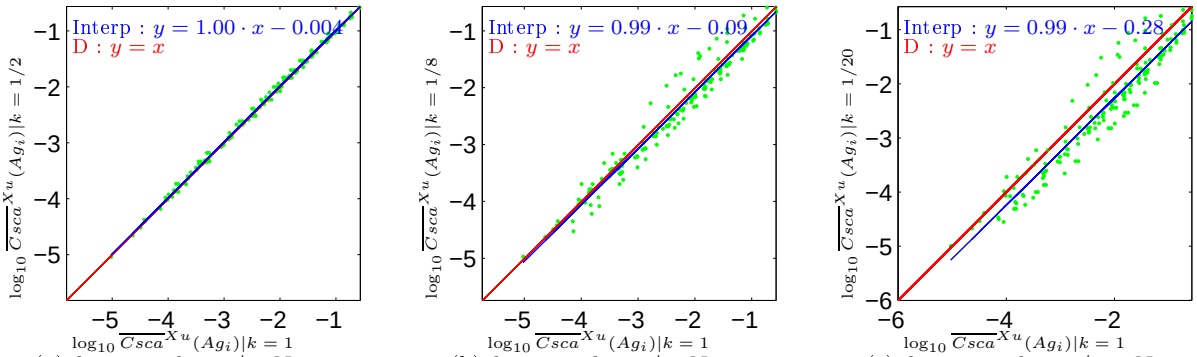
Dans cette partie sont éliminés les couples d'agrégats dont au moins l'un est composé de moins de 13 particules primaires.

Les figures ci-dessous montrent les résultats de l'analyse conjointe entre les agrégats dont l'enveloppe convexe est cylindrique. La figure Fig.D.18 compare les Csca moyens pour les enveloppes convexes cylindriques de type allongé ($k > 1$) par rapport au cas du rapport d'anisotropie $k = 1$, tandis que la figure Fig. D.19 compare les résultats pour les enveloppes convexes cylindriques de type aplati ($k < 1$) avec au cas du rapport d'anisotropie $k = 1$.




(a) $k$ =1 vs. $k = 2$, $Npp > 13$ (b) $k = 1$ vs. $k = 8$, $Npp > 13$ (c) $k = 1$ vs. $k = 20$, $Npp > 13$

FIG. D.18 – Analyse conjointe de l'influence du rapport d'anisotropie $k$ pour l'enveloppe convexe cylindrique allongée ($k \geq 1$), tel que $Npp > 13$

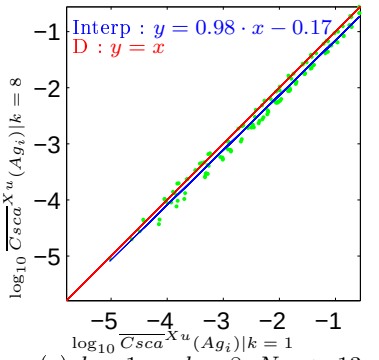



(a) $k = 1$ vs. $k = 1/2$, $Npp > 13$ (b) $k = 1$ vs. $k = 1/8$, $Npp > 13$ (c) $k = 1$ vs. $k = 1/20$, $Npp > 13$

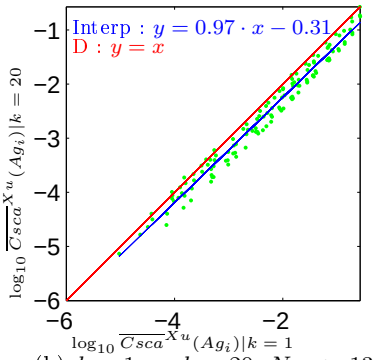
FIG. D.19 – Analyse conjointe de l'influence du rapport d'anisotropie $k$ pour l'enveloppe convexe cylindrique aplatie ($k \leq 1$), tel que $Npp > 13$

Les figures Fig. D.18 et Fig. D.19 montrent que l'influence d'un rapport d'anisotropie sur l'autre dépend des couples d'agrégats considérés. Une analyse plus approfondie permet de voir que les couples d'agrégats décalés par rapport à l'alignement général (essentiellement visibles sur les figures Fig. D.18(c), Fig. D.18(b), Fig. D.19(b) et Fig. D.19(c)) sont ceux dont l'enveloppe est creuse.

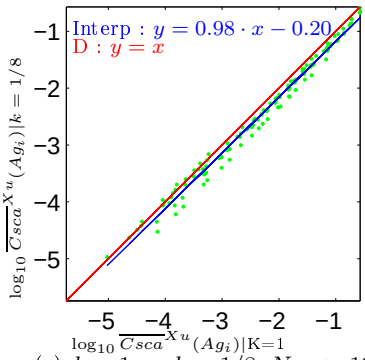
En effet, la figure Fig. D.20 représente les mêmes distributions que les figures Fig. D.18 Fig. D.19 desquelles sont ôtés les couples des agrégats d'enveloppe creuse. On observe alors (cf. Fig. 3.18(m)) que les couples d'agrégats se disposent plus justement le long d'une droite.



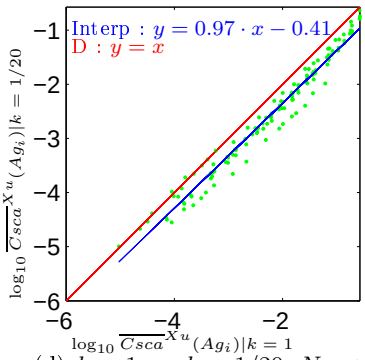

(a) $k = 1$ vs. $k = 8$, $Npp > 13$




(b) $k = 1$ vs. $k = 20$, $Npp > 13$




(c) $k = 1$ vs. $k = 1/8$, $Npp > 13$




(d) $k = 1$ vs. $k = 1/20$, $Npp > 13$

FIG. D.20 – Analyse conjointe de l'influence du rapport d'anisotropie $k$ pour l'enveloppe convexe cylindrique aplatie ($k \leq 1$), tel que $Npp > 13$, sans les agrégats de type « creux »

La différence des valeurs de $\overline{Csca}^{Xu}$ des agrégats creux ayant pour rapport d'anisotropie $k = 1$ et celles des agrégats avec $k = \{1/20; 20\}$ vient de la différence d'isotropie des enveloppes convexes. En effet, cela entraine que le nombre de particules primaires des agrégats creux dépend fortement du rapport d'anisotropie $k$ des enveloppes convexes.

Le tableau suivant synthétise les données numériques autour des différentes interpolations vues dans les figures Fig. D.18, Fig. D.19, et Fig. D.20.

## D.6. Influence du rapport d'anisotropie $k$, pour une forme d'enveloppe fixée

| **EC cyl. $k = 1$ vs. $k =$Y** | **Echantillon** | $Y = 10^b \cdot X^a$, $(a, b)$ : | **Moyenne des écarts** | **Ecart-type des écarts** |
|---|---|---|---|---|
| vs. EC cyl. allongée k=2 | $Npp > 13$ | (0.98, -0.01) | 11% | 0.074 |
| vs. EC cyl. allongée k=8 | $Npp > 13$ | (0.98, -0.13) | 28% | 0.13 |
| | $Npp > 13$ sans creux | (0.98, -0.17) | 23% | 0.11 |
| vs. EC cyl. allongée k=20 | $Npp > 13$ | (0.98, -0.21) | 40% | 0.28 |
| | $Npp > 13$ sans creux | (0.97, -0.31) | 32% | 0.21 |
| vs. EC cyl. aplatie k=1/2 | $Npp > 13$ | (1.00, -0.004) | 8% | 0.06 |
| vs. EC cyl. aplatie k=1/8 | $Npp > 13$ | (0.99, -0.09) | 33% | 0.28 |
| | $Npp > 13$ sans creux | (0.98, -0.20) | 20% | 0.21 |
| vs. EC cyl. aplatie k=1/20 | $Npp > 13$ | (0.99, -0.28) | 56% | 0.55 |
| | $Npp > 13$ sans creux | (0.97, -0.41) | 34% | 0.41 |

TAB. D.14 – Synthèse des données de l'analyse conjointe pour évaluer l'influence du rapport d'anisotropie $k$

La conclusion de l'analyse du rapport $k$ sur les enveloppes convexes cylindriques (et s'étendant aux ellipsoïdes) est la suivante :

1. Un biais est introduit par le cas des enveloppes convexes ayant un taux de remplissage de type « creux », à cause de la différence du nombre de particules primaires due à l'anisotropie liée à $k$.

2. Hormis le cas des enveloppes convexes creuses, plus l'enveloppe convexe est isotrope, plus $\overline{Csca}^{Xu}$ est important. Sur les rapports d'anisotropie étudiés, les variations de Csca restent faibles : comme on peut le voir dans le tableau, la différence entre les différentes valeurs de $b$ est faible (compris entre 0.001 et 0.41).

3. La proposition précédente est vraie dans le cas de l'allongement et de l'aplatissement des enveloppes convexes. Il demeure que plus les agrégats sont anisotropes, moins il est facile de les mettre en relation avec les isotropes. Ceci se confirmera pas la suite, où, lorsqu'une analyse est faite sur un ensemble d'agrégats contenant notamment des isotropes et des anisotropes, ceux entrainant une augmentation de l'erreur sont, (en plus des agrégats constitués d'un faible nombre de particules et des agrégats de taux de remplissage creux), les agrégats d'enveloppe convexe anisotrope.

4. Il semble que, en fonction de leur rapport d'anisotropie, on puisse relier les Csca des agrégats selon la relation : $Csca^{(K_i)} = 10^b_{ij} \cdot \left(Csca^{(K_j)}\right)^{a_{ij}}$, pour $K_i > K_j$. On peut utiliser K au lieu de $k$ car le comportement est le même pour l'allongement ou l'aplatissement. En effet,

le Csca moyen est le plus élevé lorsque l'agrégat a une isotropie égale à 1, ce qui donnera donc le signe de $b_{ij}$. Dans tous les cas $a_{ij}$ reste très proche de 1.

Nous avons recherché l'expression de $b_{ij}$ en fonction de l'anisotropie des agrégats, à partir de $k$, K et les paramètres d'anisotropie $PI_{TI_1}$ et $PI_{TI_2}$, introduits dans le chapitre précédent, mais sans succès. Nous avons cependant relevé que le paramètre $b_{ij}$ n'évolue pas de la même façon si l'anisotropie tend vers l'aplatissement ou l'allongement : il évolue plus vite dans le cas de l'aplatissement comme on peut le voir dans les données du tableau Tab. D.14.

Nous expliquons ici la meilleure expression de $b_{ij}$ que nous avons. Rappelons que, comme vu dans l'analyse des autres paramètres, $b_{ij}$ s'exprime sous la forme $\alpha_0 \log_{10} \frac{PG_0^{(i)}}{PG_0^{(j)}}$. Montrons que les résultats pour $\alpha_0 = -0.25$ et $PG_0^{(i)} = K_i$.

Cette analyse est faite sur les agrégats tels que $Npp > 13$ et sans les agrégats d'enveloppe convexe creuse. Pour $K_i > K_j$ on obtient le tableau suivant :

| **X vs. Y** | $a_{ij}$ | $b_{ij} \pm E$ | $-0.2 \cdot \log_{10} \frac{K_i}{K_j}$ | $b_{il} + b_{lj}$ |
|---|---|---|---|---|
| $k = 1$ vs. $k = 2$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.01 ± 11% | -0.08 | ∅ |
| $k = 2$ vs. $k = 8$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.16 ± 14% | -0.15 | ∅ |
| $k = 1$ vs. $k = 8$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.17 ± 23% | -0.23 | -0.18 |
| $k = 1$ vs. $k = 8$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.17 ± 23% | -0.23 | ∅ |
| $k = 8$ vs. $k = 20$ | 0.99 | $b_{ij}$ =-0.13 ± 15% | -0.10 | ∅ |
| $k = 1$ vs. $k = 20$ | 0.97 | $b_{ij}$ =-0.31 ± 32% | -0.33 | -0.30 |
| $k = 1$ vs. $k = 1/2$ | 1.00 | $b_{ij}$ =-0.004 ± 8% | -0.08 | ∅ |
| $k = 1/2$ vs. $k = 1/8$ | 1.00 | $b_{ij}$ =-0.18 ± 18% | -0.15 | ∅ |
| $k = 1$ vs. $k = 1/8$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.20 ± 20% | -0.23 | -0.18 |
| $k = 1$ vs. $k = 1/8$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.20 ± 20% | -0.23 | ∅ |
| $k = 1/8$ vs. $k = 1/20$ | 0.98 | $b_{ij}$ =-0.19 ± 9% | -0.10 | ∅ |
| $k = 1$ vs. $k = 1/20$ | 0.97 | $b_{ij}$ =-0.41 ± 34% | -0.33 | -0.39 |

TAB. D.15 – Données pour l'établissement de l'équation analytique des Csca moyens en fonction des variations du rapport d'anisotropie $k$, pour des agrégats tels que $Npp > 13$, sans les enveloppes creuses

L'expression de $b_{ij}$ comporte un décalage par rapport aux résultats obtenus comme on peut le voir dans le tableau Tab. D.15. L'expression reliant les Csca en fonction des variations de l'anisotropie est donc, pour $K_i > K_j$ :

$$Csca^{(K_i)} = 10^{b_{ij}} \cdot Csca^{(K_j)} \tag{D.21}$$

avec

$$b_{ij} = -0.25 \cdot \log_{10} \frac{K_i}{K_j} \tag{D.22}$$

c'est à dire :

$$\boxed{Csca^{(K_i)} = \left(\frac{K_i}{K_j}\right)^{-0.25} \cdot Csca^{(K_j)}} \tag{D.23}$$

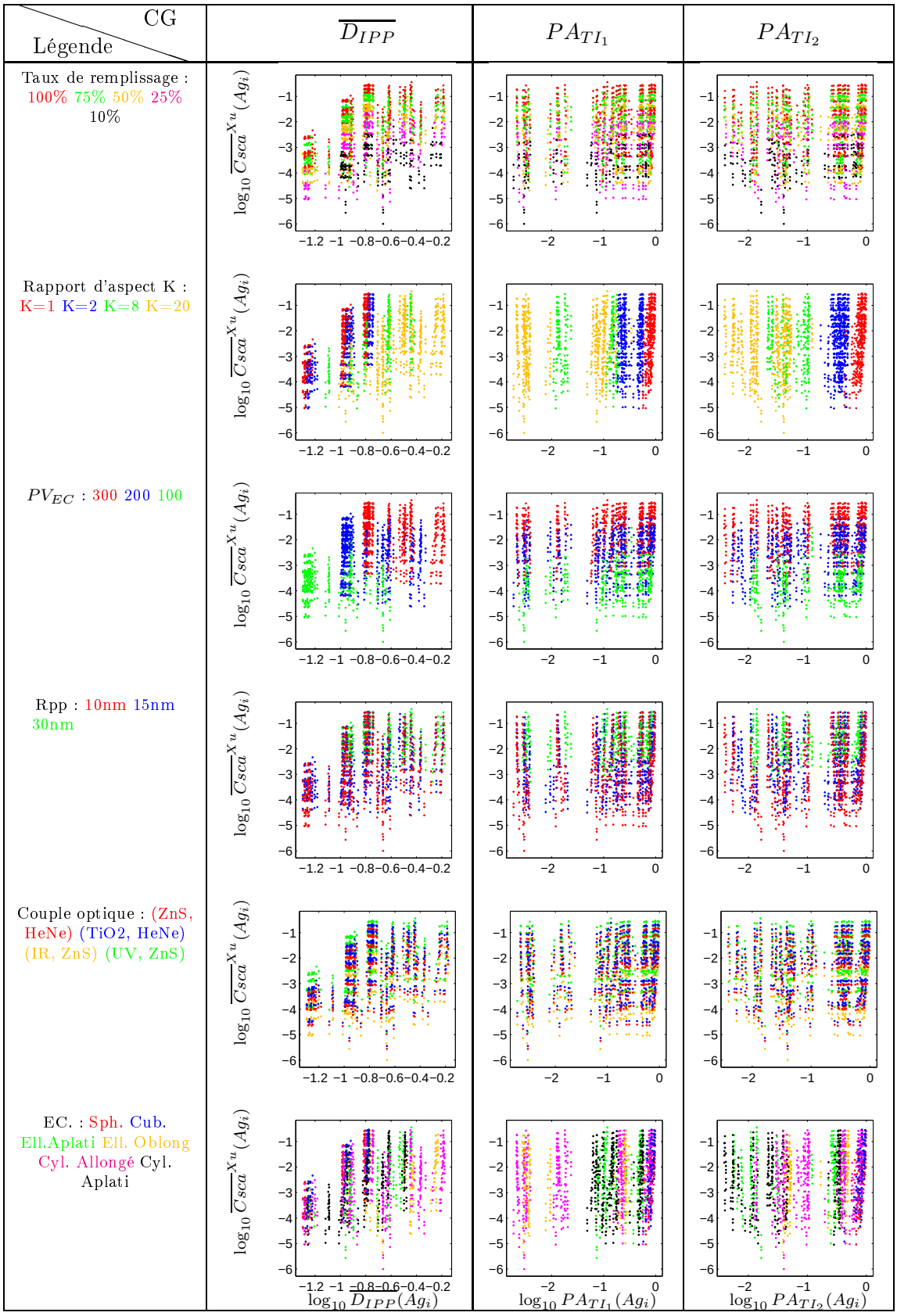
# Annexe E

# Complément de l'étude de l'influence des caractéristiques géométriques sur les valeurs de Csca moyen, en absence de lien fonctionnel

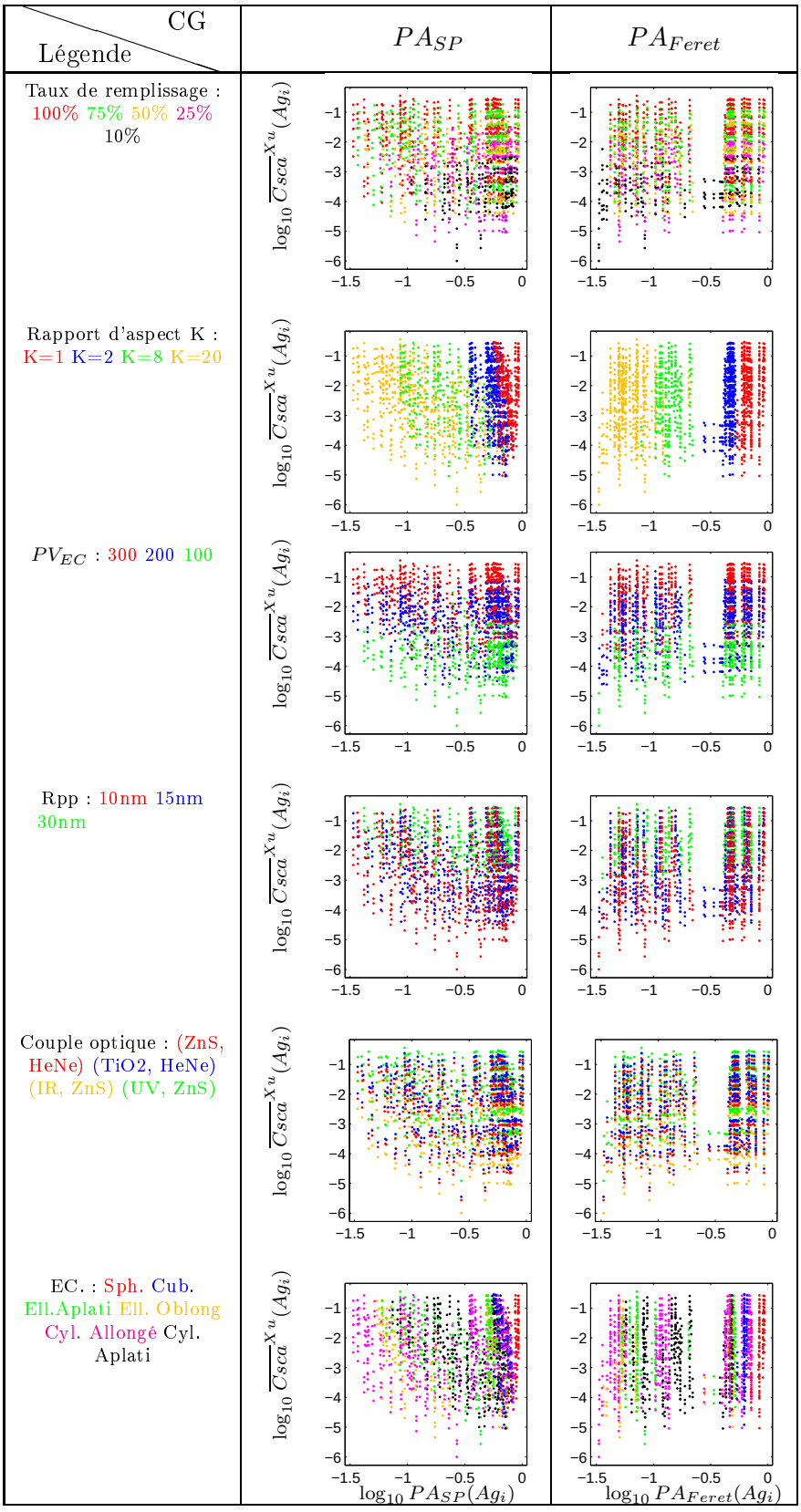
Cet annexe complète la partie sur les caractéristiques géométriques (CG) en absence de lien fonctionnel avec les valeurs de Csca moyen des agrégats.

Il s'agit dans cette partie des caractéristiques géométriques, notée ici CG, n'ayant pas un lien analytique trivial avec le Csca moyen, comme c'était le cas dans la partie précédente. En l'occurrence, il s'agit de $\overline{D_{IPP}}$, $PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$, $PA_{SP}$ et $PA_{Feret}$.

La figure ci-dessous montre la représentation conjointe des log10 de différentes caractéristiques avec celui du Csca moyen de chaque agrégat. La couleur des marqueurs est une troisième dimension permettant de montrer également, grâce à 6 figures, comment se positionnent 6 paramètres de construction dans chacune de ces représentations conjointes. A chacune des cinq caractéristiques géométriques (CG) considérées dans E correspond donc un groupe de 6 figures.




TAB. E.1 – Représentation conjointe des log10 de $\overline{D_{IPP}}$ (première colonne), de $PA_{TI_1}$ (seconde colonne) puis de $PA_{TI_2}$ (troisième colonne), en fonction du log10 de $\overline{Csca}^{Xu}$ pour tous les agrégats tels que $Npp > 13$




TAB. E.2 – Représentations conjointes des log10 de $PA_{SP}$ (première colonne) puis de $PA_{Feret}$ (seconde colonne), pour tous les agrégats tels que $Npp > 13$

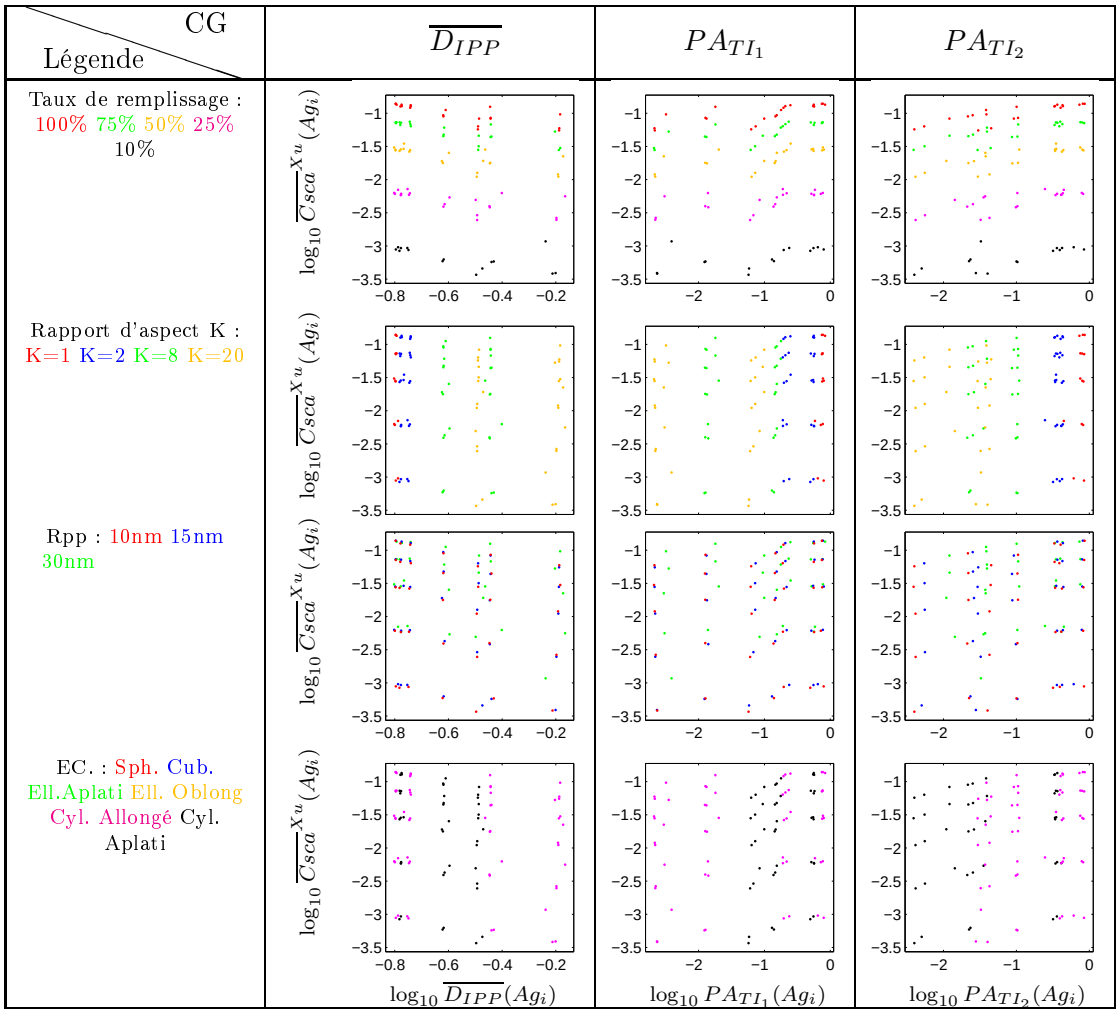
Comme on peut le voir dans les figures disposées dans les tableaux Tab. E.1 et Tab. E.2, les marqueurs sont disposés globalement de la même façon, c'est-à-dire qu'ils se répartissent de façon plus ou moins homogène sur l'ensemble du domaine carré défini par les axes : il n'y a pas d'allure générale de la répartition des points dans le plan.

Cependant, il existe une répartition ordonnée suivant la troisième dimension caractérisée par la couleur des marqueurs. En effet, il est possible de noter plusieurs points.
Tout d'abord, comme pour différentes formes d'enveloppes convexes, les agrégats se disposent selon un K fixé (il y a même positionnement pour les agrégats de K=1, K=2, 8 et 20 si la forme de l'enveloppe convexe est respectivement allongée ou aplatie), les résultats pour les agrégats d'enveloppe convexe cylindrique pour $k \in \{1/20; 1/8; 1/2; 1; 2; 8; 20\}$ peuvent suffire à la visualisation sur les graphiques (cf. deuxième ligne des tableaux Tab. E.1 et Tab. E.2).

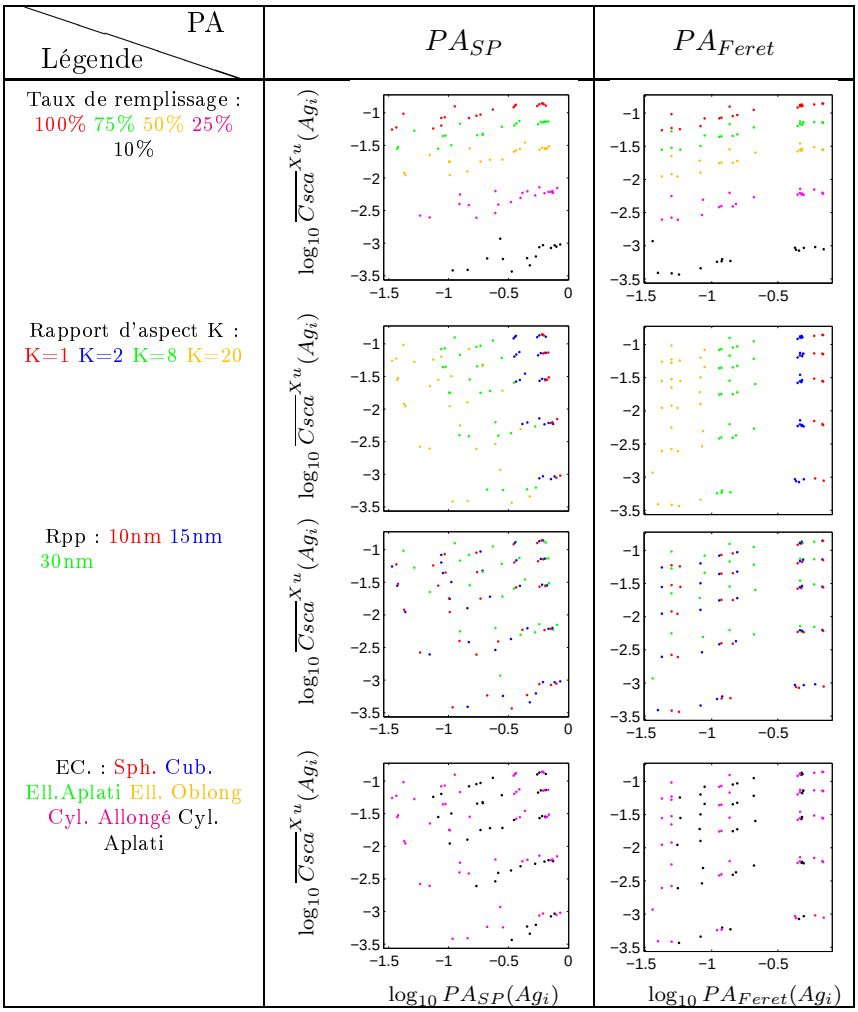
Ensuite, il y a une translation verticale et horizontale ou bien uniquement verticale de la position des agrégats en fonction du paramètre de construction $PV_{EC}$ comme on peut le voir dans les figures situées à la troisième ligne de figures dans les tableaux Tab. E.1 et Tab. E.2.

Enfin, on peut voir qu'il existe un décalage du positionnement des agrégats en fonction du couple optique (cf. cinquième ligne des tableaux Tab. E.1 et Tab. E.2).

Nous pouvons donc simplifier les figures réparties dans les tableaux Tab. E.1 et Tab. E.2 en nous limitant aux agrégats d'enveloppe convexe cylindrique, de couple optique (ZnS, HeNe) et de $PV_{EC}$=300. Les figures résultantes sont disposées dans les tableaux Tab. E.3 et Tab. E.4.




TAB. E.3 – Représentations conjointes des log10 de $\overline{D_{IPP}}$ (première colonne), de $PA_{TI_1}$ (seconde colonne) puis de $PA_{TI_2}$ (troisième colonne) en fonction du log10 de $\overline{Csca}^{Xu}$ pour tous les agrégats de couple optique (ZnS, HeNe), d'enveloppe convexe cylindrique, de $PV_{EC}$=300, et tels que $Npp > 13$




TAB. E.4 – Représentations conjointes des log10 de $PA_{SP}$ (première colonne) puis de $PA_{Feret}$ (seconde colonne) en fonction du log10 de $\overline{Csca}^{Xu}$ pour tous les agrégats de couple optique (ZnS, HeNe), d'enveloppe convexe cylindrique, de $PV_{EC}$=300, et tels que $Npp > 13$

Les figures disposées dans les tableaux Tab. E.3 et Tab. E.4 permettent de voir que pour les 5 caractéristiques géométriques étudiées ici, on peut noter un alignement vertical des agrégats en fonction du taux de remplissage de leur enveloppe convexe comme on peut le voir dans la première ligne de figure des tableaux Tab. E.3 et Tab. E.4.

A l'intérieur de cet alignement, on peut voir que les agrégats sont regroupés en fonction de l'anisotropie de leur enveloppe convexe (cf. seconde ligne de figures des mêmes tableaux). De plus, un troisième niveau de regroupement a lieu (sous-niveau du second regroupement en fonction de K), qui est fonction de Rpp, comme on peut le voir dans la troisième ligne de figures des mêmes tableaux.

En effet, on peut noter que pour un type (allongé ou aplati) fixé, les agrégats sont positionnés en fonction de K croissant ou décroissant. Le positionnement selon K croissant a lieu par exemple pour $D_{IPP}$ : il est le plus faible pour les agrégats les plus isotropes (ceux tels que K=1 puis 2, puis $D_{IPP}$ augmente en même temps que K. Les paramètres d'anisotropies notamment, n'ont donc pas la même fonction. Cela fait écho à l'analyse faite sur les liens entre les paramètres d'anisotropie effectuée dans la partie 3.3.3.

Le positionnement suivant K décroissant a lieu pour les paramètres d'anisotropie. Ces figures font donc échos à l'analyse des paramètres d'anisotropie effectuée dans la partie 3.3.3.

En conclusion de la partie E on peut donc dire qu'il n'existe pas de lien statistique direct entre le log10 du Csca moyen d'un agrégat avec le log10 des caractéristiques suivantes : $\overline{D_{IPP}}$, $PA_{TI_1}$, $PA_{TI_2}$, $PA_{SP}$ et $PA_{Feret}$. La suite de notre étude permet d'étudier si, couplé à une autre caractéristique géométrique, l'un deux ne peut pas être mis en lien avec la valeur de Csca moyen.

# Bibliographie


[Abouel-Kasem 09] A. Abouel-Kasem, K.M. Emara & S.M. Ahmed. *Characterizing cavitation erosion particles by analysis of SEM images.* Tribology International, vol. 42, no. 1, pages 130–136, 2009.

[Aherne 82] W.A. Aherne & M.S. Dunnill. Morphometry. Arnold Publishers, 1982.

[Al-Thyabat 06] S. Al-Thyabat & N.J. Miles. *An improved estimation of size distribution from particle profile measurements.* Powder Technology, vol. 166, no. 3, pages 152–160, 2006.

[Andersen 03] A.C. Andersen, J.A. Sotelo, G.A. Niklasson & V.N. Pustovit. *Extinction Properties of Some Complex Dust Grains.* In ASP Conference Series, volume 309, Estes Park, Colorado, 2003. Adolf N. Witt, Geoffrey C. Clayton and Bruce T. Draine.

[Andrieu 05] S. Andrieu & P. Müller. Les surfaces solides : concepts et méthodes. L'Editeur : EDP Sciences, 2005.

[Auger 02] J.C. Auger & B. Stout. *A recursive centered T-matrix algorithm to solve the multiple scattering equation : numerical validation.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 79-80, pages 533–547, 2002.

[Bardinet 95] E. Bardinet, L.D. Cohen & N. Ayache. *A Parametric Deformable Model to Fit Unstructured 3D Data.* http ://hal.inria.fr/inria-00074068/en/, 1995.

[Beil 05] M. Beil, F. Fleischer, S. Paschke & V. Schmidt. *Statistical analysis of the three-dimensional structure of centromeric heterochromatin in interphase nuclei.* Journal of Microscopy, vol. 217, pages 60–68, 2005.

[Berrada 09] M.K. Mekki Berrada, F. Gruy & M. Cournil. *Synthesis of zinc sulfide multi-scale agglomerates by homogeneous precipitation-parametric study*

*and mechanism.* Journal of Crystal Growth, vol. 311, no. 8, pages 2459–2465, 2009.

[Berthier 93] S. Berthier. Optique des milieux composites. Polytechnica, 1993.

[Blasquez 08] I. Blasquez, P. Fournier & J.F. Poiraudeau. *Cartographie de l'ensemble des convexes 3D Les mesures de Minkowski.* Rapport technique, Université de Limoges, Université de Limoges, 2008.

[Blott 08] S.J. Blott & P. Kenneth. *Particle shape : a review and new methods of characterization and classification.* Sedimentology, vol. 55, no. 1, pages 31–63, 2008.

[Bohren 07] C.F. Bohren & D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. Wiley-VCH verlag GmbH, Weinheim,Germany edition, 2007.

[Bruggeman 35] D.A.G. Bruggeman. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von Substanzen. I. Dielektrizitä tskonstanten und Leitfaähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen.* In Annalen der Physik (Leipzig), volume 24, pages 636–679. 1935.

[Cameirão 06] A. Cameirão, F. Espitalier, R. David & L. Rouleau. *Validation of a Model for Multiple Agglomeration.* Chemical Engineering & Technology, vol. 29, no. 2, pages 171–174, 2006.

[Chevalier 05] L. Chevalier, F. Jaillet & A. Baskurt. *Segmentation et modélisation 3D par un ensemble de superellipsoïdes.* Rapport technique, Université de Lyon, Laboratoire LIRIS (CNRS UMR5205 ), 2005.

[Choy 99] T.C. Choy. Effective medium theory : principles and applications. Oxford University Press, 1999.

[Coster 01] M. Coster & J.L. Chermant. *Image analysis and mathematical morphology for civil engineering materials.* Cement and Concrete Composites, vol. 23, no. 2-3, pages 133–151, 2001.

[Crawley 94] G.M. Crawley & M. Cournil. *Particle size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry. Application to the study of crystal fragmentation in a stirred vessel.* PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, FRANCE, 1994. Cote INIST : T 108732.

[Crawley 96] G.M. Crawley, F. Gruy & M. Cournil. *In-line study of crystal fragmentation in a stirred reactor.* Chemical Engineering Science, vol. 51, no. 20, pages 4537–4550, 1996.

[Crawley 97] G. Crawley, M. Cournil & D. Di Benedetto. *Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry : potential and limits.* Powder technology, vol. 91, no. 3, pages 197–208, 1997.

[Crofton 68] M.W. Crofton. *On the theory of local probability, applied to straight lines drawn at random in a plane ; the methods used being also extended to the proof of certain new theorems in the integral calculus.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 158, pages 181–199, 1868.

[David 03] R. David, F. Espitalier, A. Cameirao & L. Rouleau. *Developments in the Understanding and Modeling of the Agglomeration of Suspended Crystals in Crystallization from Solutions.* Kona, vol. 21, pages 40–53, 2003.

[Devilliers 00] O. Devilliers. *Diagrammes de Voronoï*, 2000.

[Diggle 03] P.J. Diggle. Statistical analysis of spatial point patterns. Edward arnold, london edition, 2003.

[Dormann 02] D. Dormann, T. Libotte, C.J. Weijer & T. Bretschneider. *Simultaneous quantification of cell motility and protein-membrane-association using active contours.* Cell Motility and the Cytoskeleton, vol. 52, no. 4, pages 221–230, 2002.

[Draine 94] B.T. Draine & P.J. Flatau. *Discrete-dipole approximation for scattering calculations.* Journal of the Optical Society of America A, vol. 11, no. 4, pages 1491–1499, 1994.

[Elias 84] H. Elias & D.M. Hyde. A guide to practical stereology, volume 139. S Karger AG, 1984.

[Euclide 01] Euclide. *Éléments, Géométrie des solides.* In Les Éléments, volume 4. Paris, presses universitaires de france edition, 2001.

[Gruy 01] F. Gruy. *Formation of small silica aggregates by turbulent aggregation.* Journal of colloid and interface science, vol. 237, no. 1, pages 28–39, 2001.

[Gruy 08] F. Gruy & S. Jacquier. *The chord length distribution of a two-sphere aggregate.* Computational Materials Science, vol. 44, no. 2, pages 218–223, 2008.

[Gruy 11] F. Gruy. *Communication personnelle.* 2011.

[Hadwiger 57] H. Hadwiger. Vorlesungen Über inhalt, oberfläche und isoperimetrie. Springer, Berlin, springer edition, 1957.

[Han 98] J.H. Han & D.-Y. Kim. *Determination of three-dimensional grain size distribution by linear intercept measurement.* Acta Materialia, vol. 46, no. 6, pages 2021–2028, 1998.

[Hanish 84] K.H. Hanish. *On Palm and second-order quantities of point processes and germ-grain modeis.* Wiss. Sitzungen Stochastik WSS-01/84. Akademic der Wissenschaften der DDR, Berlin, 1984.

[Harrington 93] R.F. Harrington. Field computation by moment methods. Wiley-IEEE Press, 1993.

[Hausdorff 05] F. Hausdorff. Set theory. Chelsea Pub Co, 2005.

[Horvath 09] H. Horvath. *Light scattering : Mie and more - Commemorating 100 years of Mie's 1908 publication.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 110, no. 11, pages 783–786, 2009.

[Hulst 81] H.C. Van De Hulst. Light scattering by small particles. Dover publications inc. edition, 1981.

[ISS 09] ISS. *International Society for Stereology.* http ://www.stereologysociety.org/, 2009.

[Jacquier 06a] S. Jacquier. *Méthodes approchées pour les propriétés optiques d'agrégats de particules sphériques non absorbantes.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne, FRANCE, 2006.

[Jacquier 06b] S. Jacquier & F. Gruy. *Approximation of the light scattering cross-section for aggregated spherical non-absorbent particles.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 106, no. 1-3, pages 133–144, 2006.

[Jacquier 08a] S. Jacquier & F. Gruy. *Anomalous diffraction approximation for light scattering cross section : Case of ordered clusters of non-absorbent spheres.*

Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 109, no. 5, pages 789–810, 2008.

[Jacquier 08b] S. Jacquier & F. Gruy. *Anomalous diffraction approximation for light scattering cross section : Case of random clusters of non-absorbent spheres.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 109, no. 17-18, pages 2794–2803, 2008.

[Jacquier 10] S. Jacquier & F. Gruy. *Application of scattering theories to the characterization of precipitation processes.* In Single Light Scattering and Radiative Transfer., Light Scattering Reviews 5, pages 37–78. Kokhanovsky, Alexander A., springer praxis book edition, 2010.

[Janoo 98] V.C. Janoo. *Quantification of Shape, Angularity and Surface Texture of Base Course Materials.* Special Report 98-1, US Army Corps of Engineers Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH, 1998.

[Kahnert 02] F.M. Kahnert. *Numerical methods in electromagnetic scattering theory.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 79-80, pages 775–824, 2002.

[Karnesky 07] R.A. Karnesky, C.K. Sudbrack & D.N. Seidman. *Best-fit ellipsoids of atom-probe tomographic data to study coalescence of [gamma]' (L12) precipitates in Ni-Al-Cr.* Scripta Materialia, vol. 57, no. 4, pages 353–356, 2007.

[Kerker 69] M. Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation.* 1969.

[Ketcham 05] R.A. Ketcham. *Three-dimensional grain fabric measurements using high-resolution X-ray computed tomography.* Journal of Structural Geology, vol. 27, no. 7, pages 1217–1228, 2005.

[Khlebtsov 10] N.G. Khlebtsov & L.A. Dykman. *Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 111, no. 1, pages 1–35, 2010.

[Kullback 51] S. Kullback & R. A. Leibler. *One information and sufficiency.* In Annals of Mathematical Statistics, volume 22, pages 79–86. 1951.

[Kullback 97] S. Kullback. Information theory and statistics. Dover Pubns, 1997.

[Kwan 99] A.K.H. Kwan, C.F. Mora & H.C. Chan. *Particle shape analysis of coarse aggregate using digital image processing.* Cement and Concrete Research, vol. 29, no. 9, pages 1403–1410, 1999.

[Lagarrigue 10a] M. Lagarrigue, J. Debayle, S. Jacquier, F. Gruy & J.C. Pinoli. *Geometrical Characterization of Various Shaped 3D-Aggregates of Primary Spherical Particules by Radial Distribution Functions.* In Image Analysis and Recognition,2010, PT II, Proceedings, Lecture Notes in Computer Science, volume 6112, Part II of *Lecture Notes in Computer Science*, pages 434–443, Povoa de Varzim, Portugal, 2010. Springer-Verlag Berlin, Hiedelberger Platz 3, D-14197 Berlin, Germany.

[Lagarrigue 10b] M. Lagarrigue, S. Jacquier, J. Debayle, J.C. Pinoli & F. Gruy. *Multiscale agglomerates : relationship between morphology and optical properties.* In WCPT 2010, Proceeding, 2010.

[Langston 01] P.A. Langston & F.J. Trevor. *Non-Spherical 2-Dimensional Particle Size Analysis from Chord Measurements using Bayes' Theorem.* Particle & Particle Systems Characterization, vol. 18, no. 1, pages 12–21, 2001.

[Launeau 96] P. Launeau & P.Y.F. Robin. *Fabric analysis using the intercept method.* Tectonophysics, vol. 267, no. 1-4, pages 91–119, 1996.

[Leech 05] J. Leech & J. Buddenhagen. *Bioelectromagnetism Matlab Toolbox.* http ://eeg.sourceforge.net, 2005.

[Lemoine 06] M. Lemoine & C. Terquem. *Physique et Astrophysique nucléaires.* In Cours de 3ème année. École Polytechnique, 2006.

[Li 10] H. Li, C. Liu, L. Bi, P. Yang & G.W. Kattawar. *Numerical accuracy of "equivalent" spherical approximations for computing ensemble-averaged scattering properties of fractal soot aggregates.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 111, no. 14, pages 2127–2132, 2010.

[Luchnikov 02] V.A. Luchnikov, M.L. Gavrilova, N.N. Medvedev & V.P. Voloshin. *The Voronoi-Delaunay approach for the free volume analysis of a packing of balls in a cylindrical container.* Future Generation Computer Systems, vol. 18, no. 5, pages 673–679, 2002.

[Maxwell-Garnett 04] J.C. Maxwell-Garnett. *Colours in metal glasses and in metalic films.* volume 203, pages 38–420. Philosophical transactions of the royal society of london edition, 1904.

[Meakin 88] P. Meakin. *Fractal aggregates.* In Advances in Colloid and Interface science, volume 28, pages 249–331. 1988.

[Mecke 80] J. Mecke & D. Stoyan. *Stereological problems for spherical particles.* Mathematische Nachrichten, vol. 96, pages 311–317, 1980.

[Mecke 00] K.R. Mecke & D. Stoyan. Statistical physics and spatial statistics : The art of analyzing spatial structures and pattern formation. Springer, springer edition, 2000.

[Mecke 05] K.R. Mecke & D. Stoyan. *Morphological characterization of point patterns.* BIOMETRICAL JOURNAL, vol. 47, no. 4, pages 473–488, 2005.

[Mie 08] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen.* In Annalen der Physik, volume 3 of *25*, pages 377–445. Vierte folge edition, 1908.

[Mikli 01] V. Mikli, H. Kaerdi, P. Kulu & M. Besterci. *Characterization of powder particule morphology.* In Characterization of powder particule morphology, volume 7 of *1*, pages 22–34. Estonian Academic Science Engineering, 2001.

[Minkowski 03] H. Minkowski. *Volumen und Oberfläche.* Mathematische Annalen, vol. 57, no. 4, pages 447–495, 1903.

[Mishchenko 10a] M.I. Mishchenko, L.D. Travis & D.W. Mackowski. *T-matrix method and its applications to electromagnetic scattering by particles : A current perspective.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 111, no. 11, pages 1700–1703, 2010.

[Mishchenko 10b] M.I. Mishchenko, N.T. Zakharova, G. Videen, N.G. Khlebtsov & T. Wriedt. *Comprehensive T-matrix reference database : A 2007-2009 update.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 111, no. 4, pages 650–658, 2010.

[Moliton 05] J.P. Moliton. *Interaction ions-matière.* In Cours de 3ème année. École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges, 2005.

[Okada 09] Y. Okada & A.A. Kokhanovsky. *Light scattering and absorption by densely packed groups of spherical particles.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 110, no. 11, pages 902–917, 2009.

[Okada 10] Y. Okada. *Light Scattering Reviews.* In Numerical simulations of light scattering and absorption characteristics of aggregates, volume 5, Part1, pages 3–35. Numerical simulations of light scattering and absorption characteristics of aggregates edition, 2010.

[Pirard 07] E. Pirard, S. Lebichot & W. Krier. *Particle texture analysis using polarized light imaging and grey level intercepts.* International Journal of Mineral Processing, vol. 84, no. 1-4, pages 299–309, 2007.

[Platon 96] Platon. *Timée.* In Timée/Critias, pages 55e–56c. Garnier-Flammarion edition, 1996.

[Riley 41] N.A. Riley. *Projection sphericity.* Journal of Sedimentary Petrology, vol. 11, pages 94–97, 1941.

[Ripley 76] B.D. Ripley. *The Second-Order Analysis of Stationary Point Processes.* Journal of Applied Probability, vol. 13, no. 2, pages 255–266, 1976.

[Ripley 04] B.D. Ripley. Spatial statistics. Wiley-IEEE, 2004.

[Rouseel 93] P.J. Rouseel, J. Vanhellemont & H.E. Maes. *Numerical aspects of the implementation of effective-medium approximation models in spectroscopic ellipsometry regression software.* Thin Solid Films, vol. 234, no. 1-2, pages 423–427, 1993.

[Rucklidge 96] W. Rucklidge. Efficient visual recognition using the hausdorff distance. Springer Verlag, 1996.

[Russ 07] J.C. Russ. The image processing handbook. CRC, 2007.

[Saleh 09] K. Saleh & P. Guigon. *Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés.* Techniques de l'ingénieur (en ligne), vol. J 2251, 2009.

[Salermo 05] M. Salermo & M. Banzato. *Minkowski measures for image analysis in scanning probe microscopy.* In Microscopy and Analysis„ pages 13–15. 2005.

[Santalo 04] L. A. Santalo. Integral geometry and geometric probability. Cambridge University Press, 2 edition, 2004.

[Sastry 97a] S. Sastry, D.S. Corti, P. Debenedetti & F.H. Stillinger. *Statistical geometry of particle packings. I. Algorithm for exact determination of connectivity, volume, and surface areas of void space in monodisperse and polydisperse sphere packings.* Physical Review E, vol. 56, no. 5, pages 5524–5532, 1997.

[Sastry 97b] S. Sastry, P. Debenedetti & F. Stillinger. *Statistical geometry of particle packings. II. "Weak spots" in liquids.* Physical Review E, vol. 56, no. 5, pages 5533–5543, 1997.

[Shannon 48] C. E. Shannon & W. Weaver. *The mathematical theory of communication.* Bell System Technical Journal, vol. 27, pages 379–423, 1948.

[Shen 08] Y. Shen, B.T. Draine & E.T. Johnson. *Modeling Porous Dust Grains with Ballistic Aggregates. I. Geometry and Optical Properties.* Astrophysical Journal, vol. 689, no. 1, pages 260–275, 2008.

[Shen 09] Y. Shen, B.T. Draine & E.T. Johnson. *Modeling Porous Dust Grains with Ballistic Aggregates. II. Light Scattering Properties.* Astrophysical Journal, vol. 696, no. 2, pages 2126–2137, 2009.

[Shon 09] I.J. Shon, I.K. Jeong, I.Y. Ko, J.M. Doh & K.D. Woo. *Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering.* Ceramics International, vol. 35, no. 1, pages 339–344, 2009.

[Soille 99] P. Soille. Morphological image analysis principles and applications. Springer Verlag, Berlin, springer verlag edition, 1999.

[Stoyan 94] D. Stoyan & H. Stoyan. Fractals, random shapes and point fields : methods of geometrical statistics. Wiley New York, 1994.

[Stoyan 95] D. Stoyan, W.S. Kendall, J. Mecke & L. Ruschendorf. Stochastic geometry and its applications. Wiley Chichester, 1995.

[Stoyan 00a] D. Stoyan & A. Penttinen. *Recent applications of point process methods in forestry statistics.* Statistical Science, vol. 15, no. 1, pages 61–78, 2000.

[Stoyan 00b] D Stoyan & H. Stoyan. *Improving Ratio Estimators of Second Order Point Process Characteristics.* Scandinavian Journal of Statistics, vol. 27, no. 4, pages 641–656, 2000.

[Stoyan 01] D. Stoyan, H. Stoyan, A. Tscheschel & T. Mattfeldt. *On the estimation of distance distribution functions for point processes and random sets.* Image Anal. Stereol, vol. 20, pages 65–69, 2001.

[Triboulet 92] P. Triboulet, M. Cournil & G. Crawley. *Secondary nucleation of potassium dihydrogen phosphate (KDP) : Interest of a turbidimetric study.* Powder Technology, vol. 73, no. 3, pages 195–202, 1992.

[Wiscombe 79] W.J. Wiscombe. *Mie scattering calculations : advances in technique and fast, vector-speed computer codes.* Rapport technique, National Center for Atmospheric Research Technical Note, 1979.

[Wiscombe 80] W.J. Wiscombe. *Improved Mie scattering algorithms.* Applied Optics, vol. 19, pages 1505–1509, 1980.

[Xu 95] Y.L. Xu. *Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres.* Applied Optics, vol. 34, no. 21, pages 4573–4588, 1995.

[Xu 97] Y.L. Xu. *Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres : far field.* Applied Optics, vol. 36, no. 36, pages 9496–9508, 1997.

[Xu 98] Y.L. Xu. *Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres : asymmetry parameter.* Physics Letters A, vol. 249, no. 1-2, pages 30–36, 1998.

[Xu 01] Y.L. Xu & B.Å.S. Gustafson. *A generalized multiparticle Mie-solution : further experimental verification.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 70, no. 4-6, pages 395–419, 2001.

[Xu 03a] Y.L. Xu. *Radiative scattering properties of an ensemble of variously shaped small particles.* Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics, vol. 67, no. 4, 2003.

[Xu 03b] Y.L. Xu & N. G. Khlebtsov. *Orientation-averaged radiative properties of an arbitrary configuration of scatterers.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 79-80, pages 1121–1137, 2003.

[Xu 04a] Y.L. Xu. *Radiative-scattering signatures of an ensemble of nonspherical particles.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 89, no. 1-4, pages 385–419, 2004.

[Xu 04b] Y.L. Xu. *T-matrix theory of electromagnetic scattering by partciles and its applications : a comprehensive reference database.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 88, no. 1-3, pages 357–406, 2004.

**ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE**

N° d'ordre : 2011 EMSE 0607

**Marthe LAGARRIGUE**

# OPTICAL AND GEOMETRICAL CHARACTERIZATION OF SUBMICRON MULTI-SCALE AGGREGATES OF SPHERICAL PARTICLES QUITE SCATTERING

**Speciality :** Image, Vision, Signal

**Keywords :** Multi-scale aggregates, Scattering Cross Section, Morphology, Approximation.

**Abstract :**

Multiscale aggregates (zinc sulfide : ZnS, ...) have physical and physicochemical properties of great industrial interest (e.g. pharmaceutical industry, material, environment). The overall objective of this thesis is to characterize these multiscale aggregates by an optical method on the one hand, and a geometric study of the other. The goal is to find simple relations between optical and geometrical properties. The results presented are valid for any material with high refractive index.

The first step of this work is to build in a simple way the multi-scale aggregate (like ordered arrangement of spherical elementary particles). Different aggregates are then geometrically modeled thanks to predefined design parameters (e.g. particles radius, aggregates overall volume). A preliminary analysis of optical and geometrical analysis is then performed to determine the relevant parameters : the average scattering cross section ($\overline{Csca}^{Xu}$), calculated using a generalization of the Mie theory (GMM for Generalized Multiparticle Mie) developped by Y.L. Xu, and specific geometric values features. An analysis of the behavior of the optical parameter and the geometrical characteristics (e.g. compactness, volume of matter...), with respect to the construction parameters of the aggregates, is then performed.

A second step is to study variations of $\overline{Csca}^{Xu}$ value versus the variation of the geometrical parameter of aggregates. Mathematical relations characterizing these variations are established. Finally, a study on the approximation of the $\overline{Csca}^{Xu}$ value is carried out. A power law is proposed which is basedon previous optical approximate methods and on the selection of geometrical characteristics of the aggregates. The optical properties and geometrical characteristics of the clusters are fairly extensive and contrasted to give a general groundwork to this study. The work done opens various perspectives such as the confrontation of the theoretical mathematical model obtained, with experiment.

**ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE**

N° d'ordre : 2011 EMSE 0607

**Marthe LAGARRIGUE**

# CARACTÉRISATION GÉOMÉTRIQUE ET OPTIQUE DES AGRÉGATS SUBMICRONIQUES MULTI-ÉCHELLES DE PARTICULES SPHÉRIQUES TRES DIFFUSANTES

**Spécialité :** Image, Vision, Signal

**Mots-clefs :** Agrégats multi-échelles, Section efficace de diffusion, Morphologie, Approximation.

**Résumé :**

Les agrégats multi-échelles (sulfure de zinc : ZnS, ...) ont des propriétés physiques et physicochimiques présentant un grand intérêt industriel (industrie pharmaceutique, matériau, environnement...). L'objectif général de cette thèse est de caractériser ces agrégats multi-échelles par une méthode optique d'une part, et par une étude géométrique d'autre part. Le but est de trouver des relations simples entre propriétés optiques et géométriques. Les résultats présentés sont valables pour tout matériau à haut indice de réfraction.

Ce travail comporte une première étape de modélisation en étudiant tout d'abord des modèles simples d'agrégats multi-échelles (agencement ordonné de particules élémentaires sphériques). Différents agrégats sont alors géométriquement modélisés suivant des paramètres de construction prédéfinis (volume global des agrégats, rayon des particules primaires...). Une analyse préliminaire optique puis une analyse géométrique sont alors effectuées afin de déterminer les paramètres respectifs à étudier : la section efficace moyenne de diffusion ($\overline{Csca}^{Xu}$), calculée au moyen d'une extension de la théorie de Mie (GMM pour Generalized Multiparticle Mie) d'Y-L Xu, et des caractéristiques géométriques spécifiques (volume de matière, compacité...).

Une seconde étape consiste à étudier les variations de la valeur de $\overline{Csca}^{Xu}$ en fonction de celles des paramètres géométriques des agrégats. Des relations caractérisant ces variations sont établies. Enfin, une expression approchée pour la valeur de $\overline{Csca}^{Xu}$ est recherchée sous la forme d'une loi de puissance, reposant sur des méthodes optiques approchées existantes et sur la sélection de caractéristiques géométriques pertinentes. Le modèle mis en place est robuste et présente un compromis entre précision et complexité. Le travail réalisé ouvre diverses perspectives comme la confrontation du modèle mathématique théorique obtenu, avec l'expérience.