

La théorie de MIE et l'approximation dipolaire discrète pour le calcul des propriétés radiatives des milieux particuliers

Application aux matériaux nanostructurés

Franck ENGUEHARD
CEA / Le Ripault, BP 16, 37260 Monts, France
(franck.enguehard@cea.fr)

1 Introduction

Le transfert radiatif au sein d'un milieu semi-transparent est décrit par un champ spatio-temporel de luminance monochromatique directionnelle $L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$, notation dans laquelle λ , \mathbf{r} , \mathbf{n} et t désignent respectivement la longueur d'onde, le vecteur position, le vecteur direction (unitaire) et le temps. Ce champ $L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$ est régi par une équation de transport intégro-différentielle dite Equation de Transfert Radiatif (ETR) dont l'écriture générale est la suivante [1] :

$$\frac{1}{c_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t)}{\partial t} + \mathbf{n} \cdot \nabla_r L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) = -(\kappa_\lambda + \sigma_\lambda) L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) + \kappa_\lambda n_\lambda^2 L_\lambda^0(T(\mathbf{r}, t)) \dots \quad (1)$$

$$\dots + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\mathbf{n}', \mathbf{n}) L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}', t) d\Omega'$$

Dans cette formulation, c_λ est la vitesse de propagation de l'énergie dans le milieu semi-transparent, et la notation ∇_r désigne le gradient par rapport à la position \mathbf{r} ; n_λ est l'indice de réfraction (*i. e.* la partie réelle de l'indice optique complexe m_λ) du milieu, $T(\mathbf{r}, t)$ le champ spatio-temporel de température régnant en son sein, et la notation $L_\lambda^0(T)$ désigne la luminance du rayonnement d'équilibre à la température T ; enfin, les quantités κ_λ , σ_λ et $\Phi_\lambda(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ sont les propriétés radiatives de volume du milieu, à savoir son coefficient d'absorption, son coefficient de diffusion et sa fonction de phase de diffusion respectivement. Introduisant le coefficient d'extinction $\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$ et l'albédo de diffusion $\omega_\lambda = \sigma_\lambda / \beta_\lambda$, la version stationnaire de l'ETR (1) (valable à des échelles de temps telles que la propagation du rayonnement peut être considérée comme étant instantanée) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \mathbf{n} \cdot \nabla_r L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) = -L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) + (1 - \omega_\lambda) n_\lambda^2 L_\lambda^0(T(\mathbf{r}, t)) + \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\mathbf{n}', \mathbf{n}) L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}', t) d\Omega' \quad (2)$$

et il apparaît que les données d'entrée de cette équation, outre le champ $T(\mathbf{r}, t)$, se réduisent aux propriétés radiatives β_λ , ω_λ et $\Phi_\lambda(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ du milieu. Par ailleurs, le calcul du vecteur flux radiatif $\Phi^R(\mathbf{r}, t)$ résultant d'intégrations spectrale et directionnelle du champ de luminance vectorielle $L_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{n}, t) \mathbf{n}$, il s'ensuit que l'évaluation du champ spatio-temporel $\Phi^R(\mathbf{r}, t)$ nécessite la connaissance préalable des propriétés radiatives β_λ , ω_λ et $\Phi_\lambda(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ du milieu semi-transparent sur toutes les longueurs d'onde λ d'une bande spectrale utile liée au niveau de température régnant dans le milieu [2].

Dans ce document, nous nous intéressons aux milieux semi-transparentes non pas homogènes mais particuliers, *i. e.* constitués d'une phase solide ou liquide dispersée sous forme de particules dans un milieu hôte n'absorbant pas le rayonnement ; les nuages (ensembles de gouttelettes d'eau ou de cristaux de glace en suspension dans l'air), les fumées (où cette fois ce sont de fines particules solides qui sont en suspension dans l'air), l'atmosphère (population de molécules gazeuses se comportant comme autant de particules de très faible taille) ou encore les matériaux nanostructurés constitués de nanoparticules solides agglomérées sont quelques exemples particuliers de cette famille de milieux semi-transparentes hétérogènes. Nous allons voir qu'il existe des outils théoriques permettant de calculer les spectres des propriétés radiatives β_λ , ω_λ et $\Phi_\lambda(\mathbf{n}', \mathbf{n})$ de ces milieux ; dans ce qui suit, nous proposons le survol de deux de ces techniques basées sur la théorie de MIE d'une part et sur l'approximation dipolaire discrète d'autre part.

Ce document sera structuré en trois grandes parties. Dans un premier temps, nous aborderons la théorie de l'interaction entre un rayonnement et une particule ou une population de particules, et nous présenterons les résultats de cette théorie applicables au cas général de la particule de forme quelconque. Nous nous focaliserons ensuite sur le cas particulier de la particule de forme sphérique : les formules principales de la théorie de MIE seront écrites, et les résultats de cette théorie seront illustrés par le calcul des propriétés radiatives d'un nuage de gouttelettes d'eau sur un large spectre de longueurs d'onde. Enfin, nous aborderons la théorie de l'approximation dipolaire discrète, et nous montrerons que cette technique de modélisation peut, dans une certaine mesure, combler une lacune importante de la théorie de MIE, à savoir l'incapacité de cette théorie à rendre compte de l'agencement spatial de la matière dans les propriétés radiatives qu'elle produit.

Avant de commencer, nous voudrions attirer l'attention sur les deux points suivants :

- Tous les développements théoriques qui vont suivre seront monochromatiques, ce qui signifie qu'ils concerneront une longueur d'onde λ donnée ; l'indice « λ » rappelant le caractère monochromatique sera donc omis et sous-entendu.

- Tous les champs électromagnétiques que nous serons amenés à manipuler seront des champs harmoniques dans le temps ; conformément à une convention que l'on trouve dans la plupart des références classiques d'optique, nous associerons à ces champs des évolutions temporelles non pas en $\exp(i\omega t)$ mais en $\exp(-i\omega t)$, expression dans laquelle $i = \sqrt{-1}$ et ω et t désignent respectivement la pulsation et le temps. Cette précision n'est pas anodine : en particulier, elle impose à l'indice optique complexe m une partie imaginaire positive, ce qui signifie que dans tout ce document, l'indice optique complexe m sera exprimé sous la forme $m = n + i\chi$ dans laquelle n et χ désignent respectivement l'indice de réfraction et l'indice d'extinction. Attention : on trouve dans la littérature des expressions analytiques de la théorie de Mie basées sur la convention $\exp(i\omega t)$ (et donc sur l'écriture $m = n - i\chi$ de l'indice optique complexe) et par conséquent différant quelque peu des formules auxquelles nous aboutirons.

2 Absorption et diffusion par une particule de forme arbitraire et par une population de telles particules

La grande majorité des résultats présentés dans cette partie a été tirée du chapitre 3 de l'ouvrage de C. F. BOHREN et D. R. HUFFMAN, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* [3], qui constitue sans aucun doute une référence incontournable dans ce domaine.

2.1 Champ électromagnétique incident ; vecteur de Poynting et puissance surfacique associés

Pour commencer, considérons une particule (indiquée 1) de forme, taille et matériau constitutif spécifiés, isolée dans l'espace tridimensionnel rempli d'un milieu hôte (indiqué 2) non absorbant. La particule est éclairée par une onde électromagnétique incidente se propageant dans le milieu 2 et que l'on peut, sans aucune perte de généralité, supposer monochromatique (de longueur d'onde λ_2 , de pulsation ω et de vecteur d'onde (quantité scalaire) $k_2 = 2\pi / \lambda_2 = \omega / c_2$) et plane ; le champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)\}$ associé à l'onde incidente a donc une expression du type :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e} \exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \\ \nabla \times \mathbf{E}_{\text{inc}} = -\frac{\partial \mathbf{B}_{\text{inc}}}{\partial t} \quad \& \quad \mathbf{H}_{\text{inc}} = \frac{\mathbf{B}_{\text{inc}}}{\mu_2} \end{array} \right. \rightarrow \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t) = \frac{k_2}{\mu_2 \omega} (\mathbf{u} \times \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)) \quad (3)$$

Dans ces formules (3) :

- L'indice « inc » signifie « incident » ;
- L'indice « 2 » réfère aux propriétés physiques du milieu 2 : μ_2 est sa perméabilité magnétique ; quant à la longueur d'onde λ_2 et la célérité de la lumière c_2 dans le milieu 2, ces deux quantités valent respectivement λ_0 / n_2 et c_0 / n_2 où l'indice « 0 » réfère au vide et n_2 désigne l'indice de réfraction du milieu 2 à la longueur d'onde λ_0 , de sorte que le vecteur d'onde k_2 s'exprime indifféremment par $k_2 = 2\pi n_2 / \lambda_0$ ou $k_2 = \omega n_2 / c_0$;
- Les notations **E**, **B** et **H** désignent respectivement le champ électrique, l'induction magnétique et le champ magnétique ;
- La grandeur E_0 est l'amplitude (en $V.m^{-1}$) du champ électrique incident \mathbf{E}_{inc} ; cette quantité peut être considérée réelle sans aucune perte de généralité (la prendre complexe ne ferait que décaler le terme de phase $(k_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ d'une constante) ;
- Le vecteur **e**, unitaire, indique la polarisation du champ \mathbf{E}_{inc} ; à la différence de l'amplitude E_0 , il doit être envisagé que cette polarisation **e** puisse prendre des valeurs complexes, ce qui est le cas lorsque l'onde incidente présente une polarisation non pas linéaire mais elliptique ; dans ce cas, la condition « **e** unitaire » s'écrit $\|\mathbf{e}\| = 1$ en étendant la définition de la norme aux vecteurs complexes de la manière suivante :

$$\|\mathbf{x}\| = \sqrt{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}^*} \quad (4)$$

la notation \mathbf{x}^* désignant le complexe conjugué de \mathbf{x} ;

- Enfin, le vecteur **u**, lui aussi unitaire ($\|\mathbf{u}\| = 1$), indique la direction de propagation de l'onde incidente ; à la différence de la polarisation **e**, ce vecteur **u** est toujours un vecteur réel ; par ailleurs, **u** est orthogonal à **e**, ce qui se traduit par la relation $\mathbf{u} \cdot \mathbf{e} = 0$.

Au champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{inc}(\mathbf{r},t)\}$ exprimé en (3) peut être associée une puissance surfacique $\psi(\mathbf{r},t)$ qui, dans le cas général d'un champ électromagnétique $\{\mathbf{E}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}(\mathbf{r},t)\}$ quelconque, se calcule *via* le vecteur de Poynting $\mathbf{S}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \times \mathbf{H}(\mathbf{r},t)$ de ce champ ; le vecteur $\mathbf{S}(\mathbf{r},t)$ ainsi défini, qui a pour dimension des $W.m^{-2}$, spécifie l'amplitude et la direction du flux d'énergie électromagnétique en tout point et à chaque instant. Lorsque le champ $\{\mathbf{E}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}(\mathbf{r},t)\}$ évolue de façon sinusoïdale dans le temps (*i. e.* en $\exp(-i\omega t)$), on démontre que

le vecteur de Poynting $\mathbf{S}(\mathbf{r},t)$ évolue lui aussi de façon sinusoïdale autour d'une valeur moyenne $\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \rangle$ valant :

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}(\mathbf{r},t) \times \mathbf{H}^*(\mathbf{r},t)] \quad (5)$$

et qui est la seule quantité que la plupart des instruments de mesure sont capables d'évaluer. Appliquant ce résultat (5) au champ électromagnétique incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t)\}$ exprimé en (3), on obtient :

$$\langle \mathbf{S}_{\text{inc}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_2 E_0^2}{2\mu_2 \omega} \mathbf{u} \quad (6)$$

Le vecteur de Poynting moyenné dans le temps $\langle \mathbf{S}_{\text{inc}}(\mathbf{r}) \rangle$ est donc un vecteur constant, de norme

$$\frac{k_2 E_0^2}{2\mu_2 \omega},$$

et en tout point orienté selon la direction de propagation \mathbf{u} . La puissance surfacique ψ_{inc}

associée à l'éclairement incident a donc pour expression :

$$\boxed{\psi_{\text{inc}} = \frac{k_2 E_0^2}{2\mu_2 \omega}} \quad (7)$$

2.2 Champs électromagnétiques au sein de la particule et diffusé par celle-ci

Sous l'effet de l'éclairement incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t)\}$, un champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_1(\mathbf{r},t)\}$ va apparaître au sein de la particule. Par ailleurs, l'interaction entre la particule et le rayonnement incident va produire un champ électromagnétique diffusé par la particule dans le milieu 2 (voir figure 1) ; ce champ, que nous noterons $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t)\}$ (l'indice « sca » faisant référence au mot anglais « scattered »), sera superposé au champ incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t)\}$ dans le milieu 2, de sorte que le champ électromagnétique total régnant dans le milieu 2 sera le champ $\{\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t) + \mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_2(\mathbf{r},t) = \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t) + \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t)\}$.

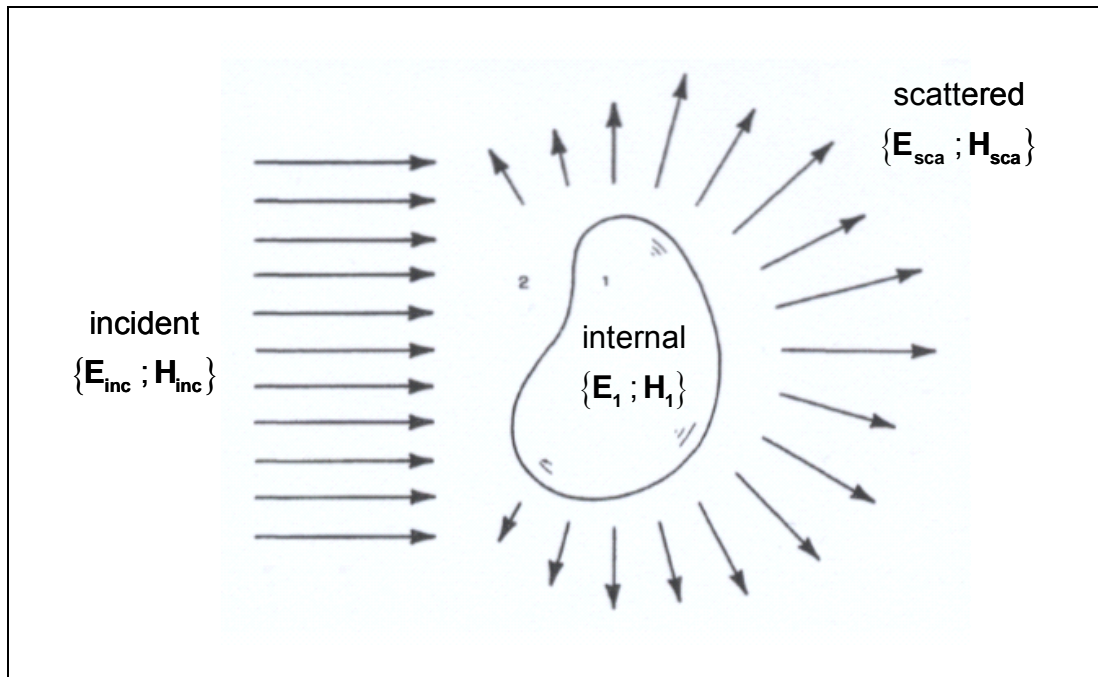


Figure 1 : champs électromagnétiques incident, interne (*i. e.* régnant au sein de la particule) et diffusé par la particule (figure tirée de [3]).

A ce stade, on se trouve confronté au problème de la détermination des expressions des deux champs électromagnétiques inconnus, à savoir le champ $\{\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_1(\mathbf{r},t)\}$ dans la particule (milieu 1) et le champ $\{\mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{sca}(\mathbf{r},t)\}$ dans le milieu hôte (milieu 2). Ces deux champs vérifient chacun les quatre équations de Maxwell débarrassées des termes de charges et courants libres ; les évolutions temporelles de nos champs étant sinusoïdales (*i. e.* en $\exp(-i\omega t)$), ces quatre équations s'écrivent :

$$\boxed{\nabla \cdot \mathbf{E}_\alpha = 0 \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{H}_\alpha = 0 \quad , \quad \nabla \times \mathbf{E}_\alpha = i\omega \mu_\beta \mathbf{H}_\alpha \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{H}_\alpha = -i\omega \varepsilon_\beta \mathbf{E}_\alpha} \quad (8)$$

la notation ε faisant référence à la notion de permittivité diélectrique, et le couple (α, β) valant (1,1) pour le champ $\{\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_1(\mathbf{r},t)\}$ et (sca,2) pour le champ $\{\mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{sca}(\mathbf{r},t)\}$. Cet ensemble d'équations (8) est assorti de conditions de continuité à l'interface entre la particule et le milieu hôte ; celles-ci concernent naturellement les champs totaux dans les deux milieux en présence, soit donc le champ $\{\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_1(\mathbf{r},t)\}$ dans la particule et le champ $\{\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_2(\mathbf{r},t)\}$ dans le milieu environnant, et expriment la continuité des composantes tangentielle des champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{H} de part et d'autre de l'interface. Le vecteur position \mathbf{R} désignant un point quelconque de l'interface, et le vecteur \mathbf{N} étant le vecteur unitaire normal à l'interface en \mathbf{R} et orienté vers l'extérieur de la particule, les conditions de continuité à l'interface s'écrivent donc :

$$\boxed{[\mathbf{E}_2(\mathbf{R},t) - \mathbf{E}_1(\mathbf{R},t)] \times \mathbf{N} = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad [\mathbf{H}_2(\mathbf{R},t) - \mathbf{H}_1(\mathbf{R},t)] \times \mathbf{N} = \mathbf{0}} \quad (9)$$

L'ensemble d'équations (8) et (9) constitue un système mathématique complet ; par conséquent, le problème de la détermination des deux champs électromagnétiques inconnus $\{\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_1(\mathbf{r},t)\}$ et $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t)\}$ est formellement résolu. Malheureusement, lorsque la forme de la particule ne présente pas de symétrie géométrique particulière, il s'avère impossible de trouver des solutions analytiques à ces deux champs, et seules des techniques numériques permettent de les évaluer.

2.3 Puissances éteinte, absorbée et diffusée par la particule

Nous supposons à ce stade que le champ $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t)\}$ diffusé par la particule dans le milieu hôte est connu. Construisons une sphère fictive Σ de rayon suffisamment grand pour qu'elle emprisonne complètement la particule ; la puissance électromagnétique Ψ_2 traversant cette sphère fictive Σ vers son intérieur est donnée par l'opposé du flux du vecteur de Poynting dans le milieu 2 $\langle \mathbf{S}_2(\mathbf{r}) \rangle$ à travers Σ :

$$\Psi_2 = - \int_{\Sigma} \langle \mathbf{S}_2(\mathbf{R}) \rangle \cdot \mathbf{N} d\Sigma \quad (10)$$

le vecteur position \mathbf{R} étant un point quelconque de la sphère, et le vecteur \mathbf{N} étant le vecteur unitaire normal à la sphère en \mathbf{R} et orienté vers l'extérieur de celle-ci. Le vecteur de Poynting $\langle \mathbf{S}_2(\mathbf{r}) \rangle$ ayant pour expression $\frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t) \times \mathbf{H}_2^*(\mathbf{r},t)]$ d'une part, le champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_2(\mathbf{r},t)\}$ résultant de la superposition des champs incident et diffusé d'autre part, il s'ensuit que la puissance Ψ_2 peut se décomposer en trois termes selon l'écriture suivante :

$$\Psi_2 = \Psi_{\text{inc}} - \Psi_{\text{sca}} + \Psi_{\text{couplage}} \quad (11)$$

les puissances Ψ_{inc} , Ψ_{sca} et Ψ_{couplage} ayant pour expressions :

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{inc}} &= - \int_{\Sigma} \langle \mathbf{S}_{\text{inc}}(\mathbf{R}) \rangle \cdot \mathbf{N} d\Sigma = - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} \text{Re}[\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{R},t) \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*(\mathbf{R},t)] \cdot \mathbf{N} d\Sigma \\ \Psi_{\text{sca}} &= + \int_{\Sigma} \langle \mathbf{S}_{\text{sca}}(\mathbf{R}) \rangle \cdot \mathbf{N} d\Sigma = + \frac{1}{2} \int_{\Sigma} \text{Re}[\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{R},t) \times \mathbf{H}_{\text{sca}}^*(\mathbf{R},t)] \cdot \mathbf{N} d\Sigma \\ \Psi_{\text{couplage}} &= - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} \text{Re} \left\{ [\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{R},t) \times \mathbf{H}_{\text{sca}}^*(\mathbf{R},t)] + [\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{R},t) \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*(\mathbf{R},t)] \right\} \cdot \mathbf{N} d\Sigma \end{aligned} \quad (12)$$

Le terme Ψ_{inc} est (au signe près) le flux du vecteur de Poynting incident au travers de la sphère Σ ; cette sphère étant entièrement incluse dans le milieu hôte supposé non absorbant, il s'ensuit que la puissance Ψ_{inc} ne peut être que nulle. L'égalité (11) se réduit donc à :

$$\Psi_{\text{couplage}} = \Psi_2 + \Psi_{\text{sca}} \quad (13)$$

nouvelle écriture dans laquelle les deux puissances Ψ_2 et Ψ_{sca} à droite du signe égal sont toutes deux positives ou nulles :

- La puissance Ψ_2 est définie comme étant fournie (algébriquement) à l'intérieur de Σ . Ψ_2 est le flux vers l'intérieur de Σ du vecteur de Poynting $\langle \mathbf{S}_2(\mathbf{r}) \rangle$ associé au champ électromagnétique total $\{\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_2(\mathbf{r},t)\}$ régnant dans le milieu hôte, et ce flux ne peut être que positif ou nul : en effet, $\Psi_2 < 0$ signifierait que de la puissance associée au champ total sort globalement de la surface fermée Σ , ce qui n'est possible que si le volume matériel emprisonné par Σ produit de l'énergie électromagnétique (situation que nous excluons ici). Par conséquent, Ψ_2 est ≥ 0 et représente la puissance absorbée dans le volume limité par la sphère fictive Σ ; ce volume n'étant constitué que de la particule d'une part et du milieu environnant supposé non absorbant d'autre part, il s'ensuit que Ψ_2 , toujours ≥ 0 , est la puissance absorbée par la particule. Nous noterons donc dorénavant Ψ_{abs} cette puissance Ψ_2 .
- Quant à la puissance Ψ_{sca} exprimée en (12), son interprétation physique est très simple : cette puissance correspond au flux algébrique vers l'extérieur de Σ du vecteur de Poynting $\langle \mathbf{S}_{\text{sca}}(\mathbf{r}) \rangle$ associé au champ électromagnétique diffusé $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t)\}$. Par conséquent, Ψ_{sca} n'est autre que la puissance du rayonnement électromagnétique diffusé par la particule.

Pour finir, intéressons-nous à la puissance Ψ_{couplage} exprimée en (12). Le vecteur de Poynting

$$\langle \mathbf{S}_{\text{couplage}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \left[\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r},t) \times \mathbf{H}_{\text{sca}}^*(\mathbf{r},t) \right] + \left[\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t) \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*(\mathbf{r},t) \right] \right\}$$

qui lui est associé est remarquable en ce sens qu'il couple les champs électromagnétiques incident et diffusé ; Ψ_{couplage} peut donc être interprétée comme étant une puissance résultant de phénomènes d'interaction entre les deux champs électromagnétiques en présence dans le milieu hôte. Par ailleurs, la puissance Ψ_{couplage} est positive puisqu'elle est égale à la somme des puissances Ψ_{abs} et Ψ_{sca} qui sont toutes deux positives ; il s'agit donc d'une puissance fournie à l'intérieur de Σ , ou encore d'une puissance qui disparaît de l'extérieur de Σ .

Ainsi, pour résumer les principaux résultats exposés ci-dessus, on retiendra les deux points importants suivants : (i) le milieu hôte dans lequel la particule est placée étant supposé non absorbant, il s'ensuit que la puissance Ψ_{couplage} est égale à la somme des deux puissances Ψ_{abs} et Ψ_{sca} ; (ii) $\Psi_{\text{abs}} \geq 0$ représente la puissance absorbée par la particule, tandis que $\Psi_{\text{sca}} \geq 0$ est égale à la puissance diffusée par celle-ci. La puissance $\Psi_{\text{couplage}} \geq 0$ est communément qualifiée de « puissance d'extinction » de la part de la particule, ou encore de « puissance éteinte » par celle-ci (nous noterons donc dorénavant Ψ_{ext} cette puissance), le terme « extinction » prenant ici le sens de disparition d'un photon de sa trajectoire initiale soit par absorption soit par déviation (le mot « déviation » étant synonyme du mot « diffusion »).

2.4 Expressions des puissances éteinte et diffusée en fonction des champs électriques incident et diffusé

L'expression de la puissance Ψ_{ext} en fonction des champs électromagnétiques incident et diffusé se trouve parmi les formules (12) (il s'agit de la formule exprimant Ψ_{couplage}). Il est possible de réécrire cette expression uniquement à partir des champs électriques $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ en faisant appel à un résultat mathématique très utile et qui est une forme particulière d'un théorème vieux de plus de cent ans appelé le théorème optique. Ce résultat est donné sans démonstration dans [3], et les auteurs soulignent qu'il est obtenu après une quantité considérable de manipulation algébrique ; nous l'admettrons donc. Selon ce résultat, l'expression (12) de la puissance Ψ_{ext} peut se transformer en :

$$\Psi_{\text{ext}} = \frac{2\pi\epsilon_2 c_2}{k_2^2} \operatorname{Re} \left\{ \left[\left(\frac{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]} \right)^* \cdot \left(\frac{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] / (-i k_2 r)} \right) \right] \right\}_{\substack{r \rightarrow +\infty \\ \theta = 0}} \quad (14)$$

la notation « Re » signifiant la partie réelle. Cette nouvelle formule de Ψ_{ext} nécessite quelques explications :

- Le terme entre crochets dans (14) doit être évalué pour $r \rightarrow +\infty$ et $\theta = 0$. Les notations r et θ désignent respectivement la norme du vecteur position \mathbf{r} ($r = \|\mathbf{r}\|$) et l'angle que fait celui-ci avec la direction de propagation de l'éclairement incident \mathbf{u} ($0 \leq \theta \leq \pi$). Par conséquent la formule (14) fait intervenir les propriétés du champ électrique diffusé (i) dans la zone dite radiative, ou encore en champ lointain, domaine qui est atteint dès que le produit $k_2 r$ est grand devant 1, et (ii) dans une direction de diffusion bien particulière qui est la direction « vers l'avant », sans déviation.

- Le terme $\frac{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]}$ apparaissant dans (14) représente le champ électrique incident débarrassé de sa dépendance spatio-temporelle. Dans une certaine mesure, il en est de même du terme $\frac{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] / (-ik_2 r)}$ lorsque le champ électrique diffusé $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ est considéré en champ lointain : en effet, dans la zone radiative, ce champ $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ est approximativement transverse (*i. e.* $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{r} \approx 0$) et présente une forme asymptotique du type [4] :

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \sim \frac{\exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)]}{-ik_2 r} \mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})} \quad (15)$$

expression dans laquelle (i) le vecteur \mathbf{n} est le vecteur unitaire parallèle et de même sens que \mathbf{r} ($\mathbf{n} = \mathbf{r} / r$) et (ii) le champ vectoriel $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$ (communément appelé champ d'amplitude vectorielle du champ électrique diffusé $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$) est fonction non plus du vecteur position \mathbf{r} mais uniquement de sa direction \mathbf{n} . Le terme de champ lointain $\frac{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] / (-ik_2 r)}$ figurant dans (14) apparaît donc comme étant le champ électrique diffusé débarrassé de ses dépendances en distance (r) et en temps (t) mais conservant sa dépendance en direction (\mathbf{n}) puisqu'il n'est autre que le champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$.

Revenons un instant sur un point souligné plus haut : l'expression (14) de la puissance éteinte Ψ_{ext} fait intervenir les propriétés du champ électrique diffusé $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ dans une unique direction de diffusion bien particulière, la direction dite « vers l'avant », sans déviation, correspondant à une valeur nulle de l'angle de diffusion θ et à une direction de diffusion \mathbf{n} égale à la direction de propagation \mathbf{u} . Ce dernier point est un résultat très curieux du théorème optique : en effet, la puissance éteinte apparaît ne dépendre que de l'amplitude de diffusion vers l'avant, alors que physiquement on conçoit l'extinction comme étant l'effet combiné de l'absorption par la particule et de la diffusion de la part de celle-ci dans toutes les directions de l'espace ... Une interprétation de ce résultat curieux énoncé par le théorème optique est proposée dans [3].

Intéressons-nous à présent à la puissance Ψ_{sca} diffusée par la particule ; l'expression de cette puissance figure en (12). On peut tout à fait légitimement, dans cette formule, faire tendre le rayon R de la sphère fictive d'intégration Σ vers l'infini ; l'expression (15) du champ $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ en champ lointain est alors applicable ; quant au champ magnétique diffusé $\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ en champ lointain,

l'expression de ce champ découle de l'équation de Maxwell $\nabla \times \mathbf{E}_{\text{sca}} = i\omega\mu_2 \mathbf{H}_{\text{sca}}$ et des spécificités du champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)\}$ dans la zone radiative :

$$\nabla \times \mathbf{E}_{\text{sca}} = i\omega\mu_2 \mathbf{H}_{\text{sca}} \quad \& \quad \nabla \times \mathbf{H}_{\text{sca}} = ik_2 \mathbf{n} \times \mathbf{E}_{\text{sca}} \quad \rightarrow \quad \mathbf{H}_{\text{sca}} = \frac{k_2}{\omega\mu_2} \mathbf{n} \times \mathbf{E}_{\text{sca}} \quad (16)$$

Le calcul du vecteur de Poynting $\langle \mathbf{S}_{\text{sca}}(\mathbf{r}) \rangle$ est alors immédiat ; n'oubliant pas que $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} = 0$ en champ lointain, on aboutit à :

$$\langle \mathbf{S}_{\text{sca}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{k_2}{2\omega\mu_2} \|\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)\|^2 \mathbf{n} = \frac{1}{2\omega\mu_2 k_2 r^2} \|\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})\|^2 \mathbf{n} \quad (17)$$

de sorte que la puissance Ψ_{sca} s'exprime par :

$$\Psi_{\text{sca}} = \frac{1}{2\omega\mu_2 k_2 R^2} \int_{\Sigma} \|\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{N})\|^2 d\Sigma \quad (18)$$

L'intégrale de surface ci-dessus peut être transformée en une intégrale directionnelle sur 4π stéradians : en effet, $d\Sigma$ étant un élément de surface de la sphère fictive Σ de rayon R , la quantité $d\Sigma / R^2$ n'est autre que l'angle solide élémentaire $d\Omega$, de sorte que finalement nous retiendrons l'expression suivante de la puissance Ψ_{sca} :

$$\boxed{\Psi_{\text{sca}} = \frac{1}{2\omega\mu_2 k_2} \int_{4\pi} \|\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})\|^2 d\Omega} \quad (19)$$

2.5 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion de la particule ; efficacités associées ; fonction de phase de diffusion de la particule

La section efficace d'extinction C_{ext} de la particule est définie comme étant le rapport entre la puissance Ψ_{ext} éteinte par la particule (notion définie plus haut) et la puissance surfacique ψ_{inc} associée à l'éclairement incident (et exprimée en (7)) ; la quantité C_{ext} a donc les dimensions d'une surface. Les sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{sca} de la particule sont définies de manière tout à fait analogue : $C_{\text{abs}} = \Psi_{\text{abs}} / \psi_{\text{inc}}$ et $C_{\text{sca}} = \Psi_{\text{sca}} / \psi_{\text{inc}}$, de sorte que l'égalité $\Psi_{\text{ext}} = \Psi_{\text{abs}} + \Psi_{\text{sca}}$ liant les trois puissances se traduit par l'égalité $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}$ liant les trois sections efficaces.

Lorsque la particule est de forme sphérique, de rayon a , on ramène souvent ses sections efficaces à sa section géométrique πa^2 . On introduit ainsi de nouvelles quantités sans dimension appelées

efficacités : l'efficacité d'extinction Q_{ext} est définie par le rapport $C_{\text{ext}} / \pi a^2$, et de même pour les efficacités d'absorption Q_{abs} et de diffusion Q_{sca} . Encore une fois, ces trois efficacités vérifient de manière évidente l'égalité $Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}}$.

Concernant la fonction de phase de diffusion de la particule, son expression découle directement de celle (19) de la puissance diffusée Ψ_{sca} . En effet, cette expression (19) étant écrite sous la forme d'une intégrale directionnelle sur 4π stéradians d'une part, la fonction de phase de diffusion $\Phi(\mathbf{n})$ étant définie comme étant l'indicatrice directionnelle de probabilité de diffusion dans la direction \mathbf{n} d'autre part, il s'ensuit que cette fonction $\Phi(\mathbf{n})$ est tout simplement égale, à une constante multiplicative près, à la fonction $\|\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})\|^2$ apparaissant sous le signe intégral dans l'expression (19) de la puissance diffusée Ψ_{sca} . Si par ailleurs on applique à cette fonction $\Phi(\mathbf{n})$ la condition de normalisation $\int_{4\pi} \Phi(\mathbf{n}) d\Omega = 4\pi$ généralement retenue en transfert radiatif, alors l'expression de la fonction de phase de diffusion $\Phi(\mathbf{n})$ de la particule se déduit immédiatement :

$$\boxed{\Phi(\mathbf{n}) = \frac{2\pi}{\omega\mu_2 k_2 \Psi_{\text{sca}}} \|\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})\|^2} \quad (20)$$

2.6 Quelques considérations liées aux directions de propagation et de polarisation

A ce stade, il importe de rappeler qu'à la base de la théorie que nous venons de développer et des résultats auxquels nous avons abouti, il y avait l'hypothèse d'un éclaircissement incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)\}$ de directions de propagation \mathbf{u} et de polarisation \mathbf{e} données (se reporter à l'expression (3) que nous avons retenue pour cet éclaircissement incident). En conséquence, les diverses quantités que nous avons introduites au fur et à mesure de nos développements, à savoir les puissances Ψ_{ext} , Ψ_{abs} et Ψ_{sca} , les sections efficaces C_{ext} , C_{abs} et C_{sca} , les efficacités Q_{ext} , Q_{abs} et Q_{sca} ainsi que la fonction de phase de diffusion $\Phi(\mathbf{n})$ sont toutes dépendantes des deux vecteurs \mathbf{u} et \mathbf{e} (il serait donc de bon ton désormais de les noter $\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ et ainsi de suite, l'exposant « P » rappelant la nature polarisée du champ électromagnétique incident). Or le rayonnement thermique est un rayonnement non polarisé ; il importe donc d'étendre la définition des dix grandeurs listées ci-dessus à ce type d'éclaircissement.

Pour ce qui concerne les puissances, sections efficaces et efficacités, la prise en compte du caractère non polarisé de l'éclaircissement incident se fait de la manière suivante. Soumettons notre

particule à un champ électromagnétique incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)\}$ de direction de propagation \mathbf{u} spécifiée et non polarisé, ou plus précisément de polarisation \mathbf{e} fluctuant de manière aléatoire et équiprobable en terme de direction dans le plan vectoriel orthogonal à \mathbf{u} . Soit $\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ la puissance éteinte par la particule dans cette configuration d'éclairement ; dans cette notation $\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$, l'exposant « NP » rappelle la nature non polarisée du champ électromagnétique incident, et la dépendance de la puissance éteinte par rapport à la direction de propagation \mathbf{u} est explicitement indiquée. On peut classiquement démontrer (au moyen d'arguments similaires à ceux que l'on trouve par exemple dans [5] pour la détermination de l'expression du coefficient de réflexion en intensité en présence d'un éclairage incident non polarisé) que cette puissance éteinte $\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ est égale à la moyenne arithmétique des deux puissances $\Psi_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ et $\Psi_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w})$ que la particule aurait « éteintes » si celle-ci avait été soumise successivement à deux éclairagements incidents polarisés de direction de propagation \mathbf{u} et puissance surfacique ψ_{inc} inchangées et de polarisations \mathbf{v} et \mathbf{w} naturellement orthogonales à \mathbf{u} mais aussi orthogonales l'une à l'autre :

$$\boxed{\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) = \frac{\Psi_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) + \Psi_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w})}{2}} \quad (21)$$

(soulignons au passage qu'il est également démontré que la somme $\Psi_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) + \Psi_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w})$ est indépendante du choix du couple de vecteurs (\mathbf{v}, \mathbf{w}) constituant avec le vecteur \mathbf{u} une base orthonormée). Divisant l'égalité (21) par la puissance surfacique incidente ψ_{inc} , on aboutit à l'expression de la section efficace d'extinction de la particule en éclairage non polarisé :

$$C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) = \frac{\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})}{\psi_{\text{inc}}} = \frac{C_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) + C_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w})}{2} \quad (22)$$

Les résultats (21) et (22) concernant les puissance et section efficace d'extinction s'étendent aux puissances et sections efficaces d'absorption et de diffusion, de sorte que les égalités $\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) = \Psi_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) + \Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ et $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) = C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) + C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ restent valables. Pour ce qui concerne la fonction de phase de diffusion $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$ en éclairage non polarisé, son expression découle de celle de la puissance diffusée associée $\Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$:

$$\boxed{\Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) = \frac{\Psi_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) + \Psi_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w})}{2} = \frac{1}{4\omega\mu_2 k_2} \int_{4\pi} \left(\|\mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{n})\|^2 + \|\mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w}, \mathbf{n})\|^2 \right) d\Omega} \quad (23)$$

(avec les notations évidentes), de sorte que :

$$\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{\pi}{\omega \mu_2 k_2 \Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})} \left(\|\mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{n})\|^2 + \|\mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{w}, \mathbf{n})\|^2 \right) \quad (24)$$

2.7 Propriétés radiatives d'une population de particules

Pour conclure ce chapitre 2 de généralités, considérons l'interaction entre un éclairage incident et non plus une particule isolée mais une population de telles particules supposées toutes identiques en termes de forme, de taille et de matériau constitutif et orientées toutes de la même manière. On suppose en outre que les particules sont distribuées dans le milieu hôte de manière aléatoire avec une densité de probabilité uniforme ; soit n le nombre de particules par unité de volume.

Le coefficient d'extinction β du nuage de particules est, par définition, égal à la section efficace d'extinction (en éclairage non polarisé) cumulée par unité de volume ; ainsi défini, β a pour dimension des m^{-1} . Si on suppose que chaque particule du nuage interagit avec le rayonnement incident exactement de la même manière que si elle était isolée dans le milieu hôte (régime d'interaction rayonnement-matière dit indépendant), alors on démontre immédiatement que le coefficient d'extinction $\beta(\mathbf{u})$ (*a priori* fonction de la direction d'éclairage \mathbf{u}) s'exprime simplement en fonction de la section efficace d'extinction d'une particule en éclairage non polarisé $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ via la relation :

$$\beta(\mathbf{u}) = n C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) \quad (25)$$

Ce résultat s'étend aux coefficients d'absorption $\kappa(\mathbf{u})$ et de diffusion $\sigma(\mathbf{u})$ du nuage (quantités *a priori* directionnelles) : $\kappa(\mathbf{u}) = n C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ et $\sigma(\mathbf{u}) = n C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$, de sorte que (i) l'égalité $\beta(\mathbf{u}) = \kappa(\mathbf{u}) + \sigma(\mathbf{u})$ est vérifiée, et (ii) l'albédo directionnel $\omega(\mathbf{u})$ a pour expression $\omega(\mathbf{u}) = \sigma(\mathbf{u}) / \beta(\mathbf{u}) = C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) / C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$. Enfin, les particules étant supposées toutes identiques et orientées toutes de la même manière au sein du nuage, elles présentent toutes la même fonction de phase de diffusion $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$; cette fonction est par conséquent aussi la fonction de phase de diffusion du nuage de particules [6].

Le régime d'interaction rayonnement-matière indépendant est évidemment le plus simple à appréhender ; il correspond à la situation où la distance moyenne entre deux particules du nuage est suffisamment grande pour que l'interaction entre le champ électromagnétique et une particule donnée s'effectue sans aucun effet de mémoire des interactions du champ avec les autres particules. Si la densité volumique de particules devient suffisamment grande, il est clair que l'hypothèse d'indépendance du régime d'interaction tombe en défaut et que les égalités du type de

la relation (25) deviennent caduques. Nous reviendrons sur cette question au chapitre 3 ci-dessous consacré à la théorie de MIE.

3 La théorie de MIE

L'appellation « théorie de MIE » réfère à la résolution analytique du problème électromagnétique décrit au chapitre 2.2 (*i. e.* détermination des champs électromagnétiques $\{\mathbf{E}_1(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_1(\mathbf{r},t)\}$ dans la particule et $\{\mathbf{E}_2(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_2(\mathbf{r},t)\}$ à l'extérieur de celle-ci) lorsque la particule est de forme sphérique. Cette théorie doit son nom au physicien allemand Gustav MIE, qui publia ses calculs en 1908 [7] alors qu'il étudiait les propriétés d'absorption et de diffusion dans le visible de suspensions aqueuses de particules colloïdales d'or.

A partir de la solution analytique du problème électromagnétique de MIE, nous déduirons les expressions des sections efficaces d'extinction et de diffusion ainsi que celle de la fonction de phase de diffusion. Le passage des propriétés radiatives d'une particule isolée à celles d'une population de particules sera ensuite évoqué ; il sera là notamment question d'effets de dépendance de l'interaction rayonnement-matière (effet déjà mentionné au chapitre 2.7) et de distribution non uniforme des diamètres au sein de la population de particules. Enfin, nous conclurons ce chapitre 3 par l'examen d'un calcul typique de MIE concernant l'évaluation des propriétés radiatives d'un nuage.

Comme nous allons le voir très bientôt, les expressions mathématiques de MIE sont passablement complexes. Dans le but d'alléger les notations, nous avons donc pris le parti dans tout ce chapitre 3 d'écrire nos développements analytiques sans le terme harmonique temporel $\exp(-i\omega t)$ qui sera omis et sous-entendu.

3.1 Solution analytique du problème électromagnétique de MIE

L'accession à cette solution passe par un parcours mathématique assez fastidieux ; celui-ci est correctement documenté dans les références [3] et [8], et l'annexe A de ce document présente une description résumée des quatre étapes principales du processus de résolution. Ici, nous nous contenterons de donner l'expression analytique du champ électromagnétique diffusé $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r},t)\}$, car ce résultat suffit pour exprimer certaines des grandeurs d'interaction rayonnement-particule introduites au chapitre 2, à savoir les puissances et sections efficaces d'extinction et de diffusion ainsi que la fonction de phase de diffusion.

La particule sphérique, de rayon a , est supposée éclairée par une onde incidente plane et polarisée, de direction de propagation \mathbf{u} et de polarisation \mathbf{e} ($\mathbf{e} \perp \mathbf{u}$); le champ électrique incident $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r})$ a donc pour expression :

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}) = E_0 \mathbf{e} \exp(ik_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}) \quad (26)$$

La symétrie géométrique présentée par la particule incite tout naturellement à s'orienter vers un système de coordonnées sphériques (r, θ, φ) , dans lequel les deux angles θ et φ sont définis par $\theta = \widehat{(\mathbf{u}, \mathbf{r})}$ ($0 \leq \theta \leq \pi$) d'une part, et par $\varphi =$ angle polaire avec \mathbf{e} de la projection orthogonale de \mathbf{r} dans le plan vectoriel orthogonal à \mathbf{u} ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$) d'autre part. Dans ce système de coordonnées, le champ électromagnétique diffusé $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$ issu des calculs de MIE a l'expression analytique suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{+\infty} E_n (-b_n \mathbf{M}_{o1n}^{h2}(r, \theta, \varphi) + i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{h2}(r, \theta, \varphi)) \\ \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi) = \frac{\nabla \times \mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)}{i\omega\mu_2} = \frac{k_2}{i\omega\mu_2} \sum_{n=1}^{+\infty} E_n (-b_n \mathbf{N}_{o1n}^{h2}(r, \theta, \varphi) + i a_n \mathbf{M}_{e1n}^{h2}(r, \theta, \varphi)) \end{array} \right. \quad (27)$$

Cette formulation nécessite quelques explications :

- Les coefficients E_n ($n \geq 1$) ont pour expressions $E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$.
- Les deux séries $(a_n)_{n \geq 1}$ et $(b_n)_{n \geq 1}$, couramment appelées séries de MIE, ont des expressions assez complexes qui se simplifient quelque peu dans le cas particulier où la particule et le milieu hôte présentent des perméabilités magnétiques identiques. Les coefficients a_n et b_n ($n \geq 1$) se calculent alors au moyen des relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n = \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \\ b_n = \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \end{array} \right. \quad (28)$$

dans lesquelles :

- Les fonctions $\psi_n(\rho)$ et $\xi_n(\rho)$ sont les fonctions de Ricatti-Bessel définies respectivement par :

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) \quad \text{et} \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n(\rho) \quad (29)$$

les notations j_n et h_n référant respectivement aux fonctions sphériques de Bessel et de Hankel (voir annexe A pour plus de détails).

- La grandeur x , définie par $x = k_2 a$, est un paramètre sans dimension couramment appelé paramètre de taille rapporté au milieu hôte (milieu 2) ; x est réel car le milieu hôte est supposé non absorbant.
- La grandeur m , définie par $m = m_1 / m_2 = k_1 / k_2$, est elle aussi un paramètre sans dimension et représente le contraste d'indice optique complexe entre la particule et le milieu hôte ; le produit $m x$ est égal à $k_1 a$, paramètre de taille rapporté à la particule (milieu 1) et quantité éventuellement complexe si la particule est constituée d'un matériau absorbant le rayonnement.

A l'examen des expressions (28), il apparaît que les deux séries de coefficients de diffusion a_n et b_n ne sont fonctions que des deux paramètres sans dimension introduits ci-dessus que sont d'une part le paramètre de taille x (réel) et d'autre part le contraste d'indice optique complexe m (éventuellement complexe).

- Enfin, les fonctions $\mathbf{M}_{e_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{M}_{o_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{N}_{e_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi)$ et $\mathbf{N}_{o_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi)$ sont qualifiées d'harmoniques sphériques vectorielles (voir annexe A pour plus de détails), et ont les expressions analytiques suivantes :

$$\mathbf{M}_{e_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi) = -h_n(k_2 r) \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \sin \varphi \mathbf{e}_\theta - h_n(k_2 r) \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \cos \varphi \mathbf{e}_\varphi \quad (30)$$

$$\mathbf{M}_{o_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi) = h_n(k_2 r) \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \cos \varphi \mathbf{e}_\theta - h_n(k_2 r) \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{e_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi) = & n(n+1) \frac{h_n(k_2 r)}{k_2 r} P_n^1(\cos \theta) \cos \varphi \mathbf{e}_r \dots \\ & \dots + \frac{1}{k_2 r} \frac{d(rh_n(k_2 r))}{dr} \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \cos \varphi \mathbf{e}_\theta \dots \\ & \dots - \frac{1}{k_2 r} \frac{d(rh_n(k_2 r))}{dr} \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{o_{1n}}^{h_2}(r, \theta, \varphi) = & n(n+1) \frac{h_n(k_2 r)}{k_2 r} P_n^1(\cos \theta) \sin \varphi \mathbf{e}_r \dots \\ & \dots + \frac{1}{k_2 r} \frac{d(rh_n(k_2 r))}{dr} \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \sin \varphi \mathbf{e}_\theta \dots \\ & \dots + \frac{1}{k_2 r} \frac{d(rh_n(k_2 r))}{dr} \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \cos \varphi \mathbf{e}_\varphi \end{aligned} \quad (33)$$

dans lesquelles la notation P_n^1 réfère aux fonctions associées de Legendre de première espèce et $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi)$ désigne la base orthonormée directe locale associée aux coordonnées sphériques (r, θ, φ) .

3.2 Expressions des sections efficaces d'extinction et de diffusion et de la fonction de phase de diffusion

Connaissant à présent l'expression analytique (27) du champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$ diffusé par la particule sphérique, nous pouvons exploiter les résultats (14) et (19) du chapitre 2.4 pour calculer les puissances éteinte $\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ et diffusée $\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ par ladite particule.

L'expression du champ $\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)$ en champ lointain s'obtient à partir de (27) et à l'aide des deux équivalences suivantes :

$$h_n(\rho) \sim \frac{(-i)^n \exp(i\rho)}{i\rho} \quad \text{et} \quad h_n'(\rho) \sim \frac{(-i)^n \exp(i\rho)}{\rho} \quad \text{lorsque} \quad \rho \rightarrow \infty \quad (34)$$

Tous calculs faits, on aboutit à :

$$\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi) \sim E_0 \frac{\exp(ik_2 r)}{-ik_2 r} \left[S_2(\cos \theta) \cos \varphi \mathbf{e}_\theta - S_1(\cos \theta) \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi \right] \quad \text{lorsque} \quad r \rightarrow \infty \quad (35)$$

expression dans laquelle on a introduit les fonctions S_1 et S_2 définies par :

$$\begin{cases} S_1(\cos \theta) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta) \right] \\ S_2(\cos \theta) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta) \right] \end{cases} \quad (36)$$

les fonctions π_n et τ_n étant elles-mêmes définies par :

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad \text{et} \quad \tau_n(\cos \theta) = \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta} \quad (37)$$

A ce stade, le calcul de la puissance éteinte $\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ sur la base de la formule (14) est immédiat.

Sachant que $\pi_n(1) = \tau_n(1) = \frac{n(n+1)}{2}$, on aboutit à l'expression :

$$\boxed{\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{\pi \varepsilon_2 c_2 E_0^2}{k_2^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n)} \quad (38)$$

qui ne montre de dépendance de $\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ ni avec la direction de propagation \mathbf{u} ni avec celle de polarisation \mathbf{e} ; ce résultat était somme toute attendu, étant donné les symétries géométriques particulières présentées par une particule sphérique. L'expression (38) est donc aussi celle de la puissance $\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}$ éteinte par la particule en éclairage non polarisé, quelle que soit la direction d'incidence de cet éclairage, de sorte que, divisant $\Psi_{\text{ext}}^{\text{NP}}$ d'abord par la puissance surfacique incidente Ψ_{inc} exprimée en (7) puis par la section géométrique πa^2 de la particule, on atteint successivement les expressions de la section efficace d'extinction de la particule $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}$ et de son efficacité associée $Q_{\text{ext}}^{\text{NP}}$:

$$\boxed{C_{\text{ext}}^{\text{NP}} = \frac{2\pi}{k_2^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad \text{et} \quad Q_{\text{ext}}^{\text{NP}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n)} \quad (39)$$

L'expression de la puissance $\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ diffusée par la particule découle directement de la formule (19) du chapitre 2.4. D'après (35), le champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{\text{sca}}^P(\mathbf{n})$, défini en (15), vaut :

$$\mathbf{A}_{\text{sca}}^P(\theta, \varphi) = E_0 \left[S_2(\cos\theta) \cos\varphi \mathbf{e}_\theta - S_1(\cos\theta) \sin\varphi \mathbf{e}_\varphi \right] \quad (40)$$

La puissance $\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ a donc pour expression :

$$\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{E_0^2}{2\omega\mu_2 k_2} \int_{4\pi} \left[|S_2(\cos\theta)|^2 \cos^2\varphi + |S_1(\cos\theta)|^2 \sin^2\varphi \right] d\Omega \quad (41)$$

et ne dépend ni de \mathbf{u} ni de \mathbf{e} mais uniquement du paramètre de taille x et du contraste d'indice optique complexe m ; cette puissance est donc également la puissance $\Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}$ diffusée par la particule en éclairage non polarisé, quelle que soit la direction d'incidence de cet éclairage. Poursuivant le calcul de l'intégrale (41), et faisant usage de propriétés particulières d'orthogonalité des fonctions π_n et τ_n , on arrive à réduire l'expression de $\Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}$ à la formule simplifiée suivante :

$$\Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}} = \frac{\pi \varepsilon_2 c_2 E_0^2}{k_2^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \left[|a_n|^2 + |b_n|^2 \right] \quad (42)$$

de sorte que les expressions de la section efficace de diffusion de la particule $C_{\text{sca}}^{\text{NP}}$ et de son efficacité associée $Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}$ s'écrivent :

$$\boxed{C_{\text{sca}}^{\text{NP}} = \frac{2\pi}{k_2^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \left[|a_n|^2 + |b_n|^2 \right] \quad \text{et} \quad Q_{\text{sca}}^{\text{NP}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \left[|a_n|^2 + |b_n|^2 \right]} \quad (43)$$

Pour finir, venons-en à la fonction de phase de diffusion $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$ en éclairage non polarisé, dont l'expression générale figure en (24) au chapitre 2.6 ; les propriétés de symétrie géométrique

particulières présentées par une particule sphérique autorisent à transformer cette expression générale (24) en :

$$\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{\pi}{\omega \mu_2 k_2 \Psi_{\text{sca}}^{\text{NP}}} \left(\left\| \mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}(\theta, \varphi) \right\|^2 + \left\| \mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}\left(\theta, \varphi + \frac{\pi}{2}\right) \right\|^2 \right) \quad (44)$$

le champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{\text{sca}}^{\text{P}}(\theta, \varphi)$ étant exprimé en (40). Tous calculs faits, on aboutit sans difficulté à :

$$\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{|S_1(\cos \theta)|^2 + |S_2(\cos \theta)|^2}{\sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \left[|a_n|^2 + |b_n|^2 \right]} = \frac{2}{x^2 Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}} \left[|S_1(\cos \theta)|^2 + |S_2(\cos \theta)|^2 \right] \quad (45)$$

et il apparaît que la fonction de phase $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$ ainsi exprimée est à symétrie azimutale : elle ne dépend pas de l'angle φ mais uniquement de l'angle θ que fait la direction de diffusion \mathbf{n} avec celle d'incidence \mathbf{u} .

3.3 Cas particulier de la diffusion RAYLEIGH

Plusieurs cas limites de la théorie générale de MIE sont abondamment décrits dans la littérature [3 ; 6 ; 8] ; parmi ceux-ci, citons la diffusion RAYLEIGH lorsque x et $|m-1|x$ sont tous deux très petits devant 1, la diffusion RAYLEIGH-GANS lorsque $|m-1|$ et $|m-1|x$ sont tous deux très petits devant 1, ou encore l'optique géométrique (*i. e.* le tracé de rayons) et la théorie de la diffraction lorsque $x \gg 1$ (liste non exhaustive). Dans son ouvrage [8], H. C. VAN DE HULST propose une cartographie dans le plan (indice optique m ; paramètre de taille x) des différents cas particuliers d'interaction entre un rayonnement électromagnétique et une particule sphérique non absorbante (donc d'indice optique m réel) ; cette cartographie et le tableau l'accompagnant sont reproduits aux figures 2 et 3.

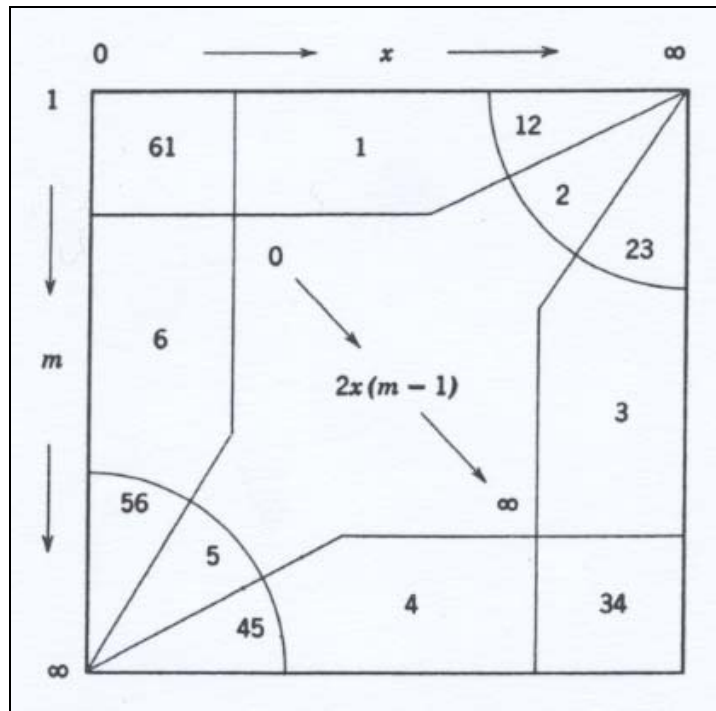


Figure 2 : cartographie dans le plan (indice optique m ; paramètre de taille x) des différents cas particuliers d'interaction entre un rayonnement électromagnétique et une particule sphérique non absorbante (donc d'indice optique m réel) (figure tirée de [8]).

Region	x	$m-1$	$x(m-1)$	Chapter or Section	Extinction Formula
61	s	s	s		$Q = (32/27)(m-1)^2x^4$
1	arb	s	s	(Rayleigh-Gans)	
12	l	s	s		$Q = 2(m-1)^2x^2$
2	l	s	arb	(anomalous diffraction)	
23	l	s	l		$Q = 2$
3	l	arb	l	(large spheres)	
34	l	l	l		$Q = 2$
4	arb	l	l	(total reflector)	
45	s	l	l		$Q = (10/3)x^4$
5	s	l	arb	(optical resonance)	
56	s	l	s		$Q = (8/3)x^4$
6	s	arb	s	(Rayleigh scattering)	

Figure 3 : tableau (tiré de [8]) associé à la cartographie de la figure 2.

Examinons en détail la diffusion RAYLEIGH, qui explique en particulier la couleur bleue du ciel ou encore l'apparence rouge du soleil à son coucher (les diffuseurs de la lumière visible étant ici les molécules gazeuses de la couche atmosphérique). Lorsque x et $|m-1|x$ sont tous deux très petits

devant 1, c'est aussi le cas de $|m|x$; on démontre alors que le coefficient de diffusion a_1 a pour équivalent :

$$a_1 \sim -\frac{2ix^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (46)$$

et que tous les autres coefficients de diffusion a_n ($n \geq 2$) et b_n ($n \geq 1$) sont infiniment petits devant a_1 . Il s'ensuit que les expressions (39), (43) et (45) des efficacités d'extinction et de diffusion et de la fonction de phase de diffusion se réduisent à :

$$Q_{\text{ext}}^{\text{NP}} = \frac{6}{x^2} \text{Re}(a_1) = 4x \text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) \quad \text{et} \quad Q_{\text{sca}}^{\text{NP}} = \frac{6}{x^2} |a_1|^2 = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (47)$$

$$\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{2}{x^2} \frac{9}{Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}} |a_1|^2 \left[|\tau_1(\cos \theta)|^2 + |\tau_1(\cos \theta)|^2 \right] = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (48)$$

de sorte que, si le contraste d'indice optique complexe m est tel que le groupement $\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)$

est « suffisamment non nul » (la condition $\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) = 0$ étant vérifiée pour $m^2 \in \mathbb{R}$), alors

l'efficacité de diffusion est très petite par rapport à celle d'extinction, elle-même devenant par conséquent à peu près égale à celle d'absorption.

3.4 Quelques informations d'ordre numérique

Les formules de MIE (28), (39), (43) et (45), publiées en 1908, sont longtemps restées sans suite du fait de la très grande difficulté de les exploiter quantitativement à cette époque. De nos jours, ce genre de problème n'existe plus ; cependant, les séries infinies apparaissant dans les formules de MIE sont des séries délicates, et il convient de les programmer avec précaution.

Au chapitre 4 de leur livre [3], BOHREN et HUFFMAN présentent une revue des moyens algorithmiques disponibles dans les années 1980 pour calculer numériquement les coefficients de diffusion a_n et b_n ainsi que les efficacités d'extinction $Q_{\text{ext}}^{\text{NP}}$ et de diffusion $Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}$. De façon générale, plus le paramètre de taille x est grand, ou plus son produit par le module du contraste d'indice optique complexe m est grand, plus les séries convergent lentement : ainsi l'étude de la diffusion de la lumière visible par une goutte d'eau de 1 mm de diamètre (x et $|m|x$ de l'ordre de 10^4) nécessiterait-elle le calcul de plusieurs dizaines de milliers de coefficients a_n et b_n pour des évaluations correctes des efficacités $Q_{\text{ext}}^{\text{NP}}$ et $Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}$. W. J. WISCOMBE [9] a proposé en 1996 un code de calcul baptisé MIEV0 réputé fiable en terme de précision des résultats jusqu'à des paramètres de taille de 20000 ; cependant, l'algorithme utilisé dans MIEV0 fait usage des dérivées

logarithmiques $D_n(\rho) = \frac{d[\ln(\psi_n(\rho))]}{d\rho}$ des fonctions de Ricatti-Bessel $\psi_n(\rho)$, et le calcul numérique de ces dérivées logarithmiques s'avère compliqué. Plus récemment, HONG DU [10] a mis au point un nouvel algorithme faisant intervenir non pas les dérivées logarithmiques mais les rapports $r_n(\rho) = \frac{\Psi_{n-1}(\rho)}{\Psi_n(\rho)}$ des fonctions $\psi_n(\rho)$; cette routine est très simple à implémenter, et a été testée avec succès jusqu'à un produit $|m|x$ valant 140000.

3.5 Déduction des propriétés radiatives d'une population de particules sphériques

Ce point a déjà été abordé au chapitre 2.7 ; à cette occasion, on a insisté sur le fait que le passage des propriétés radiatives d'une particule isolée à celles d'une population de particules était immédiat sous réserve que les trois conditions suivantes soient vérifiées : (i) les particules doivent être toutes identiques en termes de forme, de taille et de matériau constitutif et orientées toutes de la même manière ; (ii) les particules doivent être distribuées dans le milieu hôte de manière aléatoire avec une densité de probabilité uniforme ; (iii) enfin, la distance moyenne entre deux particules de la population doit être suffisamment grande pour que l'interaction entre le champ électromagnétique et une particule donnée s'effectue sans aucun effet de mémoire des interactions du champ avec les autres particules (régime d'interaction rayonnement-matière dit indépendant). Nous nous focalisons dorénavant sur les populations de particules sphériques, dont on supposera qu'elles vérifient la condition (ii) de distribution aléatoire dans le milieu hôte.

Soit f la fraction volumique de la population de particules dans le milieu hôte ; si f est suffisamment faible pour que la condition (iii) soit vérifiée, alors il est relativement simple d'intégrer dans les calculs de MIE une distribution non uniforme des rayons au sein de la population de particules. Pour ce faire, on introduit non pas un nombre de particules par unité de volume n comme au chapitre 2.7 mais une distribution $n(a)$ des rayons présents dans la population : $n(a)da$ est défini comme étant le nombre de particules par unité de volume dont le rayon est compris entre a et $a + da$, de sorte que la condition de normalisation de la fonction $n(a)$ s'écrit :

$$\int_0^{+\infty} \frac{4\pi a^3}{3} n(a) da = f \quad (49)$$

Une fois cette distribution $n(a)$ introduite, l'écriture des expressions des propriétés radiatives β , σ et $\Phi^{NP}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$ de la population de particules est immédiate : faisant usage du principe d'additivité

des sections efficaces, principe valide lorsque le régime d'interaction rayonnement-matière est indépendant, on aboutit aux formules suivantes des coefficients d'extinction β et de diffusion σ :

$$\beta = \int_0^{+\infty} n(a) C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(a) da \quad \text{et} \quad \sigma = \int_0^{+\infty} n(a) C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(a) da \quad (50)$$

les fonctions $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(a)$ et $C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(a)$ désignant les sections efficaces d'extinction et de diffusion d'une particule de la population de rayon a . De la même manière, sommant les puissances diffusées dans un angle solide élémentaire $d\Omega$ entourant une direction \mathbf{n} donnée par les différents intervalles élémentaires $[a, a + da]$ constituant la distribution de rayons, on arrive à exprimer la fonction de phase de diffusion $\Phi^{\text{NP}}(\theta = \widehat{(\mathbf{u}, \mathbf{n})})$ de la population de particules de la manière suivante :

$$\Phi^{\text{NP}}(\theta) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{+\infty} n(a) C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(a) \Phi^{\text{NP}}(a, \theta) da \quad (51)$$

la notation $\Phi^{\text{NP}}(a, \theta)$ désignant la fonction de phase de diffusion d'une particule de la population de rayon a .

Comme il a été indiqué plus haut, les formules (50) et (51) ci-dessus, de même que la formule (25) du chapitre 2.7 pour une population de particules toutes identiques, ont été obtenues sur la base du principe d'additivité des sections efficaces. Lorsque le régime d'interaction rayonnement-matière ne peut plus être considéré comme indépendant, par exemple parce que la fraction volumique de la population de particules est telle que les particules sont très proches les unes des autres en regard de la longueur d'onde, ce principe d'additivité ne tient plus. Dès lors se pose le problème de la détermination du type d'interaction rayonnement-matière (dépendant ou indépendant) lorsqu'un rayonnement de longueur d'onde donnée éclaire une population de particules de distribution de taille et fraction volumique données ; dans leur monographie [11], C. L. TIEN et B. L. DROLEN apportent des éléments de réponse à cette question en publiant une cartographie dans le plan (fraction volumique f ; paramètre de taille x) séparant les régimes d'interaction rayonnement-matière dépendant et indépendant. Cette cartographie est reproduite à la figure 4 ; elle concerne une population de particules sphériques de rayon uniforme et dispersées de manière aléatoire dans le milieu environnant. Le trait épais sur cette cartographie marque la séparation entre le régime indépendant (localisé aux fractions volumiques faibles et aux paramètres de taille élevés) et le régime dépendant. A l'examen de cette figure, on constate que dès que la fraction volumique f passe en deçà de 0.006, les effets de dépendance peuvent être ignorés ; il en est de même dès que le rapport c / λ passe au-delà de 0.5, λ désignant la longueur d'onde de l'éclairement et la grandeur c étant par définition l'espacement moyen entre deux particules au sein de la population.

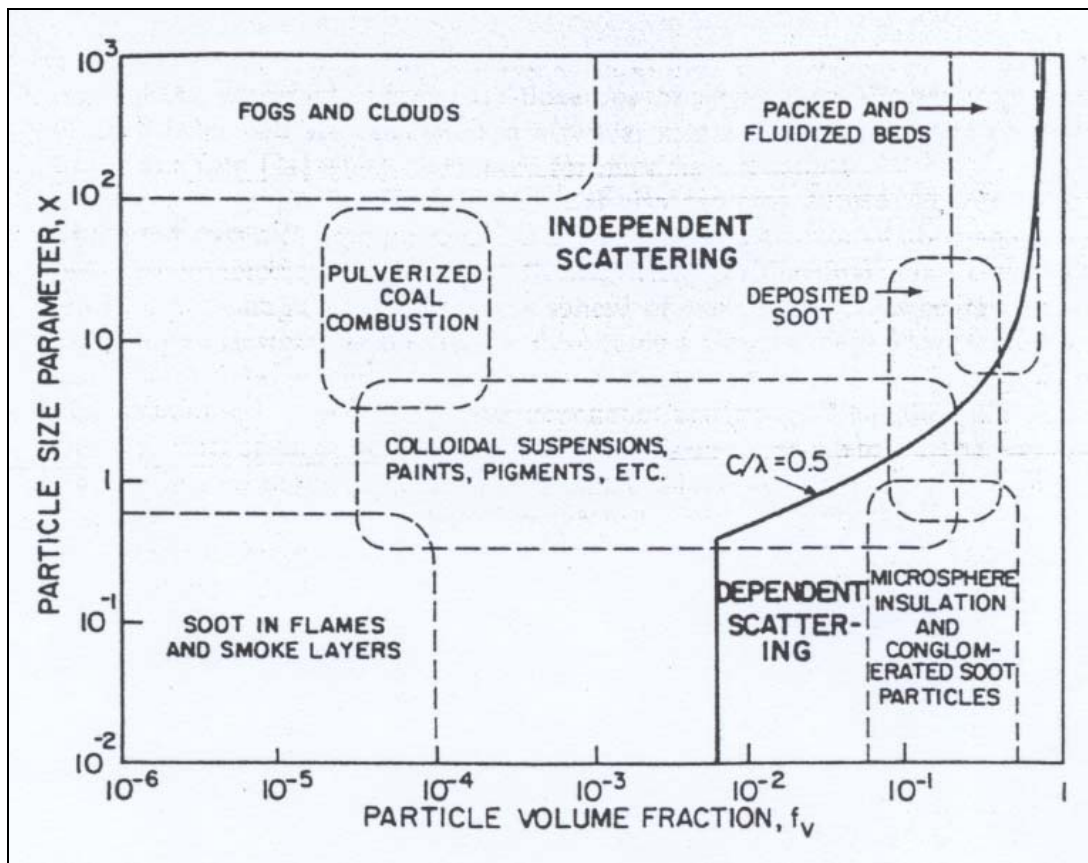


Figure 4 : cartographie dans le plan (fraction volumique f ; paramètre de taille x) séparant les régimes d'interaction rayonnement-matière dépendant et indépendant (figure tirée de [11]).

Dans la situation où l'interaction rayonnement-matière est de type dépendant, les propriétés radiatives de la population de particules ne se déduisent plus de manière simple des sections efficaces des particules considérées isolées dans le milieu environnant. Dans un article daté de 1988 [12], H. S. CHU, A. J. STRETTON et C. L. TIEN proposent une expression théorique du rapport de l'efficacité de diffusion en régime dépendant $Q_{sca}^{NP}(D)$ à son homologue en régime indépendant $Q_{sca}^{NP}(I)$ pour une population de particules sphériques de rayon uniforme et dispersées de manière aléatoire dans le milieu environnant :

$$\frac{Q_{sca}^{NP}(D)}{Q_{sca}^{NP}(I)} = \frac{(1-f)^4}{(1+2f)^2} \quad (52)$$

La fraction volumique f de la population de particules étant évidemment inférieure à 1, il s'ensuit que $Q_{sca}^{NP}(D) \leq Q_{sca}^{NP}(I)$: les effets de dépendance se traduisent par une diminution de l'efficacité de diffusion, cette diminution étant d'autant plus forte que la fraction volumique f est plus grande. Par ailleurs, il est fait état dans [12] de travaux expérimentaux montrant que la tendance constatée ci-dessus avec les efficacités de diffusion est rigoureusement inverse pour ce qui a trait aux efficacités d'absorption :

$$\frac{Q_{\text{abs}}^{\text{NP}}(D)}{Q_{\text{abs}}^{\text{NP}}(I)} \approx \left(\frac{Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}(D)}{Q_{\text{sca}}^{\text{NP}}(I)} \right)^{-1} \approx \frac{(1+2f)^2}{(1-f)^4} \quad (53)$$

Autrement dit, un régime d'interaction rayonnement-matière de type dépendant se traduit par deux effets simultanés et antagonistes : une diminution de l'efficacité globale de diffusion d'une part, et une augmentation de l'efficacité globale d'absorption d'autre part. Le lecteur intéressé par cette thématique pourra approfondir le sujet à partir d'un ouvrage de M. KAVIANY [13] ou d'une publication de D. BAILLIS et J.-F. SACADURA [14] ; ces deux références présentent des revues des connaissances concernant l'interaction dépendante et les effets associés.

3.6 Application de la théorie de MIE : calcul des propriétés radiatives d'un nuage

Pour conclure ce chapitre 3 consacré à la théorie de MIE, nous allons présenter des résultats de calculs issus de cette théorie pour un nuage constitué d'une population de gouttelettes d'eau en suspension dans l'air (assimilé au vide). La fraction volumique de gouttelettes sera prise égale à 10^{-4} (il s'agira donc d'un nuage dense) ; par ailleurs, les gouttelettes constituant le nuage seront supposées présenter toutes le même diamètre de $1 \mu\text{m}$. Les calculs de MIE seront effectués sur la bande spectrale $[0.3 \mu\text{m} ; 30 \mu\text{m}]$ couvrant le domaine visible et le proche infrarouge.

Le rayon a des gouttelettes et leur fraction volumique f étant précisés ($0.5 \mu\text{m}$ et 10^{-4} respectivement), la seule donnée manquante pour l'accomplissement du calcul est le spectre d'indice optique complexe $m_\lambda = n_\lambda + i\chi_\lambda$ de l'eau sur la bande de longueur d'onde examinée ; nous avons tiré ce spectre de la classique banque de données éditée par E. D. PALIK [15]. Il est reproduit sur le graphe de la figure 5 ; on en retiendra essentiellement que l'eau n'est pas du tout absorbante entre 0.3 et $1.2 \mu\text{m}$ ($\chi_\lambda < 10^{-5}$ sur cette bande), qu'elle présente un pic d'absorption assez intense à la longueur d'onde de $2.95 \mu\text{m}$ ($\chi_\lambda = 0.28$ à cette longueur d'onde), et qu'elle est assez absorbante entre 4.4 et $30 \mu\text{m}$ ($\chi_\lambda > 10^{-2}$ sur cette bande).

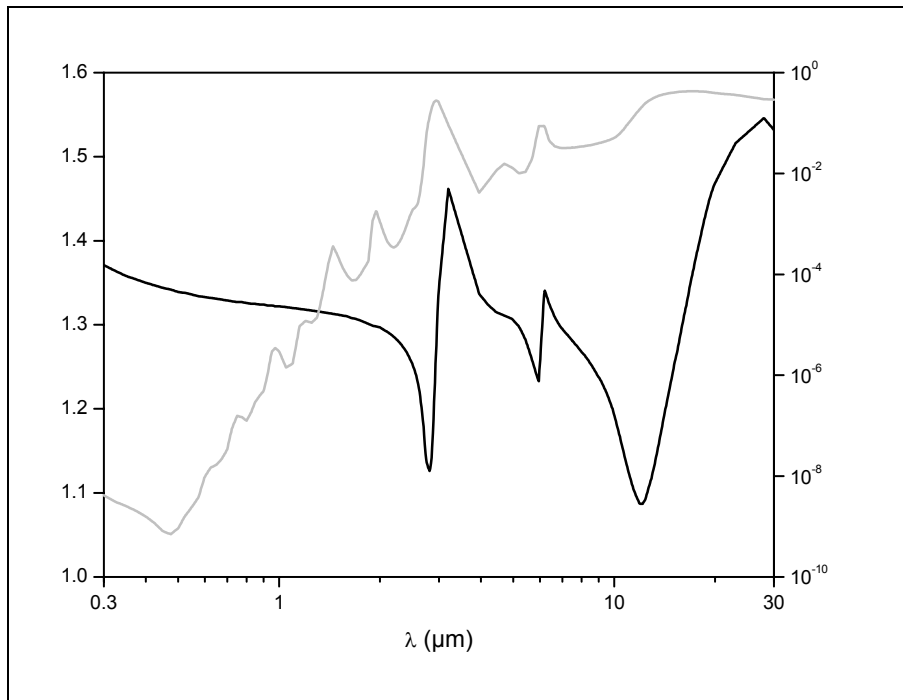


Figure 5 : spectre d'indice optique complexe $m_\lambda = n_\lambda + i\chi_\lambda$ de l'eau sur la bande spectrale [0.3 μm ; 30 μm] (données tirées de [15]) ; courbe noire et échelle de gauche : spectre d'indice de réfraction n_λ (sans unité) ; courbe grise et échelle de droite : spectre d'indice d'extinction χ_λ (sans unité).

La figure 6 présente les spectres de coefficient d'extinction β_λ et d'albédo de diffusion ω_λ du nuage issus des calculs de MIE. De 0.3 jusqu'à environ 1.8 μm , l'albédo ω_λ reste bloqué à la valeur 1 : l'indice d'extinction χ_λ de l'eau ayant des valeurs très faibles dans cette bande spectrale, le phénomène d'absorption est complètement dominé par celui de diffusion. Ce comportement s'inverse brutalement au niveau du pic d'absorption de l'eau évoqué plus haut et situé à la longueur d'onde de 2.95 μm : cette fois, le spectre d'albédo ω_λ présente un pic « orienté vers le bas » avec une valeur minimale de 0.09 tandis que le spectre de coefficient d'extinction β_λ présente quant à lui un pic « orienté vers le haut » avec une valeur maximale de 130 m^{-1} . Dans la partie infrarouge du spectre examiné, plus précisément à partir d'environ 4 μm , on constate que l'albédo ω_λ diminue régulièrement pour finir à la valeur 0 entre 11 et 30 μm . Deux raisons expliquent cette décroissance du spectre ω_λ : (i) aux grandes longueurs d'onde, l'eau devient absorbante car les valeurs de son spectre d'indice d'extinction χ_λ deviennent élevées ; (ii) dans cette plage spectrale, le paramètre de taille $x = 2\pi a / \lambda$ commence à être faible (il vaut 0.29 à $\lambda = 11 \mu\text{m}$ et 0.10 à $\lambda = 30 \mu\text{m}$), et conformément aux résultats que nous avons énoncés au chapitre 3.3 lors de notre examen de la diffusion RAYLEIGH, l'efficacité d'extinction (proportionnelle à x) devient rapidement dominante par rapport à celle de diffusion (proportionnelle à x^4). Ces deux

arguments conjugués expliquent pourquoi l'absorption du nuage gouverne son extinction dans le proche infrarouge. Pour finir, remarquons que dans le visible, le coefficient d'extinction β_λ reste compris dans l'intervalle $[250 \text{ m}^{-1} ; 600 \text{ m}^{-1}]$; la longueur caractéristique d'extinction, définie par l'inverse de β_λ , est donc de l'ordre de quelques mm : on a vraiment affaire ici à un nuage très dense et très diffusant dans le visible.

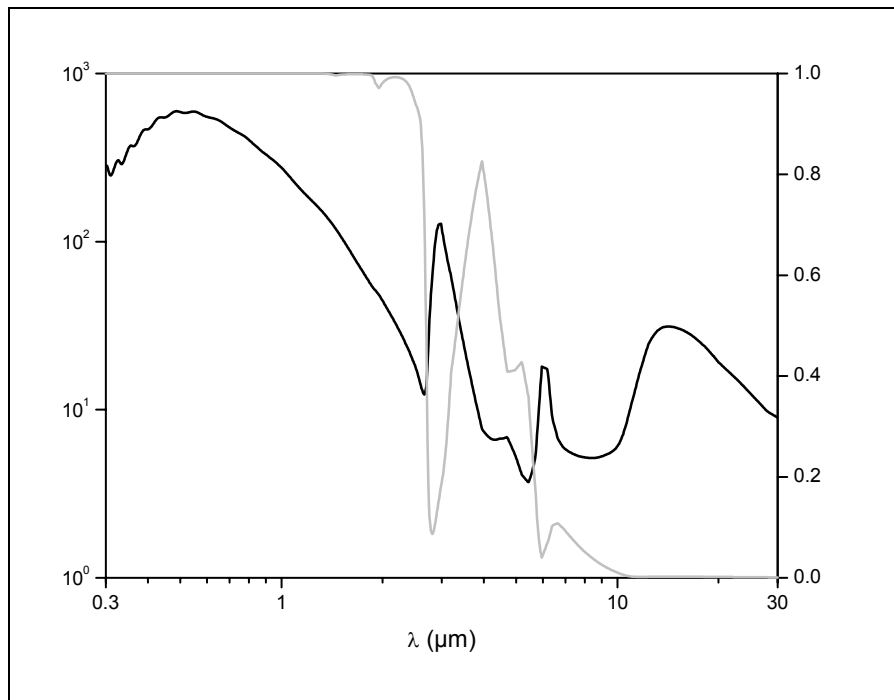


Figure 6 : spectres des propriétés radiatives β_λ et ω_λ du nuage issus des calculs de MIE ; courbe noire et échelle de gauche : spectre de coefficient d'extinction β_λ (exprimé en m^{-1}) ; courbe grise et échelle de droite : spectre d'albédo de diffusion ω_λ (sans unité).

Les fonctions de phase de diffusion prédites par la théorie de MIE dans la situation d'interaction étudiée ici méritent elles aussi quelques commentaires. La plage spectrale d'étude étant $[0.3 \mu\text{m} ; 30 \mu\text{m}]$, le paramètre de taille $x = 2\pi a / \lambda$ varie sur deux ordres de grandeur, d'environ 10 pour $\lambda = 0.3 \mu\text{m}$ à environ 0.1 pour $\lambda = 30 \mu\text{m}$, et il est intéressant d'examiner dans quelle mesure l'aspect directionnel du phénomène de diffusion est affecté par la valeur du paramètre x . Pour répondre à cette interrogation, nous avons calculé les fonctions de phase de diffusion prévues par la théorie de MIE pour trois longueurs d'onde particulières : $\lambda = 0.3 \mu\text{m}$ (*i. e.* $x \approx 10$), $\lambda = 3 \mu\text{m}$ (*i. e.* $x \approx 1$) et $\lambda = 30 \mu\text{m}$ (*i. e.* $x \approx 0.1$). Ces trois fonctions de phase sont représentées sous forme d'indicatrices directionnelles sur le graphe de la figure 7 ; concernant cette figure, on soulignera les deux points suivants : (i) pour en faciliter la lecture, nous avons divisé par 20 les valeurs de la fonction de phase correspondant à la longueur d'onde de $0.3 \mu\text{m}$; (ii) la flèche noire

apparaissant sur la figure marque la direction d'éclairement \mathbf{u} . L'examen des trois fonctions de phase tracées à la figure 7 montre à quel point la directionnalité du phénomène de diffusion est affectée par la valeur du paramètre de taille x : tandis que pour $x \approx 0.1$ la fonction de phase est très peu éloignée de l'isotropie (elle est en l'occurrence très proche de la fonction de phase de la diffusion RAYLEIGH exprimée en (48)), elle devient au contraire extrêmement directionnelle vers l'avant lorsque x commence à devenir grand. Cette propriété bien connue des fonctions de phase de diffusion de MIE est illustrée par d'autres calculs dans la référence [6].

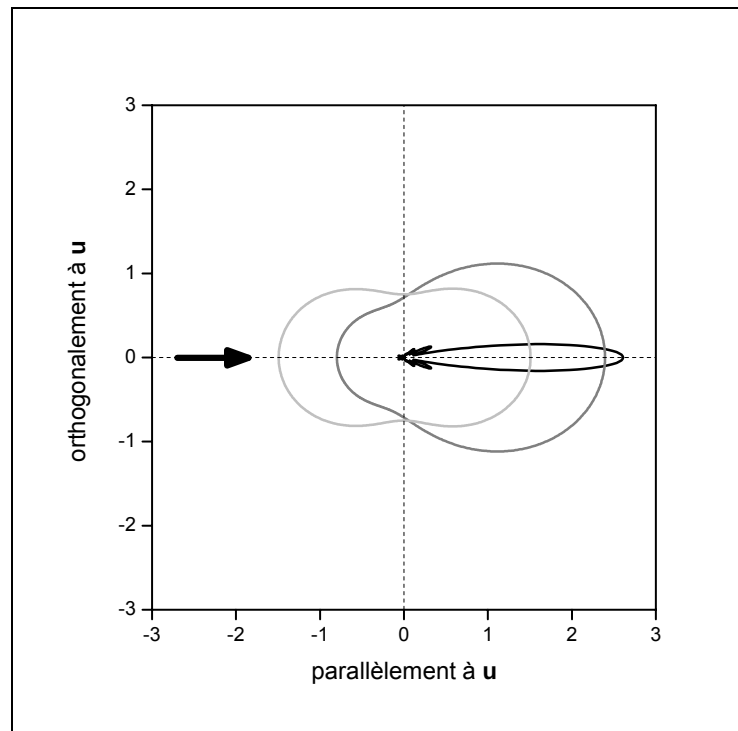


Figure 7 : fonctions de phase de diffusion, tracées sous forme d'indicatrices directionnelles, prévues par la théorie de MIE lorsqu'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ interagit avec une gouttelette d'eau de diamètre $1 \mu\text{m}$: indicatrice noire : $\lambda = 0.3 \mu\text{m}$; indicatrice grise foncée : $\lambda = 3 \mu\text{m}$; indicatrice grise claire : $\lambda = 30 \mu\text{m}$; pour une meilleure lisibilité de la figure, les valeurs de la fonction de phase correspondant à la longueur d'onde de $0.3 \mu\text{m}$ ont été divisées par 20 ; la flèche noire apparaissant sur la figure marque la direction d'éclairement \mathbf{u} .

4 L'approximation dipolaire discrète

Lorsque les particules ne sont plus de forme sphérique, la théorie de MIE tombe en défaut. C'est également le cas dans les situations où les particules ne peuvent plus être considérées comme étant dispersées de manière aléatoire dans le milieu hôte ; ainsi, lorsque, par exemple, les particules s'agrègent les unes aux autres pour constituer un agencement matériel poreux tridimensionnel, la théorie de MIE n'est plus adaptée à l'évaluation des propriétés radiatives de

volume de ces agrégats et doit être remplacée par une autre technique de modélisation dont le principe intègre les informations de positionnement relatif des particules au sein des agrégats.

L'approximation dipolaire discrète (Discrete Dipole Approximation, ou DDA, en anglais), proposée en 1973 par E. M. PURCELL et C. R. PENNYPACKER dans ce qui est unanimement reconnu comme étant l'article fondateur de cette technique [16], est une méthode très simple et très flexible de calcul du champ électromagnétique diffusé par un ensemble structuré et d'agencement spatial quelconque d'éléments de volume polarisables. Elle a connu ses développements majeurs au début des années 1990 dans la communauté des astrophysiciens ; ainsi trouve-t-on dans la littérature plusieurs exemples d'utilisation de la DDA pour le calcul des sections efficaces d'interaction rayonnement-matière d'agrégats de poussière interstellaire [17-19]. B. T. DRAINE [19-21] a activement contribué à l'affinement des développements théoriques de la DDA, et propose un code de calcul (baptisé DDSCAT, écrit en FORTRAN, et limité à une disposition des dipôles aux noeuds d'un réseau cubique) librement téléchargeable sur internet.

L'approche de la DDA qui va suivre sera structurée en trois grandes étapes. Dans un premier temps, nous présenterons la théorie et les limitations de cette technique de modélisation ; nous évoquerons ensuite divers modèles de polarisabilité envisageables en tant que données d'entrée de calculs DDA ; puis nous conclurons par une confrontation de résultats de calculs DDA et MIE sur deux types de structures matérielles.

4.1 Théorie de la DDA

Les formules mathématiques apparaissant dans [16 ; 19-21] sont très peu argumentées et de surcroît écrites dans le système CGS. Nous avons donc jugé utile de réécrire leurs démonstrations ; celles-ci sont détaillées dans la référence [22], et nous nous limitons dans ce chapitre 4.1 à la présentation des grandes étapes de la démarche de résolution et à la rédaction des principales formules de la DDA.

4.1.1 Préambule : rayonnement émis par un dipôle oscillant

Considérons un dipôle ponctuel oscillant dans le milieu hôte (indiqué 2) de manière sinusoïdale à une certaine pulsation ω ; en notation complexe, le moment dipolaire $\mathbf{P}(t)$ du dipôle a une expression de la forme $\mathbf{P}(t) = \mathbf{\Pi} \exp(-i\omega t)$, $\mathbf{\Pi}$ étant un vecteur constant et éventuellement complexe. Il est démontré dans [4] que le champ électromagnétique émis (ou rayonné) par le dipôle oscillant a pour expression générale :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{H}(\mathbf{r},t) = \frac{i\omega}{4\pi} \frac{\exp(ik_2 r)}{r^2} (1 - ik_2 r) (\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t)) \\ \mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_2} \frac{\exp(ik_2 r)}{r^3} \left\{ (k_2 r)^2 [(\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t)) \times \mathbf{n}] + (1 - ik_2 r) [3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}(t))\mathbf{n} - \mathbf{P}(t)] \right\} \end{array} \right. \quad (54)$$

A l'examen des formules (54) ci-dessus, on constate que dans leurs expressions générales, les champs $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ évoluent spatialement avec des termes en : $1/r$ et $1/r^2$ pour $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$; $1/r$, $1/r^2$ et $1/r^3$ pour $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$. Cependant, si on s'intéresse à présent à la zone radiative, *i. e.* le champ lointain défini par $k_2 r \gg 1$, alors les expressions (54) se simplifient en :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{H}(\mathbf{r},t) = \frac{\omega k_2}{4\pi} \frac{\exp(ik_2 r)}{r} (\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t)) \\ \mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \frac{k_2^2}{4\pi\epsilon_2} \frac{\exp(ik_2 r)}{r} [(\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t)) \times \mathbf{n}] = \frac{k_2}{\omega\epsilon_2} (\mathbf{H}(\mathbf{r},t) \times \mathbf{n}) \end{array} \right. \quad (55)$$

Pour finir, remarquons que dans son expression générale (54), le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ en un point \mathbf{r} fixé est un opérateur exclusivement spatial (*i. e.* fonction de \mathbf{r} mais pas de t) et linéaire du moment dipolaire oscillant $\mathbf{P}(t)$; on peut donc écrire cette relation de linéarité sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = [\mathbf{A}(\mathbf{r})] \bullet \mathbf{P}(t) \quad (56)$$

l'opérateur noté $[\mathbf{A}(\mathbf{r})]$ étant une matrice 3x3 fonction de \mathbf{r} , et la notation « \bullet » désignant le produit matrice-vecteur. Si l'on se réfère à une base orthonormée directe $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, on montre aisément que la matrice $[\mathbf{A}(\mathbf{r})]$ a pour expression :

$$[\mathbf{A}(\mathbf{r})] = \frac{\exp(ik_2 r)}{4\pi\epsilon_2 r^3} \left\{ (\rho^2 + i\rho - 1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - (\rho^2 + 3i\rho - 3) \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_x n_y & n_y^2 & n_y n_z \\ n_x n_z & n_y n_z & n_z^2 \end{pmatrix} \right\} \quad (57)$$

le paramètre ρ (sans dimension) étant égal au produit $k_2 r$, et $\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$ étant les coordonnées de \mathbf{n} dans la base $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$.

4.1.2 Hypothèses et limitations de la DDA

Comme il a été dit plus haut, la DDA permet de calculer le champ électromagnétique diffusé par un objet matériel de forme quelconque lorsque celui-ci est éclairé par une onde monochromatique plane incidente. Une fois que l'on a évalué ce champ électromagnétique diffusé, on peut ensuite procéder au calcul des propriétés radiatives de l'objet matériel, à savoir ses sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction et sa fonction de phase de diffusion.

Le principe de la DDA consiste à discrétiser l'objet matériel en éléments de volume suffisamment petits pour être assimilables à des dipôles oscillants induits d'une part par l'onde incidente qui les active et d'autre part par leurs interactions deux à deux. Le qualificatif de « suffisamment petits » doit ici être mis en rapport avec la longueur d'onde λ_0 de l'éclairement d'une part et avec les propriétés optiques locales d'autre part. Un élément de volume résultant de la discrétisation spatiale pourra être considéré suffisamment petit, et donc assimilable à un dipôle oscillant, si les deux conditions suivantes sont vérifiées :

- La différence de marche subie par l'onde incidente lors de la traversée de l'élément doit être petite devant 2π ; si cette première condition est remplie, alors on pourra considérer que tous les points de l'élément de volume sont excités avec la même phase par l'éclairement incident. Soit a la taille caractéristique de l'élément ; la condition que nous venons d'énoncer ci-dessus se traduit par la relation :

$$k_1 a = \frac{2\pi n_1 a}{\lambda_0} \ll 2\pi \quad (58)$$

- Dans l'éventualité où le matériau constituant l'élément est absorbant à la longueur d'onde λ_0 , il faut aussi que la taille caractéristique a de l'élément soit petite en regard de la longueur d'atténuation de l'onde incidente dans le matériau ; cette seconde exigence assure que tous les points de l'élément de volume seront excités avec la même intensité par l'éclairement incident. Elle se traduit par la relation :

$$\exp\left(-\frac{4\pi\chi_1 a}{\lambda_0}\right) \approx 1 \quad \text{soit} \quad \frac{4\pi\chi_1 a}{\lambda_0} \ll 1 \quad (59)$$

où χ_1 désigne l'indice d'extinction du matériau constituant l'élément de volume, c'est-à-dire la partie imaginaire de son indice optique complexe m_1 .

DRAINE [19] propose de regrouper les deux conditions (58) et (59) en une seule, écrite sous la forme suivante :

$$\boxed{|m_1| k_0 a < \beta} \quad (60)$$

β étant une constante de l'ordre de l'unité. Cette condition impose une taille maximale aux éléments de volume résultant de la discrétisation spatiale, et par conséquent un nombre minimal de dipôles pour assurer la validité de l'approximation dipolaire discrète.

Remarquons au passage que la notion de taille maximale pouvant être attribuée à un élément de volume est une notion locale car elle dépend des propriétés optiques locales. Par conséquent, si l'on souhaite appliquer la DDA à un objet matériel hétérogène présentant en particulier un indice optique complexe m_1 fonction de la position, on aura intérêt à optimiser la discrétisation spatiale, par exemple en faisant en sorte que les éléments de volume soient petits là où la condition (60) l'impose (*i. e.* là où $|m_1|$ est grand) mais ne soient pas aussi petits là où ce n'est pas nécessaire (*i. e.* là où $|m_1|$ est plus faible).

4.1.3 Calcul des moments dipolaires induits

Comme il a été dit plus haut, un dipôle oscillant issu de la discrétisation spatiale est sollicité d'une part par l'onde incidente qui l'active, et d'autre part par les champs électromagnétiques produits par les dipôles oscillants voisins.

Nous repartons donc de l'onde incidente $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)\}$ exprimée en (3). Cette onde active des moments dipolaires oscillants aux centres des N éléments de volume issus de la discrétisation spatiale : pour tout j compris entre 1 et N , le moment dipolaire oscillant au centre \mathbf{r}_j de l'élément de volume j a une expression du type $\mathbf{P}_j(t) = \Pi_j \exp(-i\omega t)$ où Π_j est un vecteur constant, complexe, à déterminer. Cette évaluation de Π_j se fait en écrivant que le moment dipolaire $\mathbf{P}_j(t)$ est relié au champ électrique local (spécifié par l'indice « loc ») en \mathbf{r}_j via la relation $\mathbf{P}_j(t) = \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t)$ où α_j désigne la polarisabilité de l'élément de volume j . Or le champ électrique local $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t)$ est constitué d'une part du champ électrique incident $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_j, t)$ et d'autre part des champs électriques produits par les dipôles oscillants voisins, ce qu'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t) = \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_j, t) + \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq j}} (\mathbf{E} \text{ produit en } \mathbf{r}_j \text{ par } \mathbf{P}_k(t) \text{ localisé en } \mathbf{r}_k) \quad (61)$$

Comme il a été démontré au chapitre 4.1.1 que :

$$(\mathbf{E} \text{ produit en } \mathbf{r}_j \text{ par } \mathbf{P}_k(t) \text{ localisé en } \mathbf{r}_k) = [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \bullet \mathbf{P}_k(t) \quad (62)$$

l'égalité (61) devient :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t) = \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_j, t) + \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq j}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \bullet \mathbf{P}_k(t) \quad (63)$$

de sorte que finalement, le moment dipolaire oscillant $\mathbf{P}_j(t)$ vérifie la relation :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_j(t) &= \alpha_j \left(\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_j, t) + \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq j}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \bullet \mathbf{P}_k(t) \right) \\ &= \alpha_j \left(E_0 \mathbf{e} \exp[i(\mathbf{k}_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j - \omega t)] + \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq j}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \bullet \mathbf{P}_k(t) \right) \end{aligned} \quad (64)$$

Injectant à présent les expressions $\mathbf{P}_j(t) = \mathbf{\Pi}_j \exp(-i\omega t)$ et $\mathbf{P}_k(t) = \mathbf{\Pi}_k \exp(-i\omega t)$ dans cette dernière équation, les termes en $\exp(-i\omega t)$ se simplifient, de sorte que finalement les équations vérifiées par les vecteurs $\mathbf{\Pi}_j$ s'écrivent :

$$\boxed{\frac{\mathbf{\Pi}_j}{\alpha_j} - \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq j}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \bullet \mathbf{\Pi}_k = E_0 \mathbf{e} \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j) \quad \text{pour tout } j \text{ compris entre } 1 \text{ et } N} \quad (65)$$

Ce système (65) de N équations vectorielles à N inconnues vectorielles est un système linéaire ; de plus, les propriétés mathématiques particulières de l'opérateur matriciel $[\mathbf{A}(\mathbf{r})]$ (opérateur symétrique et vérifiant $[\mathbf{A}(-\mathbf{r})] = [\mathbf{A}(\mathbf{r})]$) font que la matrice du système linéaire (65) est une matrice complexe symétrique ; il existe donc tout un arsenal de moyens algorithmiques permettant de résoudre le problème numériquement et ainsi d'évaluer les N vecteurs $\mathbf{\Pi}_j$.

Une analyse du système linéaire (65) montre d'une part que les vecteurs $\mathbf{\Pi}_j$ sont proportionnels à l'amplitude E_0 du champ électrique incident et d'autre part que, cette proportionnalité à E_0 mise à part, ils ne sont fonctions que des permittivité diélectrique ϵ_2 et indice de réfraction n_2 du milieu hôte, des vecteurs positions \mathbf{r}_k et polarisabilités α_k de tous les dipôles oscillants, de la direction de propagation \mathbf{u} du champ électrique incident et enfin de sa polarisation \mathbf{e} . Par conséquent, si on se fixe la configuration matérielle (*i. e.* ϵ_2 , n_2 ainsi que tous les \mathbf{r}_k et α_k), alors les moments dipolaires $\mathbf{\Pi}_j$ ne sont plus fonctions que de la direction de propagation \mathbf{u} et de la polarisation \mathbf{e} , résultat que l'on notera sous la forme : $\mathbf{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{e})$. Enfin, on notera que l'opérateur qui à la polarisation \mathbf{e} associe l'ensemble des moments dipolaires $\mathbf{\Pi}_j$ est un opérateur linéaire.

4.1.4 Expression du champ électromagnétique diffusé en champ lointain par l'assemblée de dipôles oscillants

Une fois que l'on a déterminé, pour un couple (\mathbf{u}, \mathbf{e}) donné, les moments dipolaires Π_j , on peut calculer le champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)\}$ rayonné (ou diffusé) en champ lointain par l'assemblée de dipôles oscillants par sommation des contributions individuelles. Le résultat (55) énoncé au chapitre 4.1.1 permet d'écrire les champs électrique et magnétique diffusés totaux $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ sous la forme :

$$\begin{cases} \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega k_2}{4\pi} \sum_{1 \leq j \leq N} \frac{\exp(i k_2 \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_j}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \times \mathbf{P}_j(t) \right) \\ \mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) = \frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2} \sum_{1 \leq j \leq N} \frac{\exp(i k_2 \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \left[\left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_j}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \times \mathbf{P}_j(t) \right) \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_j}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \right] \end{cases} \quad (66)$$

Or on démontre aisément que lorsque $\|\mathbf{r}\| \rightarrow +\infty$ (hypothèse de champ lointain), un développement au premier ordre de $\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|$ donne $r - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j$ (en rappelant les notations $r = \|\mathbf{r}\|$ et $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$); l'emploi de cette approximation permet de transformer l'expression (66) du champ magnétique $\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ diffusé en champ lointain en la formule suivante :

$$\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \approx \frac{\omega k_2}{4\pi} \frac{\exp[i(k_2 r - \omega t)]}{r} \left[\mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j \exp(-i k_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right] \quad (67)$$

En employant la même démarche, on démontre sans peine que le champ électrique $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ diffusé en champ lointain par l'assemblée de dipôles oscillants s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \approx \frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2} \frac{\exp[i(k_2 r - \omega t)]}{r} \left\{ \left[\mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j \exp(-i k_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right] \times \mathbf{n} \right\} \quad (68)$$

On voit apparaître dans les expressions finales (67) et (68) des champs $\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ un vecteur commun $\Theta = \sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j \exp(-i k_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j)$ fonction des N moments dipolaires Π_j . La configuration matérielle étant fixée, il n'est fonction que des trois vecteurs \mathbf{u} , \mathbf{e} et \mathbf{n} : $\Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})$. Les champs $\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ s'expriment en fonction du vecteur $\Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})$ via les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega k_2}{4\pi} \frac{\exp[i(k_2 r - \omega t)]}{r} (\mathbf{n} \times \Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})) \\ \mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) = \frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2} \frac{\exp[i(k_2 r - \omega t)]}{r} [(\mathbf{n} \times \Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})) \times \mathbf{n}] = \frac{k_2}{\omega \varepsilon_2} (\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{n}) \end{array} \right. \quad (69)$$

expressions qui ressemblent beaucoup à celles (55) du champ électromagnétique produit par un dipôle oscillant unique, à la différence (de taille !) près qu'ici le vecteur jouant le rôle du moment dipolaire, à savoir le vecteur Θ , est fonction de la direction de diffusion \mathbf{n} .

Le champ électromagnétique diffusé en champ lointain par l'assemblée des N dipôles oscillants étant à présent exprimé, on peut poursuivre les développements analytiques et exprimer les propriétés radiatives (*i. e.* les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction et la fonction de phase de diffusion) de l'ensemble des N dipôles sur la base des résultats généraux présentés au chapitre 2 de ce document. C'est à cette tâche que nous allons nous attaquer à présent.

4.1.5 Expressions des sections efficaces d'extinction et de diffusion de l'assemblée de dipôles oscillants

Nous avons exprimé au chapitre 2.4 les puissances éteinte $\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ et diffusée $\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ en éclaircissement polarisé sous les formes suivantes :

$$\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{2\pi \varepsilon_2 c_2}{k_2^2} \text{Re} \left\{ \left[\left(\frac{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(k_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]} \right)^* \cdot \left(\frac{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(k_2 r - \omega t)] / (-ik_2 r)} \right) \right]_{\substack{r \rightarrow +\infty \\ \theta = 0}} \right\} \quad (14)$$

$$\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{1}{2\omega \mu_2 k_2} \int_{4\pi} \|\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})\|^2 d\Omega \quad (19)$$

Le champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$ a été défini en (15) ; l'expression de $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ en champ lointain étant à présent connue (voir formules (69)), celle de $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$ en découle immédiatement.

Par ailleurs, le terme $\left(\frac{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)}{\exp[i(k_2 r - \omega t)] / (-ik_2 r)} \right)_{\substack{r \rightarrow +\infty \\ \theta = 0}}$ apparaissant dans l'expression de

$\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ doit être évalué en champ lointain ($r \rightarrow +\infty$) : il est donc exactement égal à $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$.

Enfin, ce même terme doit être évalué dans la direction « vers l'avant » ($\theta = 0$) pour laquelle la direction de diffusion \mathbf{n} est égale à la direction d'incidence \mathbf{u} : il est donc égal à $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{u})$. Compte

tenu de ces divers éléments, l'expression (14) de $\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ peut se transformer en :

$$\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{2\pi \varepsilon_2 c_2}{k_2^2} \operatorname{Re} \left\{ (E_0 \mathbf{e})^* \cdot \left[-\frac{ik_2^3}{4\pi \varepsilon_2} [(\mathbf{u} \times \Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{u})) \times \mathbf{u}] \right] \right\} \quad (70)$$

qui devient, après quelques manipulations mathématiques et compte tenu du fait que $\mathbf{e} \perp \mathbf{u}$:

$$\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{\omega E_0}{2} \operatorname{Im}(\mathbf{e}^* \cdot \Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{u})) = \frac{\omega E_0}{2} \operatorname{Im} \left[\mathbf{e}^* \cdot \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) \exp(-ik_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right] \quad (71)$$

Divisant les deux membres de l'égalité ci-dessus par la puissance surfacique Ψ_{inc} de l'éclairement incident exprimée en (7), on aboutit finalement à la notion de section efficace d'extinction en éclairement polarisé $C_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$:

$$C_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{\Psi_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})}{\Psi_{\text{inc}}} = \frac{k_2}{\varepsilon_2 E_0} \operatorname{Im} \left[\mathbf{e}^* \cdot \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) \exp(-ik_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right] \quad (72)$$

L'expression de la section efficace d'extinction en éclairement non polarisé $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})$ se déduit alors immédiatement des conclusions énoncées au chapitre 2.6 :

$$C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}) = \frac{k_2}{2\varepsilon_2 E_0} \operatorname{Im} \left\{ \sum_{1 \leq j \leq N} [(\mathbf{v} \cdot \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{v})) + (\mathbf{w} \cdot \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{w}))] \exp(-ik_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j) \right\} \quad (73)$$

les vecteurs \mathbf{v} et \mathbf{w} étant deux vecteurs réels constituant avec \mathbf{u} une base orthonormée.

Attaquons-nous à présent à la puissance diffusée $\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ en éclairement polarisé ; l'expression du champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$ étant maintenant connue, la formule (19) de $\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ se transforme en :

$$\Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{c_2 k_2^4}{32\pi^2 \varepsilon_2} \int_{4\pi} \|(\mathbf{n} \times \Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})) \times \mathbf{n}\|^2 d\Omega \quad (74)$$

et après un peu de manipulation mathématique sans grande difficulté, on démontre qu'elle s'écrit également :

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) &= \frac{c_2 k_2^4}{32\pi^2 \varepsilon_2} \int_{4\pi} \|\mathbf{n} \times \Theta(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})\|^2 d\Omega \\ &= \frac{c_2 k_2^4}{32\pi^2 \varepsilon_2} \int_{4\pi} \left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (75)$$

Après division par la puissance surfacique Ψ_{inc} de l'éclairement incident, on aboutit à l'expression de la section efficace de diffusion en éclairement polarisé $C_{\text{sca}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$:

$$C_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{\Psi_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})}{\Psi_{inc}} = \left(\frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2 E_0} \right)^2 \int_{4\pi} \left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 d\Omega \quad (76)$$

puis à celle de la section efficace de diffusion en éclairage non polarisé $C_{sca}^{NP}(\mathbf{u})$:

$$C_{sca}^{NP}(\mathbf{u}) = \frac{1}{2} \left(\frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2 E_0} \right)^2 \int_{4\pi} \left[\left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \dots \dots + \left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \right] d\Omega \quad (77)$$

les deux vecteurs \mathbf{v} et \mathbf{w} ayant été introduits quelques lignes plus haut. Les intégrales directionnelles apparaissant dans les expressions (74) à (77) des puissance diffusée $\Psi_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ et sections efficaces de diffusion $C_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ et $C_{sca}^{NP}(\mathbf{u})$ peuvent se calculer numériquement par exemple au moyen de techniques dites d'ordonnées discrètes ; le principe de ces techniques est exposé à la référence [23].

4.1.6 Expressions des fonctions de phase de diffusion de l'assemblée de dipôles oscillants

Les expressions de ces fonctions de phase en éclairages polarisé (fonction $\Phi^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})$) et non polarisé (fonction $\Phi^{NP}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$) découlent directement des formules (76) et (77) ci-dessus. A des constantes multiplicatives près, elle valent respectivement :

$$\left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \quad (78)$$

et :

$$\left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 + \left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \quad (79)$$

les constantes multiplicatives étant telles que les fonctions $\Phi^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n})$ et $\Phi^{NP}(\mathbf{u}, \mathbf{n})$ vérifie la condition de normalisation $\int_{4\pi} \Phi(\mathbf{n}) d\Omega = 4\pi$. Ainsi arrive t-on aux expressions finales suivantes :

$$\Phi^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n}) = \frac{4\pi}{C_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})} \left(\frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2 E_0} \right)^2 \left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \Pi_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \quad (80)$$

$$\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = \frac{2\pi}{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u})} \left(\frac{k_2^2}{4\pi\epsilon_2 E_0} \right)^2 \left[\left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \mathbf{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \dots \right. \\ \left. \dots + \left\| \mathbf{n} \times \left(\sum_{1 \leq j \leq N} \mathbf{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{w}) \exp(-ik_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\|^2 \right] \quad (81)$$

4.1.7 Expressions des sections efficaces d'absorption de l'assemblée de dipôles oscillants

Jusqu'à présent, le problème du calcul de la section efficace d'absorption $C_{\text{abs}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ pour une direction de propagation \mathbf{u} et une polarisation \mathbf{e} données a été occulté ; plus précisément, il n'a pas encore été proposé d'alternative pour l'évaluation de cette quantité à la simple soustraction $(C_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}) - C_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}))$. Pourtant, dans le cadre particulier de la théorie de MIE, les deux séries de coefficients a_n et b_n caractérisant le champ électromagnétique diffusé $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$ ont été exprimées analytiquement (se reporter aux formules (28) du chapitre 3.1), et par conséquent rien ne s'oppose *a priori* à ce que la puissance absorbée $\Psi_{\text{abs}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ soit évaluée selon la méthode générale exposée au chapitre 2.3 ; la raison pour laquelle aucune formule de MIE n'existe pour le phénomène d'absorption est très probablement à rechercher dans le caractère inextricable des calculs analytiques pour ce phénomène particulier. Nous allons voir dans ce qui suit qu'à la différence de la théorie de MIE, la connaissance des moments dipolaires $\mathbf{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{e})$, préalablement évalués au moyen de la DDA par résolution du système linéaire (65), permet un calcul indépendant de la section efficace $C_{\text{abs}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ et par conséquent une mesure de la qualité et de la cohérence des calculs numériques par comparaison de la somme $(C_{\text{abs}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}) + C_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}))$ à la section efficace $C_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e})$.

Le principe de cette évaluation de la section efficace d'absorption C_{abs} sur la base des moments dipolaires $\mathbf{\Pi}_j$ est évoqué dans [16] et décrit plus en détail dans [19]. Il s'agit dans un premier temps d'isoler dans l'espace un des N dipôles oscillants du calcul DDA et d'exprimer la section efficace d'absorption $(c_{\text{abs}})_j$ de ce dipôle j particulier selon la relation $(c_{\text{abs}})_j = (c_{\text{ext}})_j - (c_{\text{sca}})_j$ (avec les notations évidentes) en se débrouillant pour faire disparaître dans cette expression toute trace du champ électrique incident au profit du moment dipolaire $\mathbf{P}_j(t) = \mathbf{\Pi}_j \exp(-i\omega t)$ du dipôle. Ce moment dipolaire $\mathbf{P}_j(t)$ résultant d'un calcul DDA, il rend compte des interactions entre le dipôle j et ses $(N-1)$ congénères, de sorte que la sommation des sections efficaces d'absorption

élémentaires selon la formule $\sum_{1 \leq j \leq N} (c_{\text{abs}})_j$ fournit une section efficace d'absorption totale C_{abs}

représentative de l'absorption de la part de l'assemblée des N dipôles oscillants. Le principe de calcul de la section efficace d'absorption C_{abs} étant à présent posé, il est important de souligner

que l'égalité $C = \sum_{1 \leq j \leq N} c_j$ évoquée ci-dessus n'est valable que pour l'absorption : en effet, tandis

que l'absorption est additive en terme énergétique, la diffusion ne l'est absolument pas, et par conséquent l'extinction non plus.

Considérons donc un dipôle oscillant ponctuel isolé, localisé en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ et de moment dipolaire $\mathbf{P}(t) = \Pi \exp(-i\omega t)$ activé par un éclairage incident polarisé dont le champ électrique a pour expression $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e} \exp[i(k_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$. Ce dipôle étant supposé seul dans l'espace, son moment dipolaire vaut $\mathbf{P}(t) = \alpha \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r} = \mathbf{0}, t)$, de sorte que $\boxed{E_0 \mathbf{e} = \Pi / \alpha}$.

Comme nous l'avons vu au chapitre 4.1.1, ce dipôle diffuse un champ électromagnétique $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t); \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)\}$ dont l'expression en champ lointain (55) est rappelée ci-dessous :

$$\begin{cases} \mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega k_2}{4\pi} \frac{\exp(ik_2 r)}{r} (\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t)) \\ \mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) = \frac{k_2^2}{4\pi \varepsilon_2} \frac{\exp(ik_2 r)}{r} [(\mathbf{n} \times \mathbf{P}(t)) \times \mathbf{n}] = \frac{k_2}{\omega \varepsilon_2} (\mathbf{H}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{n}) \end{cases} \quad (55)$$

La section efficace d'extinction $c_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ de ce dipôle se calcule au moyen du théorème optique (se référer au chapitre 2.4). Partant de l'expression générale (14) de la puissance éteinte et de la relation (15) définissant le champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{\text{sca}}(\mathbf{n})$; n'oubliant pas par ailleurs que vers l'avant (*i. e.* pour $\theta = 0$), la direction de diffusion \mathbf{n} est égale à celle d'éclairage \mathbf{u} ; faisant enfin disparaître le terme $E_0 \mathbf{e}$ dans l'expression du champ électrique incident $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)$ en le remplaçant par Π / α ; on aboutit après quelques calculs sans grande difficulté à l'expression suivante de la section efficace $c_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$:

$$c_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{k_2}{\varepsilon_2 E_0^2} \text{Im} \left\{ \frac{\Pi^*}{\alpha^*} \cdot [(\mathbf{u} \times \Pi) \times \mathbf{u}] \right\} \quad (82)$$

Par ailleurs, Π étant dans le cas présent égal à $\alpha E_0 \mathbf{e}$, il s'ensuit que $\Pi \perp \mathbf{u}$ et que par conséquent $(\mathbf{u} \times \Pi) \times \mathbf{u} = \Pi$; l'expression (82) peut donc encore être simplifiée pour devenir :

$$\boxed{c_{\text{ext}}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{k_2 \|\Pi\|^2}{\varepsilon_2 E_0^2} \text{Im} \left(\frac{1}{\alpha^*} \right)} \quad (83)$$

La détermination de l'expression de la section efficace de diffusion élémentaire $c_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ suit le même principe. La puissance diffusée se calcule selon la formule (19) ; l'expression du champ d'amplitude vectorielle $\mathbf{A}_{sca}(\mathbf{n})$ étant connue, on en déduit dans un premier temps l'expression suivante de la section efficace $c_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$:

$$c_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \left(\frac{k_2^2}{4\pi\epsilon_2 E_0} \right)^2 \int_{4\pi} \|(\mathbf{n} \times \boldsymbol{\Pi}) \times \mathbf{n}\|^2 d\Omega \quad (84)$$

Puis, remarquant d'une part que $\|(\mathbf{n} \times \boldsymbol{\Pi}) \times \mathbf{n}\|^2 = \|\mathbf{n} \times \boldsymbol{\Pi}\|^2$ (car le vecteur \mathbf{n} est réel et unitaire) et d'autre part que $\int_{4\pi} \|\mathbf{n} \times \boldsymbol{\Pi}\|^2 d\Omega = \frac{8\pi\|\boldsymbol{\Pi}\|^2}{3}$ (car $\boldsymbol{\Pi}$ est un vecteur constant), on arrive à simplifier l'expression (84) en :

$$c_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{k_2^4 \|\boldsymbol{\Pi}\|^2}{6\pi\epsilon_2^2 E_0^2} \quad (85)$$

La section efficace d'absorption $c_{abs}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ d'un dipôle isolé s'exprime donc uniquement en fonction de la polarisabilité α et du moment dipolaire $\boldsymbol{\Pi}$ de ce dipôle selon la relation :

$$c_{abs}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = c_{ext}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) - c_{sca}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{k_2 \|\boldsymbol{\Pi}\|^2}{\epsilon_2 E_0^2} \left[\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\alpha^*} \right) - \frac{k_2^3}{6\pi\epsilon_2} \right] \quad (86)$$

et si maintenant nous revenons à nos calculs DDA appliqués à une assemblée de N dipôles oscillants, la section efficace d'absorption $C_{abs}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ de cette assemblée de dipôles pourra, en vertu du principe d'additivité énoncé plus haut, être évaluée selon la formule :

$$C_{abs}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \sum_{1 \leq j \leq N} (c_{abs}^P)_j(\mathbf{u}, \mathbf{e}) = \frac{k_2}{\epsilon_2 E_0^2} \sum_{1 \leq j \leq N} \|\boldsymbol{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{e})\|^2 \left[\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\alpha_j^*} \right) - \frac{k_2^3}{6\pi\epsilon_2} \right] \quad (87)$$

A la base du raisonnement que nous venons de développer ci-dessus, il y avait une hypothèse d'éclairement incident polarisé (de direction de propagation \mathbf{u} et de polarisation \mathbf{e}) ; l'expression (87) ci-dessus de la section efficace d'absorption $C_{abs}^P(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ fait donc intervenir les moments dipolaires $\boldsymbol{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{e})$ dans cette configuration particulière d'irradiation. Lorsque l'éclairement incident est non polarisé, la section efficace d'absorption $C_{abs}^{NP}(\mathbf{u})$ s'évalue selon la formule :

$$C_{abs}^{NP}(\mathbf{u}) = \frac{k_2}{2\epsilon_2 E_0^2} \sum_{1 \leq j \leq N} \left(\|\boldsymbol{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{v})\|^2 + \|\boldsymbol{\Pi}_j(\mathbf{u}, \mathbf{w})\|^2 \right) \left[\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\alpha_j^*} \right) - \frac{k_2^3}{6\pi\epsilon_2} \right] \quad (88)$$

et n'est plus fonction que de la direction d'incidence \mathbf{u} .

4.2 Modèles de polarisabilité

Le système linéaire (65) à la base de l'approximation dipolaire discrète fait fort logiquement intervenir les polarisabilités α_j des N dipôles oscillants ; on doit donc déterminer ces N valeurs α_j préalablement à tout calcul DDA sur la population.

4.2.1 Formulation de CLAUSIUS-MOSSOTTI

Le modèle généralement considéré comme point de départ pour le calcul de la polarisabilité α d'un volume matériel est celui de CLAUSIUS-MOSSOTTI [3 ; 16 ; 19] qui découle d'un résultat classique d'électrostatique concernant l'interaction entre un champ électrique uniforme et une particule sphérique (indiquée 1) baignant dans un milieu hôte (indiqué 2) supposé infini. Soit $E_0 \mathbf{x}$ ce champ en l'absence de la particule ; introduisant les coordonnées polaires classiques (r, θ) à partir d'un point O quelconque du milieu hôte ($r = \|\mathbf{r}\|$ et $\theta = \widehat{(\mathbf{x}, \mathbf{r})}$), le champ de potentiel $V(\mathbf{r})$ associé au champ électrique $E_0 \mathbf{x}$ a naturellement pour expression $V(\mathbf{r}) = -E_0 x = -E_0 r \cos \theta$. Si à présent on amène la particule sphérique en O, alors le champ de potentiel $V(\mathbf{r})$ se trouve affecté par la présence de la particule ; en particulier, on démontre [3] que ce champ $V(\mathbf{r})$ a l'expression analytique suivante à l'extérieur de la particule, *i. e.* dans le milieu hôte :

$$V(\mathbf{r}) = -E_0 r \cos \theta + a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{\cos \theta}{r^2} = -E_0 x + a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (89)$$

ε_1 et ε_2 étant ici les permittivités diélectriques statiques de la particule et du milieu hôte, et a désignant le rayon de la particule. Calculant l'opposé du gradient de l'expression (89), on aboutit immédiatement à la conclusion suivante : le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ régnant dans le milieu hôte en présence de la particule est égal à la somme du champ uniforme $E_0 \mathbf{x}$ qui existerait dans le milieu hôte en l'absence de la particule et d'un champ complémentaire résultant de la perturbation apportée par la particule dans le milieu hôte et ayant pour expression $-a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \nabla \left(\frac{\cos \theta}{r^2} \right)$.

Très clairement, le champ uniforme $E_0 \mathbf{x}$ et le champ complémentaire $-a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \nabla \left(\frac{\cos \theta}{r^2} \right)$ apparaissent comme étant les limites statiques respectives du champ électrique incident $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, t)$ et du champ électrique diffusé $\mathbf{E}_{\text{sca}}(\mathbf{r}, t)$ de la théorie électromagnétique de Mie. Par ailleurs, revenant au champ de potentiel $V(\mathbf{r})$ exprimé en (89), on constate que son terme complémentaire

$a^3 E_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{\cos \theta}{r^2}$, qui traduit la présence de la particule et la perturbation qu'elle apporte dans

le milieu hôte, ressemble très fortement à l'expression du potentiel produit par un dipôle électrostatique. On démontre en effet le résultat très classique suivant :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{P}{4\pi\epsilon_2} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (90)$$

pour un dipôle électrostatique de moment dipolaire $P \mathbf{x}$ placé dans un milieu hôte de permittivité

diélectrique statique ϵ_2 . Dès lors, le potentiel complémentaire $a^3 E_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{\cos \theta}{r^2}$ apparaissant

dans l'expression (89) peut être interprété comme étant le potentiel produit dans le milieu hôte par un dipôle électrostatique de moment dipolaire :

$$\mathbf{P} = 4\pi\epsilon_2 a^3 E_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \mathbf{x} \quad (91)$$

Autrement dit, du point de vue du champ de potentiel produit dans le milieu hôte, la particule sphérique de rayon a et de permittivité ϵ_1 se comporte exactement comme un dipôle électrostatique de moment dipolaire \mathbf{P} défini ci-dessus. Ce moment dipolaire \mathbf{P} étant proportionnel au champ électrique exciteur $E_0 \mathbf{x}$, on définit la polarisabilité α comme étant le coefficient de proportionnalité entre \mathbf{P} et $E_0 \mathbf{x}$:

$$\mathbf{P} = \alpha E_0 \mathbf{x} \quad \text{avec} \quad \alpha = 4\pi\epsilon_2 a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (92)$$

Introduisant alors le volume $v = 4\pi a^3 / 3$ de la particule, on peut réécrire l'expression (92) de α sous la forme finale suivante :

$$\alpha = 3\epsilon_2 v \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (93)$$

La relation ci-dessus est couramment appelée relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI. En toute rigueur, son applicabilité est limitée au calcul de la polarisabilité statique d'une particule sphérique ; en pratique, il est communément admis que l'expression (93) peut être étendue au cas d'une particule de forme quelconque (de volume v) et au calcul de la polarisabilité monochromatique (les grandeurs ϵ_1 et ϵ_2 désignant dans ce cas les permittivités diélectriques monochromatiques de la particule et du milieu hôte).

4.2.2 Autres formulations de la polarisabilité

Plusieurs auteurs ont proposé des expressions affinées de la polarisabilité α ; une revue de ces diverses formulations est présentée dans la première partie de la référence [20]. Dans la suite, nous citerons deux expressions particulières que nous avons été amenés à mettre en œuvre dans le cadre des études de modélisation que nous conduisons au CEA / Le Ripault : les formulations de DRAINE [19] et de DOYLE [24].

- Formulation de DRAINE. Dans son article [19], l'auteur rappelle que, si la formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI est exacte en régime statique, elle ne peut l'être en régime dynamique ; un argument très simple (non reproduit ici), basé sur un matériau non absorbant, vient étayer cette affirmation. Il propose alors une reformulation de la polarisabilité prenant en compte un phénomène dit « de réaction radiative » et selon lequel un dipôle oscillant engendre certes un champ électromagnétique agissant sur les dipôles oscillants avoisinants mais aussi un champ électrique qui cette fois s'applique uniquement au dipôle oscillant considéré. L'expression de ce champ électrique dit « de réaction radiative » s'obtient à l'aide des arguments suivants. D'abord, rappelons qu'une particule chargée, de charge q , et mobile, de vecteur position $\mathbf{r}(t)$, émet un rayonnement dans le milieu environnant (indiqué 2) dont la puissance instantanée est donnée par la formule de LARMOR [4] :

$$\Psi(t) = \frac{q^2}{6\pi\epsilon_2 c_2^3} \left(\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \right)^2 \quad (94)$$

Dès lors, la particule émettant une puissance par rayonnement, elle doit perdre de l'énergie mécanique ; cet argument conduit tout naturellement à proposer l'introduction dans l'équation du mouvement de la particule d'une force instantanée $\mathbf{F}_{\text{rad}}(t)$ dite « de réaction radiative » et dont l'expression reste à déterminer. Cette tâche s'effectue en intégrant le bilan de puissance $\mathbf{F}_{\text{rad}} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -\Psi$ entre deux instants [4] ; ainsi on aboutit à :

$$\mathbf{F}_{\text{rad}}(t) = \frac{q^2}{6\pi\epsilon_2 c_2^3} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3} \quad (95)$$

Cette formule (95) prend une forme remarquable lorsque la particule est animée d'un mouvement rectiligne oscillant : imposant au vecteur position $\mathbf{r}(t)$ une expression du type $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t)$, l'expression de $\mathbf{F}_{\text{rad}}(t)$ devient :

$$\mathbf{F}_{\text{rad}}(t) = \frac{q^2}{6\pi\epsilon_2 c_2^3} (-i\omega)^3 \mathbf{r}(t) \quad (96)$$

Introduisant alors le moment dipolaire oscillant $\mathbf{P}(t) = q\mathbf{r}(t)$ constitué par la particule chargée oscillante, le champ électrique oscillant $\mathbf{E}_{\text{rad}}(t) = \mathbf{F}_{\text{rad}}(t) / q$ produisant la force de réaction radiative $\mathbf{F}_{\text{rad}}(t)$ sur la particule de charge q , et la notation $k_2 = \omega / c_2$ du vecteur d'onde dans le milieu 2, on aboutit à l'expression suivante du champ oscillant $\mathbf{E}_{\text{rad}}(t)$:

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{rad}}(t) = \frac{ik_2^3}{6\pi\epsilon_2} \mathbf{P}(t)} \quad (97)$$

Dans [19], DRAINE étend ce résultat en considérant que le champ $\mathbf{E}_{\text{rad}}(t)$ exprimé ci-dessus est aussi celui que produit un élément de volume matériel polarisable de moment dipolaire oscillant $\mathbf{P}(t)$ sur lui-même. Dès lors, l'égalité $\mathbf{P}_j(t) = \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t)$, qui a servi de base à l'obtention de l'équation de la DDA (65) au chapitre 4.1.3, est remplacée par :

$$\mathbf{P}_j(t) = \alpha_j \left(\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t) + \mathbf{E}_{\text{rad}}(\mathbf{r}_j, t) \right) = \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t) + \frac{ik_2^3 \alpha_j}{6\pi\epsilon_2} \mathbf{P}_j(t) \quad (98)$$

et de cette nouvelle égalité il découle immédiatement la définition d'une nouvelle polarisabilité α_j^{RR} qui intègre les effets de réaction radiative :

$$\boxed{\mathbf{P}_j(t) = \alpha_j^{\text{RR}} \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, t) \quad \text{avec} \quad \alpha_j^{\text{RR}} = \frac{\alpha_j}{1 - \frac{ik_2^3 \alpha_j}{6\pi\epsilon_2}}} \quad (99)$$

Dans ses calculs, DRAINE applique la formulation ci-dessus à la polarisabilité de CLAUSIUS-MOSSOTTI $\alpha_j^{\text{CM}} = 3\epsilon_2 v_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_2}{\epsilon_j + 2\epsilon_2}$: il remplace donc α_j par α_j^{CM} dans (99), et évalue ainsi une polarisabilité affinée $\alpha_j^{\text{CM-RR}}$.

- Formulation de W. T. DOYLE. Dans son article [24], l'auteur constate que l'expression de la polarisabilité de CLAUSIUS-MOSSOTTI rappelle celle du coefficient a_1 de la série de MIE lorsque les quantités x et $|m|x$ sont toutes deux très petites devant 1. En effet (voir chapitre 3.3) :

$$x \ll 1 \quad \text{et} \quad |m|x \ll 1 \quad \Rightarrow \quad a_1 \sim -\frac{2ix^3}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (100)$$

D'où la proposition de DOYLE de remplacer, dans l'expression de CLAUSIUS-MOSSOTTI, le terme $\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}$ par $\frac{3ia_1}{2x^3}$; la polarisabilité de CLAUSIUS-MOSSOTTI α^{CM} est alors remplacée

par une nouvelle polarisabilité α^{A1} , valable uniquement dans le cas d'une particule de forme sphérique, et se calculant de la manière suivante :

$$\alpha^{A1} = 3\varepsilon_2 v \frac{3ia_1}{2x^3} = \frac{6i\pi\varepsilon_2}{k_2^3} a_1 = \frac{6i\pi\varepsilon_2}{k_2^3} \frac{m\psi_1(mk_2a)\psi_1'(k_2a) - \psi_1(k_2a)\psi_1'(mk_2a)}{m\psi_1(mk_2a)\xi_1'(k_2a) - \xi_1(k_2a)\psi_1'(mk_2a)} \quad (101)$$

expression dans laquelle, a désignant le rayon de la particule sphérique, le volume v a été remplacé par $4\pi a^3/3$ et le paramètre de taille x par k_2a . L'apport de cette nouvelle formulation est démontré par H. OKAMOTO [25] : elle permet d'étendre le domaine de validité des calculs DDA à des particules de tailles plus grandes, ce qui relâche la contrainte évoquée au chapitre 4.1.2 (critère (60)) concernant la finesse de la discrétisation spatiale. Par ailleurs, C. E. DUNGEY et C. F. BOHREN [26] soulignent que l'expression (101) de la polarisabilité α^{A1} intègre une correction des effets de réaction radiative identique à celle proposée par DRAINE.

4.3 Quelques applications de la technique d'approximation dipolaire discrète

Le principe de la DDA étant à présent connu, nous allons exposer dans ce qui suit quelques résultats de calculs issus de cette théorie. Ce chapitre 4.3 sera articulé en deux sous-parties : le chapitre 4.3.1 sera consacré à la validation de la technique de DDA par confrontation à la théorie de MIE, et au chapitre 4.3.2 nous montrerons en quoi la DDA nous permet de modéliser de manière affinée les propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice.

Le lecteur intéressé par le contenu de ce chapitre (que ce soit pour le volet validation ou pour celui consacré à nos études sur les matrices nanoporeuses de silice) trouvera beaucoup plus d'informations dans la référence [22].

4.3.1 Discrétisation spatiale de particules sphériques et confrontation de la DDA à la théorie de MIE

La théorie de MIE ne s'appliquant qu'aux particules de forme sphérique, nous allons dans ce qui suit présenter des résultats de calculs DDA appliqués à des boules matérielles discrétisées en assemblées de petits éléments de volume polarisables (le milieu hôte sera toujours supposé être le vide). A l'issue des calculs DDA, nous pourrions évaluer les propriétés radiatives de nos boules matérielles, puis comparer ces données à celles issues de calculs de MIE.

Pour la première série de calculs, la boule matérielle est découpée en un nombre N d'éléments de volume assez faible : seulement 365. Ces éléments sont des cubes en contact d'arête a et dont

les centres sont localisés à des coordonnées du type $(ia; ja; ka)$ avec i, j et k entiers tels que $(i^2 + j^2 + k^2) < 20$. La figure 8 propose une représentation tridimensionnelle de la boule matérielle ainsi discrétisée.

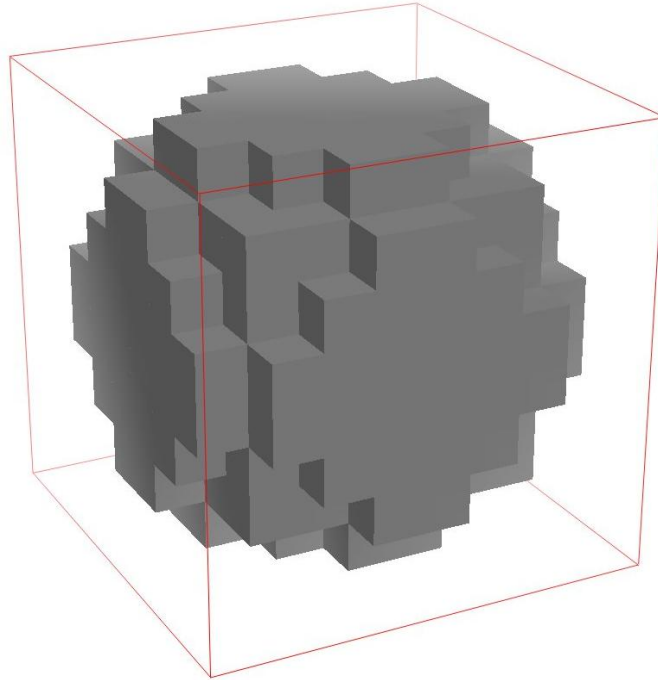


Figure 8 : représentation tridimensionnelle de la boule matérielle discrétisée en 365 éléments de volume cubiques.

La discrétisation spatiale étant à présent fixée, les entrées nécessaires à la conduite du calcul DDA sont (i) l'arête a de chaque élément de volume cubique, (ii) la longueur d'onde λ , (iii) l'indice optique complexe $m = n + i\chi$ du matériau constituant la boule à cette longueur d'onde, (iv) le vecteur unitaire \mathbf{u} portant la direction de l'éclairement incident, et enfin (v) le modèle retenu pour l'expression de la polarisabilité α . Pour tous les calculs qui vont être décrits par la suite, la longueur d'onde λ est fixée à la valeur de $30 \mu\text{m}$, l'indice optique complexe m à $1.12 + i0.017$ (ces valeurs sont celles du chlorure de sodium à $\lambda = 30 \mu\text{m}$), et le modèle de polarisabilité choisi est celui de CLAUSIUS-MOSSOTTI avec prise en compte des effets de réaction radiative (modèle $\alpha^{\text{CM-RR}}$) (signalons au passage qu'en toute rigueur, ce modèle $\alpha^{\text{CM-RR}}$ ne peut pas s'appliquer ici, les éléments de volume de la discrétisation spatiale n'étant pas sphériques). La base orthonormée $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$ nécessaire au calcul DDA des sections efficaces $C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}; \text{DDA})$ (formule (88)), $C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}; \text{DDA})$ (formule (77)) et $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}; \text{DDA})$ (formule (73)) et de la fonction de phase $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}; \text{DDA})$ (formule (81)) est déduite de celle de référence $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ par 2 rotations

successives : la première, notée R_ζ , d'angle $\zeta \in [0; 2\pi]$ autour de \mathbf{x} , puis la deuxième, notée R_ξ , d'angle $\xi \in [0; \pi]$ autour de $R_\zeta(\mathbf{z})$; ainsi les vecteurs \mathbf{u} , \mathbf{v} et \mathbf{w} ont pour coordonnées dans la base $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$:

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \cos \xi \\ \sin \xi \cos \zeta \\ \sin \xi \sin \zeta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} -\sin \xi \\ \cos \xi \cos \zeta \\ \cos \xi \sin \zeta \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin \zeta \\ \cos \zeta \end{pmatrix} \quad (102)$$

et les angles ξ et ζ sont fixés respectivement à 1 et 2 radians dans nos calculs. Il nous reste à présent à préciser les valeurs numériques retenues pour l'arête a . Nous ferons varier ce paramètre entre 0.1 et 10 μm ; dans de telles conditions, le groupement $|m_1|k_0 a$ de DRAINE (avec $m_1 = m$ et $k_0 = 2\pi/\lambda$) évoqué au chapitre 4.1.2 évoluera entre les valeurs de 0.023 et 2.3, et le critère (60) de validité de nos calculs DDA, vérifié haut la main pour les faibles valeurs de a , le sera beaucoup moins lorsque l'arête a présentera des valeurs de l'ordre de quelques μm .

La boule matérielle comportant un volume de matière identique à l'ensemble de nos N dipôles cubiques est caractérisée par un rayon A défini par :

$$\frac{4\pi A^3}{3} = Nv = Na^3 \quad \text{soit} \quad A = a \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi}} \quad (103)$$

Les calculs de MIE seront donc effectués sur cette boule de rayon A , dont le paramètre de taille X s'exprime par :

$$X = \frac{2\pi A}{\lambda} = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi}} \quad (104)$$

et varie entre 0.092 et 9.2 lorsque a varie entre 0.1 et 10 μm .

Les figures 9, 10 et 11 présentent, sous la forme d'indicatrices directionnelles, les fonctions de phase $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}; \text{DDA})$ fournies par la DDA pour les trois valeurs 0.1, 1.5 et 10 μm de l'arête a . A l'examen de ces trois surfaces, on constate essentiellement les deux points suivants :

- Plus a est grand, plus le phénomène de diffusion est directionnel vers l'avant (d'ailleurs, la surface de la figure 11, correspondant à $a = 10 \mu\text{m}$, a dû être tracée en échelle logarithmique, sinon elle n'aurait laissé apparaître qu'un lobe ultradominant dans la direction de l'éclairement \mathbf{u}) : ce point est en parfait accord avec les conclusions que nous avons tirées des quelques études numériques de la théorie de MIE que nous avons conduites au chapitre 3.6 (se reporter en particulier à la figure 7).
- Aux valeurs pas trop élevées de a (figures 9 et 10), les fonctions de phase prédites par la DDA sont en parfait accord avec celles de MIE, et elles présentent la symétrie azimutale, *i. e.*

la symétrie de révolution autour de l'axe (O, \mathbf{u}) : la probabilité de diffusion dans une direction \mathbf{n} donnée n'est fonction que de l'angle θ entre cette direction \mathbf{n} et celle d'éclairement \mathbf{u} . Ce n'est plus du tout le cas lorsque l'arête a commence à prendre de grandes valeurs (figure 11), et pour cause : lorsque a n'est plus négligeable devant la longueur d'onde λ , l'éclairement incident parvient à « lire », à « résoudre » la discrétisation spatiale qu'il rencontre, et il « remarque » que le volume matériel discrétisé avec lequel il interagit n'a rien à voir avec une particule sphérique.

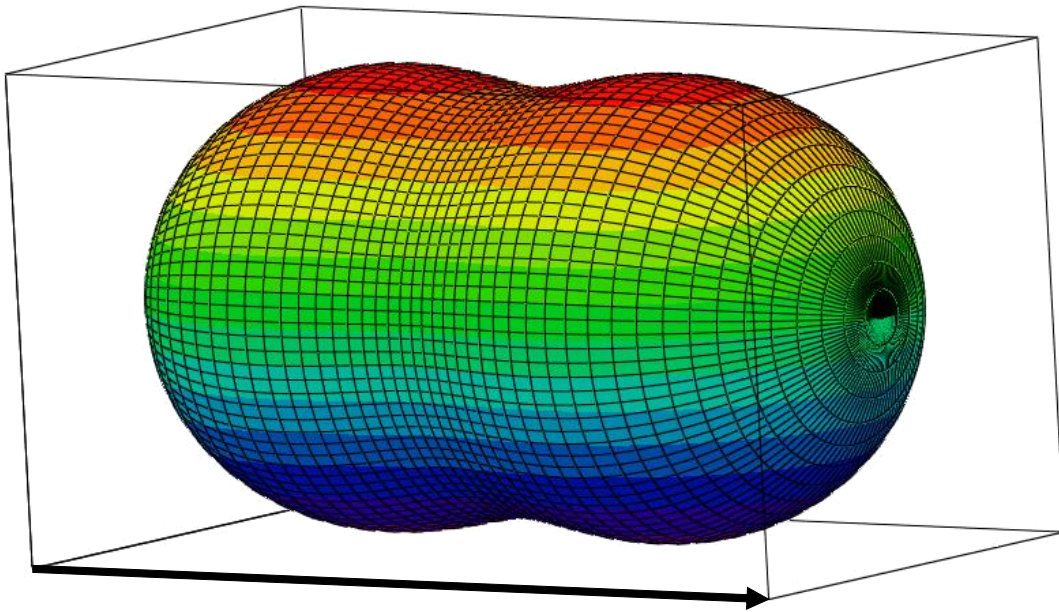


Figure 9 : fonction de phase $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}; \text{DDA})$ fournie par la DDA pour la discrétisation spatiale de la figure 8, l'arête des cubes de cette discrétisation valant $a = 0.1 \mu\text{m}$; la flèche noire apparaissant sur la figure marque la direction d'éclairement \mathbf{u} .

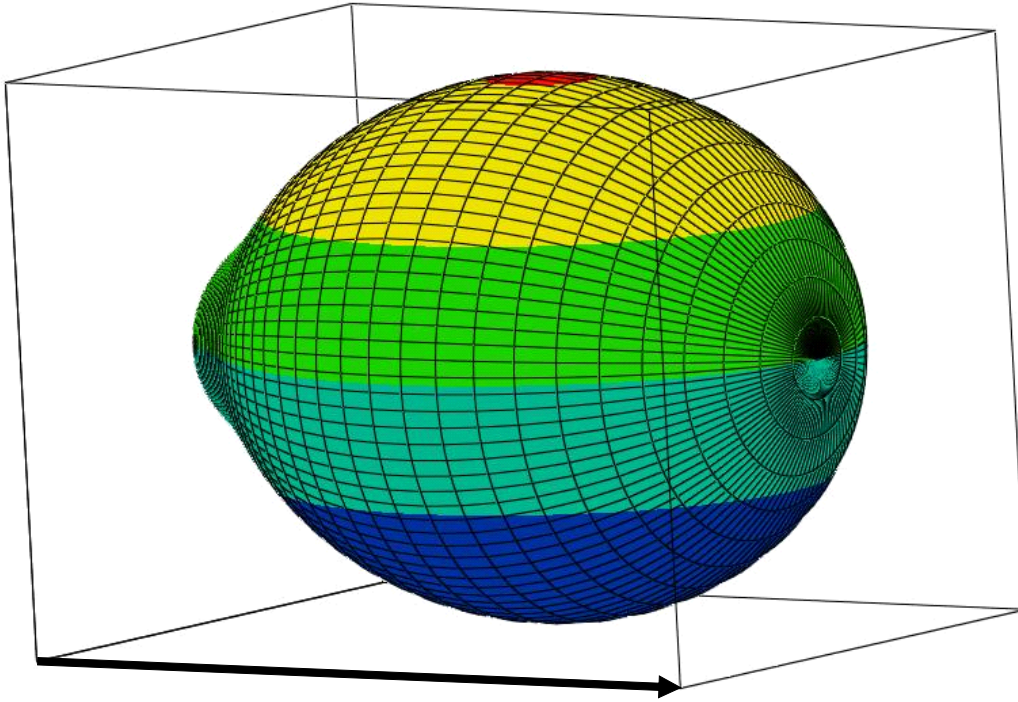


Figure 10 : identique à la figure 9 ; cette fois, $a = 1.5 \mu\text{m}$.

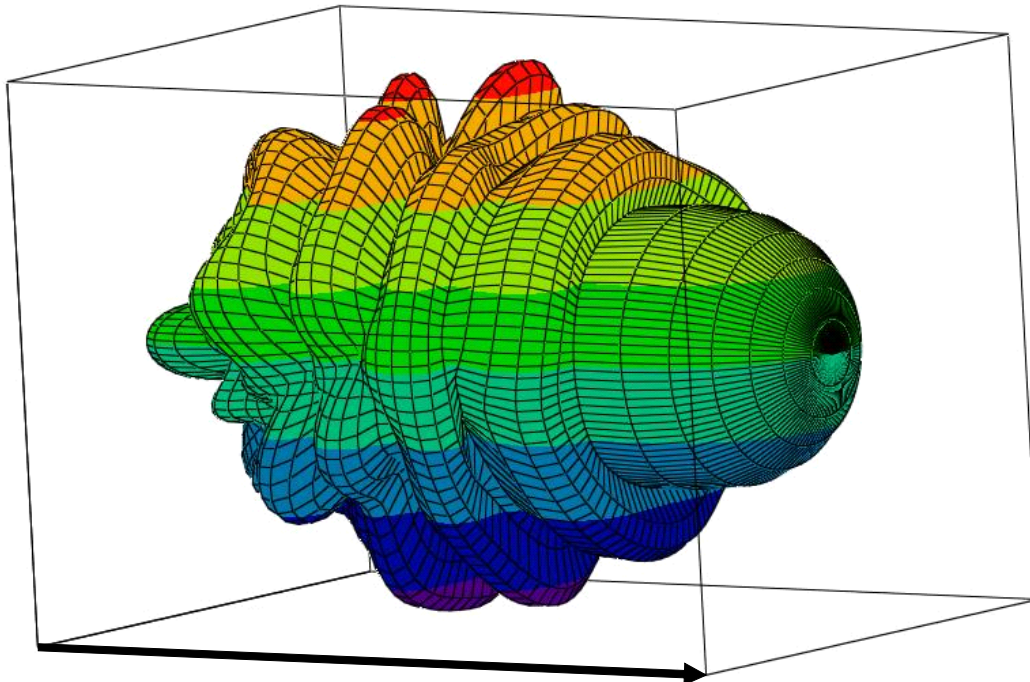


Figure 11 : identique à la figure 9 ; cette fois, $a = 10 \mu\text{m}$; par ailleurs, pour une meilleure lisibilité, la surface tracée ici est balayée non pas par le rayon-vecteur $\Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}; \text{DDA}) \mathbf{n}$ mais par le rayon-vecteur $\log[10^6 \Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}; \text{DDA})] \mathbf{n}$.

La figure 12 présente l'évolution du rapport $\frac{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA}) + C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}$ avec l'arête a . Les valeurs très proches de 1 de ce groupement jusqu'à des paramètres a de $3 \mu\text{m}$ constituent autant de preuves de la cohérence des trois formules (73), (77) et (88) de la DDA. En revanche, aux grandes valeurs de a , les trois sections efficaces issues des calculs DDA ne se correspondent plus. Ce dysfonctionnement peut être la conséquence du niveau atteint par le groupement $|m_1|k_0 a$ de DRAINE (0.70 lorsque a vaut $3 \mu\text{m}$) ; il peut également trouver son explication dans la difficulté d'évaluer numériquement l'intégrale directionnelle apparaissant dans l'expression (77) de la section efficace de diffusion $C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})$ lorsque le phénomène de diffusion présente un caractère directionnel très marqué (dans le cadre des calculs DDA présentés ici, nous avons fait usage de la quadrature S_8 à 10 ordonnées discrètes par octant pour l'évaluation numérique des intégrales directionnelles ; il se pourrait que l'emploi de quadratures angulaires spécifiquement adaptées aux régimes de forte diffusion vers l'avant – voir par exemple les travaux présentés à la référence [27] – se traduise par une cohérence améliorée aux grandes valeurs de l'arête a entre les différentes sections efficaces fournies par les calculs DDA).

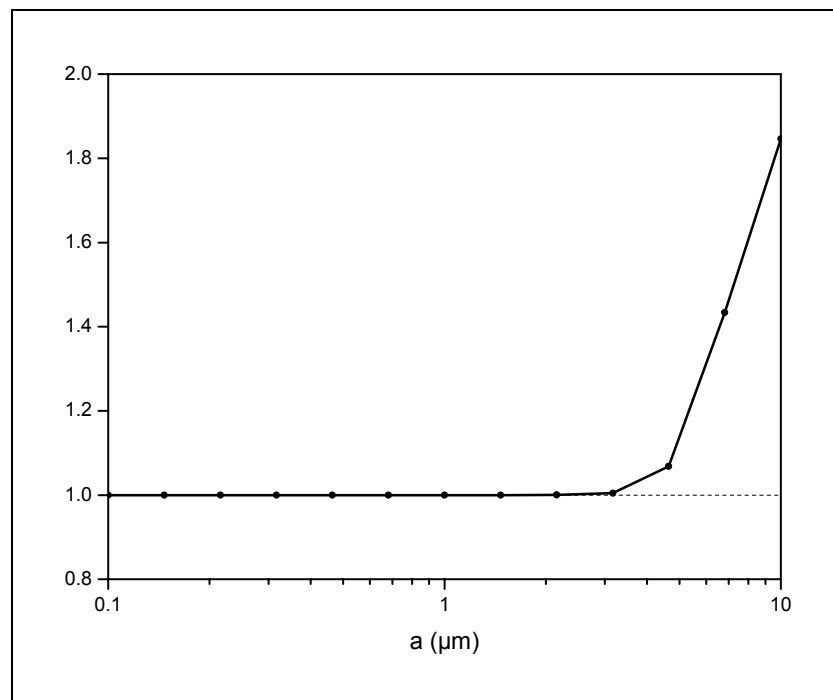


Figure 12 : évolution du rapport $\frac{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA}) + C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}$ avec l'arête a .

Si, sur la base de la discussion ci-dessus, on décide de procéder à l'évaluation de la section efficace de diffusion $C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})$ non plus *via* la formule (77) mais par la simple différence

$(C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA}) - C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA}))$, alors les trois sections efficaces fournies par la DDA se comparent assez avantageusement à leurs trois homologues de Mie, comme le montre la figure 13 qui présente sur un même graphe les évolutions avec l'arête a des rapports $\frac{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\text{Mie})}$, $\frac{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\text{Mie})}$, $\frac{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\text{Mie})}$ (avec les notations évidentes). Aux valeurs de a inférieures ou égales à $3 \mu\text{m}$, le désaccord entre les deux théories se situe en deçà de 4% ; en revanche, aux grandes valeurs de a , les deux techniques de modélisation divergent de plus en plus l'une de l'autre, et ce pour les deux raisons que nous avons déjà eu l'occasion de citer précédemment : (i) lorsque a est grand, le groupement $|m_1|k_0 a$ de DRAINE devient assez élevé, ce qui signifie que la discrétisation spatiale devient assez grossière et que par conséquent l'applicabilité de la DDA peut légitimement être mise en question ; (ii) lorsque a n'est plus négligeable devant la longueur d'onde λ , la discrétisation spatiale de la figure 8 n'a plus du tout l'apparence d'un objet sphérique « aux yeux » de l'éclairage incident.

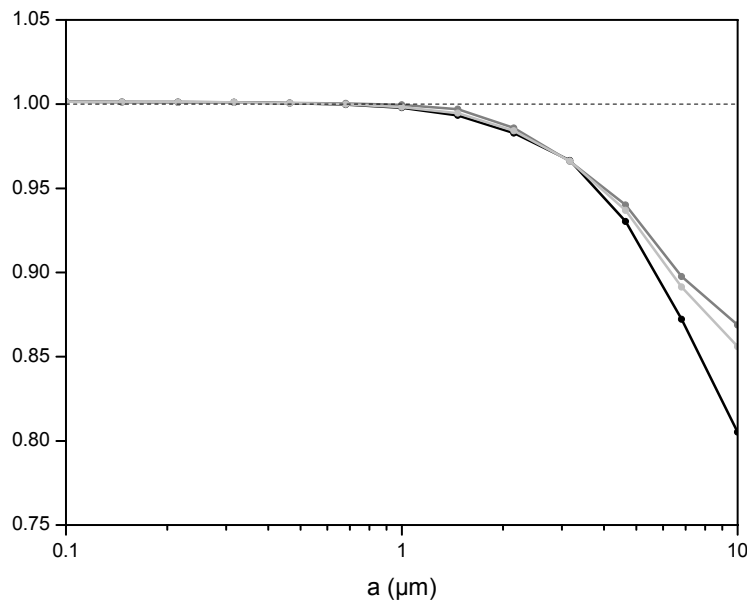


Figure 13 : évolutions des rapports $\frac{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\text{Mie})}$ (courbe noire), $\frac{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\text{Mie})}$ (courbe grise foncée) et $\frac{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\text{Mie})}$ (courbe grise claire) avec l'arête a .

Les difficultés rencontrées par la DDA lorsque l'arête a caractérisant la discrétisation spatiale de la figure 8 est grande se résolvent moyennant une discrétisation spatiale plus fine (le prix à payer étant un temps de calcul sensiblement allongé). Ainsi, dans le cas délicat où $a = 10 \mu\text{m}$, la boule matérielle étant à présent discrétisée en $N' = 33059$ éléments cubiques (voir figure 14) de côté a'

tel que le volume total de matière soit conservé ($N' a'^3 = N a^3$ soit $a' = a \sqrt[3]{\frac{N}{N'}} \approx 2.23 \mu\text{m}$), le calcul

DDA aboutit aux excellents résultats numériques suivants :

$$\frac{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA}) + C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})} = \frac{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\text{Mie})} = \frac{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\text{Mie})} = \frac{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\text{Mie})} = 1.000.$$

Quant à la fonction de phase produite par ce calcul, elle est en parfait accord avec celle de Mie, comme le montre le graphe de la figure 15.

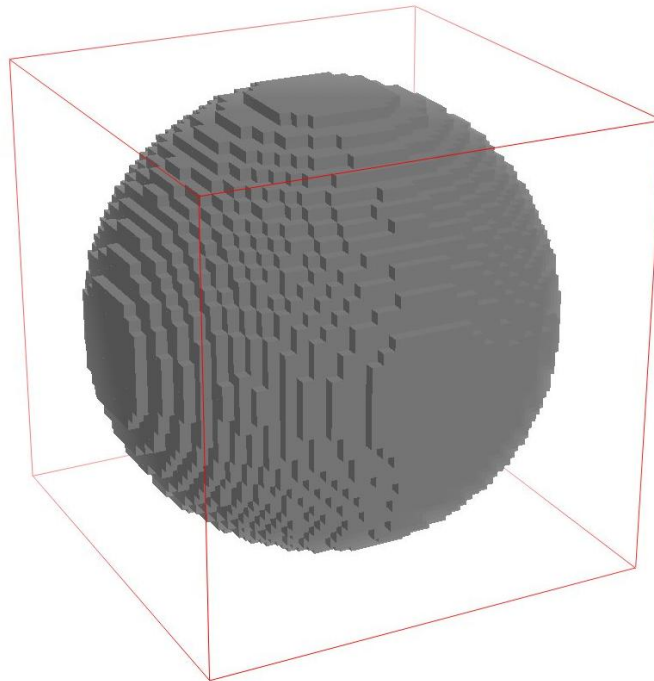


Figure 14 : représentation tridimensionnelle de la discrétisation spatiale affinée à $N' = 33059$ éléments de volume cubiques.

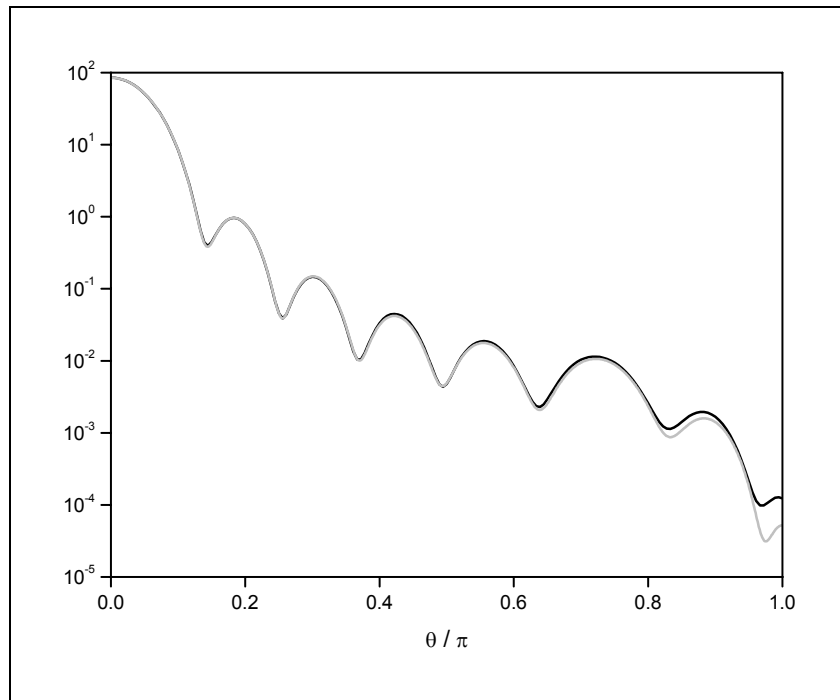


Figure 15 : courbe noire : fonction de phase $\Phi^{\text{NP}}(\theta; \text{DDA})$ fournie par la DDA pour la discrétisation spatiale de la figure 14, l'arête des cubes de cette discrétisation valant $a' = 2.23 \mu\text{m}$; courbe grise : fonction de phase $\Phi^{\text{NP}}(\theta; \text{Mie})$ fournie par la théorie de Mie appliquée à la boule matérielle équivalente de rayon $A = 44.3 \mu\text{m}$.

4.3.2 Evaluation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Les matériaux superisolants thermiques nanoporeux sont l'objet de nombreuses études au CEA / Le Ripault pour leur extraordinairement faible niveau de conductivité thermique effective : quelques $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante et sous vide primaire d'air. Ces matériaux, très poreux (leur porosité, exclusivement ouverte, est de l'ordre de 90%), sont en premier lieu constitués d'une matrice nanoporeuse obtenue par compaction de nanoparticules (de diamètre de l'ordre de 10 nm) de silice pyrogénée ; cette matrice nanoporeuse est le constituant solide ultramajoritaire de cette famille de matériaux (sa fraction massique dépasse 80%). Au sein de la matrice sont dispersés en très faibles fractions volumiques (de l'ordre du %) des constituants d'échelle micrométrique qui apportent de l'opacité infrarouge et du renfort mécanique à l'ensemble (une description microstructurale détaillée ainsi que des clichés MET d'un superisolant nanoporeux type se trouvent à la référence [28]). La capacité de transfert de chaleur par conduction étant minimisée dans cette famille de matériaux (notamment par un choix judicieux des natures, tailles et agencements des divers constituants entrant dans leurs compositions), se pose dès lors avec acuité la question de l'ampleur du transfert de chaleur par rayonnement en leur sein : en effet, le transport conductif étant très atténué, celui-ci pourrait bien se trouver supplanté

par le transport radiatif et ce même à des températures relativement basses (à la température ambiante par exemple).

Animés par la volonté de compréhension des phénomènes de transfert radiatif à l'œuvre au sein des superisolants thermiques nanoporeux, nous avons décidé (i) de simplifier nos matériaux d'étude en restreignant nos investigations aux matrices nanoporeuses seules (*i. e.* dépourvues de constituants d'échelle micrométrique), et (ii) de nous engager dans la quantification des propriétés radiatives de volume de ces matrices au moyen d'expérimentations et de modélisations adaptées.

Des échantillons de matrices nanoporeuses ont été élaborés à partir de diverses poudres de silice pyrogénée commerciales, puis ces échantillons ont fait l'objet de mesures spectrophotométriques en réflexion et transmission directionnelles-hémisphériques sur la bande spectrale [0.2 μm ; 20 μm]. Ensuite, par inversion de l'équation du transfert radiatif (selon une démarche exposée en détail dans [29]), on a pu déduire des données expérimentales R_λ et T_λ les propriétés radiatives de volume des matrices, à savoir leurs spectres de coefficient d'extinction β_λ et d'albédo de diffusion ω_λ . A titre d'illustration, le graphe de la figure 16 montre le spectre β_λ évalué pour un échantillon d'épaisseur 2.0 mm constitué de la poudre HDK-T30 commercialisée par la société allemande WACKER.

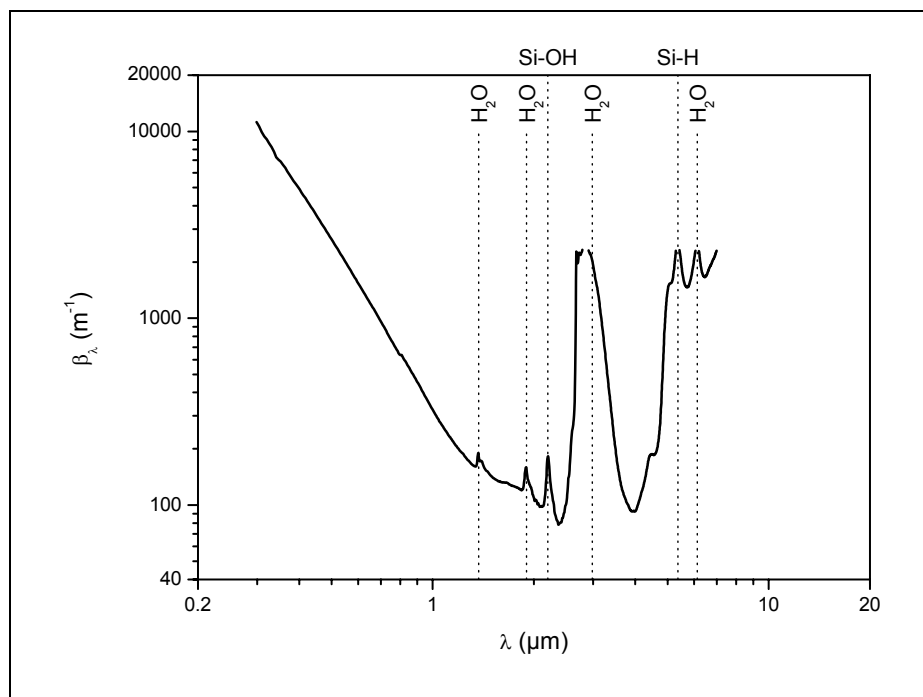


Figure 16 : spectre de coefficient d'extinction β_λ évalué pour un échantillon d'épaisseur 2.0 mm constitué de la poudre commerciale WACKER HDK-T30.

Ce travail étant achevé, nous avons voulu savoir si les spectres β_λ et ω_λ expérimentaux auraient pu être correctement prévus au moyen de la théorie de MIE. Pour toutes les matrices nanoporeuses que nous avons examinées, la confrontation de la théorie à l'expérience nous a amenés aux trois constatations suivantes :

- Les spectres β_λ de MIE sont toujours qualitativement et quantitativement en très bon accord avec leurs homologues expérimentaux aux grandes longueurs d'onde (typiquement pour $\lambda \geq 2 \mu\text{m}$), et ce quel que soit le diamètre (de la dizaine à la centaine de nm) retenu pour le diffuseur sphérique dans les calculs de MIE, à condition que dans ces calculs l'on respecte la donnée expérimentale de fraction volumique solide des échantillons ;
- Les spectres β_λ et ω_λ de MIE peuvent être accordés de manière qualitative à leurs homologues expérimentaux aux longueurs d'onde « moyennes » (de l'ordre du μm) à condition d'attribuer au diffuseur sphérique de MIE un diamètre sensiblement supérieur (dans un rapport de l'ordre de 5) à celui des nanoparticules de silice constituant les échantillons ;
- Aux faibles longueurs d'onde (typiquement pour $\lambda \leq 1 \mu\text{m}$), même avec le diamètre optimal de diffuseur injecté dans les calculs de MIE, cette théorie ne parvient pas à rendre correctement compte de l'évolution du coefficient d'extinction β_λ avec la longueur d'onde : dans tous les cas, le spectre β_λ prévu par la théorie de MIE dans cette plage spectrale est en effet beaucoup plus rapidement décroissant que son homologue expérimental.

Les trois constatations que nous venons d'énoncer sont décrites beaucoup plus en détail dans [22]. Les graphes des figures 17 et 18 ont pour objectif de clarifier quelque peu notre propos : ces deux graphes, présentant des spectres β_λ pour la figure 17 et des spectres ω_λ pour la figure 18, portent les spectres expérimentaux collectés sur un échantillon de poudre de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm d'une part, et les spectres issus de calculs de MIE pour un diamètre de diffuseur variant entre 9 nm (diamètre moyen estimé pour la nanoparticule primaire de la poudre HDK-T30 à partir de la valeur de la surface spécifique de cette poudre) et 55 nm d'autre part. On constate sur ces deux figures : (i) que les spectres β_λ et ω_λ de MIE ne s'accordent pas du tout à leurs homologues expérimentaux aux longueurs d'onde $\leq 2 \mu\text{m}$ lorsque le diamètre du diffuseur de MIE est pris égal à 9 nm ; (ii) que le spectre ω_λ expérimental montre une transition assez nettement définie d'un régime de diffusion dominante aux courtes longueurs d'onde vers un régime d'absorption dominante aux grandes longueurs d'onde, transition dont la localisation spectrale autorise la définition d'un diamètre effectif de MIE D_ω évalué ici à 45 nm ; (iii) que le spectre β_λ de MIE peut assez correctement s'accorder à son homologue expérimental aux longueurs d'onde de l'ordre du μm pour un diamètre effectif de MIE D_β de 55 nm, valeur en bon accord avec celle D_ω issue de l'analyse du spectre ω_λ expérimental ; et enfin (iv) que même si on

attribue au diamètre D du diffuseur de MIE l'une ou l'autre des deux valeurs optimales D_ω et D_β introduites ci-dessus, la théorie de MIE ne parvient pas à rendre compte du comportement lentement décroissant du spectre β_λ expérimental aux longueurs d'onde $\leq 1\mu\text{m}$.

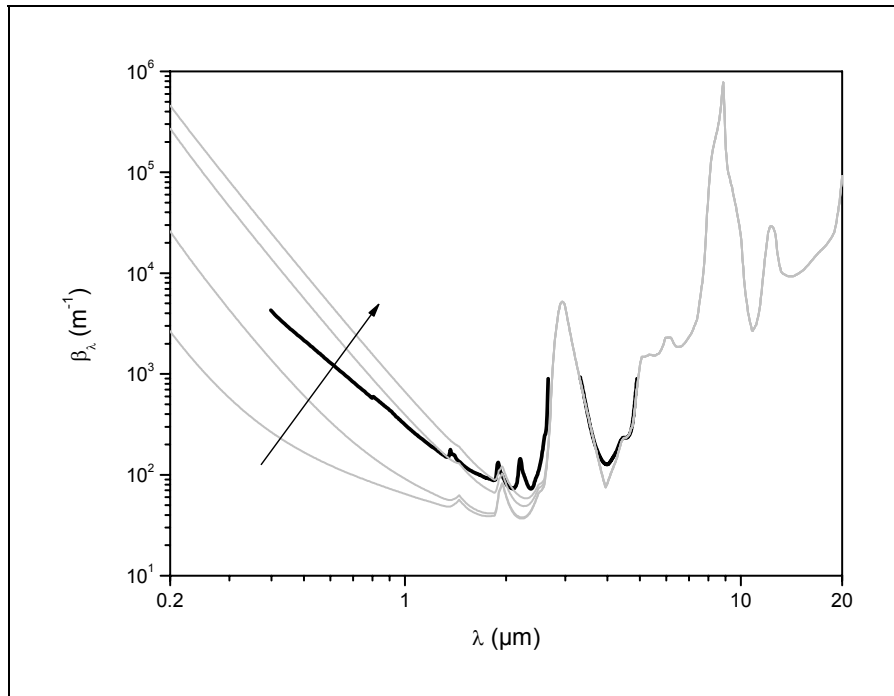


Figure 17 : courbe noire : spectre β_λ expérimental collecté sur un échantillon de poudre de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm ; courbes grises : spectres β_λ issus de calculs de MIE pour un diamètre de diffuseur valant 9, 20, 45 et 55 nm ; la flèche indique les valeurs croissantes du diamètre.

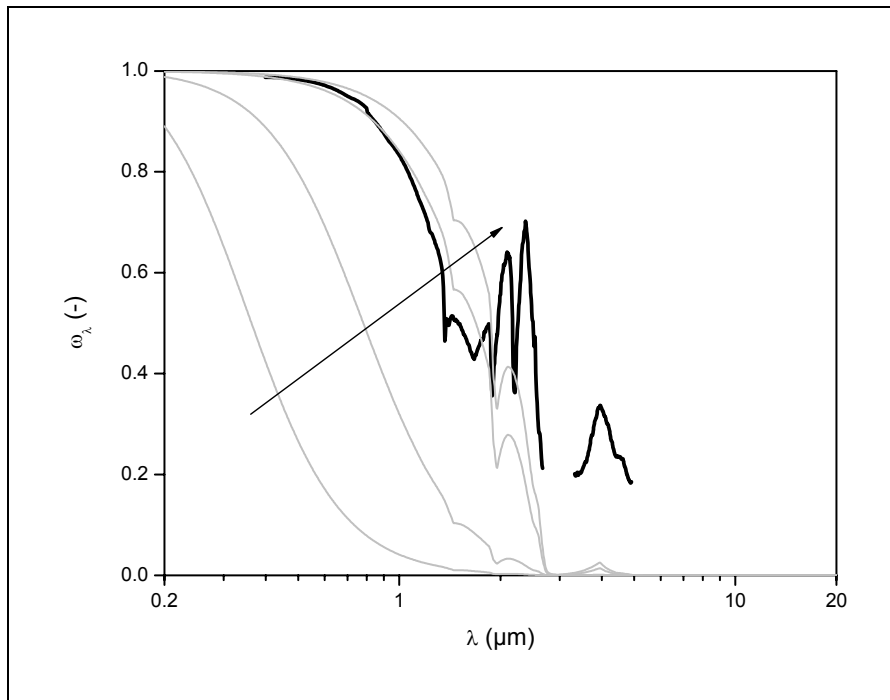


Figure 18 : courbe noire : spectre ω_λ expérimental collecté sur un échantillon de poudre de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm ; courbes grises : spectres ω_λ issus de calculs de MIE pour un diamètre de diffuseur valant 9, 20, 45 et 55 nm ; la flèche indique les valeurs croissantes du diamètre.

Ces diverses observations nous ont inspiré les réflexions suivantes :

- Aux longueurs d'onde supérieures à 1 μm , les spectres β_λ et ω_λ de MIE s'accordent correctement à leurs homologues expérimentaux pour un diamètre D du diffuseur de MIE pris par exemple à $(D_\omega + D_\beta) / 2$. Ce fait indique qu'aux longueurs d'onde supérieures à 1 μm , nos matrices nanoporeuses se comportent, du point de vue de l'interaction rayonnement-matière, exactement comme des populations de particules sphériques ; les diamètres effectifs D de ces particules, issus de la confrontation de la théorie de MIE à l'expérience, sont sensiblement supérieurs à ceux des nanoparticules et donnent accès à la notion d'agrégat représentatif, défini comme étant un amas de nanoparticules contenant le même volume de matière qu'une boule de diamètre D ;
- Lorsque la longueur d'onde est grande devant la taille de la boîte fictive renfermant l'agrégat représentatif, l'interaction rayonnement-matière est très peu sensible à la taille, à la forme ou encore à l'agencement de la matière au sein de l'agrégat car celui-ci « apparaît ponctuel à la longueur d'onde du rayonnement » ;
- En revanche, ce n'est plus du tout le cas lorsque la longueur d'onde présente le même ordre de grandeur que la taille de la boîte renfermant l'agrégat : dans ce cas, la prévision théorique

des propriétés radiatives des matrices nanoporeuses doit passer non plus par la théorie de MIE mais par une technique de modélisation qui soit sensible à la répartition de la matière dans l'espace au sein de l'agrégat représentatif.

Pour vérifier la dernière affirmation énoncée ci-dessus, nous nous sommes engagés dans le développement de programmes informatiques (i) de génération d'agrégats représentatifs de nanoparticules et (ii) de calcul des propriétés radiatives de ces agrégats au moyen de la DDA.

Pour la génération informatique d'agrégats représentatifs, nous avons tenu compte d'une part des informations de diamètre optimal D déduites des analyses de MIE exposées plus haut, et d'autre part des quelques informations « d'ensemble » à notre disposition concernant nos matrices nanoporeuses d'étude, à savoir leurs masses volumiques (voisines de 300 kg.m^{-3}) et leurs dimensions fractales (1.8 pour les structures nanométriques de silice pyrogénée selon la littérature [30]). L'agrégat représentatif contenant par définition le même volume de matière qu'une boule de diamètre D , la connaissance de ce paramètre D permet de calculer le nombre N de nanoparticules

constituant l'agrégat représentatif selon la relation $N = \left(\frac{D}{d}\right)^3$ dans laquelle d désigne le diamètre

des nanoparticules ; par ailleurs, le volume d'occupation V associé à l'agrégat représentatif découle directement de la donnée de la masse volumique de la matrice ρ_m via la formule

$V = N \frac{\pi d^3}{6} \frac{\rho_{np}}{\rho_m}$ dans laquelle ρ_{np} désigne la masse volumique du matériau constituant les

nanoparticules. Dès lors, le nombre de nanoparticules N et le volume d'occupation V de l'agrégat représentatif étant connus, on génère informatiquement cet agrégat en appliquant essentiellement deux algorithmes classiques d'agrégation de particules couramment appelés DLA et DLCCA (acronymes anglais signifiant respectivement « Diffusion-Limited Aggregation » et « Diffusion-Limited Cluster-Cluster Aggregation ») ; le principe de ces deux algorithmes consiste à faire diffuser (le mot « diffuser » signifiant ici se déplacer de manière aléatoire) les N nanoparticules dans une boîte cubique fictive selon des règles particulières propres à chaque algorithme. Dans un premier temps, nous avons retenu l'algorithme DLCCA pour générer nos agrégats représentatifs car cet algorithme est connu pour produire des structures fractales de dimensions fractales voisines de 1.8 dans un espace tridimensionnel. Cependant, nos agrégats représentatifs étant très petits (ils sont en général constitués de deux ou trois centaines de nanoparticules tout au plus), nous avons observé que leur caractère fractal était loin d'être évident et que par conséquent leur dimension fractale était très difficile voire impossible à évaluer ; par la suite, nous nous sommes donc autorisés à utiliser d'autres algorithmes d'agrégation, et en particulier l'algorithme DLA, pour générer nos agrégats représentatifs.

A titre d'illustration, nous avons trouvé plus haut pour l'échantillon de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm et de masse volumique $\rho_m = 290 \text{ kg.m}^{-3}$ un diamètre D valant tantôt 45 nm tantôt 55 nm selon le choix du spectre expérimental (coefficient d'extinction β_λ ou albédo de

diffusion ω_λ) exploité *via* la théorie de MIE ; retenant la valeur moyenne $D = 50$ nm, et rappelant que pour la poudre WACKER HDK-T30 le diamètre d des nanoparticules est estimé à 9 nm, les calculs aboutissent à un nombre N de nanoparticules dans l'agrégat représentatif valant 171 et à un volume d'occupation V associé à cet agrégat valant environ 496500 nm³, ce qui signifie une boîte cubique de 79 nm de côté. Sur la base de ces données, les algorithmes DLCCA et DLA nous ont produit des agrégats tels que ceux représentés aux figures 19 et 20.

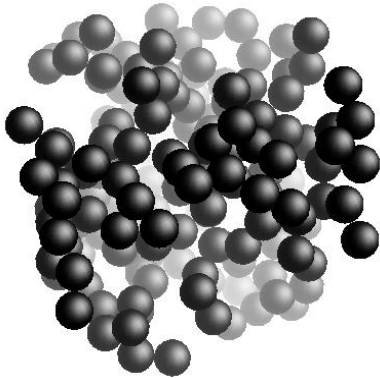


Figure 19 : agrégat représentatif de l'échantillon de poudre de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm, généré au moyen de l'algorithme DLCCA.

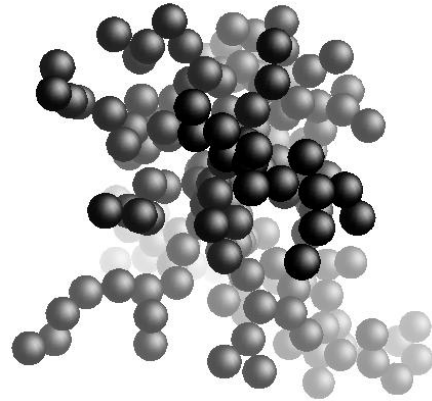


Figure 20 : identique à la figure 19 ; cette fois, l'agrégat a été généré au moyen de l'algorithme DLA.

Une fois l'agrégat représentatif généré, nous avons soumis cette structure matérielle à des calculs DDA couvrant notre plage spectrale d'étude $[0.2 \mu\text{m} ; 20 \mu\text{m}]$. Pour ce faire, nous avons assimilé chaque nanoparticule constituant l'agrégat à un dipôle électromagnétique oscillant unique. Cette hypothèse se justifie ici par le fait que, les nanoparticules de nos poudres d'étude étant très petites (leurs diamètres d sont de l'ordre de 10 nm), le groupement $|m|kd$ de DRAINE évoqué au chapitre 4.1.2 est toujours plus petit que 1 et le critère (60) de validité des calculs DDA est donc vérifié. Ainsi, pour la poudre de silice WACKER HDK-T30, la valeur maximale atteinte par le produit $|m|kd$ sur $[0.2 \mu\text{m} ; 20 \mu\text{m}]$ n'est que de 0.44 (valeur atteinte pour $\lambda = 0.2 \mu\text{m}$).

Pour chaque longueur d'onde λ et pour tout un ensemble de directions d'éclairement \mathbf{u} préalablement définies et couvrant 2π stéradians, les sections efficaces d'extinction $C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\lambda;\text{DDA})$ et de diffusion $C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u};\lambda;\text{DDA})$ de l'agrégat représentatif en éclairage non polarisé ont été calculées au moyen de la DDA, puis les coefficients d'extinction et albédos de diffusion monochromatiques directionnels $\beta_\lambda(\mathbf{u})$ et $\omega_\lambda(\mathbf{u})$ ont été déduits de ces calculs selon les

relations $\beta_\lambda(\mathbf{u}) = \frac{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}; \lambda; \text{DDA})}{V}$ et $\omega_\lambda(\mathbf{u}) = \frac{C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}; \lambda; \text{DDA})}{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}; \lambda; \text{DDA})}$ où on rappelle que V est le volume

d'occupation associé à l'agrégat représentatif. Des résultats de ces calculs sont exposés aux figures 21 et 22 ; y sont repris d'une part le spectre β_λ expérimental collecté sur l'échantillon de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm et d'autre part le meilleur spectre β_λ prédit par la théorie de MIE (correspondant à un diamètre $D = 55$ nm pour le diffuseur représentatif) ; et sont superposés à ces deux spectres les résultats des calculs DDA appliqués respectivement à l'agrégat représentatif DLCCA de la figure 19 pour le graphe de la figure 21 et à l'agrégat représentatif DLA de la figure 20 pour le graphe de la figure 22. Aux grandes longueurs d'onde, la DDA et la théorie de MIE fournissent des coefficients d'extinction absolument identiques, ce qui est en parfaite cohérence avec l'affirmation que nous avons énoncée plus haut d' « apparence ponctuelle de l'agrégat représentatif à la longueur d'onde du rayonnement » ; en revanche, lorsque la longueur d'onde devient suffisamment petite et commence à « sonder » l'agencement spatial de la matière au sein de l'agrégat représentatif, la DDA prédit des coefficients d'extinction sensiblement inférieurs à ceux de MIE et se rapprochant des valeurs expérimentales.

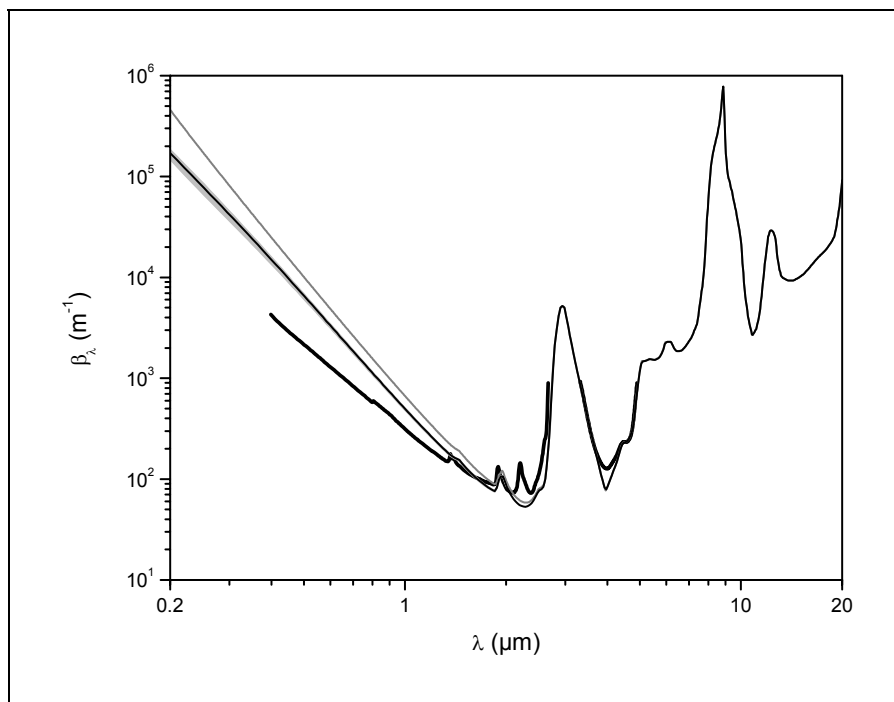


Figure 21 : spectres de coefficient d'extinction β_λ associés à l'échantillon de silice WACKER HDK-T30 d'épaisseur 5.0 mm ; courbe noire épaisse : spectre issu des mesures optiques effectuées sur l'échantillon ; courbe grise foncée : spectre produit par un calcul de MIE avec un diamètre D du diffuseur représentatif fixé à la valeur de 55 nm ; bande grise claire et courbe noire fine : résultats d'un calcul DDA effectué sur l'agrégat DLCCA de la figure 19.

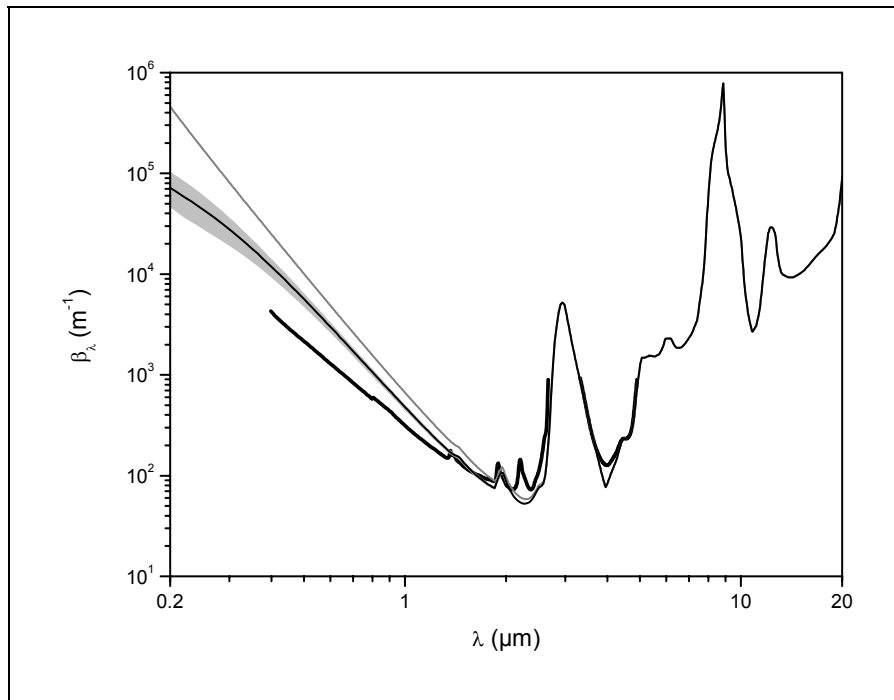


Figure 22 : identique à la figure 21 ; cette fois, les calculs DDA sont effectués sur l'agrégat DLA de la figure 20.

Les graphes des figures 21 et 22 rendent compte des dispersions des valeurs $\beta_\lambda(\mathbf{u})$ prévues par la DDA avec la direction d'éclairement \mathbf{u} ; ces dispersions se traduisent par l'apparition de bandes plus ou moins larges de valeurs β_λ autour de courbes moyennes définies arbitrairement comme étant les courbes des moyennes arithmétiques des valeurs $\beta_\lambda(\mathbf{u})$ sur toutes les directions \mathbf{u} examinées. Ici, il est intéressant de constater que la dispersion des valeurs $\beta_\lambda(\mathbf{u})$ est beaucoup moindre avec l'agrégat DLCCA qu'avec l'agrégat DLA ; ce point est à relier à une apparence visuelle assez « isotrope » de l'agrégat DLCCA alors que l'agrégat DLA semble quant à lui constitué de ramifications de particules qui lui confèrent des directions préférentielles et qui produisent inmanquablement des variations plus importantes de ses propriétés avec la direction d'observation.

Avec les calculs DDA présentés ici, on voit donc clairement apparaître un effet d'agencement spatial des nanoparticules sur les propriétés radiatives des matrices nanoporeuses. Cette technique de modélisation apparaît ainsi comme étant très sensible à la manière dont les nanoparticules sont disposées au sein de l'agrégat représentatif : si celles-ci étaient concentrées en un même noyau, la DDA retournerait le spectre β_λ de Mie ; si on les distribue dans l'espace selon deux algorithmes d'agrégation différents, la DDA fournit des spectres β_λ significativement distincts.

5 Résumé

Dans ce document, nous avons commencé par exposer les grandes lignes de la théorie générale de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et une particule matérielle de forme quelconque. Ce préalable nous a fourni tous les outils nécessaires au déroulement des grandes étapes de la résolution du problème électromagnétique de MIE limité aux particules de forme sphérique ; et au travers d'un exemple particulier, nous avons vu comment appliquer la théorie de MIE au calcul des propriétés radiatives de populations de sphères distribuées de manière aléatoire et en fraction volumique suffisamment faible dans l'espace. Finalement, nous avons abordé le problème de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un agrégat matériel spatialement structuré : la théorie de MIE tombant en défaut dans ce genre de situation, nous avons décrit le principe d'une technique alternative de modélisation appelée approximation dipolaire discrète et capable de prendre en charge ce genre de configuration d'interaction. Cette nouvelle théorie a montré sa valeur ajoutée par rapport au modèle de MIE à l'occasion d'études conduites sur des matrices nanoporeuses de silice, lorsque la longueur d'onde devient suffisamment petite et commence à « sonder » l'agencement spatial de la matière au sein de la matrice.

Annexe A : résolution analytique du problème électromagnétique de Mie

Cette résolution est assez fastidieuse ; elle est correctement documentée dans les références [3] et [8], et nous présentons ici une description résumée des quatre étapes principales du processus de résolution.

On rappelle que dans toute cette partie, afin d'alléger les notations, le terme harmonique temporel $\exp(-i\omega t)$ est omis et sous-entendu.

A.1 Etape 1 : solution générale d'une équation de propagation scalaire en coordonnées sphériques

Dans un premier temps, considérons un champ spatial $\psi(\mathbf{r})$ scalaire vérifiant l'équation de propagation :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \tag{A.1}$$

dans un domaine spatial à symétrie sphérique. On introduit alors tout naturellement les coordonnées sphériques classiques (r, θ, φ) (avec $r \geq 0$, $0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \varphi \leq 2\pi$), et on démontre que, dans ce système de coordonnées, la solution générale $\psi(r, \theta, \varphi)$ de l'équation (A.1) s'écrit sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{n=m}^{+\infty} (\text{combinaison linéaire de } \psi_{e_{mn}}(r, \theta, \varphi) \text{ et } \psi_{o_{mn}}(r, \theta, \varphi)) \tag{A.2}$$

Dans cette expression, l'indice m parcourt \mathbb{N} , et l'indice n , lui aussi entier, varie de m à $+\infty$. Par ailleurs, les deux séries de fonctions $\psi_{e_{mn}}(r, \theta, \varphi)$ et $\psi_{o_{mn}}(r, \theta, \varphi)$, appelées harmoniques sphériques scalaires, ont pour expressions :

$$\begin{cases} \psi_{e_{mn}}(r, \theta, \varphi) = z_n(kr) P_n^m(\cos\theta) \cos(m\varphi) \\ \psi_{o_{mn}}(r, \theta, \varphi) = z_n(kr) P_n^m(\cos\theta) \sin(m\varphi) \end{cases} \tag{A.3}$$

dans lesquelles (i) la fonction z_n désigne toute combinaison linéaire des deux fonctions sphériques de Bessel j_n et y_n , et (ii) la notation P_n^m réfère aux fonctions associées de Legendre de première espèce. Les notations « e » et « o » apparaissant en indices des harmoniques $\psi_{e_{mn}}(r, \theta, \varphi)$ et $\psi_{o_{mn}}(r, \theta, \varphi)$ ont été reprises de la référence [3] ; elles sont là pour rappeler que

les fonctions $\psi_{emn}(r, \theta, \varphi)$ et $\psi_{omn}(r, \theta, \varphi)$ sont des fonctions respectivement paire (« even » en anglais) et impaire (« odd » en anglais) de la variable angulaire φ .

A.2 Etape 2 : expression générale d'un champ électromagnétique en coordonnées sphériques

Toujours dans un domaine spatial à symétrie sphérique, considérons à présent un champ électromagnétique $\{\mathbf{E}(\mathbf{r}); \mathbf{H}(\mathbf{r})\}$ vérifiant les quatre équations de Maxwell classiques :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad , \quad \nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H} \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon\mathbf{E} \quad (\text{A.4})$$

et les deux équations de propagation vectorielles en découlant :

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = \mathbf{0} \quad \text{avec} \quad k = \omega\sqrt{\varepsilon\mu} \quad (\text{A.5})$$

On démontre que la solution générale du champ électrique $\mathbf{E}(r, \theta, \varphi)$ s'exprime cette fois en fonction de quatre séries de fonctions vectorielles particulières notées $\mathbf{M}_{emn}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{M}_{omn}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{N}_{emn}(r, \theta, \varphi)$ et $\mathbf{N}_{omn}(r, \theta, \varphi)$ et appelées harmoniques sphériques vectorielles :

$$\mathbf{E}(r, \theta, \varphi) = \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{n=m}^{+\infty} \left(\begin{array}{l} \text{combinaison linéaire de } \mathbf{M}_{emn}(r, \theta, \varphi) , \dots \\ \dots \mathbf{M}_{omn}(r, \theta, \varphi) , \mathbf{N}_{emn}(r, \theta, \varphi) \text{ et } \mathbf{N}_{omn}(r, \theta, \varphi) \end{array} \right) \quad (\text{A.6})$$

Ces quatre séries d'harmoniques vectorielles sont reliées aux deux séries d'harmoniques scalaires introduites au chapitre précédent ; plus précisément, $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi)$ désignant la base orthonormée directe locale associée aux coordonnées sphériques (r, θ, φ) , les fonctions $\mathbf{M}_{emn}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{M}_{omn}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{N}_{emn}(r, \theta, \varphi)$ et $\mathbf{N}_{omn}(r, \theta, \varphi)$ ont les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{emn}(r, \theta, \varphi) &= \nabla \times (\psi_{emn}(r, \theta, \varphi) \mathbf{e}_r) \\ &= -m z_n(kr) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \sin(m\varphi) \mathbf{e}_\theta - z_n(kr) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \cos(m\varphi) \mathbf{e}_\varphi \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{omn}(r, \theta, \varphi) &= \nabla \times (\psi_{omn}(r, \theta, \varphi) \mathbf{e}_r) \\ &= m z_n(kr) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \cos(m\varphi) \mathbf{e}_\theta - z_n(kr) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \sin(m\varphi) \mathbf{e}_\varphi \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{N}_{emn}(r, \theta, \varphi) &= \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{emn}(r, \theta, \varphi)}{k} \\
&= n(n+1) \frac{z_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \theta) \cos(m\varphi) \mathbf{e}_r \dots \\
&\quad \dots + \frac{1}{kr} \frac{d(rz_n(kr))}{dr} \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \cos(m\varphi) \mathbf{e}_\theta \dots \\
&\quad \dots - \frac{m}{kr} \frac{d(rz_n(kr))}{dr} \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \sin(m\varphi) \mathbf{e}_\varphi
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{N}_{omn}(r, \theta, \varphi) &= \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{omn}(r, \theta, \varphi)}{k} \\
&= n(n+1) \frac{z_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \theta) \sin(m\varphi) \mathbf{e}_r \dots \\
&\quad \dots + \frac{1}{kr} \frac{d(rz_n(kr))}{dr} \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \sin(m\varphi) \mathbf{e}_\theta \dots \\
&\quad \dots + \frac{m}{kr} \frac{d(rz_n(kr))}{dr} \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \cos(m\varphi) \mathbf{e}_\varphi
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Enfin, on démontre que deux harmoniques sphériques vectorielles de types \mathbf{M} et \mathbf{N} et d'indices identiques sont liées l'une à l'autre *via* les relations :

$$\nabla \times \mathbf{M}(r, \theta, \varphi) = k \mathbf{N}(r, \theta, \varphi) \quad \text{et} \quad \nabla \times \mathbf{N}(r, \theta, \varphi) = k \mathbf{M}(r, \theta, \varphi) \tag{A.11}$$

A.3 Etape 3 : développement d'une onde plane en harmoniques sphériques vectorielles

Il est temps à présent de se rapprocher du problème de MIE qui concerne l'interaction entre un rayonnement électromagnétique incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r})\}$ et une particule sphérique de rayon a . L'onde incidente est supposée plane et polarisée, de direction de propagation \mathbf{u} et de polarisation \mathbf{e} ($\mathbf{e} \perp \mathbf{u}$) ; le champ électrique incident $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r})$ a donc pour expression :

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}) = E_0 \mathbf{e} \exp(ik_2 \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}) \tag{A.12}$$

Les deux angles des coordonnées sphériques (r, θ, φ) sont définis par $\theta = \widehat{(\mathbf{u}, \mathbf{r})}$ ($0 \leq \theta \leq \pi$) d'une part, et par $\varphi =$ angle polaire avec \mathbf{e} de la projection orthogonale de \mathbf{r} dans le plan vectoriel orthogonal à \mathbf{u} ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$) d'autre part. Dans ce système de coordonnées sphériques, $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r})$ vaut $E_0 (\sin \theta \cos \varphi \mathbf{e}_r + \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\theta - \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi) \exp(ik_2 r \cos \theta)$, et d'après les résultats du

chapitre précédent, ce champ doit pouvoir s'exprimer sous la forme d'un développement en harmoniques sphériques vectorielles :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi) &= E_0 \left(\sin \theta \cos \varphi \mathbf{e}_r + \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\theta - \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi \right) \exp(ik_2 r \cos \theta) \\ &= \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{n=m}^{+\infty} \left(\begin{aligned} &A_{\text{em}n} \mathbf{M}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi) + A_{\text{om}n} \mathbf{M}_{\text{om}n}(r, \theta, \varphi) + \dots \\ &\dots + B_{\text{em}n} \mathbf{N}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi) + B_{\text{om}n} \mathbf{N}_{\text{om}n}(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

les fonctions $z_n(kr)$ apparaissant dans les expressions de ces harmoniques devant être prises égales aux fonctions $j_n(k_2 r)$ pour les deux raisons suivantes : (i) le champ électromagnétique incident se propage dans le milieu hôte indicé 2 ; (ii) lorsque $\rho \rightarrow 0$, $y_n(\rho) \rightarrow -\infty$, et donc les fonctions y_n doivent être rejetées de la décomposition (A.13) du champ incident $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r})$ qui est fini en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$.

Le problème réside à présent dans la détermination des quatre séries de coefficients $A_{\text{em}n}$, $A_{\text{om}n}$, $B_{\text{em}n}$ et $B_{\text{om}n}$ apparaissant dans la décomposition (A.13). Pour cela, on fait appel à une propriété d'orthogonalité des harmoniques sphériques vectorielles $\mathbf{M}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{M}_{\text{om}n}(r, \theta, \varphi)$, $\mathbf{N}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi)$ et $\mathbf{N}_{\text{om}n}(r, \theta, \varphi)$: quelles que soient les deux harmoniques \mathbf{X} et \mathbf{Y} prises dans l'ensemble $\{\mathbf{M}_{\text{em}n}, \mathbf{M}_{\text{om}n}, \mathbf{N}_{\text{em}n}, \mathbf{N}_{\text{om}n}, m \in \mathbb{N}, n \in \mathbb{N}, n \geq m\}$,

$$\mathbf{X} \neq \mathbf{Y} \Rightarrow \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{X}(r, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{Y}(r, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 0 \quad (\text{A.14})$$

De cette propriété remarquable découlent les expressions des coefficients inconnus ; ainsi les $A_{\text{em}n}$ peuvent-ils être calculés selon la relation :

$$A_{\text{em}n} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{M}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \mathbf{M}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{M}_{\text{em}n}(r, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (\text{A.15})$$

et de même pour les coefficients $A_{\text{om}n}$, $B_{\text{em}n}$ et $B_{\text{om}n}$ restants. Poursuivant les développements mathématiques dans cette direction, on démontre (i) que tous les coefficients $A_{\text{em}n}$ et $B_{\text{om}n}$ sont nuls, et (ii) que les coefficients restants $A_{\text{om}n}$ et $B_{\text{em}n}$ sont non nuls à la condition que m vaille 1 :

$$A_{\text{o}1n} = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad \text{et} \quad B_{\text{e}1n} = -i^{n+1} E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} = -i A_{\text{o}1n} \quad (\text{A.16})$$

de sorte que, introduisant la notation $E_n = A_{\text{o}1n} = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$, le champ électrique incident

$\mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi)$ se décompose sur la base des harmoniques sphériques vectorielles selon la formule :

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(\mathbf{M}_{o1n}^{j2}(r, \theta, \varphi) - i \mathbf{N}_{e1n}^{j2}(r, \theta, \varphi) \right)} \quad (\text{A.17})$$

dans laquelle l'exposant « j2 » apparaissant accolé à \mathbf{M}_{o1n} et \mathbf{N}_{e1n} rappelle que les fonctions $z_n(kr)$ apparaissant dans les expressions (A.8) et (A.9) de ces deux harmoniques doivent être prises égales aux fonctions sphériques de Bessel $j_n(k_2 r)$ exprimées dans le milieu 2.

A.4 Etape 4 : détermination des développements des champs électromagnétiques interne et diffusé en harmoniques sphériques vectorielles

Le développement du champ électromagnétique incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}); \mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r})\}$ en harmoniques sphériques vectorielles est à présent connu :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(\mathbf{M}_{o1n}^{j2}(r, \theta, \varphi) - i \mathbf{N}_{e1n}^{j2}(r, \theta, \varphi) \right) \\ \mathbf{H}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi) = \frac{\nabla \times \mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi)}{i\omega\mu_2} = \frac{k_2}{i\omega\mu_2} \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(\mathbf{N}_{o1n}^{j2}(r, \theta, \varphi) - i \mathbf{M}_{e1n}^{j2}(r, \theta, \varphi) \right) \end{array} \right. \quad (\text{A.18})$$

Du fait de la linéarité des équations de Maxwell, on peut affirmer que les développements en harmoniques sphériques vectorielles des champs électromagnétiques régnant au sein de la particule sphérique $\{\mathbf{E}_1(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_1(r, \theta, \varphi)\}$ et diffusé par celle-ci $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$ vont présenter exactement les mêmes modes que ceux existant dans le champ incident $\{\mathbf{E}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{inc}}(r, \theta, \varphi)\}$ (une harmonique sphérique vectorielle pouvant en effet être vue comme étant l'analogue d'un mode de l'analyse fréquentielle classique). On est donc tout à fait en droit d'écrire les développements des champs interne $\{\mathbf{E}_1(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_1(r, \theta, \varphi)\}$ et diffusé $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$ selon les expressions suivantes :

$$\boxed{\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_1(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(c_n \mathbf{M}_{o1n}^{j1}(r, \theta, \varphi) - i d_n \mathbf{N}_{e1n}^{j1}(r, \theta, \varphi) \right) \\ \mathbf{H}_1(r, \theta, \varphi) = \frac{k_1}{i\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(c_n \mathbf{N}_{o1n}^{j1}(r, \theta, \varphi) - i d_n \mathbf{M}_{e1n}^{j1}(r, \theta, \varphi) \right) \end{array} \right.} \quad (\text{A.19})$$

$$\boxed{\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(-b_n \mathbf{M}_{o1n}^{h2}(r, \theta, \varphi) + i a_n \mathbf{N}_{e1n}^{h2}(r, \theta, \varphi) \right) \\ \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi) = \frac{k_2}{i\omega\mu_2} \sum_{n=1}^{+\infty} E_n \left(-b_n \mathbf{N}_{o1n}^{h2}(r, \theta, \varphi) + i a_n \mathbf{M}_{e1n}^{h2}(r, \theta, \varphi) \right) \end{array} \right.} \quad (\text{A.20})$$

les quatre séries de coefficients complexes a_n , b_n , c_n et d_n restant à déterminer. Au passage, on notera que les fonctions $z_n(kr)$ du champ interne doivent être prises égales aux fonctions $j_n(k_1 r)$ (car $y_n(\rho) \rightarrow -\infty$ lorsque $\rho \rightarrow 0$) ; par ailleurs, le champ diffusé devant présenter une forme asymptotique en $\exp(ik_2 r) / (-ik_2 r)$ dans la zone radiative (se reporter au chapitre 2.4 et à la formule (15)), on démontre que ses fonctions $z_n(kr)$ doivent valoir les fonctions sphériques de Hankel $h_n(k_2 r)$ définies par $h_n(k_2 r) = j_n(k_2 r) + iy_n(k_2 r)$.

Les valeurs des quatre séries de coefficients complexes a_n , b_n , c_n et d_n découlent des conditions de continuité des composantes tangentielles (*i. e.* portées par les vecteurs \mathbf{e}_θ et \mathbf{e}_φ) des champs électrique et magnétique à l'interface entre la particule et le milieu hôte ; le rayon de la particule étant noté a , ces conditions de continuité s'écrivent :

$$\forall \theta, \forall \varphi : \begin{cases} \mathbf{E}_1(r=a, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{e}_\theta = [\mathbf{E}_{\text{inc}}(r=a, \theta, \varphi) + \mathbf{E}_{\text{sca}}(r=a, \theta, \varphi)] \cdot \mathbf{e}_\theta \\ \mathbf{E}_1(r=a, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{e}_\varphi = [\mathbf{E}_{\text{inc}}(r=a, \theta, \varphi) + \mathbf{E}_{\text{sca}}(r=a, \theta, \varphi)] \cdot \mathbf{e}_\varphi \\ \mathbf{H}_1(r=a, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{e}_\theta = [\mathbf{H}_{\text{inc}}(r=a, \theta, \varphi) + \mathbf{H}_{\text{sca}}(r=a, \theta, \varphi)] \cdot \mathbf{e}_\theta \\ \mathbf{H}_1(r=a, \theta, \varphi) \cdot \mathbf{e}_\varphi = [\mathbf{H}_{\text{inc}}(r=a, \theta, \varphi) + \mathbf{H}_{\text{sca}}(r=a, \theta, \varphi)] \cdot \mathbf{e}_\varphi \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

et une fois déclinées selon les différents modes $n \in \mathbb{N}^*$ présents dans les expressions (A.18) à (A.20) des trois champs électromagnétiques, elles aboutissent aux systèmes suivants :

$$\begin{cases} h_n(x) b_n + j_n(mx) c_n = j_n(x) \\ m(\rho h_n(\rho))'(x) a_n + (\rho j_n(\rho))'(mx) d_n = m(\rho j_n(\rho))'(x) \\ \mu_1 h_n(x) a_n + \mu_2 m j_n(mx) d_n = \mu_1 j_n(x) \\ \mu_1(\rho h_n(\rho))'(x) b_n + \mu_2(\rho j_n(\rho))'(mx) c_n = \mu_1(\rho j_n(\rho))'(x) \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

systèmes linéaires dont on peut extraire les expressions analytiques des coefficients a_n , b_n , c_n et d_n . Dans (A.22), nous avons introduit les deux notations importantes suivantes :

- D'une part la grandeur x définie par $x = k_2 a$, paramètre sans dimension couramment appelé paramètre de taille rapporté au milieu hôte (milieu 2) ; x est réel car le milieu hôte est supposé non absorbant ;
- D'autre part la grandeur m , elle aussi sans dimension et définie par $m = m_1 / m_2 = k_1 / k_2$; le produit mx est donc égal à $k_1 a$, paramètre de taille rapporté à la particule (milieu 1) et quantité éventuellement complexe si la particule est constituée d'un matériau absorbant le rayonnement.

Le problème de MIE, à savoir la détermination analytique des champs électromagnétiques régnant au sein de la particule sphérique $\{\mathbf{E}_1(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_1(r, \theta, \varphi)\}$ et diffusé par celle-ci $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$, est donc formellement résolu. Cela étant, les expressions des coefficients a_n , b_n , c_n et d_n sont en général passablement complexes ... Un cas fréquemment rencontré dans la littérature concerne les situations où la particule et le milieu hôte présentent des perméabilités magnétiques identiques ; les coefficients a_n et b_n du champ électromagnétique diffusé $\{\mathbf{E}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi); \mathbf{H}_{\text{sca}}(r, \theta, \varphi)\}$ se simplifient alors quelque peu et sont écrits sous les formes suivantes :

$$\boxed{\begin{aligned} a_n &= \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \\ b_n &= \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \end{aligned}} \quad (\text{A.23})$$

les fonctions $\psi_n(\rho)$ et $\xi_n(\rho)$ étant les fonctions de Ricatti-Bessel définies respectivement par :

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) \quad \text{et} \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n(\rho) \quad (\text{A.24})$$

A l'examen des expressions (A.23), il apparaît que les deux séries de coefficients de diffusion a_n et b_n ne sont fonctions que des deux paramètres sans dimension introduits plus haut que sont d'une part le paramètre de taille x (réel) et d'autre part le contraste d'indice optique complexe m (éventuellement complexe).

Bibliographie

- [1] R. CARMINATI, « Introduction aux Transferts Radiatifs », dans *Micro et Nanothermique*, coordonné par S. VOLZ, CNRS Editions, Paris, 2007.
- [2] J. TAINE, J.-P. PETIT, *Transferts Thermiques – Mécanique des Fluides Anisothermes – Cours et Données de Base*, Dunod, Paris, 1995.
- [3] C. F. BOHREN, D. R. HUFFMAN, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, Weinheim, 1983.
- [4] J. D. JACKSON, *Electrodynamique classique – Cours et Exercices d'Electromagnétisme*, Dunod, Paris, 2001.
- [5] M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics – Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 6^e édition, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [6] M. F. MODEST, *Radiative Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1993.
- [7] G. A. MIE, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der Physik*, **25**, 377-445 (1908).
- [8] H. C. VAN DE HULST, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, New York, 1981.
- [9] W. J. WISCOMBE, « Mie Scattering Calculations : Advances in Technique and Fast, Vector Speed Computer Codes », note technique, National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, USA (1996).
- [10] HONG DU, « Mie Scattering Calculation », *Applied Optics*, **43**, 1951-1956 (2004).
- [11] C. L. TIEN, B. L. DROLEN, « Thermal Radiation in Particulate Media with Dependent and Independent Scattering », dans *Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer*, volume 1, Hemisphere, New York, 1987.
- [12] H. S. CHU, A. J. STRETTON, C. L. TIEN, « Radiative Heat Transfer in Ultra-Fine Powder Insulations », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **31**, 1627-1634 (1988).
- [13] M. KAVIANY, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, 2^e édition, Springer, New York, 1995.
- [14] D. BAILLIS, J.-F. SACADURA, « Thermal Radiation Properties of Dispersed Media : Theoretical Prediction and Experimental Characterization », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **67**, 327-363 (2000).
- [15] « Handbook of Optical Constants of Solids », tome 2, édité par E. D. PALIK, Academic Press, San Diego, 1991.

- [16] E. M. PURCELL, C. R. PENNYPACKER, « Scattering and Absorption by Nonspherical Dielectric Grains », *The Astrophysical Journal*, **186**, 705-714 (1973).
- [17] T. KOZASA, J. BLUM, T. MUKAI, « Optical Properties of Dust Aggregates – I. Wavelength Dependence », *Astronomy and Astrophysics*, **263**, 423-432 (1992).
- [18] H. OKAMOTO, Y.-L. XU, « Light Scattering by Irregular Interplanetary Dust Particles », *Earth Planets Space*, **50**, 577-585 (1998).
- [19] B. T. DRAINE, « The Discrete Dipole Approximation and Its Application to Interstellar Graphite Grains », *The Astrophysical Journal*, **333**, 848-872 (1988).
- [20] B. T. DRAINE, J. GOODMAN, « Beyond Clausius-Mossotti : Wave Propagation on a Polarizable Point Lattice and the Discrete Dipole Approximation », *The Astrophysical Journal*, **405**, 685-697 (1993).
- [21] B. T. DRAINE, P. J. FLATAU, « Discrete Dipole Approximation for Scattering Calculations », *Journal of the Optical Society of America A*, **11**, 1491-1499 (1994).
- [22] F. ENGUEHARD, S. LALLICH, « L'Approximation Dipolaire Discrète : Théorie et Premiers Résultats », note technique, Commissariat à l'Energie Atomique / Centre du Ripault, Monts, France (2008) (disponible sur demande).
- [23] D. LEMONNIER, « Résolution de l'Equation de Boltzmann pour le Transport de Photons », dans *Micro et Nanothermique*, coordonné par S. VOLZ, CNRS Editions, Paris, 2007.
- [24] W. T. DOYLE, « Optical Properties of a Suspension of Metal Spheres », *Physical Review B*, **39**, 9852-9858 (1989).
- [25] H. OKAMOTO, « Light Scattering by Clusters : The a1 Term Method », *Optical Review*, **2**, 407-412 (1995).
- [26] C. E. DUNGEY, C. F. BOHREN, « Light Scattering by Nonspherical Particles : a Refinement to the Coupled Dipole Method », *Journal of the Optical Society of America A*, **8**, 81-87 (1991).
- [27] R. KOCH, R. BECKER, « Evaluation of Quadrature Schemes for the Discrete Ordinates Method », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **84**, 423-435 (2004).
- [28] D. ROCHAS, G. DOMINGUES, F. ENGUEHARD, « Transferts Thermiques dans les Isolants Microporeux », *Chocs* (revue scientifique et technique de la Direction des Applications Militaires du CEA), **33**, 37-43 (2006).
- [29] S. LALLICH, F. ENGUEHARD, D. BAILLIS, « Propriétés Optiques et Radiatives de Matrices Nanoporeuses de Silice », actes du Congrès Français de Thermique SFT-2007 (Ile des Embiez, France, 29 mai – 1^{er} juin 2007), 483-488 (2007).
- [30] A. LEGRAND, *The Surface Properties of Silicas*, Wiley, New York, 1998.