



N° d'ordre : 42216

Université Lille 1
Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
Laboratoire d'Optique Atmosphérique

Thèse de Doctorat

Présentée par

Patrice HUBERT

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Lille 1
ED Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement
Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

SPECTRES D'EXTINCTION DE PARTICULES MINERALES ET RESTITUTION DES INDICES COMPLEXES DE REFRACTION DANS L'INFRAROUGE ET L'UV-VISIBLE

Soutenue le 22 novembre 2016

Composition du jury :

FORMENTI Paola
SELLEGRI Karine
CLARISSE Lieven
TANRE Didier
HERBIN Hervé
PETITPREZ Denis

Directrice de recherche CNRS, LISA, Univ. Paris Diderot
Directrice de recherche CNRS, LaMP, Univ. Blaise Pascal
Chercheur FNRS, CQP, Univ. Libre de Bruxelles
Directeur de Recherche CNRS, LOA, Univ. Lille 1
Professeur, LOA, Univ. Lille 1
Professeur, PC2A, Univ. Lille 1

RAPPORTEUR
RAPPORTEUR
EXAMINATEUR
EXAMINATEUR
CODIRECTEUR
DIRECTEUR

Remerciements

Mes plus vifs remerciements sont tout d'abord adressés à Denis Petitprez et Hervé Herbin pour avoir dirigé ces travaux de thèse. Merci pour la confiance accordée pendant ces trois années, ainsi que pour les encouragements. Ma façon d'aborder une question scientifique ne sera désormais plus jamais la même.

Je tiens à remercier les différents membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à Didier Tanré, examinateur, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci aux deux rapporteuses, Paola Formenti et Karine Sellegri pour leurs remarques et questions pertinentes sur le manuscrit et lors de la présentation. Merci au second examinateur, Lieven Clarisse pour les échanges que nous avons eus lors de la soutenance.

Bien évidemment, ce travail ne serait pas ce qu'il est sans les précieux conseils de Nicolas Visez et Olivier Pujol.

Les premiers mois de ma thèse (2 ans et 7 mois) se sont déroulés au PC2A, dans un premier temps dirigé par Jean-François Pauwels puis par Laurent Gasnot que je souhaite remercier ici pour leur accueil. Viennent ensuite ceux qui ont partagé le bureau B10 pendant ces quelques années : Thomas, Damien B., Maramé, Christopher, Momo et plus récemment Damien A. et Junteng. Sans oublier les troglodytes du sous-sol (Guillaume, Symphorien, Jinane et Alexandre D.), les reclus de l'étage (Alexandre C., Lucia, Arnaud, Camille et Sarah), les expatriés du bâtiment C5 (Manu, Mohamad et Marion) et l'exilé du CERLA (il se reconnaîtra). Sans oublier également ceux qui n'étaient que de passage (Ahmad, Mickael et Amir) mais qu'on ne peut oublier. Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants, jeunes chercheurs et chercheurs qu'ai j'ai pu rencontrer au cours de ces trois années et avec qui j'ai pu partager/échanger sur la science ou tout autre discussion. Merci pour ces bons moments partagés.

Mon aventure s'est ensuite poursuivie au LOA, dirigé par Frédéric Parol que je souhaite remercier pour son accueil et ses encouragements. Je tiens également à remercier

tout particulièrement les Isabelle (J. et F.) pour leur attention lors de mon arrivé au laboratoire. Je salut ici mes premiers camarades de bureau (Danielle, Friederike, Christian, Qiaoyun et Ioana), ainsi que Claire, ma nouvelle camarade belge, pour leur accueil et leur bonne humeur quotidienne, sans oublier les sportifs du bureau 344 (Florin, Lei et Cheng) et les camarades du bout du couloir (M. Patou, Lucia D. et Laura).

Je remercie également le personnel administratif et technique du PC2A et du LOA qui m'a permis de travailler dans de très bonnes conditions. En particulier, Béatrice, Sylvie, Valérie, Pascal, les deux Sébastien (B. et G.) et Olivier pour leur disponibilité, conseil et intervention.

Parallèlement à ce travail de thèse, j'ai eu l'opportunité et le plaisir de faire de l'enseignement. Je remercie tout particulièrement Stéphane pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir impliqué dans la création de contenu pédagogique et, pour ses conseils et son soutien (sans faille !) en toutes circonstances. Merci à toi. Sans oublier, Marie pour tous ces moments en TP Instrum', ainsi que Tony, pour sa disponibilité et ses interventions multiples sur le Michelson.

Plus personnel, je fais une caresse à Filou pour m'avoir soutenu (en dormant sur ma bibliographie) à des heures où seule ma fenêtre était encore allumée dans ma rue. Enfin, et non des moindres, merci à toi Camille de m'avoir supporté pendant ces quelques semaines de rédaction intensive, pour tes innombrables relectures et ton service quand j'avais soif.

Pour conclure, je tiens à remercier le Dictionnaire des synonymes et nuances (Le Robert, 2011) pour m'avoir permis – à maintes reprises – de trouver le mot juste.

Sommaire

Introduction	11
Chapitre 1 : Les aérosols atmosphériques	17
1. Généralités sur les aérosols atmosphériques	20
2. Propriétés optiques des aérosols atmosphériques.....	36
3. Télédétection des aérosols	53
4. Conclusion et objectif.....	59
Chapitre 2 : Méthodologie et dispositif expérimental	61
1. Introduction.....	64
2. Influence de la distribution en taille et de la forme des particules sur un spectre d'extinction simulé	65
3. Montage expérimental.....	68
4. Caractérisation de l'aérosol	70
5. Performances du dispositif expérimental	82
6. Protocole et chronogramme d'une expérience	97
7. Conclusion	101
Chapitre 3 : Détermination des indices complexes de réfraction d'aérosols	103
1. Introduction.....	106
2. Influence de l'indice complexe de réfraction sur un spectre d'extinction simulé.....	107
3. Détermination de l'indice complexe de réfraction	109
4. Procédure numérique	115
5. Performance de la procédure numérique.....	130
6. Conclusion	133

Chapitre 4 : Détermination des indices complexes de réfraction de particules de SiO₂ 135

1. Introduction.....	137
2. Particules calibrées : SiO ₂ amorphe sphérique	137
3. Aérosol polydispersé : SiO ₂ cristallin (quartz)	146
4. Discussion	150
5. Conclusion	153

Conclusions générales et perspectives 157

Liste des figures 164

Liste des tableaux 170

Bibliographie 171

Annexes 188

Annexe 1 : Formules chimiques des argiles et minéraux constituant les poussières désertiques.....	188
---	-----

Annexe 2 : Article : <i>New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology</i>	189
--	-----

Annexe 3 : Article : <i>New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental setup and application to amorphous silica particles</i>	190
--	-----

Résumé 191

Abstract 192

$\tilde{A}(\tilde{\nu})$: indice de réfraction formel	$\tilde{m}(\tilde{\nu})$: indice complexe de réfraction
$A_r(\tilde{\nu})$: partie réelle de $\tilde{A}(\tilde{\nu})$	$n(\tilde{\nu})$: partie réelle de \tilde{m}
$A_i(\tilde{\nu})$: partie imaginaire de $\tilde{A}(\tilde{\nu})$	n_a : estimation <i>a priori</i> des valeurs de n
\mathbf{A} : matrice des fonctions de moyennage	$\tilde{\nu}$: nombre d'ondes
b : paramètres du modèle non inversés	$\tilde{\nu}_a$: point d'ancrage
\hat{b} : approximation de b	P : valeur principale de Cauchy
C : concentration en nombre de particules mesurées	ρ_0 : masse volumique unitaire
D_p : diamètre géométrique	ρ : masse volumique des particules
D_{me} : diamètre de mobilité électrique	r_p : rayon géométrique
D_a : diamètre aérodynamique	σ_p : écart-type sur D_p
d : distance moyenne entre chaque particule	σ_{ext} : section efficace d'extinction
$E(\tilde{\nu})$: extinction mesurée	σ_{abs} : section efficace d'absorption
$\tilde{\epsilon}(\tilde{\nu})$: permittivité complexe	σ_{dif} : section efficace de diffusion
$\epsilon_r(\tilde{\nu})$: partie réelle de $\tilde{\epsilon}(\tilde{\nu})$	$\mathbf{S}_{lissage}$: matrice de variance-covariance d'erreur de lissage
$\epsilon_i(\tilde{\nu})$: partie imaginaire de $\tilde{\epsilon}(\tilde{\nu})$	\mathbf{S}_a : matrice de var.-cov. <i>a priori</i> associée à x_a
ϵ : résidu	\mathbf{S}_ϵ : matrice de var.-cov. d'erreur sur le signal mesuré
E : opérateur d'espérance	\mathbf{S}_b : matrice de var.-cov. d'incertitude sur la distribution en taille et concentration en aérosol
$F(x)$: modèle direct	\mathbf{S}_{tot} : matrice de var.-cov. d'erreur totale
\mathbf{G} : matrice de gain	T : opérateur transposition
\mathbf{I} : matrice identité	x_t : paramètre de taille
I : modèle inverse	x_a : vecteur <i>a priori</i> composé des valeurs n_a et κ_a
$J(\hat{x})$: fonction « coût »	x : vecteur d'état
\mathbf{K} : matrice jacobienne	\hat{x} : paramètre inversé
$\kappa(\tilde{\nu})$: partie imaginaire de \tilde{m}	y : vecteur de mesure
κ_a : estimation <i>a priori</i> des valeurs de κ	\hat{y} : observations simulées
L : longueur de trajet optique	Z_p : mobilité électrique
M : concentration en masse de particules	

Liste des abréviations

3MI : <i>Multi-viewing, Multi-channel, Multi-polarisation Imager</i>	IPCC : <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
AATSR : <i>Advanced Along-Track Scanning Radiometer</i>	IRTF : <i>InfraRouge à Transformée de Fourier</i>
AERONET : <i>AERosol RObotic NETwork</i>	LIDAR : <i>Light Detection And Ranging</i>
AIRS : <i>Atmospheric InfraRed Sounder</i>	LILAS : <i>Lille Lidar AtmosphereS</i>
AMS : <i>Aerosol Mass Spectrometer</i>	LOA : <i>Laboratoire d'Optique Atmosphérique</i>
APS : <i>Aerodynamic Particle Sizer</i>	NASA : <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
ARIA : <i>Aerosol Refractive Index Archive</i>	MEB : <i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
AVHRR : <i>Advanced Very High Resolution Radiometer</i>	MEO : <i>Méthode d'Estimation Optimale</i>
CALIPSO : <i>Cloud Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations</i>	MIPAS : <i>Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding</i>
CaPPA : <i>Chemical and Physical Properties of the Atmosphere</i>	MISR : <i>Multiangle Imaging Spectro-Radiometer</i>
CCD : <i>Charge-Coupled Device</i>	MODIS : <i>MODerate resolution Imaging Spectroradiometer</i>
CPC : <i>Compteur de Particules à Condensation</i>	NDAAC : <i>Network for the Detection of Atmospheric Composition Change</i>
DMA : <i>Differential Mobility Analyser</i>	OPAC : <i>Optical Properties of Aerosols and Clouds</i>
GADS : <i>Global Aerosol Data Set</i>	PC2A : <i>PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère</i>
GEISA : <i>Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques</i>	POLDER : <i>POLarization and Directionality of the Earth's Reflectances</i>
GIEC : <i>Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat</i>	PSL : <i>PolyStyrene Latex</i>
GOME-2 : <i>Global Ozone Monitoring Experiment-2</i>	RDM : <i>Régulateur de Débit Massique</i>
HITRAN : <i>High-resolution TRANsmission molecular absorption database</i>	SEVIRI : <i>Spinning Enhanced Visible and InfraRed Imager</i>
HJPDOD : <i>Heidelberg - Jena - St.Petersburg - Database of Optical Constants</i>	SMPS : <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
IASI : <i>Infrared Atmospheric Sounder Interferometer</i>	SSKK : <i>Soustraite Simple de l'intégrale de Kramers-Kronig</i>
ICR : <i>Indice Complexe de Réfraction</i>	TAS : <i>Total Alkali Silica</i>
	UV : <i>UltraViolet</i>
	VEI : <i>Indice d'Explosivité Volcanique</i>

Introduction

Comme l'aurait dit Socrate : « *L'homme doit s'élever au-dessus de la Terre jusqu'à la frange extérieure de l'atmosphère et même au-delà, car c'est ainsi qu'il comprendra le monde où il vit* ».

L'atmosphère est changeante et évolue au cours du temps. Cela est dû à deux principaux facteurs. Un premier facteur, naturel, lié à l'émission de gaz et de particules dans l'atmosphère lors d'évènements atmosphériques intenses (éruptions volcaniques ou tempêtes désertiques par exemple). Un second facteur, humain, lié principalement aux activités industrielles. Les aérosols, particules solides ou liquides en suspension dans l'air, jouent un rôle primordial dans ce que l'on appelle le bilan radiatif terrestre ainsi que le climat. En effet, les aérosols présents dans l'atmosphère vont interagir avec le rayonnement solaire (dans le domaine du visible) et terrestre (dans le domaine de l'infrarouge thermique). Ils ont la capacité d'absorber et de diffuser ces rayonnements ce qui contribue à l'équilibre radiatif de la Terre (Sokolik et Toon 1996). Le GIEC (Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat), groupe de travail visant à évaluer les risques liés au réchauffement climatique d'origine humaine, a défini la notion d'impact radiatif. Suivant leurs propriétés optiques et physico-chimiques, ainsi que leurs concentrations, les aérosols induisent un changement de cet impact radiatif, appelé forçage. Toutefois, il existe encore aujourd'hui une grande incertitude sur l'effet radiatif des aérosols (Stocker *et al.* 2013). Une des principales raisons provient de la faible connaissance de leurs propriétés optiques. En effet, celles-ci sont déterminées à partir de connaissances *a priori* de leurs propriétés physico-chimiques.

De ce fait, l'indice complexe de réfraction devient alors la principale source d'incertitude. Des bases de données, telles que GEISA, HITRAN ou ARIA, regroupent des valeurs d'indices de réfraction pour de nombreuses espèces gazeuses mais très peu de liquides et solides d'intérêt atmosphérique. Afin de pallier ces lacunes, des expériences en laboratoires ont été mises en place. Aujourd'hui, la technique la plus utilisée est celle dite « pellet spectroscopy » dans laquelle des particules sont dispersées dans une matrice constituée d'un matériau transparent dans l'infrarouge puis compressées dans une pastille homogène. La détermination des indices de réfraction se fait suite à l'analyse des spectres en absorption ou en réflexion. Bien que très répandue, cette technique présente plusieurs inconvénients : la réponse optique du milieu n'est pas parfaitement identique à celles de

particules en suspension dans l'air, car il n'est pas possible de prendre en compte ni l'effet de la forme des particules car comprimées dans une pastille et enfin, ni de connaître précisément la distribution en taille des particules entraînant une détermination indirecte des valeurs d'indices, conduisant à une incertitude importante. En effet, dans leurs travaux, (Mogili *et al.* 2007, 2008) ont tenté de reproduire à partir d'indices complexes de réfraction issus de la littérature des spectres d'extinction enregistrés en laboratoire. Les résultats montrent que dans l'ensemble les spectres simulés reproduisent les formes des bandes d'absorption observées. Néanmoins, la position et l'intensité de ces bandes sont mal évaluées, quel que soit la théorie de diffusion (Mie, Rayleigh pour des particules en forme de disques ou d'ellipsoïdes) utilisée. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la quasi-totalité des indices complexes de réfraction disponibles dans la littérature ont été obtenus à partir de pastille. Ces indices n'étant pas représentatifs de la façon dont l'aérosol est présent dans l'atmosphère, à savoir en suspension. Ainsi, des auteurs comme (McPheat *et al.* 2002) mettent en avant le besoin de disposer d'indices à partir de matériau sous forme d'aérosol, notamment pour restituer des paramètres, tels que la distribution en taille ou encore l'épaisseur optique, par exemple, à partir de la télédétection.

La télédétection est un moyen privilégié pour étudier les aérosols atmosphériques. Celle-ci est utilisée afin de quantifier, notamment, la contribution des aérosols atmosphériques sur le bilan radiatif global. La télédétection a pour objectif, à partir des observations réalisées, de quantifier les concentrations, les distributions en taille et la composition chimique des aérosols contenus dans la couche d'atmosphère sondée, ainsi que l'altitude et l'épaisseur de cette couche.

Ainsi, les aérosols atmosphériques sont étudiés par différentes approches. D'une part, expérimentalement, où des études en laboratoire ont permis de déterminer la composition minéralogique et le spectre d'extinction d'aérosols prélevés ; d'autre part, par télédétection, permettant de sonder l'aérosol dans son milieu naturel : l'atmosphère. Néanmoins, un certain nombre de difficultés liées à la quantification de l'aérosol atmosphérique existent toujours.

Ainsi, afin d'améliorer les connaissances de l'effet radiatif des aérosols, l'objectif est de diminuer les incertitudes sur les propriétés optiques des aérosols. Pour cela, dans cette

thèse, l'objectif est de mettre au point une méthodologie robuste et versatile qui permette de déterminer les indices complexes de réfraction de particules en suspension dont la composition chimique et la distribution en taille sont connues, tout en s'affranchissant des problématiques précédentes.

Ce travail de thèse est une collaboration entre deux laboratoires de l'Université de Lille, le PC2A (Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère) et le LOA (Laboratoire d'Optique Atmosphérique). Il est financé dans le cadre du Labex CaPPA (*Chemical and Physical Properties of the Atmosphere*) et par la région Nord-Pas-de-Calais (Hauts-de-France depuis 2016). Il s'agit d'un nouveau projet développé aux seins des deux laboratoires, initié dans le cadre de l'IREPSE (Institut de Recherches Pluridisciplinaires en Sciences de l'Environnement).

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique en lien avec notre étude. L'introduction des propriétés générales des aérosols atmosphériques (définitions, classifications et impacts radiatifs) ainsi que les notions fondamentales d'interaction entre un rayonnement et une particule sont introduites. L'état de l'art des estimations de l'indice complexe de réfraction des minéraux individuels (quartz, calcite, hématite...), des poussières désertiques, et des cendres volcaniques mesurées en laboratoire est synthétisé.

Le second chapitre est consacré à la description et la caractérisation du dispositif expérimental mis en œuvre pour réaliser ce travail de thèse. Ce dispositif, mis en place au PC2A, permet d'enregistrer le spectre d'extinction et la distribution en taille de particules en suspension.

Le troisième chapitre présente la procédure numérique, développée au LOA, permettant de restituer les parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction. Ces dernières sont déterminées à partir des spectres d'extinction et de la distribution en taille des particules enregistrés en laboratoire. Cette procédure numérique est décrite et caractérisée à partir de spectres d'extinction calculés à partir d'indice complexe de réfraction issus de la littérature.

Enfin, le quatrième chapitre présente la restitution d'indices complexes de réfraction obtenus lorsque l'on couple l'enregistrement de données à partir du dispositif expérimental avec la procédure numérique de restitution. L'emploi de ces deux méthodologies permet de déterminer l'indice complexe de réfraction de particules en suspension. Cette méthodologie complète est appliquée pour de particules de SiO₂ amorphe et de SiO₂ cristallin, composant majoritaire respectivement des aérosols volcaniques et désertiques.

Chapitre 1 :
Les aérosols atmosphériques

1.	Généralités sur les aérosols atmosphériques	20
1.1.	Définitions.....	20
1.2.	Classification des aérosols en fonction de leur taille	20
1.2.1.	Diamètre d'une particule	20
1.2.1.1.	Diamètre de mobilité électrique D_{me}	21
1.2.1.2.	Diamètre aérodynamique D_a	21
1.2.2.	Distribution granulométrique	21
1.2.2.1.	Distribution granulométrique en nombre	21
1.2.2.2.	Distribution granulométrique en surface, en volume et en masse.....	22
1.2.2.3.	Représentation graphique des distributions granulométriques	23
1.2.2.4.	Distribution lognormale	24
1.2.3.	Classification en taille.....	24
1.3.	Classification des aérosols en fonction de leur source	25
1.3.1.	Sources et émissions globales.....	25
1.3.2.	Aérosols désertiques	26
1.3.2.1.	Cycle de vie	26
1.3.2.2.	Composition chimique des aérosols désertiques	28
1.3.3.	Aérosols volcaniques.....	30
1.3.3.1.	Cycle de vie	31
1.3.3.2.	Composition chimique des aérosols volcaniques.....	32
1.4.	Impacts des aérosols sur le climat.....	34
1.4.1.	Effet radiatif direct	35
1.4.2.	Effet radiatif indirect	36
2.	Propriétés optiques des aérosols atmosphériques.....	36
2.1.	Notions fondamentales	36
2.1.1.	Interactions rayonnement-aérosol pour une particule unique	36

2.1.2.	Loi de Beer-Lambert et section efficace d'extinction pour un ensemble de particules.....	37
2.1.3.	Paramètre de taille et régimes de diffusion.....	38
2.1.3.1.	Théorie de Mie.....	39
2.1.3.2.	Théorie de Rayleigh.....	40
2.1.3.3.	Cas de particules non sphériques.....	40
2.1.4.	Indice complexe de réfraction.....	41
2.2.	Propriétés optiques des aérosols mesurées en laboratoire.....	42
2.2.1.	Méthodes couramment employées.....	42
2.2.1.1.	Mesure par réfraction.....	42
2.2.1.2.	Mesure en réflexion.....	43
2.2.1.3.	Mesure en transmission.....	44
2.2.2.	Minéraux individuels.....	46
2.2.3.	Aérosols désertiques et volcaniques.....	49
2.2.3.1.	Aérosols désertiques.....	49
2.2.3.2.	Aérosols volcaniques.....	51
3.	Téledétection des aérosols.....	53
3.1.	Mode de détection.....	54
3.1.1.	Mode actif.....	54
3.1.2.	Mode passif.....	55
3.2.	Challenge pour la téledétection.....	58
4.	Conclusion et objectif.....	59

Le Chapitre 1 introduit les propriétés générales des aérosols atmosphériques (définitions, classifications et impacts radiatifs). Les notions fondamentales d'interaction entre un rayonnement et une particule sont également exposées.

L'objet d'étude de cette thèse se concentre principalement sur les composés constitués de minéraux. En particulier, deux sources de particules minérales importantes, les aérosols d'origine désertique et volcanique. Ces derniers sont exposés de manière plus précise. Leurs compositions minéralogiques et chimiques, ainsi que leurs propriétés optiques mesurées en laboratoire sont présentées.

1. Généralités sur les aérosols atmosphériques

1.1. Définitions

Les aérosols sont définis comme des particules solides ou liquides en suspension dans l'air, à l'exception des hydrométéores (gouttelettes d'eau nuageuses, cristaux de glace dans les nuages, grêlons et flocons de neige) (Boucher 2012). Emises directement comme particules (aérosols primaires) ou formées dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz-particules (aérosols secondaires), les particules atmosphériques ont des diamètres compris entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de microns (Seinfeld et Pandis 2006).

1.2. Classification des aérosols en fonction de leur taille

Afin de classer les aérosols en fonction de leur taille, il est nécessaire de mesurer le diamètre des particules. Cependant, ce paramètre est difficile à évaluer, en particulier pour des particules de formes irrégulières. La définition même de diamètre n'est pas triviale.

1.2.1. Diamètre d'une particule

Une particule peut être caractérisée par son diamètre géométrique D_p . Ce paramètre ne peut être employé que lorsque la particule est sphérique. Les particules non sphériques sont généralement caractérisées par des diamètres équivalents.

Suivant la technique de mesure utilisée pour déterminer la taille d'une particule, le diamètre équivalent obtenu peut être exprimé sous différentes approches. (DeCarlo *et al.* 2004) présentent les différents diamètres pouvant caractériser une particule d'aérosol. Dans cette section, nous présenterons les diamètres employés durant ce travail de thèse.

1.2.1.1. Diamètre de mobilité électrique D_{me}

Le diamètre de mobilité électrique D_{me} (exprimé en μm) est défini comme le diamètre d'une sphère porteuse d'une charge ayant la même vitesse de migration que la particule d'intérêt, dans un champ électrique constant. Ce diamètre est mesuré par la technique de type SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), décrite dans le Chapitre 2 (Section 4.2.2).

1.2.1.2. Diamètre aérodynamique D_a

Le diamètre aérodynamique D_a (exprimé en μm) est défini comme le diamètre d'une sphère de masse volumique unitaire ($\rho_0 = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$) ayant la même vitesse limite de chute que la particule d'intérêt de masse volumique ρ . Ce diamètre aérodynamique est mesuré par des instruments comme l'AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*), ou encore l'APS (*Aerodynamic Particle Sizer*), décrit dans le Chapitre 2 (Section 4.2.1).

1.2.2. Distribution granulométrique

Quel que soit le type de diamètre utilisé, la taille et la concentration en nombre sont des paramètres clés pour caractériser un ensemble de particules. Cette population peut être décrite par sa distribution en taille, ou distribution granulométrique. Cette dernière peut être représentée sous forme d'une distribution discrète, c'est-à-dire en répartissant les particules dans différentes classes de taille.

1.2.2.1. Distribution granulométrique en nombre

La distribution granulométrique en nombre est représentée par la distribution $n_N(D_p) = dN/dD_p$. Cette dernière représente la concentration en particules dans chaque classe de taille divisée par la largeur de la classe. Le nombre de particules par unité de volume possédant un diamètre compris entre D_p et $D_p + dD_p$, correspondant à une classe de taille, est donnée par $n_N(D_p) dD_p$. La concentration totale en particules N_0 s'obtient en intégrant la distribution en taille :

$$N_0 = \int_0^{\infty} n_N(D_p) dD_p \quad (1)$$

où N_0 est exprimé en particules. cm^{-3} , $n_N(D_p) dD_p$ en $\mu\text{m}.\text{cm}^{-3}$ et D_p en μm .

1.2.2.2. Distribution granulométrique en surface, en volume et en masse

Bien que la distribution granulométrique en nombre soit communément utilisée, celle-ci peut être exprimée sous d'autres approches, comme la distribution en surface, en volume et en masse des particules par rapport à leur taille.

La distribution granulométrique en surface est représentée par la distribution $n_S(D_p) = dS/dD_p$. En considérant les particules sphériques, de surface πD_p^2 , cette distribution en surface peut s'exprimer en fonction de $n_N(D_p)$:

$$n_S(D_p) = \pi D_p^2 n_N(D_p) \quad (2)$$

La distribution granulométrique en volume est représentée par la distribution $n_V(D_p) = dV/dD_p$. En considérant les particules sphériques, de volume $\frac{\pi}{6} D_p^3$, cette distribution en volume peut s'exprimer en fonction de $n_N(D_p)$:

$$n_V(D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N(D_p) \quad (3)$$

Enfin, si les particules ont une masse volumique ρ , la distribution granulométrique en masse est représentée par la distribution $n_M(D_p)$ et peut s'exprimer en fonction de $n_N(D_p)$:

$$n_M(D_p) = \frac{\rho}{10^6} n_V(D_p) = \frac{\rho}{10^6} \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N(D_p) \quad (4)$$

$n_S(D_p)$, $n_V(D_p)$ et $n_M(D_p)$ sont respectivement exprimées en $\mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ et $\mu\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Le facteur 10^6 est employé afin de convertir les unités de la masse volumique de $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à $\mu\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$.

Le diamètre des particules d'un aérosol pouvant varier de plusieurs ordres de grandeurs (Figure 1.2), la représentation graphique des distributions $n_N(D_p)$, $n_S(D_p)$ et $n_V(D_p)$ est souvent peu adaptée. Pour contourner ce problème d'échelle, l'axe des ordonnées peut être exprimé en échelle logarithmique. Ainsi, les précédentes distributions sont généralement exprimées par rapport à $\log D_p$:

$$n_N(\log D_p) = \frac{dN}{d \log D_p} \quad n_S(\log D_p) = \frac{dS}{d \log D_p} \quad n_V(\log D_p) = \frac{dV}{d \log D_p} \quad (5)$$

1.2.2.3. Représentation graphique des distributions granulométriques

La Figure 1.1 présente la distribution granulométrique en nombre, en surface et en volume d'un même aérosol continental.

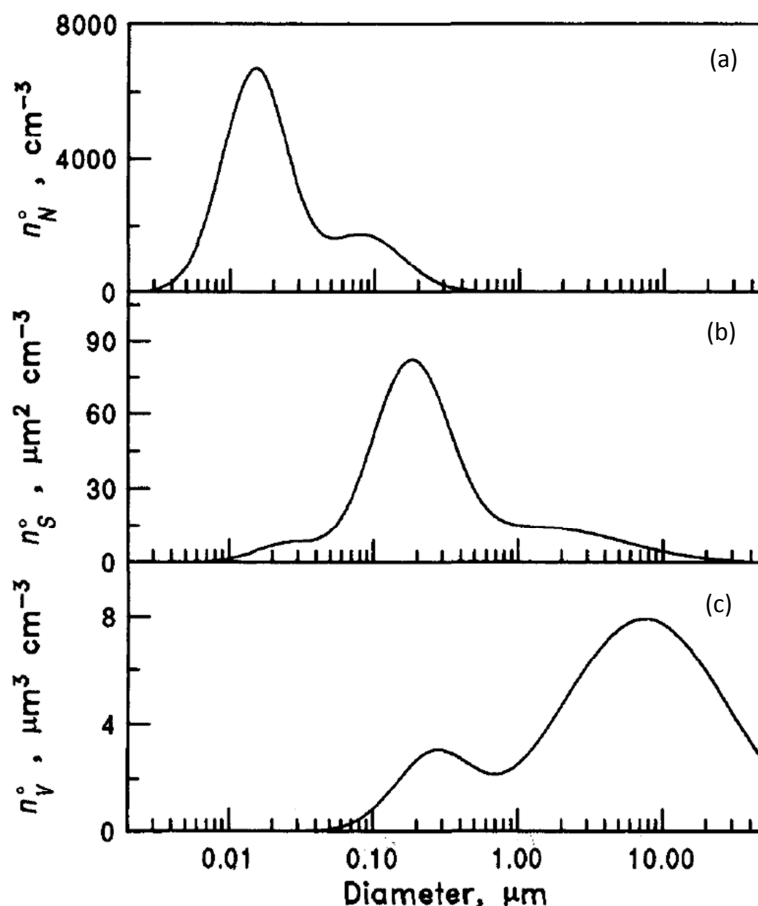


Figure 1.1 : Distribution granulométrique (a) en nombre, (b) en surface et (c) en volume d'un même aérosol continental (Seinfeld et Pandis 2006). n_N , n_S et n_V représentent respectivement $n_N(\log D_p)$, $n_S(\log D_p)$ et $n_V(\log D_p)$ exprimés plus haut.

La Figure 1.1a) présente une distribution granulométrique en nombre typique d'un aérosol continental. Les Figures 1.1 b) et c) présentent cette même distribution granulométrique cependant exprimée respectivement en surface et en volume. La distribution en nombre est caractérisée par deux modes (maximum local de la distribution en taille) centrés à 0,02 et à 0,08 μm , tandis que la distribution en volume est dominée par une mode centré à environ 7 μm . La répartition en volume et celle en nombre d'un même aérosol sont différentes : les particules les plus fines (mode à 0,02 μm), bien que plus nombreuses que les grosses particules (mode à 0,08 μm), ne contribuent pas autant en terme de masse. En effet, le volume est proportionnel au diamètre au cube.

1.2.2.4. Distribution lognormale

Pour décrire les distributions en taille des particules observées (Figure 1.1 par exemple), la loi lognormale est la loi de distribution la plus utilisée (Boucher 2012). Cette loi est décrite par un jeu de trois paramètres et est donnée par la relation suivante :

$$N(D_p) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_m} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D_p/D_m)}{\sigma_m} \right)^2 \right] \quad (6)$$

où N_0 (exprimée en particules.cm⁻³) représente la concentration totale en particules, D_m , le diamètre médian de la distribution, et σ_m , l'écart-type de ce dernier.

D'autres types de distributions sont parfois utilisées (loi de Junge ou loi Gamma). Cependant la distribution lognormale est généralement considérée comme la plus adaptée pour décrire les distributions granulométriques des aérosols.

1.2.3. Classification en taille

Suivant l'ordre de grandeur de la taille de la particule d'aérosol, celle-ci peut être classée en trois catégories (Figure 1.2) : les particules ultrafines, les particules fines et les particules grossières.

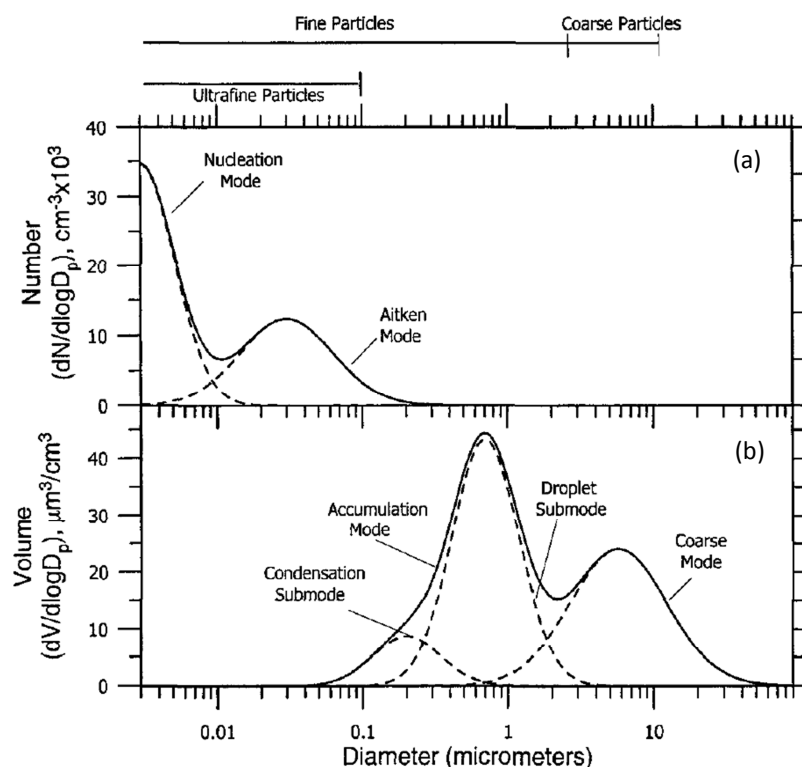


Figure 1.2 : Distribution en taille typique (a) en nombre et (b) en volume des aérosols atmosphériques (Seinfeld et Pandis 2006).

Les particules ultrafines (*nucleation mode* et *Aitken mode*) ont des diamètres allant de quelques nanomètres à 100 nanomètres. Ces particules sont issues de la condensation d'espèces en phase gazeuse. Les particules fines (*accumulation mode*) ont des diamètres compris entre 0,1 et 2,5 μm . Ces particules sont formées lors de processus de condensation d'espèces chimiques gazeuses sur la surface de particules préexistantes, et par coagulation de particules d'Aitken. Enfin, les particules grossières (*coarse mode*) ont des diamètres supérieurs à 2,5 μm . Ces particules regroupent les poussières désertiques, les cendres volcaniques, les sels marins, ainsi que les pollens (Seinfeld et Pandis 2006).

1.3. Classification des aérosols en fonction de leur source

1.3.1. Sources et émissions globales

Indépendamment de leurs tailles, les aérosols atmosphériques peuvent être classés en fonction de leurs sources. Ils proviennent de sources naturelles ou anthropogéniques (Seinfeld et Pandis 2006). Le Tableau 1.1 résume les principales sources d'aérosols et l'estimation de leurs émissions associées.

Tableau 1.1 : Estimation des émissions annuelles globales des principaux types d'aérosols primaires et secondaires de sources naturelles et anthropogéniques (en Tg/an), adapté de (Andreae 1995).

Source	Present flux
Natural	
<i>Primary</i>	
Soil dust (mineral aerosol)	1,500
Sea-salt	1,300
Volcanic dust	33
Biological debris	50
<i>Secondary</i>	
Sulphates from biogenic gases	90
Sulphates from volcanic SO ₂	12
Organic matter from biogenic NMHC ^a	55
Nitrates from NO _x	22
Anthropogenic	
<i>Primary</i>	
Industrial dust etc.	100
Black carbon (soot and charcoal)	20
<i>Secondary</i>	
Sulphates from SO ₂	140
Biomass burning (w/o black carbon)	80
Nitrates from NO _x	36
Organics from anthropogenic NMHC ^a	10
Total	3,450

^aNMHC, non-methane hydrocarbons.

Les aérosols désertiques représentent la fraction massique majoritaire (43 %) de la quantité totale d'aérosol émis dans l'atmosphère. Les autres sources, émettant des aérosols d'origines naturels dans l'atmosphère, excepté les aérosols marins, ne représentent qu'une fraction massique faible comprise entre 0,3 et 3 %. Enfin, les aérosols d'origines anthropogéniques représente une fraction massique de 11 % de la quantité totale d'aérosol émise dans l'atmosphère.

Bien que les aérosols désertiques soient la principale source d'aérosol émise de manière continue dans l'atmosphère, d'autres sources de plus faibles émissions en moyenne, peuvent aussi émettre des quantités importantes d'aérosol lors d'épisodes ponctuels mais intenses d'éruption volcanique par exemple. Ainsi, dans les sections suivantes, le cycle de vie et la composition chimique des aérosols désertiques et volcaniques sont présentés.

1.3.2. Aérosols désertiques

Les aérosols désertiques, ou poussières désertiques, sont des aérosols issus essentiellement des régions arides et semi-arides du globe, et dont les taux de précipitations sont faibles (Pye 1987). Les poussières désertiques constituent la fraction massique majoritaire (50 %) des aérosols primaires émis dans l'atmosphère (Tableau 1.1).

Dans cette section, nous présenterons le mode de production et la composition chimique de ces aérosols désertiques, ainsi que leur transport des zones sources aux dépôts.

1.3.2.1. Cycle de vie

Les aérosols désertiques obéissent à un cycle de vie qui comporte trois étapes : la mise en suspension depuis les zones sources, le transport dans l'atmosphère et le dépôt.

a) Mode de production

Le mode de production des aérosols désertiques comporte deux étapes : la saltation et la corrasion, ou *sandblasting*. Ces étapes sont présentées sur la Figure 1.3.

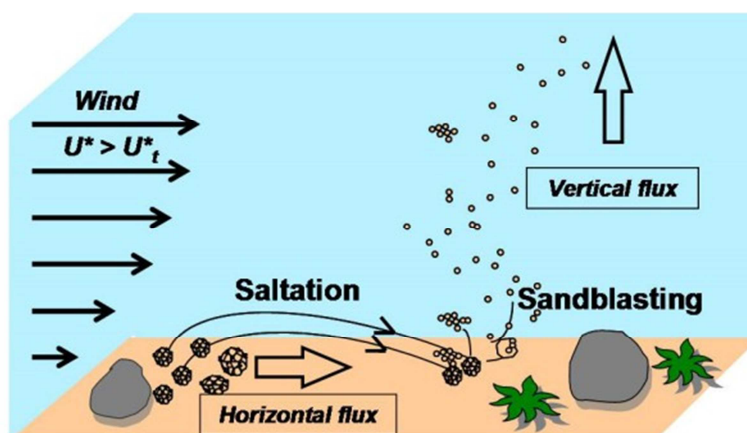


Figure 1.3 : Processus de production d'aérosols désertiques (©LISA).

La saltation correspond à un mouvement principalement horizontal qui se produit lorsque la vitesse du vent U^* dépasse un certain seuil (Marticorena et Bergametti 1995). Cette vitesse seuil U_t^* dépend des caractéristiques de surface, du type de sol, ainsi que de la distribution en taille des particules au sol. En effet, les particules concernées par la saltation possèdent des diamètres compris entre 20 et 500 μm (Alfaro 1997).

Ces particules, mises en suspension par la saltation, retombent rapidement du fait de leur masse importante. Lors de l'impact, ou corrasion, les agrégats éclatent et libèrent des particules plus fines, pouvant être entraînées dans l'atmosphère par un mouvement vertical ascendant. La majorité de ces particules remises en suspension possèdent des diamètres inférieurs à 20 μm .

La distribution en taille des particules émises dans l'atmosphère est conditionnée par la vitesse du vent. En effet, (Alfaro et Gomes 2001) ont montré que lorsque la vitesse du vent augmente, la proportion de petites particules dans la distribution en taille est plus importante.

b) Mode de transport

Une fois émises dans l'atmosphère, les poussières désertiques forment une couche localisée près de la surface de la zone d'émission. En fonction des conditions météorologiques, les poussières les plus fines peuvent s'élever dans les couches supérieures de l'atmosphère (notamment la stratosphère) et, ensuite, peuvent être transportées par les vents sur de longues distances (Alonso-Pérez *et al.* 2012 ; Prospero 1999 ; Zender *et al.* 2003).

Au cours de leur transport, la composition chimique et la distribution en taille des poussières désertiques évoluent. En effet, ces dernières peuvent faire l'objet de réaction chimique avec d'autres composés (gaz ou particules) présents dans l'atmosphère, de condensation de composés gazeux peu volatils et d'adsorption d'eau sur les particules.

c) Mode de dépôt

Après une durée de vie atmosphérique de quelques heures à plusieurs dizaines de jours (Andreae 1995 ; Tegen et Lacis 1996 ; Zender *et al.* 2003), le cycle de vie des aérosols désertiques se termine par un dépôt sur la surface continentale ou océanique. Ce dépôt se fait soit par voie sèche ou par voie humide. Le dépôt par voie sèche se caractérise par l'action de la gravitation. Tandis que, le dépôt par voie humide se caractérise par l'incorporation des particules dans les nuages (*washout*) précédant des précipitations ou par l'abatement des particules entrecroisant le chemin de gouttes d'eau provenant des précipitations (*rainout*).

Les particules de diamètres supérieurs à 20 μm se déposent rapidement par sédimentation au voisinage immédiat de leur zone d'émission. A l'inverse, les particules de taille inférieure à quelques micromètres sont moins impactées par la sédimentation et seront principalement déposées par voie humide. La durée de vie de ces dernières est donc augmentée.

1.3.2.2. Composition chimique des aérosols désertiques

La composition chimique des poussières désertiques est principalement déterminée par la nature chimique des sols dont ces poussières sont issues. La composition chimique des sols, étudiée par (Claquin *et al.* 1999 ; Journet *et al.* 2014 ; Sokolik et Toon 1999) (et références citées), d'une région du globe à une autre permet ainsi de déterminer l'origine des poussières désertiques.

Les poussières désertiques sont composées d'argiles (illite, kaolinite, montmorillonite), de quartz, de carbonates (calcite, dolomite), de sulfates (gypse), de feldspaths (albite, orthose, anorthite) ainsi que d'oxydes de fer (hématite, goéthite). Les formules chimiques de ces différents argiles et minéraux sont présentées dans l'Annexe 1. La composition

minéralogique mesurée sur des échantillons de poussières désertiques collectés à proximité et à distance de zones sources sahariennes et sahéliennes est reportée sur la Figure 1.4.

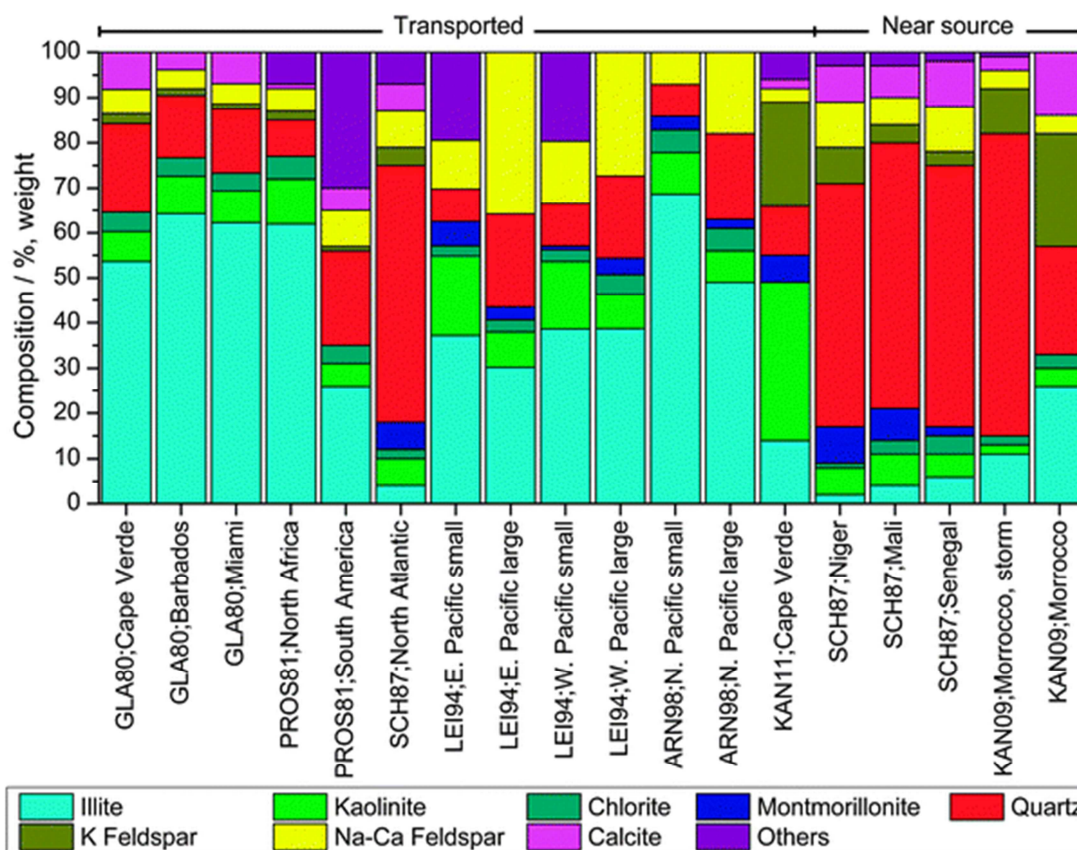


Figure 1.4 : Composition minéralogique (en pourcentage massique) d'aérosols désertiques collectés en différents endroits (Murray *et al.* 2012). Les données sont scindées en poussières désertiques échantillonnées à proximité de zones sources (*near source*) et à des distances importantes de ces zones (*transported*). La catégorie *others* inclus les minéraux comme le gypse, la goethite, l'hématite, la palygorskite ou encore l'halite, identifiés dans certaines études. GLA80 (Glaccum et Prospero 1980); PROSP81 (Prospero *et al.* 1981); SCH87 (Schütz et Sebert 1987); LEI94 (Leinen *et al.* 1994); ARN98 (Arnold *et al.* 1998); KAN09 (Kandler *et al.* 2009); KAN11 (Kandler *et al.* 2011). *Small* et *large* correspondent aux particules inférieures à 2 μm et aux particules comprises entre 2 et 20 μm respectivement.

A distance des zones sources, les argiles sont les minéraux majoritaires constituant les poussières désertiques. Parmi la fraction argileuse, l'illite est souvent le composant majoritaire. Néanmoins, les teneurs relatives des différents argiles sont fonctions de l'origine géographique des aérosols (Caquineau *et al.* 1998 ; Chiapello *et al.* 1997). Le composant le plus abondant après les argiles est le quartz, dont le pourcentage massique mesuré est compris entre 8 et 58 % au sein des poussières désertiques collectées en zone de transport. Des feldspaths sont également détectés avec des teneurs variables, d'environ 5 à 35 %, selon le lieu d'échantillonnage. De la calcite et de la chlorite sont également détectées au sein des

poussières désertiques mais, leurs teneurs est plus faible que celles des autres minéraux et sont inférieures à 10 % (de 2 à 7 % pour la calcite et de 2 à 5 % pour la chlorite). Par ailleurs, d'autres minéraux comme l'halite, le gypse, la palygorskite, l'hématite et la goethite sont également présents. Ces deux derniers, étant des oxydes de fer, sont souvent observés agrégés aux silicates (silice combinée à d'autres oxydes métalliques) plutôt que sous forme de particules individuelles (Reid *et al.* 2003).

Proche des zones sources, le quartz est le minéral majoritaire constituant les poussières désertiques et, par conséquent, la fraction argileuse est beaucoup plus faible (au plus 30 % contre 80 % pour les poussières désertiques à distance de leurs zones sources). Cette observation peut être expliquée par le fait que la composition est dépendante de la taille des particules. En effet, comme le montre les travaux de (Arnold *et al.* 1998 ; Leinen *et al.* 1994) (LEI94 et ARN98 sur la Figure 1.4), la fraction fine est plus riche en argiles qu'en quartz contrairement à la fraction grossière plus riche en quartz. De plus, (Schütz 1980) a montré que la contribution des particules grossières diminue avec la distance des aérosols à leur sources. Cela peut donc expliquer les fortes teneurs en quartz de poussières désertiques collectées à proximité de leur zone source d'émission, comparées à celles de poussières collectées en zone de transport. Concernant les autres minéraux, par exemple la chlorite et la calcite, leurs pourcentages massiques restent en moyenne constants. La calcite est un traceur des poussières désertiques originaires du nord du Sahara (Chiapello *et al.* 1997).

1.3.3. Aérosols volcaniques

Les aérosols désertiques ne sont pas les seuls aérosols primaires émis dans l'atmosphère. Les aérosols volcaniques, ou cendres volcaniques, sont produits lors d'éruptions volcaniques. Le terme "cendre" peut porter à confusion car ce ne sont pas des cendres au sens de résidus de combustion mais uniquement des fragments de roches très fins. Une cendre volcanique est une matière fraîche, volante et non consolidée ayant un diamètre inférieur à 2 mm (Heiken 1972), étant soit dispersée dans l'atmosphère soit déposée au-dessus du sol. Elles constituent une fraction massique faible (1 %) des aérosols primaires totaux émis dans l'atmosphère (Tableau 1.1). Cette fraction représente la quantité totale émise sur une année. Cependant, lors d'éruptions volcaniques, des quantités importantes d'aérosols (et de gaz) sont émis dans l'atmosphère. Par exemple, (Stith *et al.* 1978) ont estimé un taux d'émission de particules de 6.10^6 kg.s^{-1} , lors de

l'éruption du volcan Saint Augustine en Alaska en 1976. Ces événements ponctuels et intenses ont conduits en 2010 et 2011, lors de l'éruption respective des volcans Eyjafjöll et Grimsvötn en Islande (France24 2011 ; Le Monde 2010), à la fermeture partielle des espaces aériens européens pendant plusieurs jours.

Dans cette section, nous présenterons le mode de production et la composition chimique de ces aérosols volcaniques, ainsi que leur transport des zones sources aux dépôts.

1.3.3.1. Cycle de vie

Tout comme les aérosols désertiques, les aérosols volcaniques obéissent à un cycle de vie qui comporte trois étapes : la mise en suspension depuis les zones sources, le transport dans l'atmosphère et le dépôt.

a) Mode de production

Les cendres volcaniques sont formées par cristallisation successive au cours de refroidissement et de décompression lorsque le magma monte du manteau jusqu'à la croûte terrestre au travers du conduit (Schmincke 2004). Lorsque les gaz dissous dans le magma s'échappent violemment, cette forte pression brise le magma et le propulse dans l'atmosphère. Ce magma se solidifie en fragments de roches et forme le panache volcanique.

b) Mode de transport

Ces aérosols se déplacent soit verticalement sous la forme d'un panache volcanique, soit horizontalement sous la forme d'un nuage chaud, appelé nuée ardente. Suivant les conditions météorologiques et l'explosivité du volcan, exprimée par l'indice d'explosivité volcanique (*VEI*, mesure relative de l'explosivité d'une éruption volcanique), les aérosols peuvent être émis jusque dans la stratosphère. Dans cette couche de l'atmosphère, les cendres volcaniques peuvent être transportées sur de longues distances (Langmann *et al.* 2010) et leur durée de vie est augmentée.

c) Mode de dépôt

Après une durée de vie qui varie de quelques heures à plusieurs dizaines de jours dans la troposphère (Langmann 2013) et jusqu'à plusieurs années dans la stratosphère (Wilson *et al.* 2010), le cycle de vie des aérosols volcaniques se termine par un dépôt sur la

surface continentale ou océanique. Tout comme les aérosols désertiques, les aérosols volcaniques se déposent soit par voie sèche, soit par voie humide. Cependant, il a été observé que le dépôt par l'action de la gravitation de cendres volcaniques excède la vitesse de chute limite de particules volcaniques uniques (Brown *et al.* 2012 ; Rose et Durant 2011). Ceci s'explique par la formation d'agrégats dans le panache volcanique (Langmann 2013). L'agrégation des cendres volcaniques représente un processus qui augmente la sédimentation et, ainsi, réduit la concentration de cendres volcaniques atmosphériques pour les transports de longues distances. Ce qui justifie la faible fraction d'aérosols volcaniques émis dans l'atmosphère (Tableau 1.1).

1.3.3.2. Composition chimique des aérosols volcaniques

Les principaux éléments chimiques contenus dans les cendres volcaniques, comme pour les poussières désertiques, sont le silicium et l'oxygène. La composition chimique des cendres volcaniques est principalement déterminée par la nature chimique du magma dont elles sont produites. Généralement, trois types de magma sont discernés. Ces derniers présentent des compositions variables en silice (SiO₂). La composition chimique des cendres volcaniques varie entre 45 % et 75 % de silice (Tableau 1.2) (Heiken 1972). De plus, la classe des silicates (silice combinée à d'autres oxydes métalliques) est la composante principale de la plupart des minéraux comme les feldspaths, l'olivine, la hornblende et la biotite (Nakagawa et Ohba 2002).

Tableau 1.2 : Composition en silice des principaux types de magma.

Type de magma	Silice (%)
Basaltique	45 – 55
Andésitique	55 – 65
Rhyolitique	65 – 75

La composition chimique des sols (Shoji *et al.* 1994) (et références citées) et des produits solides émis lors d'éruption volcanique (dôme de la lave (Borrero *et al.* 2009 ; Castro *et al.* 2013 ; Coombs *et al.* 2013 ; Francalanci *et al.* 2004 ; Gerlach *et al.* 1988 ; Kelly *et al.* 2008 ; Menard *et al.* 2014 ; Thordarson et Self 1996), scories (Coombs *et al.* 2013 ; Francalanci *et al.* 2004 ; Shoji *et al.* 1975), et pierres ponces (Castro *et al.* 2013 ; Collini *et al.* 2012 ; Coombs *et al.* 2013 ; Francalanci *et al.* 2004 ; Shoji *et al.* 1975) a été étudiée. Bien que ces

compositions chimiques soient proches de celle des cendres volcaniques, celles-ci ne représentent qu'une estimation.

La composition chimique en oxyde, mesurée sur des échantillons de cendres volcaniques collectées après dépôts est reportée sur la Figure 1.5.

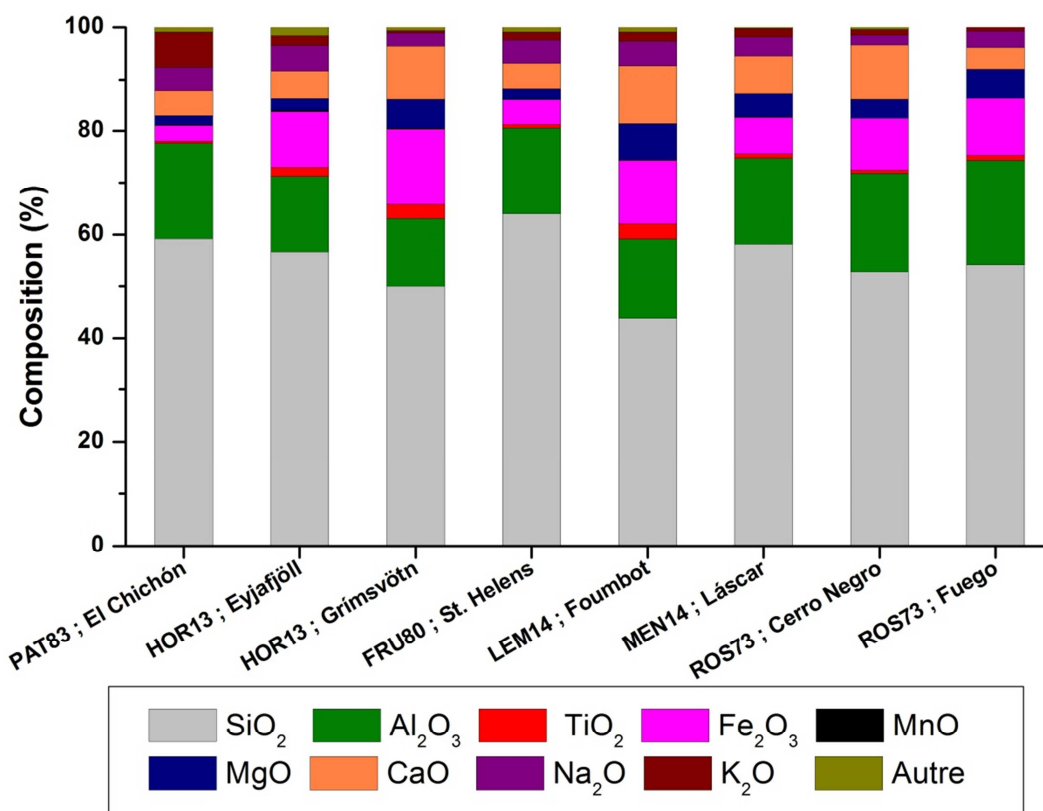


Figure 1.5 : Composition chimique d'aérosols volcaniques collectés après dépôts en différents endroits. PAT83 (Patterson *et al.* 1983) ; HOR13 (Horwell *et al.* 2013) ; FRU80 (Fruchter *et al.* 1980) ; LEM14 (Lemougna *et al.* 2014) ; MEN14 (Menard *et al.* 2014) ; ROS73 (Rose *et al.* 1973).

La silice (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃) sont les composés majoritaires constituant les cendres volcaniques. Leurs pourcentages mesurés sont en moyenne compris entre 45 et 65 %, et entre 13 et 19 %, respectivement. Le composé le plus abondant après la silice et l'alumine sont les oxydes de fer (Fe₂O₃), dont le pourcentage mesuré est en moyenne compris entre 3 et 12 %. Des oxydes de titane (TiO₂), de manganèse (MnO), de magnésium (MgO), de calcium (CaO), de sodium (Na₂O) et de potassium (K₂O) sont également détectés au sein des cendres volcaniques mais, leur teneur est plus faible que celle des autres composés (< 10 %). Néanmoins, la composition en oxyde des différents échantillons de cendres volcaniques est fonction de l'origine géographique de l'échantillon.

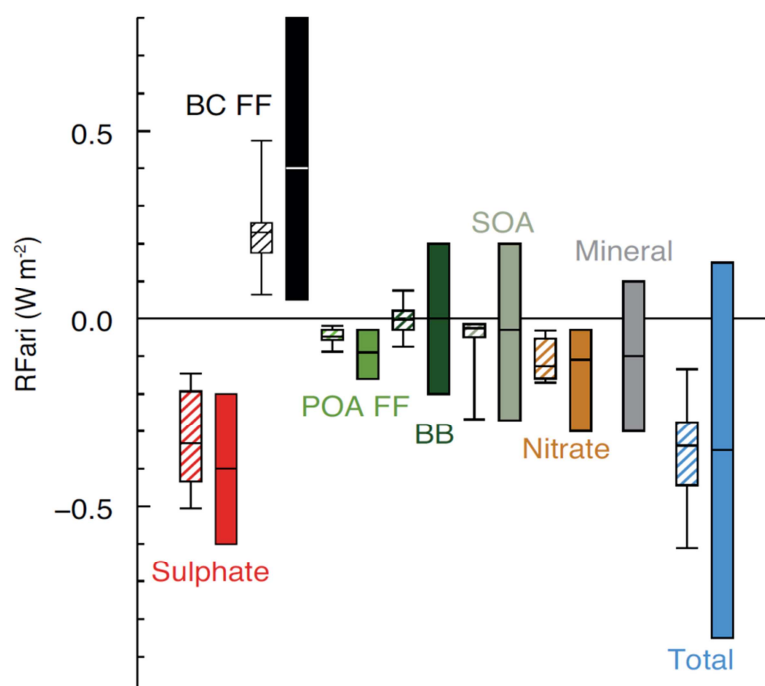


Figure 1.7 : Contribution des aérosols atmosphériques au forçage radiatif (RFari) (Stocker *et al.* 2013). Les boîtes à moustache hachurées correspondent à l'étude menée par (Myhre *et al.* 2013). Les boîtes à moustache pleines correspondent à l'estimation réalisée dans le cinquième rapport de l'IPCC. BC FF représente le carbone issu des combustibles fossiles et des biocarburants ; POA FF, les aérosols organiques primaires issus des combustibles fossiles et des biocarburants ; BB, les aérosols issus de la combustion de la biomasse ; SOA, les aérosols organiques secondaires.

La Figure 1.7 montre que la contribution des aérosols atmosphériques au forçage radiatif dépend de la nature de l'aérosol. Par exemple, la contribution des aérosols sulfatés (*sulphate*) est estimée à $-0.4 \pm 0.2 W \cdot m^{-2}$. De plus, de manière globale, la Figure 1.7 montre que les aérosols atmosphériques contribuent à un forçage radiatif global négatif. Ce dernier est estimé à -0.35 (de -0.85 à 0.2) $W \cdot m^{-2}$. Or, l'incertitude sur cette valeur estimée est plus importante que la valeur elle-même. Cependant, nous estimerons cette valeur comme plutôt négative.

Cette contribution des aérosols sur le bilan radiatif global est mise en avant suivant deux types d'interactions majoritaires : les effets radiatifs directs et indirects.

1.4.1. Effet radiatif direct

L'effet radiatif direct des aérosols est caractérisé par l'absorption et la diffusion du rayonnement solaire par les aérosols. En effet, la rétrodiffusion de ce rayonnement solaire vers l'espace participe à un refroidissement de l'atmosphère. Tandis que, l'absorption de ce rayonnement solaire entraîne un réchauffement local de la couche atmosphérique

contenant les aérosols. Nous parlerons ainsi, respectivement, d'un forçage radiatif négatif et d'un forçage radiatif positif (Boucher 2012).

1.4.2. Effet radiatif indirect

L'effet radiatif indirect est issu de l'interaction entre l'aérosol et les nuages. Les aérosols servent de noyaux de condensation dans les nuages d'eau liquide. En comparaison avec un nuage non pollué, le nuage pollué par des aérosols contient un nombre plus important de gouttelettes d'eau. Ceci s'accompagne d'une réduction de la taille de ces gouttelettes et d'une augmentation de l'albédo (paramètre qui caractérise la capacité de réflexion) des nuages, favorisant un refroidissement de l'atmosphère (Boucher 2012).

Par ailleurs, la modification des propriétés microphysiques des nuages peut impacter l'évolution et la durée de vie des nuages, engendrant par exemple un retard de précipitations, et donc une perturbation du cycle hydrologique. Cet effet est souvent appelé le second effet indirect des aérosols (Boucher 2012).

2. Propriétés optiques des aérosols atmosphériques

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec les particules d'aérosols contribue de manière importante à l'équilibre radiatif de la Terre (Section 1.4). Nous appelons propriétés optiques des aérosols, la capacité des particules d'aérosols à interagir (par diffusion et/ou absorption) avec un rayonnement incident.

Dans cette section, les notions fondamentales permettant de caractériser les propriétés optiques des aérosols ainsi que, l'influence de paramètres inhérents à l'aérosol sur ces propriétés optiques sont présentées. L'inventaire de ces propriétés optiques mesurées en laboratoire, disponible dans la littérature, est également synthétisé. Enfin, l'intérêt à disposer d'indices complexe de réfraction pertinents, notamment pour la restitution de paramètres aérosols à partir d'observations issues de la télédétection, est discuté.

2.1. Notions fondamentales

2.1.1. Interactions rayonnement-aérosol pour une particule unique

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique interagit avec une particule (Figure 1.8), l'énergie transportée par ce rayonnement est en partie redistribuée spatialement dans

toutes les directions (diffusion) et absorbée. L'ensemble de ces deux phénomènes est appelé extinction. La Figure 1.8 présente les mécanismes d'interaction entre un rayonnement incident et une particule d'aérosol homogène dans le cas particulier d'une sphère.

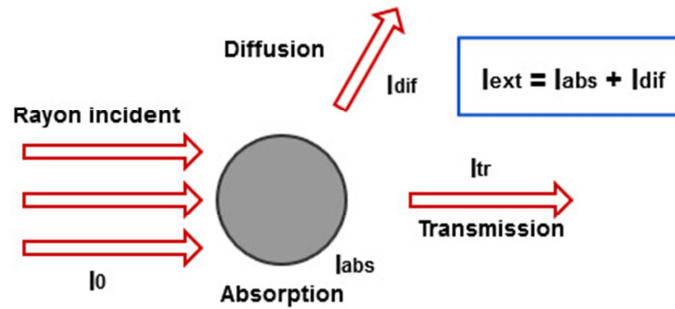


Figure 1.8 : Mécanismes d'interaction entre un rayonnement incident et un aérosol homogène et sphérique. I_0 représente l'intensité du rayonnement incident ; I_{abs} , l'intensité du rayonnement absorbée ; I_{dif} , l'intensité du rayonnement diffusé ; I_{tr} , l'intensité du rayonnement transmis.

Ces interactions dépendent directement de plusieurs paramètres : la longueur d'onde λ du rayonnement incident, la taille et la forme de la particule, et sa capacité à absorber et diffuser le rayonnement incident.

2.1.2. Loi de Beer-Lambert et section efficace d'extinction pour un ensemble de particules

Les mécanismes d'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un ensemble de particules indépendantes sont formulés mathématiquement par la loi de Beer-Lambert (Seinfeld et Pandis 2006) :

$$E(\tilde{\nu}) = -\log \frac{I_{tr}(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} L n_N(D_p) \sigma_{ext}(D_p, \tilde{\nu}) dD_p \quad (7)$$

où $E(\tilde{\nu})$ représente l'extinction mesurée, $\tilde{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}), le nombre d'ondes, $I_{tr}(\tilde{\nu})$ et $I_0(\tilde{\nu})$, respectivement, l'intensité du rayonnement transmis en sortie d'échantillon et du rayonnement incident, L (exprimée en cm), la longueur de trajet optique, et $\sigma_{ext}(D_p, \tilde{\nu})$ (exprimée en cm^2), la section efficace d'extinction des particules ayant un diamètre compris entre D_p et $D_p + dD_p$ et, D_{min} et D_{max} représentent respectivement les diamètres minimal et maximal de la distribution granulométrique des particules considérées. Pour que cette loi soit valide, le milieu doit être suffisamment dilué, ou encore, que la distance moyenne entre les particules doit être grande comparée à la taille des particules. De cette dernière condition découle le critère de diffusion simple.

La section efficace d'extinction σ_{ext} est définie comme la somme de la section efficace d'absorption σ_{abs} et de la section efficace de diffusion σ_{dif} :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (8)$$

La section efficace d'extinction est interprétée comme la surface « effective » d'interaction entre le rayonnement incident et la particule. Les sections efficaces dépendent de la taille de la particule, de sa forme, de la longueur d'onde de la lumière incidente, et des indices optiques de la particule et du milieu hôte. Ces sections efficaces sont ainsi des propriétés caractéristiques de la particule dans un environnement donné.

2.1.3. Paramètre de taille et régimes de diffusion

Un des paramètres clés gouvernant la diffusion d'un rayonnement incident de longueur d'onde λ par une particule d'aérosol est la taille de cette particule, ou plus exactement le paramètre de taille x_t (sans unité) :

$$x_t = \frac{2\pi r_p}{\lambda} \quad (9)$$

où $r_p = (D_p/2)$ représente le rayon géométrique de la particule. Le paramètre de taille permet notamment de définir le régime de diffusion à considérer (Figure 1.9).

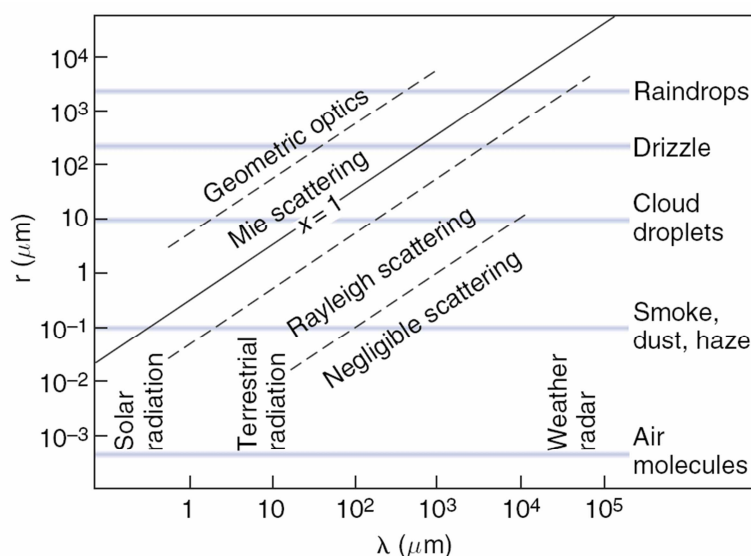


Figure 1.9 : Régime de diffusion en fonction de la longueur d'onde et du rayon des particules (Herbin et Dubuisson 2016).

En fonction du paramètre de taille, le régime de diffusion peut être décrit par trois approches : l'optique géométrique et, les théories de Mie et de Rayleigh.

Ces deux dernières décrivent la diffusion d'un rayonnement par une particule lorsque celle-ci possède respectivement une taille proche de la longueur d'onde ($x_t \approx 1$) et une taille très inférieure à la longueur d'onde ($x_t \ll 1$). Ces deux théories sont détaillées ci-après.

Enfin, le régime de diffusion est décrit par l'optique géométrique, à partir des relations de Snell-Descartes, si la taille de la particule est très supérieure à la longueur d'onde considérée ($x_t \gg 1$). Les poussières désertiques et cendres volcaniques présentent des distributions en taille comprises entre quelques dizaines de nanomètres et plusieurs dizaines de microns en diamètre (Bukowiecki *et al.* 2011 ; Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014). Dans ce domaine de taille, pour un domaine spectral qui s'étend de l'UltraViolet (UV) à l'infrarouge thermique, la diffusion d'un rayonnement incident par une particule est décrite par les théories de Mie et de Rayleigh. Ainsi, le régime de diffusion décrit par l'optique géométrique ne sera pas détaillé.

2.1.3.1. Théorie de Mie

La théorie de Mie, publiée en 1908 (Mie 1908), donne une solution mathématique exacte au phénomène de la diffusion d'une onde plane monochromatique par une particule homogène et sphérique.

Du fait des symétries de cette particule sphérique, le champ diffusé peut être décomposé sur la base d'harmoniques sphériques (Bohren et Huffman 2008). Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme des sommes infinies de polynômes associés aux contributions multipolaires électromagnétiques de la réponse de la particule sphérique à l'onde électromagnétique incidente :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(a_l + b_l) \quad (10)$$

$$\sigma_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (11)$$

où, k représente le module du vecteur d'onde $2\pi/\lambda$ et, a_l et b_l , les coefficients de Mie (l'expression analytique de ces coefficients peuvent se trouver dans (Bohren et Huffman 2008) (p.127)), fonctions du paramètre de taille α et de l'indice complexe de réfraction de la particule (Section 2.1.4).

2.1.3.2. Théorie de Rayleigh

La théorie de Rayleigh décrit la diffusion d'un rayonnement électromagnétique par une particule, lorsque la taille de celle-ci est très petite devant la longueur d'onde. Cette approche peut être extrapolée si les particules étudiées sont absorbantes. La théorie de Rayleigh devient alors un cas particulier de la théorie de Mie, avec un paramètre de taille très petit devant 1.

Dans ce cas précis, un développement limité des coefficients de Mie a_l et b_l en puissance de α peut être effectué. Seul le premier terme du développement de a_1 possède un poids notable (Bohren et Huffman 2008). Les efficacités d'absorption et de diffusion deviennent alors :

$$\sigma_{abs} = 4\alpha \operatorname{Im} \left(\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right) \quad \sigma_{dif} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right|^2 \quad (12)$$

où Im représente la partie imaginaire, et \tilde{m} , l'indice complexe de réfraction. En conclusion, pour des particules suffisamment petites et dans le cas où les variations du rapport $(\tilde{m}^2 - 1)/(\tilde{m}^2 + 2)$ sont faibles pour un domaine spectral donné, les dépendances en longueur d'onde des efficacités d'absorption et de diffusion sont :

$$\sigma_{abs} \propto r_{geo}/\lambda \quad \sigma_{dif} \propto r_{geo}^4/\lambda^4 \quad (13)$$

2.1.3.3. Cas de particules non sphériques

Dans le cadre de l'étude d'aérosols atmosphériques, nous sommes en présence de particules de formes très variées ne correspondant pas strictement à la géométrie sphérique de la théorie de Mie.

En revanche, pour des particules très dissymétriques et orientées suivant une direction privilégiée, d'autres approches peuvent être employées. Lorsque les particules ont une forme simple (ellipsoïdes aplaties ou allongées), la théorie T-matrix (Mishchenko *et al.* 1996) peut être utilisée. Lorsque les particules sont de formes complexes ou quelconques, d'autres théories peuvent être utilisées (Mishchenko *et al.* 2000), telles que les méthodes des éléments finis (Silvester et Ferrari 1996).

A l'opposé, lorsque les particules présentent une faible dissymétrie ou sont orientées aléatoirement, la diffusion est moyennée. L'écart avec les résultats obtenus par la théorie de Mie sur des particules considérées comme sphériques est alors minimale (Pujol *et al.* 2012).

2.1.4. Indice complexe de réfraction

L'Indice Complexe de Réfraction (ICR) \tilde{m} d'un milieu peut être décomposé en une partie réelle et une partie imaginaire, dépendant de la fréquence :

$$\tilde{m}(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + i\kappa(\tilde{\nu}) \quad (14)$$

Cet indice décrit, d'un point de vue macroscopique, la façon dont le rayonnement électromagnétique interagit avec la matière. Il dépend de la température et de la pression du milieu.

La partie réelle, n , est couramment appelée l'indice de réfraction et se rapporte à la vitesse de phase d'une onde $v_\varphi = c/n$, où $c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ représente la vitesse de la lumière dans le vide. Dans le reste de ce manuscrit, l'indice de réfraction sera généralement dénommé : partie réelle de l'ICR.

La partie imaginaire, κ , se rapporte à l'extinction (absorption et diffusion) de l'onde lorsque celle-ci se propage dans le milieu. Dans le reste de ce manuscrit, κ sera généralement dénommé : partie imaginaire de l'ICR.

Une connaissance précise de cet indice complexe de réfraction est essentielle pour le développement de composants optiques de haute précision et dans de nombreux domaines de recherche, notamment en lien avec la télédétection (Section 3). De plus, la réaction du milieu à un rayonnement électromagnétique incident est spécifique à chaque composé. Cette réaction peut être quantifiée à l'aide de cet indice \tilde{m} , qui relie les propriétés microphysiques aux propriétés optiques des matériaux.

Mentionnons également que les parties réelle et imaginaire, n et κ , de l'indice complexe de réfraction sont aussi appelées constantes optiques. De plus, la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction est généralement normalisée par l'indice de réfraction n_0 du milieu environnant la particule (du diazote dans notre cas). Ce rapport est noté $n_r = n/n_0$. Comme l'indice de réfraction du diazote est proche de l'unité ($\tilde{m}_0 = 1,0002854 + i0$ pour $\lambda = 468 \text{ nm}$, à $P = 101,325 \text{ kPa}$ et $T = 288,15 \text{ K}$ (Peck et Khanna 1966)), n et n_r sont identiques. Ainsi, l'indice complexe de réfraction est noté comme dans l'équation (14), sachant qu'il se réfère au diazote.

2.2. Propriétés optiques des aérosols mesurées en laboratoire

La section suivante présente l'état de l'art des estimations de l'indice complexe de réfraction des minéraux individuels (quartz, calcite, hématite...), des poussières désertiques, et des cendres volcaniques mesurés en laboratoire.

Ces indices sont disponibles dans la littérature et sont regroupés dans des bases de données comme HITRAN (*High-resolution TRANsmission molecular absorption database*) (Rothman *et al.* 2013), GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) (Jacquinet-Husson *et al.* 2011), ARIA (*Aerosol Refractive Index Archive*) (Grainger *et al.* 2010), HJPDOD (Henning *et al.* 1999), OPAC (*Optical Properties of Aerosols and Clouds*) (Hess *et al.* 1998) ou encore GADS (*Global Aerosol Data Set*) (Koepke *et al.* 1997). Néanmoins, ces indices complexes de réfraction ont été déterminés sur des domaines spectraux restreints avec de faibles résolutions spectrales (au mieux 4 cm^{-1}). Ce qui fait défaut, particulièrement dans la région spectrale de l'infrarouge, où la présence de bandes de vibrations entraîne de fortes variations spectrales des constantes optiques.

2.2.1. Méthodes couramment employées

Afin d'estimer les indices complexes de réfraction, de nombreuses techniques expérimentales ont été développées. Ces indices restitués présentent des incertitudes dépendantes de la technique de mesure et de l'approche mathématique utilisées. Dans cette section, les principales méthodes et approches adoptées pour la restitution de ces constantes optiques sont présentées.

2.2.1.1. Mesure par réfraction

Pour des matériaux pouvant être mis en forme de prisme ou de lame fine, la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction peut être obtenue par mesure de réfraction, avec la méthode du minimum de déviation ou encore avec les refractomètres d'Abbe ou de Pulfrich. Ces méthodes permettent de restituer les valeurs de n avec, au mieux, une incertitude de $\pm 5.10^{-5}$ (Kitamura *et al.* 2007). Elles sont particulièrement employées pour des milieux transparents (c'est-à-dire lorsque κ est négligeable, $\kappa \ll 0,05$) et dans la région spectrale de l'UV-visible.

2.2.1.2. Mesure en réflexion

La mesure en réflexion, associée aux équations de Fresnel (équation (15)), permet de déterminer la partie réelle n , si la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction est connue :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (15)$$

où R représente la réflectivité. Pour une valeur de κ donnée, l'équation (15) montre qu'il existe deux valeurs possibles pour n . Cette dernière est généralement choisie par « intuition » (Toon *et al.* 1976). Cette approche a été employée notamment par (Khashan et Nassif 2001 ; Long *et al.* 1993 ; Mooney et Knacke 1985 ; Roush *et al.* 1991 ; Zolotarev 2009).

Dans le cas où la partie imaginaire κ n'est pas connue, lorsque les valeurs de κ sont inférieures à 0,1, ce qui est souvent le cas pour les aérosols dans la région spectrale de l'UV-visible, la réflectivité dépend uniquement de n . Cette approche permet de restituer des valeurs de n avec une incertitude de l'ordre de quelques pourcents (Toon *et al.* 1976).

Quand les valeurs de κ sont supérieures à 0,1, généralement dans la région spectrale de l'infrarouge, la réflectivité dépend à la fois des valeurs de n et de κ . Il convient d'employer une approche mathématique complémentaire afin de restituer les valeurs de n et de κ à partir d'une unique mesure, à savoir la mesure de la réflectivité. L'approche mathématique communément employée est l'utilisation des relations de Kramers-Kronig. Ainsi, en définissant la réflectivité sous une forme complexe (Kitamura *et al.* 2007) :

$$R(\tilde{\nu}) = \left| \sqrt{R(\tilde{\nu})} e^{i\phi(\tilde{\nu})} \right|^2 \quad (16)$$

entraînant

$$n(\tilde{\nu}) = (1 - R(\tilde{\nu})) / (1 + R(\tilde{\nu}) - 2\sqrt{R(\tilde{\nu})} \cos \phi) \quad (17)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = (-2\sqrt{R(\tilde{\nu})} \sin \phi) / (1 + R(\tilde{\nu}) - 2\sqrt{R(\tilde{\nu})} \cos \phi) \quad (18)$$

où $\phi(\tilde{\nu})$, représentant la phase, est donnée en fonction de la réflectivité mesurée par :

$$\phi(\tilde{\nu}) = \frac{2\tilde{\nu}}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\tilde{\nu})}}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2} d\tilde{\nu}' \quad (19)$$

où P désigne la valeur principale de Cauchy. Cette dernière équation est une des relations de Kramers-Kronig. Ces dernières sont présentées et commentées dans le Chapitre 3 (Section 3.1). Cette approche, employée par (Jarzembski *et al.* 2003 ; Peterson et Weinman 1969 ; Querry *et al.* 1978 ; Spitzer et Kleinman 1961 ; Steyer *et al.* 1974), permet de restituer des valeurs de n et κ avec une incertitude, sur ces deux constantes optiques, de l'ordre de quelques pourcents (Toon *et al.* 1976).

Enfin, (Steyer *et al.* 1974) ont également réalisé une mesure en transmission complémentaire. Ceci permet notamment de corriger les valeurs de κ faibles. Cependant, en pratique, il est difficile d'obtenir un film homogène et optiquement uniforme à toutes les longueurs d'onde.

2.2.1.3. Mesure en transmission

La mesure en transmission est la technique la plus directe et la plus utilisée (Arakawa *et al.* 1997 ; Egan et Hilgeman 1979 ; Jarzembski *et al.* 2003 ; Marra *et al.* 2005 ; Steyer *et al.* 1974 ; Volz 1972, 1973) pour déterminer les valeurs de κ , partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction. La façon la plus simple est de considérer un film fin homogène du matériau à étudier. La transmission T (Kitamura *et al.* 2007) est donnée par :

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha L}}{1 - R^2 e^{-2\alpha L}} \quad (20)$$

avec

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (21)$$

où L représente l'épaisseur du film et, α , le coefficient d'absorption. Cette technique peut être utilisée lorsque la surface de l'échantillon présente une faible réflectivité. Sous cette condition, la valeur de T est dominée par le terme exponentiel plutôt que les termes comportant la réflectivité R . De plus, (Irvine et Pollack 1968) suggèrent de mesurer la transmission pour différentes épaisseurs de film afin de réduire l'erreur sur la restitution des valeurs de κ . Cette approche permet d'éliminer de l'équation (20) les termes comportant R . Dans le cas de matériau homogène, cette technique est limitée pour des valeurs de κ inférieures à 1. Pour les matériaux non homogènes (mélange de différents types de particules, par exemple), si la diffusion n'est pas prise en compte, les erreurs sur les valeurs

de κ restituées peuvent être supérieures à 100 % (Toon *et al.* 1976). De plus, les valeurs de κ peuvent être fortement affectées par l'absorption d'impuretés et de défauts. Pour le SiO₂, la présence d'absorption due à l'eau ou à OH dans l'échantillon rend la détermination des valeurs de κ extrêmement difficile dans certaines régions de l'infrarouge et de l'UV (Kitamura *et al.* 2007). La constante optique n est généralement déduite de la partie imaginaire κ à partir de la relation de Kramers-Kronig. Cette approche a notamment été employée par (Arakawa *et al.* 1997 ; Jarzembski *et al.* 2003).

Lorsque κ est grand ($\kappa \geq 1$), la transmission au travers d'un film d'aérosols même très fin est faible. Par exemple, en considérant la réflectivité négligeable et pour une longueur incidente de 0,5 μm , la transmission mesurée est inférieure à 1 % lorsque l'épaisseur du film est supérieure à 18 μm . Afin de contourner cette limitation, des travaux (Di Biagio, Boucher, *et al.* 2014 ; Steyer *et al.* 1974 ; Volz 1972, 1973) ont tenté de réduire l'épaisseur du matériau en utilisant des poudres fines. Ces dernières sont mélangées dans un substrat transparent dans l'infrarouge (du bromure de potassium, KBr, par exemple). Ensuite l'ensemble est compressé pour former une pastille homogène. Dans ce cas, l'équation (20) n'est pas applicable à la mesure de transmission au travers de pastilles. En effet, la poudre contenue dans le substrat diffuse les rayonnements incidents et ce phénomène n'est pas considéré dans l'équation. En outre, cette dernière mise en forme de l'échantillon possède quelques inconvénients : 1) la mise sous forme de pastille ne permet pas de connaître précisément la distribution en taille des particules, nécessitant une détermination indirecte des valeurs d'indices, conduisant à une incertitude importante sur la restitution de ces valeurs d'indices (Herbin 2014) ; 2) le mélange d'une faible quantité d'échantillon dans la matrice entraîne une diminution importante du signal de diffusion qui devient négligeable et donc difficilement mesurable ; 3) les particules sont déformées par la compression en pastille, l'effet de la forme ne peut ainsi pas être pris en compte ; 4) il est impossible de faire varier la température et la pression du milieu. Par ailleurs, les travaux de (McPheat *et al.* 2002) ont montré que ces mesures ne sont pas adaptées pour l'étude de la propagation d'onde dans un milieu diffusant de constituants dispersées (par exemple, nuage ou aérosol).

L'approche adoptée pour prendre en considération la fraction diffusée par le matériau consiste à enregistrer des spectres en transmission sur des particules en suspension et de considérer que le rayonnement non transmis correspond à l'extinction. Cette approche a

notamment été employée par (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014 ; Linke *et al.* 2006 ; Mogili *et al.* 2007). En travaillant avec des particules en suspension, l’extinction obtenue résulte de l’interaction entre le rayonnement incident et les particules uniquement, et est caractéristique du matériau. De plus, afin de prendre au mieux en considération le phénomène de diffusion, la distribution en taille doit être connue, ce qui n’est pas systématiquement le cas. Néanmoins, l’inconvénient majeur de cette approche est que l’extinction contient à la fois la contribution de l’absorption et celle de la diffusion. Ainsi, pour restituer les parties réelle et imaginaire à partir de l’extinction, il convient d’employer une approche mathématique complémentaire. Cette dernière est détaillée dans le Chapitre 3 (Section 3).

2.2.2. Minéraux individuels

Le Tableau 1.3 est une compilation de valeurs d’indices complexes de réfraction couramment employées pour les principaux minéraux qui composent les aérosols terrigènes.

Tableau 1.3 : Références d’indices complexes de réfraction des minéraux disponibles dans la littérature. Le domaine spectral, le nombre de mesure réalisé dans le domaine, le type d’échantillon et la méthode de mesure sont répertoriés. Les cases vides représentent les informations non communiquées.

Minéral	Domaine spectral (μm)	Nombre d’intervalles spectraux	Type d’échantillon	Type de mesure	Référence
Quartz (SiO_2 cristallin)	0,2 – 300	68		compilation de données	(Longtin <i>et al.</i> 1988)
Silice (SiO_2 amorphe)	0,03 – 1000			compilation de données	(Kitamura <i>et al.</i> 2007)
	0,0006 – 40	354		compilation de données	(Philipp 1985)
	0,2 – 3	1401	lampe	transmission et réflexion	(Khashan et Nassif 2001)
	3,571 – 1000	159	lampe	réflexion	(Zolotarev 2009)
	7,14 – 25	47	pastille	transmission	(Steyer <i>et al.</i> 1974)
Illite	0,185 – 2,6	44	pastille	transmission et réflexion	(Egan et Hilgeman 1979)
	2,5 – 200	368	pastille	réflexion	(Query 1987)
	5 – 100	951	pastille	réflexion	(Glotch <i>et al.</i> 2007)

Chapitre 1 : Les aérosols atmosphériques

Kaolinite	0,185 – 2,6	44	pastille	transmission et réflexion	(Egan et Hilgeman 1979)
	0,2 – 2,5	227	film	transmission	(Arakawa <i>et al.</i> 1997)
	2,5 – 200	368	pastille	réflexion	(Query 1987)
	5 – 25	402	pastille	réflexion	(Roush <i>et al.</i> 1991)
	5 – 100	951	pastille	réflexion	(Glotch <i>et al.</i> 2007)
Montmorillonite	0,185 – 2,6	44	pastille	transmission et réflexion	(Egan et Hilgeman 1979)
	0,2 – 2,5	227	film	transmission	(Arakawa <i>et al.</i> 1997)
	2,5 – 200	368	pastille	réflexion	(Query 1987)
	5 – 25	402	pastille	réflexion	(Roush <i>et al.</i> 1991)
	5 – 100	951	pastille	réflexion	(Glotch <i>et al.</i> 2007)
Feldspath	0,185 – 2,6	44	lame	transmission et réflexion	(Egan et Hilgeman 1979)
Calcite	0,2 – 32,8		cristal	réflexion	(Query <i>et al.</i> 1978)
	2 – 20	120	pastille	transmission	(Jarzembski <i>et al.</i> 2003)
	2,5 – 333	250	pastille	réflexion	(Long <i>et al.</i> 1993)
	5 – 25	801	cristal	émission	(Lane 1999)
Serpentine	2,5 – 50	186	film	transmission (2,5-5 μm) et réflexion (5-50 μm)	(Mooney et Knacke 1985)
	5 – 25	402	pastille	réflexion	(Roush <i>et al.</i> 1991)
	5 – 100	951	pastille	réflexion	(Glotch <i>et al.</i> 2007)
Chlorite	2,5 – 50	186	film	transmission (2,5-5 μm) et réflexion (5-50 μm)	(Mooney et Knacke 1985)

Chapitre 1 : Les aérosols atmosphériques

Mica	0,185 – 2,6	44	pastille	transmission et réflexion	(Egan et Hilgeman 1979)
Gypse	2,5 – 333	250	pastille	réflexion	(Long <i>et al.</i> 1993)
Goethite	8,33 – 100	551	pastille	réflexion	(Glotch et Rossman 2009)
Magnétite	0,25 – 0,65		pastille	réflexion	(Gillespie et Lindberg 1992)
	0,21 – 55,56	612	cristal	réflexion	(Query 1985)
Hématite	0,21 – 55,56	612	cristal	réflexion	(Query 1985)
	0,25 – 0,65		pastille	réflexion	(Gillespie et Lindberg 1992)
	6,25 – 50	1401	pastille	transmission	(Marra <i>et al.</i> 2005)
	0,2 – 300	68		compilation de données	(Longtin <i>et al.</i> 1988)
Corindon	0,21 – 55,56	612	cristal	réflexion	(Query 1985)
Dolomite	2,5 – 40	376	cristal	réflexion	(Query 1987)
	2 – 120	2459	cristal	réflexion	(Posch <i>et al.</i> 2007)

Les indices complexes de réfraction de certains minéraux comme le quartz (forme cristalline et amorphe), l'illite, la montmorillonite, la kaolinite, l'hématite, ou encore la calcite, sont très renseignés sur des domaines spectraux couvrant de l'UV (0,2 – 0,4 μm ou 25000 – 50000 cm^{-1}) à l'infrarouge thermique (5 – 20 μm ou 500 – 2000 cm^{-1}). A l'inverse, des minéraux comme le chlorite et la serpentine ne sont renseignés que dans la région spectrale de l'infrarouge ; et des minéraux comme le feldspath et le mica ne sont renseignés que dans la région spectrale de l'UV-visible.

Ces indices complexes de réfraction sont principalement mesurés par spectroscopie en transmission ou en réflexion sur des minéraux de références. Ces indices ont été obtenus soit sous forme de cristal, en lame fine, soit sous forme de pastille.

2.2.3. Aérosols désertiques et volcaniques

2.2.3.1. Aérosols désertiques

La Figure 1.10 est une compilation de valeurs d'indices complexes de réfraction couramment employées pour les poussières désertiques, issue de la littérature (Otto *et al.* 2007).

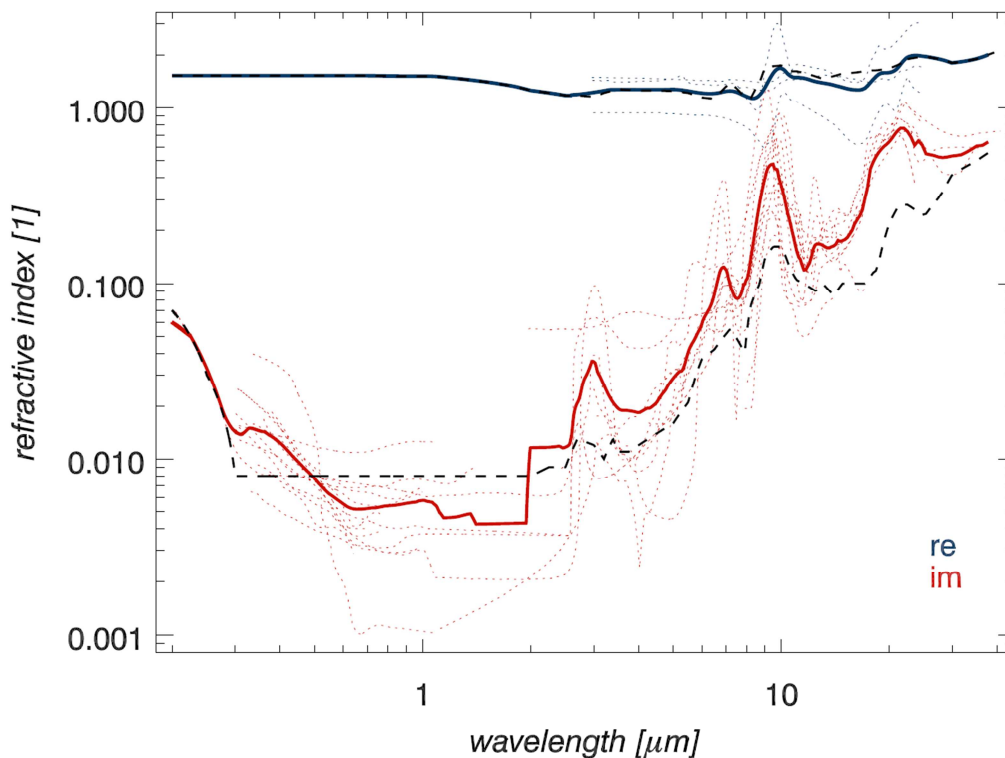


Figure 1.10 : Compilation de valeurs des parties réelle (re) et imaginaire (im) d'indices complexes de réfraction de poussières désertiques disponibles dans la littérature (Otto *et al.* 2007). Les pointillés les plus fins représentent les valeurs d'indices issues de différents auteurs (Carlson et Benjamin 1980 ; Patterson *et al.* 1977 ; Sokolik *et al.* 1993, 1998). Les traits pleins représentent une moyenne de ces valeurs. Les traits en pointillés noirs représentent des valeurs d'indice issues de (Shettle et Fenn 1979), couvrant un domaine spectral de 200 nm à 40 μm .

Les valeurs de la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction sont peu dépendantes de la longueur d'onde dans la région spectrale de l'UV-visible. De plus, des études plus récentes (Kandler *et al.* 2009 ; Otto *et al.* 2009 ; Petzold *et al.* 2009) montrent également que ces valeurs de n , pour des aérosols désertiques africains, sont comprises entre 1,5 et 1,6 dans un domaine spectral s'étendant de l'UV à l'infrarouge proche.

A l'inverse, les valeurs de la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction présentent une variabilité plus importante avec la longueur d'onde. Cette observation peut s'expliquer par le fait que les minéraux, composants les poussières désertiques, possèdent

des propriétés d'absorption qui varient avec la longueur d'onde. Cependant, des études plus récentes (Dubovik *et al.* 2002 ; McConnell *et al.* 2010 ; Osborne *et al.* 2008) tendent à montrer que ces valeurs de κ seraient surestimées.

Dans l'infrarouge thermique (Figure 1.11), une étude très récente (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014) compare les constantes optiques d'aérosols désertiques – prélevés au Niger, en Tunisie et en Chine – restituées à partir de spectres d'extinction enregistrés sur des particules en suspension avec des données issues de la littérature (Foucart *et al.* 1987 ; Hess *et al.* 1998 ; Volz 1972, 1973), et utilisées dans les algorithmes d'inversion satellitaire (Klüser *et al.* 2012).

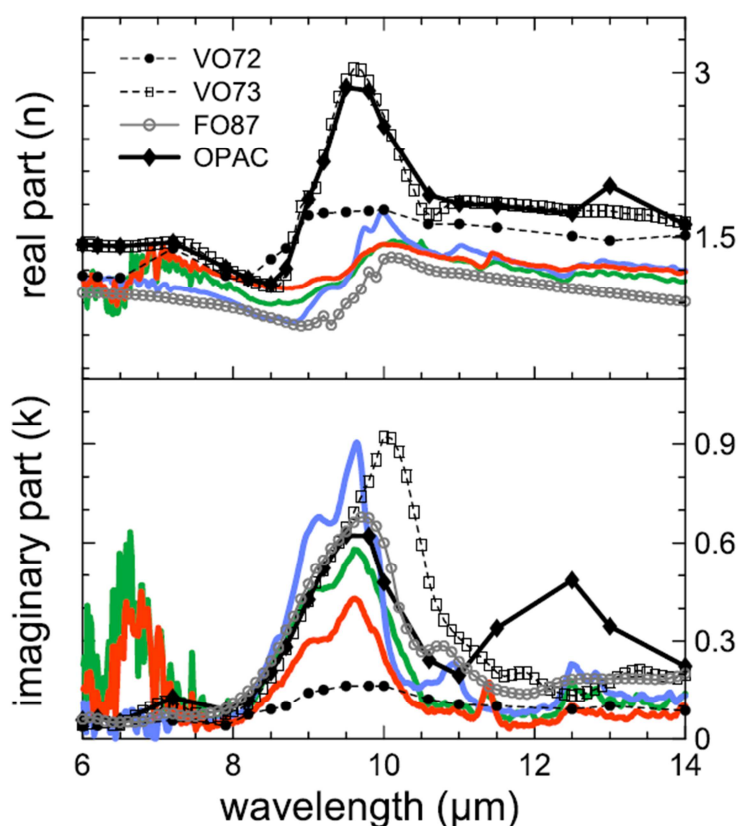


Figure 1.11 : Parties réelle et imaginaire de l'indice complexe de réfraction d'aérosols provenant du Niger (bleu), de Tunisie (rouge) et de Chine (vert), comparées à celles estimées par (Volz 1972) (VO72, aérosols collectés en Allemagne), (Volz 1973) (VO73, aérosols collectés au Barbade) , (Foucart *et al.* 1987) (FO87, aérosols collectés au Niger), (Hess *et al.* 1998) (base de données OPAC) (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014).

La grande variabilité des valeurs de κ dans la littérature (Figure 1.10 et Figure 1.11) peut être due à des différences d'origine des aérosols, et donc à des compositions chimiques différentes des poussières désertiques étudiées.

D'autre part, cette variabilité peut également être causée par des différences dues aux incertitudes propres aux techniques de mesures utilisées. Par exemple, (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014) estiment les constantes optiques de leurs échantillons à partir de mesures d'extinction sur des particules en suspension ; tandis que, (Fouquart *et al.* 1987 ; Volz 1972, 1973) les estiment à partir de mesures en transmission réalisées sur des pastilles de KBr-échantillon. Cette dernière méthode présente de nombreux inconvénients (Section 2.2.2) et les résultats qu'elle fournit semblent discutables.

2.2.3.2. Aérosols volcaniques

Le Tableau 1.4 est une compilation de valeurs d'indices complexes de réfraction couramment employées pour les cendres volcaniques.

Tableau 1.4 : Références d'indices complexes de réfraction des cendres volcaniques disponibles dans la littérature.

Echantillon	Constantes optiques disponibles	Domaine spectral (μm)	Référence
Cendres volcaniques			
Mt. Saint Helens	κ	0,3 – 0,7	(Patterson 1981)
El Chichón	κ	0,3 – 0,7	(Patterson <i>et al.</i> 1983)
Mayon	κ	1 – 20	(Patterson 1994)
Mt. Spurr	n, κ	0,34 ; 0,36 ; 0,38	(Krotkov <i>et al.</i> 1999)
Mt. Aso	n, κ	1 – 20	(Grainger <i>et al.</i> 2013)
Eyjafjöll	κ	0,3 – 2,5	(Rocha-Lima <i>et al.</i> 2014)
Matériau volcanique générique			
Basalte	n, κ	0,4 – 50	(Pollack <i>et al.</i> 1973)
		0,185 – 0,4	(Egan <i>et al.</i> 1975)
Andésite	n, κ	0,4 – 50	(Pollack <i>et al.</i> 1973)
		0,185 – 0,4	(Egan <i>et al.</i> 1975)
Ponce	n, κ	0,2 – 40	(Volz 1973)
Obsidienne	n, κ	0,21 – 40	(Pollack <i>et al.</i> 1973)
Granite	n, κ	5 – 40	(Toon <i>et al.</i> 1977)

Nous pouvons constater que les indices complexes de réfraction disponibles pour les cendres volcaniques sont très limités en nombre. Ces constantes optiques, comme pour celles disponibles pour les poussières désertiques, ont été enregistrées avec la méthode de fabrication de pastilles (Section 2.2.2).

Afin de restituer d'autres paramètres optiques, comme la densité optique (paramètre directement lié à l'extinction), ces derniers indices sont employés pour tous types de poussières désertiques. Dans une étude récente, (Grainger *et al.* 2013) ont montré que la restitution de la densité optique à partir des constantes optiques issues de la littérature présentent une variabilité importante (Figure 1.12).

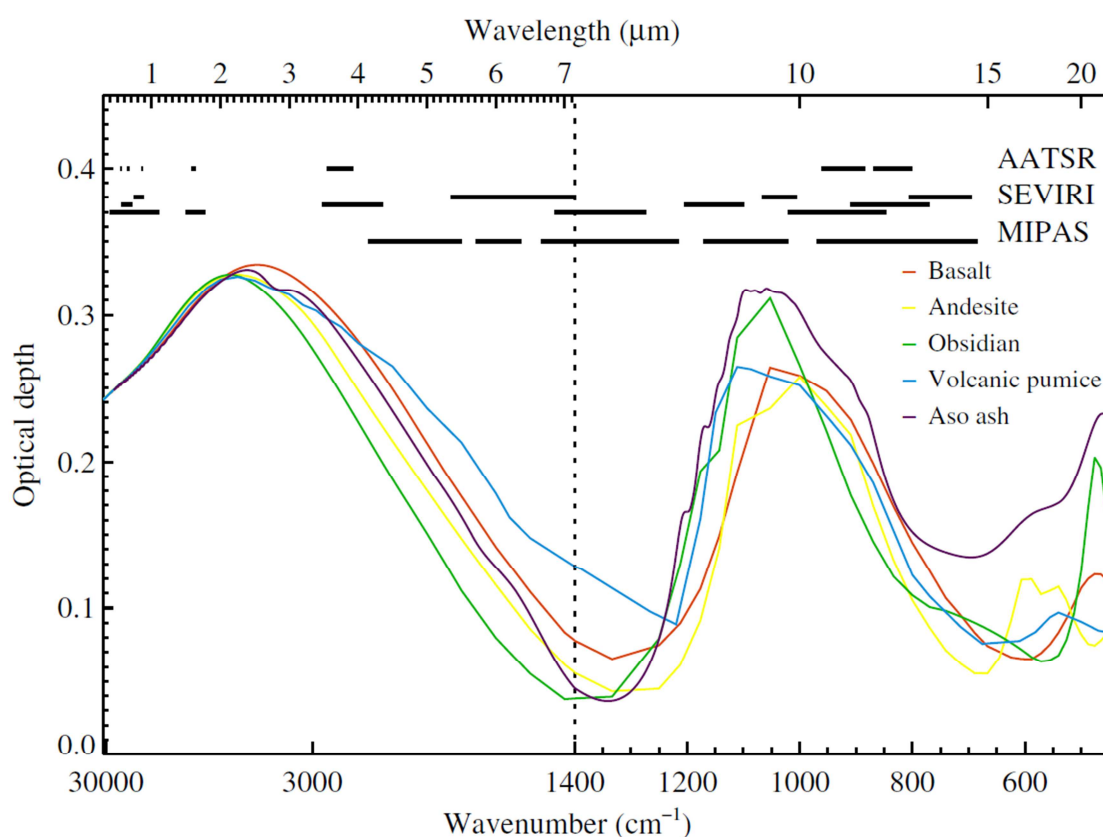


Figure 1.12 : Densité optique restituée à partir de différents indices complexes de réfraction issus de la littérature, pour une même distribution en taille. Les constantes optiques utilisées pour le basalte, l'andésite et l'obsidienne sont issues de (Pollack *et al.* 1973), pour la ponce (*pumice*) de (Volz 1973), et pour les cendres du Mont Aso de (Grainger *et al.* 2013). Les lignes noires correspondent aux gammes de mesures des instruments AATSR, SEVIRI et MIPAS (détaillés Section 3.1.2).

La Figure 1.12 présente une grande variabilité sur la densité optique restituée à partir des différents indices complexes de réfraction disponibles dans la littérature. Cette variabilité s'explique par la différence dans la composition chimique des échantillons qui ont servi à

déterminer ces différentes constantes optiques. Ces variabilités se retrouvent également dans les spectres infrarouges mesurés à partir de satellites lors d'éruptions volcaniques (Clarisse, Hurtmans, *et al.* 2010 ; Gangale *et al.* 2010). Enfin, dans leur article, (Grainger *et al.* 2013) soulignent le besoin de disposer d'indice complexe de réfraction pour les cendres volcaniques issues des différents types de volcans. En effet, la composition chimique des cendres volcaniques est caractéristique à chaque type de volcans (Section 1.3.3.2).

3. Télédétection des aérosols

La télédétection est un outil performant d'analyse des aérosols atmosphériques. Le mot télédétection recouvre toutes les mesures réalisées à distance de l'objet à observer. Les techniques de télédétection sont utilisées depuis les années 80, afin de quantifier notamment la contribution des aérosols atmosphériques sur le bilan radiatif global.

La télédétection, notamment spatiale, offre la possibilité d'observer et de suivre l'évolution d'évènements atmosphériques intenses, comme des éruptions volcaniques ou encore des tempêtes de sables. Deux exemples d'observations sont présentées Figure 1.13.

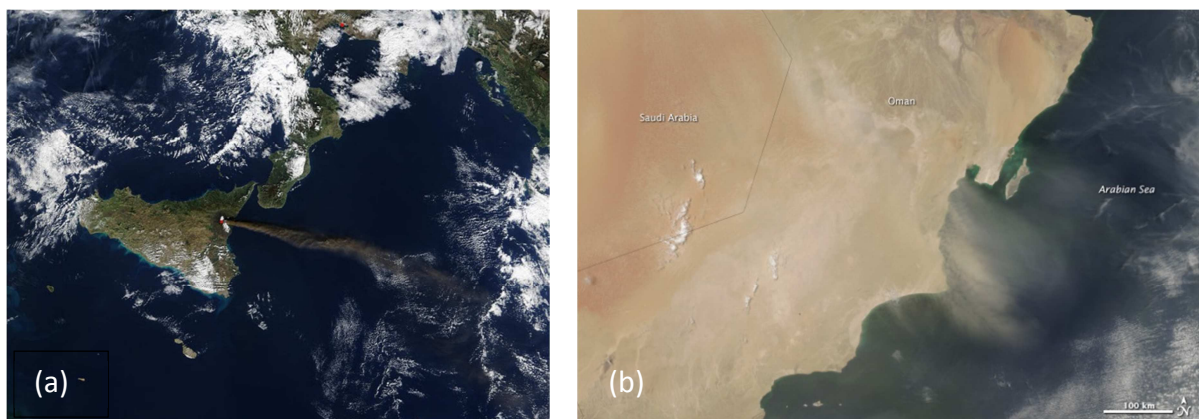


Figure 1.13 : Images du capteur MODIS montrant a) l'éruption volcanique du Mont Etna (Sicile, Italie) le 12 novembre 2002 et b) une tempête de sable au-dessus de la péninsule Arabique (Oman) (©MODIS/NASA).

A partir de ces observations, des algorithmes de traitement permettent de restituer de nombreux paramètres aérosols comme, par exemple : l'extinction, la distribution en taille et la forme des particules, le rayon effectif, l'épaisseur optique d'une couche atmosphérique (degré de transparence du milieu), l'albédo de simple diffusion, l'exposant d'Angström (dépendance spectrale de l'épaisseur optique) ou encore la dépolarisation (modification de la polarisation).

3.1. Mode de détection

Les aérosols étant essentiellement transparents dans le domaine des micro-ondes, les instruments de télédétection sondent principalement l'atmosphère dans un domaine de longueur d'onde allant de l'UV à l'infrarouge thermique.

Ces techniques de télédétection peuvent être classées suivant leur mode de détection : actif et passif.

3.1.1. Mode actif

Dans le cas de la télédétection en mode actif, le dispositif émet un rayonnement jusqu'à l'objet à observer. Il détecte et mesure l'intensité et la durée de retard du signal de retour. Parmi les instruments de télédétection en mode actif principalement employés pour sonder l'atmosphère, le plus caractéristique est le LIDAR. Ce dernier peut être employé aussi bien depuis le sol (exemple : LILAS) que depuis l'espace (embarqué sur le satellite CALIPSO).

Le LIDAR (*Light Detection And Ranging*) émet un faisceau de lumière monochromatique dans la direction où les propriétés des aérosols sont recherchées. Les photons rétrodiffusés peuvent être classés en fonction de leur durée de retour, donnant une information sur la distance entre l'instrument et le volume d'observation. Ceci permet d'étudier la structure verticale (jusque plusieurs kilomètres) et temporelle de la colonne atmosphérique sondée (Figure 1.14). Sur cette figure, une couche de nuage est observable à une altitude comprise entre 12 et 6 km de 12:00 jusqu'en fin de journée.

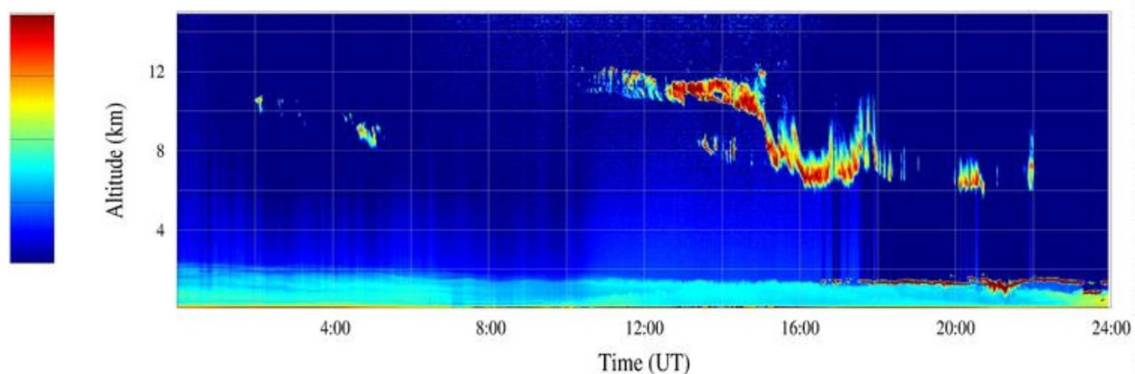


Figure 1.14 : Exemple de données LIDAR. Ces données sont issues du LIDAR LILAS (*Lille Lidar AtmosphereS*) enregistrées à Lille pendant la journée du 27 septembre 2016. L'échelle colorée est proportionnelle au coefficient de diffusion, où la couleur bleue foncée correspond à un ciel clair.

Les mesures LIDAR peuvent être réalisées à plusieurs longueurs d'onde. Ceci permet de déterminer la distribution en taille de l'aérosol. En effet, à plus courtes longueur d'onde, l'interaction avec les petites particules est dominante. Enfin, le LIDAR permet de restituer notamment l'extinction, la dépolarisation (si celui-ci est polarisé), ou encore la forme des particules, moyennant l'utilisation d'un algorithme de traitement sophistiqué.

3.1.2. Mode passif

Dans le cas de la télédétection en mode passif, la source de rayonnements est externe à l'instrument de mesure. Ainsi, ce dernier ne génère pas de perturbation du milieu sondé. Dans ce mode de télédétection, deux régions spectrales sont exploitées via : la télédétection thermique, dans la région spectrale de l'infrarouge, qui détecte l'émission thermique provenant de la Terre ou de son atmosphère ; et la télédétection solaire, dans les domaines de longueurs d'onde du visible, qui détecte les rayonnements provenant directement du Soleil ou ceux réfléchis par les nuages ou la surface de la Terre (océans ou continents).

Les instruments de télédétection en mode passif principalement employés pour sonder l'atmosphère sont, depuis le sol, le photomètre solaire, le radiomètre infrarouge ou encore le spectroradiomètre UV (comme celui du site instrumenté au LOA), et depuis l'espace, des instruments embarqués à bord de satellites.

Au sol, ces instruments peuvent être organisés en réseau, comme le réseau NDAAC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) pour les LIDAR ou le réseau AERONET (*AErosol RObotic NETwork*) pour les photomètres solaires. Placés à différentes localisations sur le globe, ces réseaux offrent une standardisation pour la caractérisation et le suivi de l'aérosol de l'échelle régionale à l'échelle globale depuis le sol.

Les observations satellitaires offre la possibilité de sonder continuellement l'atmosphère de l'échelle locale à l'échelle globale (Deuzé *et al.* 2000 ; Mishchenko *et al.* 1999 ; Remer *et al.* 2002 ; Tanré *et al.* 1997). Les instruments de télédétection fournissent des informations notamment sur les concentrations gazeuses, dans les contextes de qualité de l'air, ou en aérosols contenus dans l'atmosphère lors d'évènement particuliers (feux de biomasse ou éruptions volcaniques).

Le Tableau 1.5 présente une compilation des principaux instruments embarqués et de leurs caractéristiques permettant d'étudier l'atmosphère.

Tableau 1.5 : Caractéristiques d'instruments embarqués sur une sélection de satellite.

Satellite	Instrument	Nombre de bande (canaux)	Domaines spectraux couverts (μm)	Résolution spatiale (km^2)	Commentaires
AQUA	AIRS	4 vis-IR proche + 3 IR (2378)	visible ; infrarouge proche, moyen et thermique	13,5 x 13,5	
ENVISAT	AATSR	7	visible ; infrarouge proche, moyen et thermique	1 x 1	observations multi-angulaires
	MERIS	15	visible ; infrarouge proche	0,3 x 0,3	
	SCIAMACHY	8 (8000)	UV ; visible ; infrarouge proche et moyen	30 x 60	
GOSAT	TANSO-FTS	4 (12000)	visible ; infrarouge moyen et thermique	10,5 x 10,5	polarisation sur les trois premières bandes
METOP	AVHRR	6	visible ; infrarouge proche, moyen et thermique	1,09 x 1,09	
	GOME-2	4 (4096)	UV ; visible	40 x 80	polarisation sur 30 canaux
	IASI	1 (8460)	infrarouge moyen et thermique	12 x 12	
MSG	SEVIRI	12	visible ; infrarouge proche, moyen et thermique	3 x 3	
PARASOL	POLDER	9	visible ; infrarouge proche	6 x 7	observations multi-angulaires ; trois longueurs d'ondes polarisées
TERRA	MISR	4	visible ; infrarouge proche	0,25 x 0,25 (0,672 μm) et 1 x 1 pour les 3 autres	observations multi-angulaires
	MODIS	36	visible ; infrarouge proche, moyen et thermique	0,25 x 0,25 (2 bandes) ; 0,5 x 0,5 (5 bandes) ; 1 x 1 (29 bandes)	

Le Tableau 1.5 met en lumière la diversité des instruments embarqués sur des satellites. Chaque instrument est caractérisé par le domaine spectral couvert par sa mesure, ainsi que par la résolution spatiale de l'instrument, et par la résolution temporelle imposée par le satellite.

Dans le cas des aérosols atmosphériques, les instruments sondant l'atmosphère avec un angle d'observation unique comme l'AVHRR (*Advanced Very High Resolution Radiometer*) (Ignatov 2002 ; Mishchenko *et al.* 1999) fournissent uniquement des estimations sur l'épaisseur optique de la colonne atmosphérique sondée. Les instruments à plusieurs canaux comme MODIS (*MODerate resolution Imaging Spectroradiometer*) (Tanré *et al.* 1996) fournissent non seulement l'épaisseur optique, mais également l'exposant d'Angström et l'albédo de simple diffusion en utilisant des informations *a priori* sur la distribution en taille ou encore l'indice complexe de réfraction des aérosols contenus dans la colonne atmosphérique. De plus, les instruments sondant l'atmosphère à plusieurs angles d'observations comme MISR (*Multiangle Imaging Spectro-Radiometer*) (Diner *et al.* 1999) ou AATSR (*Advanced Along-Track Scanning Radiometer*) (Veefkind *et al.* 1999), ou à plusieurs longueurs d'onde polarisées comme GOME-2 (*Global Ozone Monitoring Experiment-2*) (Callies *et al.* 2000) restituent des informations supplémentaires sur les aérosols. Puisque la direction de polarisation de la lumière est très sensible aux propriétés microphysiques des aérosols (Hansen et Travis 1974), des travaux (Hasekamp et Landgraf 2005) ont estimé la quantité d'aérosol émise issue des modes fins et grossiers, le rayon effectif d'au moins d'un de ces modes, l'indices complexe de réfraction et l'altitude moyenne de la couche d'aérosol à partir des mesures de GOME-2.

Les mesures polarisées multicanal à plusieurs angles d'observation est un procédé très efficace pour caractériser les aérosols atmosphériques (Lebsock *et al.* 2007). A l'heure actuelle, seul l'instrument POLDER (*POLarization and Directionality of the Earth's Reflectances*) (Deuzé *et al.* 2000, 2001) exploite ces deux approches. Néanmoins, cet instrument ne travaille que dans la partie visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique. Les paramètres aérosols restitués peuvent être difficilement extrapolés dans l'infrarouge. De plus, sa mission s'est achevée en 2013. Toutefois, un instrument équivalent, 3MI (*Multi-viewing, Multi-channel, Multi-polarisation Imager*) à bord de METOP-SG, débutera sa mission en 2021.

Les instruments de télédétection à haute résolution spectrale notamment dans l'infrarouge thermique ont été déployés pour étudier les gaz constituant l'atmosphère. Néanmoins, ces instruments ont l'avantage d'être sensible à la composition des aérosols. Des travaux (Clarisse, Hurtmans, *et al.* 2010 ; Clarisse *et al.* 2013 ; DeSouza-Machado *et al.* 2006 ; Herbin *et al.* 2013 ; Klüser *et al.* 2011, 2012 ; Peyridieu *et al.* 2013 ; Pierangelo *et al.* 2004, 2005 ; Quan *et al.* 2013) ont montré l'intérêt de ce type de mesure pour étudier les aérosols. Par exemple, les panaches de cendres volcaniques présentent une signature spectrale typique dans le domaine spectral allant de 800 à 1200 cm^{-1} . Ils ont pu être notamment observés et étudiés à partir des données enregistrées par AIRS (*Atmospheric InfraRed Sounder*) (Gangale *et al.* 2010) ou IASI (*Infrared Atmospheric Sounder Interferometer*) (Clarisse *et al.* 2013 ; Clarisse, Prata, *et al.* 2010 ; Newman *et al.* 2012).

3.2. Challenge pour la télédétection

La télédétection a pour objectif, à partir des observations réalisées, de quantifier les concentrations, les distributions en taille et la composition chimique des aérosols contenus dans la couche d'atmosphère sondée, ainsi que l'altitude et l'épaisseur de cette couche.

La majorité des processus d'inversion, employant les données issues de la télédétection pour restituer des paramètres aérosols, nécessite les constantes optiques bien connues (Sokolik 2002 ; Thomas et Gautier 2009). Cependant, (Alexander *et al.* 2013, 2015 ; Curtis *et al.* 2007, 2008 ; Hudson *et al.* 2007 ; Hudson, Gibson, *et al.* 2008 ; Hudson, Young, *et al.* 2008 ; Kleiber *et al.* 2009 ; Laskina *et al.* 2012 ; Mogili *et al.* 2007, 2008) ont tenté de reproduire à partir des constantes optiques issues de la littérature des spectres d'extinction enregistrés en laboratoire. Les résultats montrent que dans l'ensemble les spectres simulés reproduisent les formes des bandes d'absorption observées. Néanmoins, la position et l'intensité de ces bandes sont mal évaluées, quel que soit la théorie de diffusion (Mie, Rayleigh pour des particules en forme de disques ou d'ellipsoïdes, T-Matrix) utilisée. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la quasi-totalité des indices complexes de réfraction disponibles dans la littérature ont été obtenus à partir de pastille ou de matériau massif (Tableau 1.3). Ces derniers n'étant pas représentatif de la façon dont l'aérosol est présent dans l'atmosphère : en suspension. Ainsi (McPheat *et al.* 2002) mettent en avant le besoin de disposer de constantes optiques à partir de matériaux sous forme d'aérosol.

Comme nous l'avons vu dans la Section 2.2.3, les constantes optiques κ et n permettent de restituer d'autres paramètres aérosols comme la densité optique (Figure 1.12). Cependant, ces constantes optiques ne sont parfois connues que sur un domaine spectral restreint. Dans la région spectrale du visible, les variations spectrales des constantes optiques κ et n sont quasi-nulles (pointillés noirs de la Figure 1.10). A l'inverse, dans la région spectrale de l'infrarouge, les variations spectrales de κ et n sont très sensibles à la nature des particules. Ainsi, les paramètres restitués à partir d'observations ou de mesures réalisées dans la région spectrale du visible peuvent être difficilement extrapolés sur la région spectrale de l'infrarouge (Peyridieu *et al.* 2013).

Pour comparer les informations restituées à partir de processus d'inversion utilisant des données couvrant des domaines spectraux différents (DeSouza-Machado *et al.* 2010 ; Peyridieu *et al.* 2010), il est indispensable de connaître les propriétés optiques des aérosols sur un domaine spectral le plus large possible. De nombreux travaux de références (Ball *et al.* 2015 ; Otto *et al.* 2009) mettent en avant le besoin de disposer des indices complexes de réfraction sur un domaine spectral s'étendant de l'UV à l'infrarouge thermique (0,35 – 15 μm). Cette condition permettra d'exploiter pleinement les mesures issues de la télédétection.

4. Conclusion et objectif

Dans ce chapitre, nous avons exposé les propriétés générales des aérosols atmosphériques (définitions, classifications et impacts radiatifs) ainsi que les notions fondamentales d'interaction entre un rayonnement et une particule. Ces interactions dépendent des propriétés optiques des particules. Ces propriétés peuvent être caractérisées par l'indice complexe de réfraction. Ce dernier permet de faire le lien entre la composition minéralogique et les propriétés optiques de l'aérosol.

Les aérosols atmosphériques sont étudiés par différentes approches. D'une part, expérimentalement, où des études en laboratoire ont permis de déterminer la composition minéralogique et le spectre d'extinction de minéraux individuels et d'aérosols prélevés ; d'autre part, par télédétection, permettant de sonder l'aérosol dans son milieu naturel : l'atmosphère. Néanmoins, des difficultés liées à la quantification de l'aérosol atmosphérique subsistent toujours.

De manière générale, pour estimer et modéliser l'effet des aérosols sur les processus atmosphériques, il est indispensable de disposer d'informations les plus rigoureuses possibles sur la composition chimique (Claquin *et al.* 1998 ; Mishchenko *et al.* 2004 ; Sokolik *et al.* 1998), la distribution en taille et la forme des particules (Claquin *et al.* 1998 ; Mishchenko *et al.* 2004 ; Sokolik et Toon 1999 ; Zhao *et al.* 2013), ainsi que d'une connaissance complète des propriétés d'absorption et de diffusion des particules sur un domaine spectral le plus large possible (Ball *et al.* 2015 ; Otto *et al.* 2009).

Afin de répondre au mieux à ces besoins, l'objectif de notre étude est de déterminer les indices complexes de réfraction de particules en suspension dont la composition chimique ou minéralogique et la distribution en taille sont connues, sur un domaine spectral étendu et à haute résolution spectrale.

Pour atteindre cet objectif, ce travail de thèse se présente en deux étapes : une première phase, avec la mise en place et la caractérisation d'un montage expérimental, présentée dans le chapitre suivant, et une seconde phase, avec l'exploitation des mesures enregistrées en laboratoire.

Chapitre 2 :
Méthodologie et
dispositif expérimental

1. Introduction.....	64
2. Influence de la distribution en taille et de la forme des particules sur un spectre d'extinction simulé	65
2.1. Influence de la distribution en taille.....	65
2.1.1. Influence de la concentration	65
2.1.2. Influence du diamètre médian.....	65
2.1.3. Influence de l'écart-type du diamètre médian	66
2.2. Influence de la forme des particules	68
3. Montage expérimental.....	68
3.1. Montages expérimentaux antérieurs.....	68
3.2. Présentation	69
3.2.1. Génération de l'aérosol.....	70
3.2.2. Contrôle de la concentration en aérosol	70
4. Caractérisation de l'aérosol	70
4.1. Enregistrement des spectres d'extinction.....	71
4.1.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	71
4.1.2. Spectromètre UV-visible	72
4.2. La mesure granulométrique des particules.....	73
4.2.1. Analyseur de granulométrie : APS.....	73
4.2.2. Classificateur électrostatique.....	76
4.1.1.1. Impacteur	76
4.1.1.2. Neutraliseur	78
4.1.1.3. Classificateur électrostatique	79
4.2.3. Compteur de particules à condensation.....	81
5. Performances du dispositif expérimental	82
5.1. Caractérisation du SMPS	82

5.1.1.	Caractérisation en taille	82
5.1.2.	Caractérisation en nombre	85
5.2.	Caractérisation de l'APS.....	85
5.2.1.	Caractérisation en taille	85
5.2.2.	Caractérisation en nombre	88
5.2.2.1.	Concentration en masse totale donnée par l'APS	89
5.2.2.2.	Concentration en masse total estimée par la pesée	90
5.2.2.3.	Comparaison entre les concentrations.....	90
5.3.	Concentration en aérosols dans les spectromètres	91
5.3.1.	Détermination de la concentration en aérosol.....	91
5.3.2.	Incertitude sur la concentration en aérosol.....	92
5.4.	Influence des spectromètres sur la mesure granulométrique.....	94
5.5.	Validation de la loi de Beer-Lambert.....	96
6.	Protocole et chronogramme d'une expérience	97
6.1.	Préparation de l'échantillon	98
6.2.	Préparation du dispositif expérimental.....	98
6.3.	Acquisition des spectres d'extinction et des distributions en taille.....	100
6.4.	Fin d'expérience	101
7.	Conclusion	101

1. Introduction

Afin de déterminer les indices complexes de réfraction de particules en suspension dont la composition chimique et la distribution en taille sont connues, sur un domaine spectral étendu et à haute résolution spectrale, une méthodologie générale a été élaborée. Cette méthodologie, dont le principe est résumé Figure 2.1, consiste à générer un aérosol stable dans le temps, puis d'enregistrer simultanément sa distribution en taille et son spectre d'extinction associé. Ce dernier est enregistré sur un domaine spectral le plus étendu possible, à haute résolution spectrale. Ces données de laboratoire sont ensuite exploitées par une procédure numérique permettant de restituer les constantes optiques κ et n . Cette dernière sera développée dans le Chapitre 3.

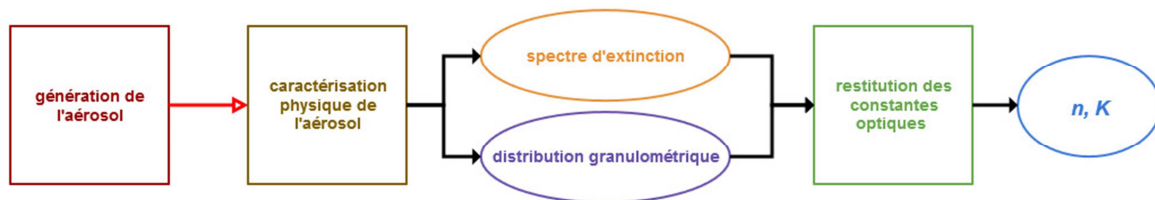


Figure 2.1 : Principe général de la détermination des indices complexes de réfraction de particules d'aérosols (en rouge : le flux d'aérosol ; en noir : le lien entre le dispositif expérimental et la procédure numérique, et la restitution des constantes optiques).

Dans ce Chapitre 2, les deux premières étapes de la méthodologie générale (carrés rouge et marron de la Figure 2.1) sont détaillées. Ces étapes représentent respectivement la génération d'un aérosol stable dans le temps et l'acquisition de la distribution granulométrique et du spectre d'extinction de l'aérosol généré.

Ainsi, le dispositif expérimental mis en place et sa performance, ainsi que les divers instruments de mesure qui le compose sont détaillés. Les différents instruments de mesure employés dans la chaîne expérimentale sont caractérisés. Cette caractérisation permet de déterminer les incertitudes liées à chacune des étapes de mesures en taille et du spectre d'extinction des particules. Enfin, le déroulement d'une expérience type est présenté.

2. Influence de la distribution en taille et de la forme des particules sur un spectre d'extinction simulé

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 (Section 1.2.2), les particules d'aérosols peuvent présenter une variabilité en taille très importante. Cette variabilité est caractérisée par la distribution en taille des particules. Cette dernière est un paramètre fondamental qui influe sur la capacité d'un ensemble de particules à diffuser et à absorber un rayonnement incident.

Ainsi, pour comprendre l'influence d'une distribution en taille de particules sur un spectre d'extinction, une série de simulations a été réalisée en faisant varier d'une part le diamètre médian des particules, et d'autre part l'écart-type sur ce diamètre de la distribution en taille des particules.

2.1. Influence de la distribution en taille

2.1.1. Influence de la concentration

La distribution granulométrique représente la concentration en particules dans chaque classe de taille divisée par la largeur de la classe (Chapitre 1 Section 1.2.2). Ainsi, la concentration en particules a une influence sur le spectre d'extinction enregistré. Par exemple, si la concentration en particules dans chaque classe de taille est multipliée par deux, à partir de l'équation (7), à condition que le critère de simple diffusion soit valide, l'extinction mesurée est également multipliée par deux. Dans ces conditions, la variabilité de la concentration en particules n'affecte pas la position des bandes d'absorption et du maximum de l'oscillation, respectivement, dans la région spectrale de l'infrarouge et de l'UV-visible.

2.1.2. Influence du diamètre médian

La Figure 2.2 illustre l'impact de la variabilité du diamètre médian sur des spectres d'extinction de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie (code de Mie développé au LOA). Ces spectres ont été calculés à partir des indices complexes de réfraction publiés par (Steyer *et al.* 1974) (extrapolés avec ceux de (Longtin *et al.* 1988) au-dessus de 1400 cm^{-1}) pour deux distributions en taille centrées à $D_p = 0,5$ et

1 μm , avec un écart-type $\sigma_p = 1,26$ et une concentration en nombre de particules (5000 particules. cm^{-3}) identiques.

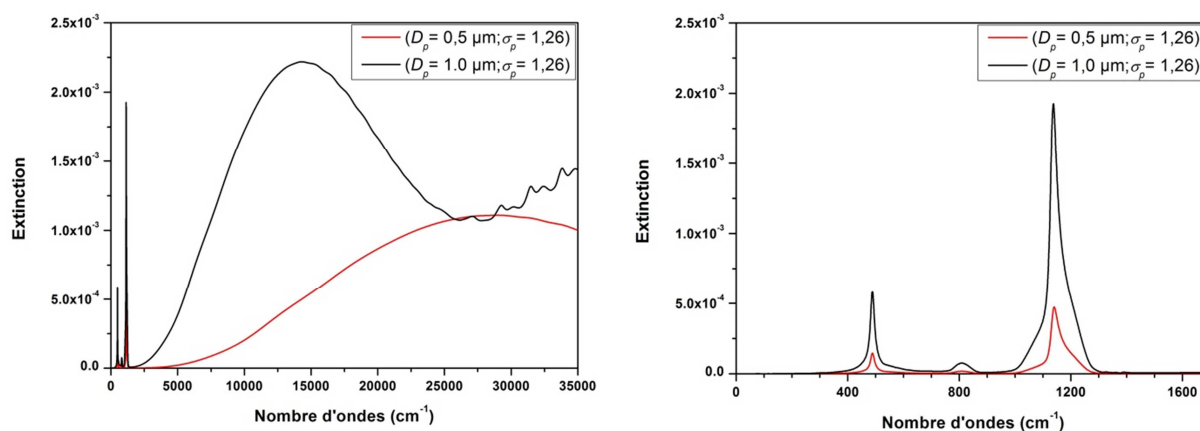


Figure 2.2 : Impact de la variabilité du diamètre médian sur des spectres d'extinction (20 – 35000 cm^{-1}) de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie avec des valeurs de χ et n identiques. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique.

Ces figures montrent que le spectre d'extinction est très fortement lié au diamètre médian de la distribution en taille. D'une part, la partie infrarouge du spectre d'extinction est significativement impactée par ce diamètre, notamment au niveau de l'intensité maximum des bandes d'absorption. D'autre part, un décalage spectral de 2 cm^{-1} vers les petits nombres d'ondes de la bande située à environ 1100 cm^{-1} est observé. Cet effet est encore plus marqué dans la région spectrale de l'UV-visible, avec en particulier le changement de la position spectrale et de l'intensité du maximum de l'oscillation au-dessus de 5000 cm^{-1} .

2.1.3. Influence de l'écart-type du diamètre médian

La Figure 2.3 illustre l'impact de la variabilité de l'écart-type du diamètre médian sur des spectres d'extinction de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie. Ces spectres ont été calculés à partir des indices complexes de réfraction de la section précédente pour deux distributions en taille centrées à $D_p = 1 \mu\text{m}$, avec un écart-type $\sigma_p = 1,26$ et 1,58, et une concentration en nombre de particules (5000 particules. cm^{-3}) identiques.

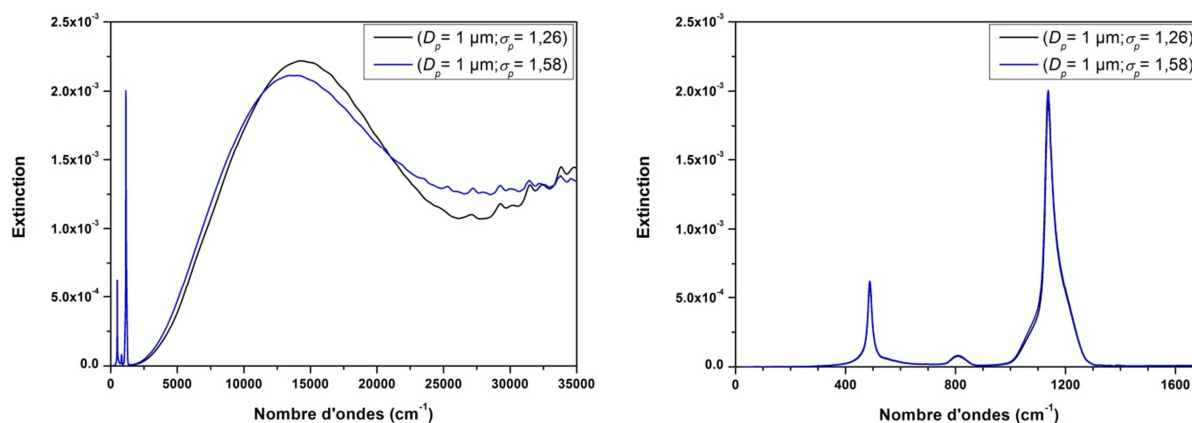


Figure 2.3 : Impact de la variabilité de l'écart-type du diamètre médian sur des spectres d'extinction (20 – 35000 cm⁻¹) de particules sphériques de quartz (SiO₂) simulés à partir de la théorie de Mie avec des valeurs de κ et n identiques. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique.

Ces figures montrent que l'écart-type du diamètre moyen de la distribution en taille a une influence sur l'allure du spectre d'extinction, bien que moins marquée dans le cas du diamètre médian. La partie infrarouge du spectre d'extinction est faiblement impactée par cet écart-type, notamment au niveau du maximum des bandes d'absorption. Pour la région spectrale de l'UV-visible, nous pouvons constater une légère modification de la fréquence du maximum de l'oscillation au-dessus de 5000 cm⁻¹ ainsi que de son intensité.

Par conséquent, pour exploiter pleinement les spectres enregistrés en laboratoire (Chapitre 3), il est indispensable de mesurer la distribution en taille le plus précisément possible. De plus, l'influence de cette dernière est différente dans chaque domaine spectral. Ainsi, le montage expérimental idéal serait de mesurer un spectre d'extinction couvrant le domaine spectral de l'UV à l'infrarouge thermique, tout en déterminant la distribution en taille des particules.

Au regard de cette dernière conclusion et pour répondre aux exigences de la télédétection (Chapitre 1 Section 3.2), nous avons fait le choix de développer un montage expérimental permettant de mesurer les spectres d'extinction dans l'UV-visible et l'infrarouge thermique avec les distributions granulométriques. Ce montage expérimental est détaillé dans la section suivante.

2.2. Influence de la forme des particules

La forme des particules a également un impact sur les propriétés optiques des aérosols. Cependant, (Mishchenko *et al.* 1997 ; Yang *et al.* 2007) ont montré que son impact est plus faible que celui de la taille ou de la composition chimique des particules.

De plus, comme discuté dans la Section 2.1.3, lorsque les particules présentent une faible dissymétrie ou sont orientées aléatoirement, la diffusion est moyennée. L'écart avec les résultats obtenus par la théorie de Mie sur des particules considérées comme sphériques est alors minime (Pujol *et al.* 2012).

3. Montage expérimental

3.1. Montages expérimentaux antérieurs

Antérieurement à la mise en place du montage expérimental au PC2A, les groupes de Vicky Grassian (Mogili *et al.* 2007), Martin Schnaiter (Linke *et al.* 2006) et Paola Formenti (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014), notamment, ont développé des chambres de simulations afin de mesurer les spectres d'extinction de particules en suspension. Le montage expérimental, présenté dans (Mogili *et al.* 2007), permet d'obtenir le spectre d'extinction de particules en suspension dans le domaine spectral de l'infrarouge et de l'UV-visible. Néanmoins, il ne permet pas d'obtenir la distribution en taille de particules. La structure expérimentale AIDA (Linke *et al.* 2006) permet l'enregistrement simultané de la distribution en taille de particules en suspension ainsi que du spectre d'extinction associé dans le domaine allant de l'UV au proche infrarouge. Les différents éléments associés à la chambre de simulation CESAM, installée à Créteil, enregistrent simultanément la distribution en taille de particules en suspension ainsi que du spectre d'extinction associé dans le domaine spectral de l'infrarouge (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014).

Ainsi, ces différents montages expérimentaux fournissent soit le spectre d'extinction de particules en suspension sur un domaine spectral allant de l'UV à l'infrarouge, mais sans mesurer la distribution en taille des particules ; soit, ils fournissent la distribution en taille de particules en suspension ainsi que le spectre d'extinction associé dans le domaine spectral de l'infrarouge ou dans le domaine spectral de l'UV-visible. Ce qui ne permet pas d'exploiter pleinement les spectres enregistrés en laboratoire (Section 2.1.3). Pour pallier cette

limitation, dans la section suivante est présenté un montage expérimental mesurant un spectre d'extinction couvrant le domaine spectral de l'UV à l'infrarouge thermique, tout en déterminant la distribution en taille des particules.

3.2. Présentation

Le schéma du montage expérimental est présenté Figure 2.4. Les expériences sont réalisées à température ambiante ($T \approx 293$ K) et à pression atmosphérique ($P \approx 1,013$ hPa).

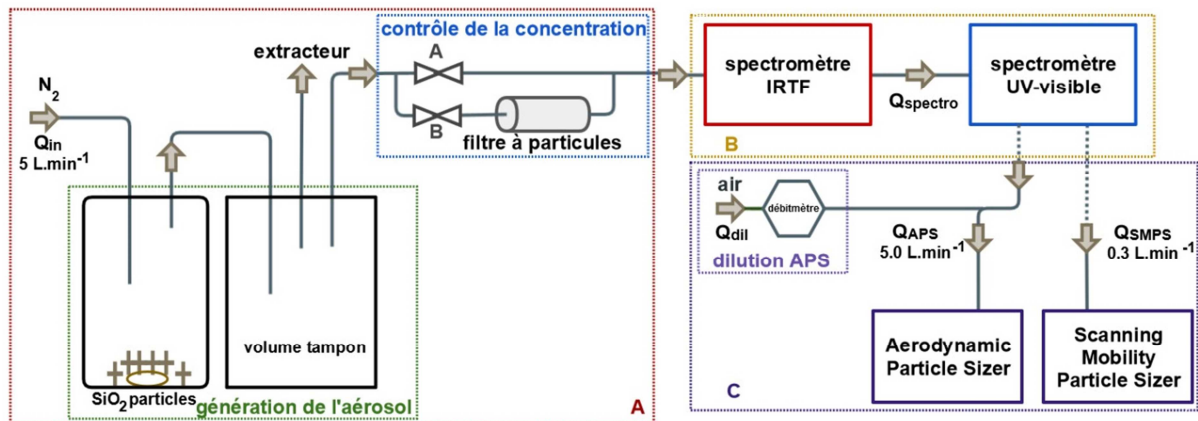


Figure 2.4 : Schéma du dispositif expérimental.

Ce montage est divisé en trois parties :

- le système A (bordeaux), composé des sous-systèmes de « génération de l'aérosol » (vert) et de « contrôle de la concentration » en aérosol (bleu) ;
- le système B (orange), composé de deux spectromètres ;
- le système C (violet), composé, suivant la taille des particules, d'un *Aerodynamic Particle Sizer* et de son montage de dilution ou d'un *Scanning Mobility Particle Sizer*.

Afin de minimiser les pertes de particules au cours de leurs transports, la longueur des tuyaux connectant chaque système entre eux est la plus courte possible et ils sont disposés de sorte à ne pas avoir de coudes.

Nous allons, par la suite, détailler les différentes parties du montage et les éléments qui le composent.

3.2.1. Génération de l'aérosol

Le système de génération de l'aérosol est présenté sur la Figure 2.4 (encadré vert).

Les particules, contenues dans un récipient en verre, sont mises en suspension par voie mécanique. Le principe consiste à provoquer des perturbations au sein du récipient par la mise en agitation d'un barreau magnétique. Un débit d'azote de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, provenant de bouteilles comprimées (pureté 99,996 %) et contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM), entraîne les particules et les met en circulation sous forme d'aérosols dans l'ensemble du dispositif expérimental. L'azote est un gaz inerte chimiquement et transparent dans l'infrarouge.

Afin d'obtenir une concentration d'aérosol et une distribution granulométrique stable, ce dernier transite dans un erlenmeyer (1 L) qui agit comme volume tampon. Ce dernier permet l'homogénéisation de la concentration et de la distribution en taille de l'aérosol.

Enfin, une voie de sortie connectée à un extracteur à pression atmosphérique évite toute surpression dans l'ensemble du dispositif.

3.2.2. Contrôle de la concentration en aérosol

Le système permettant le contrôle de la concentration en nombre de particules (Figure 2.4 – encadré bleu) est composé de deux voies : une première voie avec une vanne A, et une seconde voie avec une vanne B ainsi qu'un filtre à particules (TSI HEPA). Ce système à double voie est utilisé afin de contrôler la concentration en aérosol au travers des spectromètres. Par exemple, en ouvrant la vanne A et en fermant la vanne B, la concentration en aérosol est maximale. A l'inverse, en fermant la vanne A et en ouvrant la vanne B, la concentration en aérosol est nulle.

4. Caractérisation de l'aérosol

Une fois générées, les spectres d'extinction et la distribution en taille des particules d'aérosols sont enregistrés. Dans cette section, les spectromètres et les granulomètres utilisés lors de cette étude sont décrits.

4.1. Enregistrement des spectres d'extinction

4.1.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Dans le cadre de cette étude, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est utilisé pour enregistrer le spectre d'extinction de l'aérosol.

Le spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) utilisé pour cette étude est un Antaris IGS (Thermo Scientific), équipé d'une cellule (volume 2 litres) multipassage de trajet optique de 10 mètres (cellule de White). Il est équipé d'une source de type « Globar », constituée d'un filament en carbure de silicium (SiC). Un laser d'asservissement Hélium-Néon ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) mesure la position du miroir mobile. Le spectromètre IRTF est également équipé d'un détecteur en sulfate de triglycine deutérée (DTGS) et d'une lame séparatrice en bromure de potassium (KBr). Des fenêtres en séléniure de zinc (ZnSe) permettent le passage du rayonnement infrarouge au travers de la cellule. L'association de ces divers composants optiques permet l'acquisition de spectres sur un domaine spectral compris entre 650 et $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5$ et $15,38 \text{ }\mu\text{m}$), avec une résolution spectrale ajustable entre $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et 64 cm^{-1} .

Le schéma de la coupe de la cellule de multipassage de ce spectromètre IRTF est présenté sur la Figure 2.5.

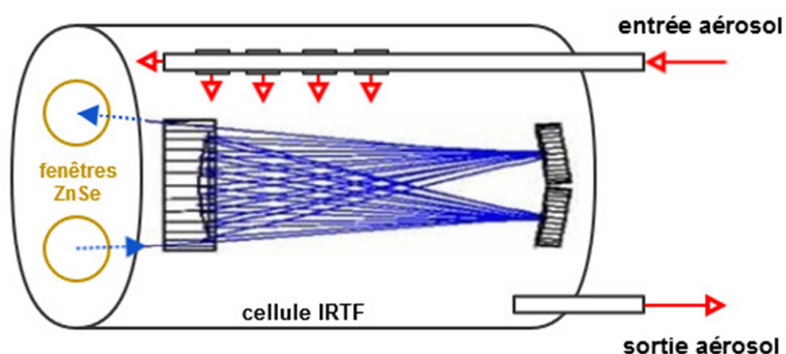


Figure 2.5 : Schéma de principe de la cellule du spectromètre IRTF. Rayons lumineux et, entrée et sortie des aérosols dans la cellule du spectromètre sont présentés.

L'entrée des aérosols dans la cellule multipassage se situe au niveau des trous le long de la tige d'entrée. Les aérosols sont ensuite évacués par l'orifice de sortie.

L'acquisition et le traitement des spectres ont été réalisés avec la suite logicielle RESULT.

4.1.2. Spectromètre UV-visible

Dans le cadre de cette étude, un spectromètre UV-visible-proche infrarouge est utilisé pour enregistrer le spectre d'extinction de l'aérosol.

Le spectromètre UV-visible-proche infrarouge (UV-visible) utilisé pour cette étude est équipé d'une cellule simple passage de 16 mm de diamètre interne et de trajet optique de 1 mètre. Il est équipé d'une source contenant deux lampes (DH2000-BAL). Une lampe deutérium et une lampe halogène émettent, respectivement, dans une gamme spectrale comprise entre 210 et 400 nm et, entre 360 et 1500 nm. Le faisceau lumineux est injecté dans une fibre optique dont la sortie est couplée à un collimateur. A la sortie de ce collimateur, un faisceau parallèle de 10 mm de diamètre se propage au sein de la cellule. Un second collimateur refocalise la lumière sur l'entrée d'une fibre optique dont l'autre extrémité est couplée au dispositif de détection Maya2000-Pro (Ocean Optics). Ce dernier est constitué d'un réseau (HC-1) et d'une barrette CCD (*Charge-Coupled Device*) de 2064x70 pixels (Hamamatsu S10420) qui collecte la lumière diffractée et dont la réponse spectrale est comprise entre 200 et 1100 nm (8900 et 50000 cm^{-1}). Une fente placée en entrée du dispositif, dont l'ouverture est de $25 \mu\text{m}$, permet d'obtenir des spectres avec une résolution de 1 nm.

Le schéma de principe du spectromètre UV-visible est présenté sur la Figure 2.6.

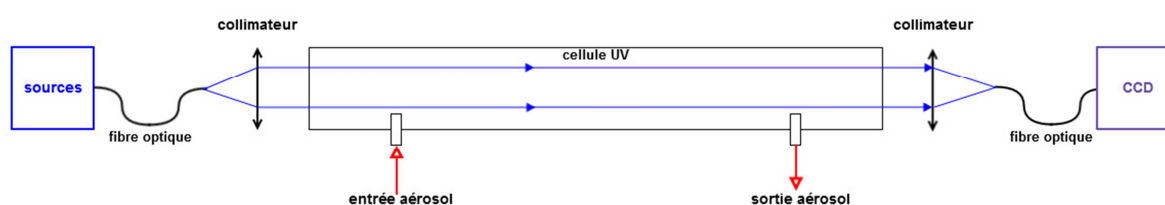


Figure 2.6 : Schéma de principe du spectromètre UV-visible. Rayons lumineux et, entrée et sortie des aérosols dans la cellule du spectromètre sont présentés.

Le spectromètre UV-visible est confiné dans une boîte noire opaque afin d'éliminer la lumière parasite issue du laboratoire.

L'acquisition et le traitement des spectres ont été réalisés avec le logiciel SpectraSuite.

4.2. La mesure granulométrique des particules

Afin d'obtenir la distribution granulométrique (Chapitre 1 Section 1.2.2) et la concentration en nombre de l'aérosol étudié, nous disposons pour ce travail d'un *Aerodynamic Particle Sizer* (APS TSI 3321) et d'un *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS TSI 3936L75). Ce dernier se compose de deux éléments : un classificateur électrostatique (DMA TSI 3080) et un compteur de particules à condensation (CPC TSI 3775). Le SMPS permet d'enregistrer la distribution granulométrique de particules comprises entre 14 et 661 nm, en termes de diamètre de mobilité électrique D_m . Tandis que l'APS permet d'obtenir une distribution granulométrique comprise entre 0,523 et 20 μm , en termes de diamètre aérodynamique D_a .

4.2.1. Analyseur de granulométrie : APS

L'analyseur de granulométrie, APS (*Aerodynamic Particle Sizer*), est basé sur une technique de mesure de temps de vol des particules et permet d'enregistrer la distribution granulométrique de particules dont les diamètres aérodynamiques sont compris entre 0,523 et 20 μm , avec une résolution de 32 canaux par décade (52 canaux au total).

Le diamètre aérodynamique D_a (exprimé en μm) est défini comme le diamètre d'une sphère de masse volumique unitaire ($\rho_0 = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$) ayant la même vitesse limite de chute que la particule d'intérêt de masse volumique ρ .

Le diamètre géométrique d'une particule D_p peut être exprimé en fonction de son diamètre aérodynamique D_a par l'équation suivante :

$$D_p = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho}} \quad (22)$$

avec ρ , la masse volumique des particules (kg.m^{-3}), et

ρ_0 , la masse volumique unitaire ($\rho_0 = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$).

Le schéma de fonctionnement de l'APS est présenté Figure 2.7.

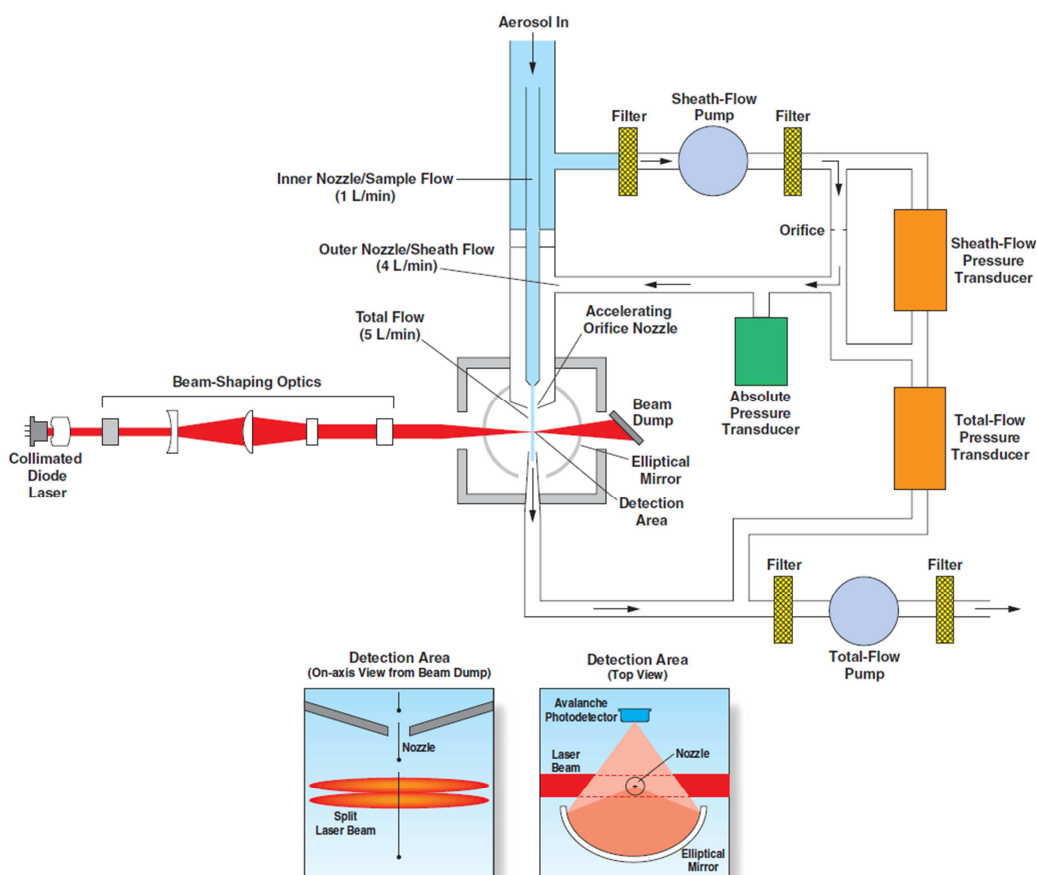


Figure 2.7 : Schéma de fonctionnement de l'APS 3321 (manuel TSI).

Les particules sont aspirées à travers l'orifice d'entrée par une pompe interne. La pompe, placée en sortie de l'APS (*Total-Flow Pump*), impose un débit total et constant de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La seconde pompe (*Sheath-Flow Pump*) prélève et filtre un débit de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ainsi, un débit d'aérosol de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est transporté au travers de l'orifice de prélèvement (*Inner Nozzle*).

Après l'orifice de prélèvement, le flux filtré est réuni avec le flux d'aérosol. Le flux filtré confine les aérosols au centre du flux et accélère le flux d'air autour des particules. Cette accélération permet aux plus petites particules d'atteindre une vitesse plus importante que les particules de plus larges diamètres.

Une fois accélérées, les particules entrent dans la zone de détection. Cette dernière est composée de deux faisceaux laser spatialement distant (entre 90 et $100 \mu\text{m}$). Ces deux faisceaux sont issus de la séparation par un cube polariseur (prisme de Wollaston) du faisceau d'une diode laser. Chaque particule traverse donc successivement deux faisceaux laser.

La lumière diffusée par chaque particule est collectée par un miroir elliptique qui focalise cette lumière sur une photodiode à avalanche. Ce détecteur converti les impulsions de lumière reçue en impulsion électrique. Comme le montre la Figure 2.8, chaque particule crée un unique signal continu présentant deux impulsions.

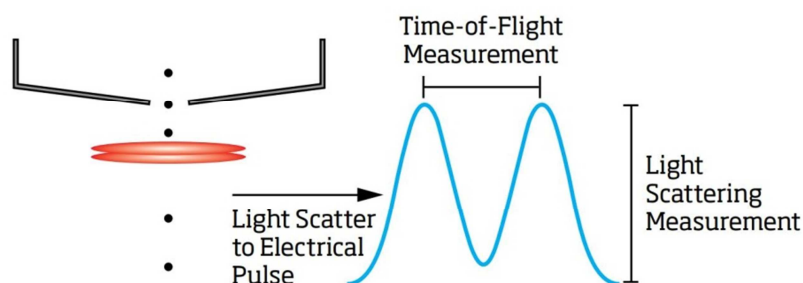


Figure 2.8 : Conversion de la lumière diffusée en impulsion électrique (manuel TSI).

La taille aérodynamique d'une particule est caractérisée par sa vitesse. En effet, plus le diamètre d'une particule est important, moins elle sera accélérée en raison de son inertie. Ainsi, la mesure de la durée entre deux impulsions successives (*Time-of-Flight*) permet de remonter à la vitesse, puis à la taille de la particule (en supposant les particules sphériques de masse volumique constante de 1000 kg.m^{-3}). Un traitement du signal permet de discerner les signaux issus d'une même particule, et de ne pas les confondre avec ceux issus d'autres particules en coïncidence. Après la mesure, le flux de particule quitte la zone de détection, emmené par la pompe placée en sortie de l'APS, avant d'être filtré.

Les évènements de coïncidence, définit comme la présence simultanée de plus d'une particule dans la zone de détection de l'APS, sont comptés mais ne peuvent être mesurés. Ils ne sont donc pas inclus dans la distribution granulométrique fournie en fin d'acquisition. Cependant, le traitement du signal permet de connaître le nombre d'évènements de coïncidence dénombré durant l'acquisition, et pouvant être inclus pour une possible correction de la concentration.

Le nombre de coïncidence augmente proportionnellement avec la concentration en particule. Le constructeur recommande de travailler avec une concentration maximale de l'ordre de $1000 \text{ particules.cm}^{-3}$ afin de limiter les évènements de coïncidence. Ainsi, pour trouver un compromis entre concentration en particule importante dans les spectromètres et concentration en particule limitée dans l'APS, une dilution (détaillée dans la Section 5.3.1) a été mise en place en amont de l'APS (Figure 2.4).

4.2.2. Classificateur électrostatique

Le classificateur électrostatique permet de sélectionner une tranche granulométrique d'un flux de particules polydispersées. Celui-ci est composé d'un impacteur, d'un neutraliseur et d'une colonne de classification (DMA, *Differential Mobility Analyser*). Le schéma de principe du classificateur électrostatique est présenté Figure 2.9.

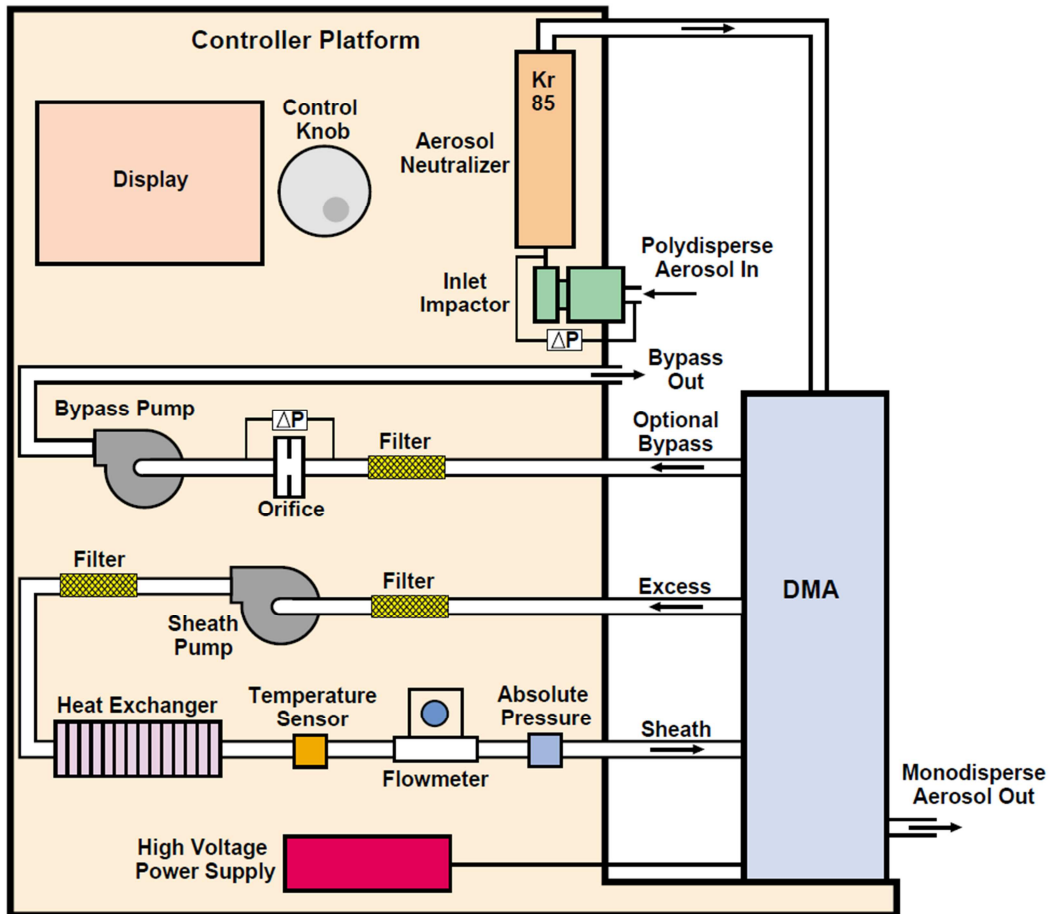


Figure 2.9 : Schéma de principe du classificateur électrostatique (manuel TSI).

4.1.1.1. Impacteur

En amont du DMA, un impacteur est placé afin d'éliminer les particules au-dessus d'une taille connue par impact inertiel. Le débit d'aérosol est accéléré au travers d'une buse (*nozzle*) et dirigé vers une plaque d'impaction (*impaction plate*), comme montré sur la Figure 2.10.

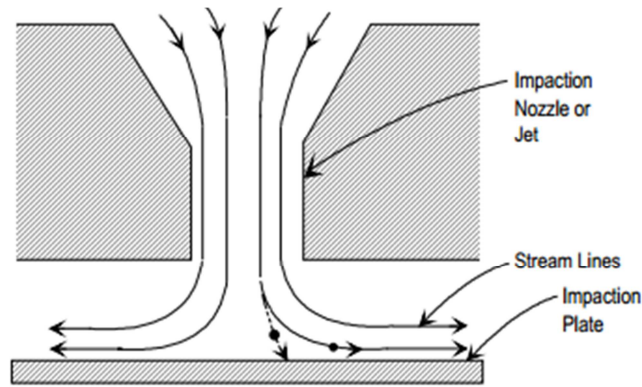


Figure 2.10 : Schéma de principe d'un impacteur (Hinds 1982).

Les particules possédant une énergie cinétique importante sont incapables de suivre les lignes de courant (*stream lines*) et vont s'impacter sur la plaque d'impaction. Tandis que, les plus petites particules vont suivre les lignes de courant.

L'impacteur est utilisé pour éliminer les particules au-dessus d'un diamètre aérodynamique connu, appelé diamètre de coupure de l'impacteur. Ce diamètre de coupure se rapporte au diamètre aérodynamique à partir duquel 50 % des particules sont impactées et se détermine par l'équation suivante :

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi Stk \mu W^3}{4\rho C Q}} \quad (23)$$

avec D_{50} , le diamètre de coupure (μm),

Stk , le nombre de Stokes : 0,23 (sans unité),

μ , la viscosité du gaz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),

W , le diamètre de l'orifice de l'impacteur (cm),

C , le coefficient de correction de Cunningham, et

Q , le débit d'entrée ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

L'équation (23) montre que, plus le diamètre de l'orifice de l'impacteur est petit, plus le diamètre de coupure l'est aussi. De plus, pour un impacteur donné, une augmentation du débit d'entrée conduit à une diminution du diamètre de coupure.

Nous disposons de trois impacteurs dont les diamètres d'orifice d'entrée sont de 0,071, 0,0508 et 0,0457 cm. Le choix de l'impacteur se fait en fonction des caractéristiques de

l'aérosol à étudier tel que le débit en aérosol et la taille des particules. Le Tableau 2.1 répertorie les caractéristiques et conditions d'utilisation des différents impacteurs.

Tableau 2.1 : Gammes de débits et de diamètres de coupure des différents impacteurs du DMA 3080 (manuel TSI).

W (cm)	Q (L.min ⁻¹)	D_{50} (nm)
0,0457	0,2 – 0,8	850 – 320
0,0508	0,3 – 1,0	812 – 413
0,0710	0,6 – 2,1	979 – 491

4.1.1.2. Neutraliseur

Dans un second temps, les particules doivent être chargées pour être déviées par le champ électrostatique créé dans le DMA. La loi de répartition des charges pour chaque particule doit être connue. Pour cela, le flux de particules traverse une zone où le gaz porteur est ionisé par l'émission de particules β^- (des électrons) d'une source de Krypton 85.

Les électrons émis ionisent les molécules de l'air, en créant un nombre égal de charges négatives et positives. Les ions formés sont attirés vers les particules de charges opposées. Les charges sont ainsi redistribuées afin d'obtenir une distribution de charge connue de type Boltzmann. La répartition des charges (± 1 et ± 2) portée par les particules en fonction de leur diamètre est présentée sur la Figure 2.11.

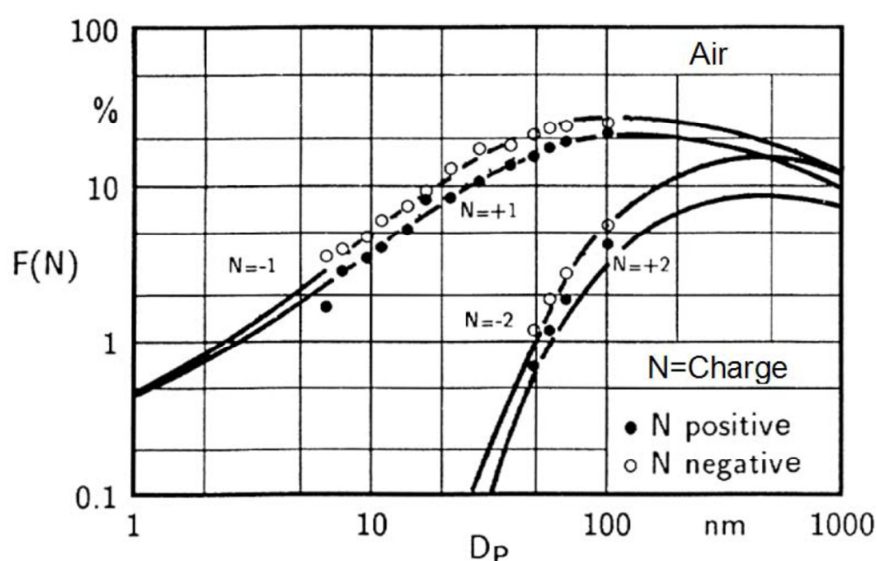


Figure 2.11 : Distribution des charges (± 1 et ± 2) en fonction du diamètre de la particule (Wiedensohler et Fissan 1988).

4.1.1.3. Classificateur électrostatique

Une fois chargées, les particules pénètrent dans le DMA (Figure 2.12). Ce dernier est constitué de deux cylindres en métal. L'aérosol polydispersé et la gaine d'air (*sheath air*) sont introduits dans la partie supérieure du DMA et circulent vers le bas, sans se mélanger, dans l'espace circulaire entre les deux cylindres. La gaine d'air permet de limiter l'encrassement du cylindre interne. Ce dernier, étant le cylindre de collection, est maintenu à une tension négative contrôlée ; tandis que le cylindre extérieur est à la masse. Cette différence de tension crée ainsi un champ électrique radial entre ces deux cylindres.

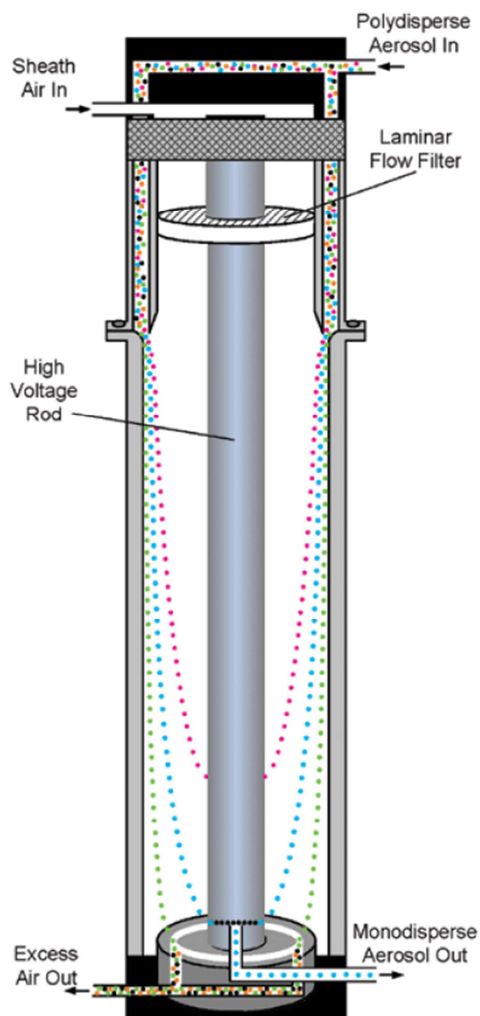


Figure 2.12 : Schéma de fonctionnement du DMA (manuel TSI).

Le champ électrique créé entraîne les particules chargées positivement vers le cylindre de collection chargé négativement. Pour un champ électrique donné, seule une classe de taille est déviée de telle sorte que les particules atteindront l'extrémité du cylindre central. La classe de particules sélectionnée dépend du débit d'aérosol et de leur mobilité électrique. Des particules possédant une mobilité électrique importante sont impactées sur la partie supérieure du cylindre de collection. A l'inverse, des particules possédant une mobilité électrique faible sont évacuées dans la partie inférieure du cylindre et filtrées. Les particules possédant une gamme de mobilité électrique correspondante à la classe de particules sélectionnée ressortent au travers d'une petite fente située à l'extrémité du cylindre central. L'aérosol est maintenant monodispersé.

La mobilité électrique Z_p représente la capacité d'une particule chargée à être déviée dans un champ électrique et est donnée par l'équation suivante :

$$Z_p = \frac{n_e e C}{3\pi\mu D_{me}} \quad (24)$$

avec n_e , le nombre de charges élémentaires sur la particule,

e , la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb), et

D_{me} , le diamètre de mobilité électrique de la particule (μm).

Dans le cas de particules sphériques, D_{me} et D_p (le diamètre géométrique) sont équivalents (DeCarlo *et al.* 2004). D'autre part, la restitution de D_{me} à partir de Z_p nécessite de connaître le nombre de charges portées par la particule en fonction de son diamètre. Cette information est fournie par sa distribution en charges donnée Figure 2.11, par exemple.

En pratique, le classificateur électrostatique balaye une gamme de tension entre -10 et 0 kV. Il sélectionne ainsi, pour un débit d'échantillonnage de $0,3 \text{ L/min}^{-1}$ par exemple, des particules dont les diamètres de mobilité électrique sont compris entre 14 et 661 nm.

Le classificateur électrostatique dispose de 64 canaux par décade. Ces 64 tranches granulométriques sont réparties de façon logarithmique. Afin de déterminer le nombre de particules pour chacune de ces tranches granulométriques, le CPC est connecté en aval du classificateur électrostatique. Ces deux instruments forment le SMPS (Figure 2.13).

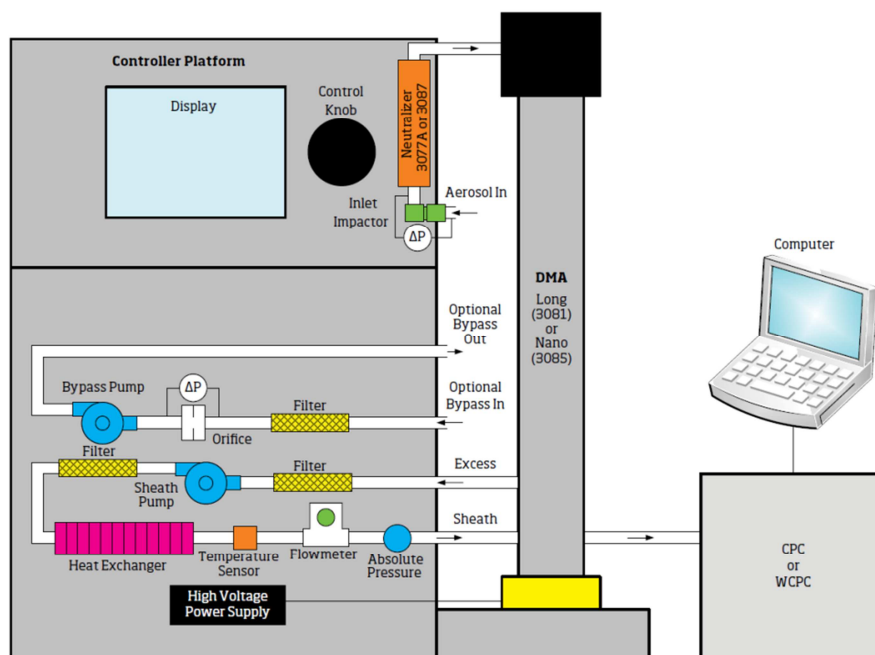


Figure 2.13 : Classificateur électrostatique et compteur de particules à condensation (CPC) forment un SMPS (manuel TSI).

4.2.3. Compteur de particules à condensation

Le compteur de particules à condensation (CPC) détecte des particules dont la taille est comprise entre 4 nm et 3 μm , pour des concentrations inférieures à 10^7 particules. cm^{-3} . Le schéma de fonctionnement du compteur de particules à condensation est présenté Figure 2.14.

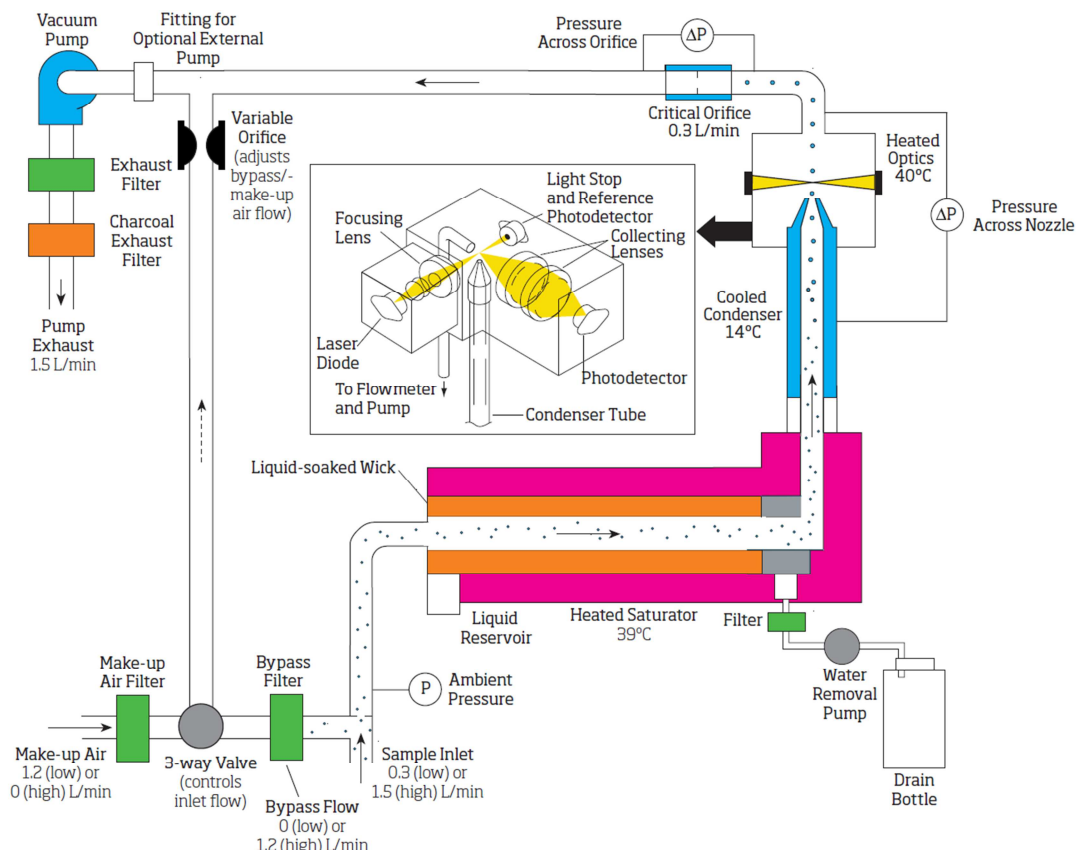


Figure 2.14 : Schéma de principe du compteur de particules à condensation CPC 3775 (manuel TSI).

Le flux d'aérosol entrant est mélangé à des vapeurs de butanol dans une chambre de saturation portée à une température de 312,15 K. Ce flux est ensuite refroidi à une température de 287,15 K. Ceci permet la condensation du butanol sur les particules afin d'augmenter la taille des particules et de les rendre optiquement détectables. Ces particules traversent ensuite le faisceau issu d'une diode laser. Un photodétecteur mesure les impulsions de la lumière diffusée par les particules et permet ainsi d'accéder à leur nombre. Enfin, le flux d'aérosol est filtré, avant d'être extrait vers une sortie d'air à un débit constant de 0,3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

5. Performances du dispositif expérimental

Dans cette section, la caractérisation des différents instruments employés est présentée. D'une part, l'emploi des spectromètres IRTF et UV-visible pour l'enregistrement de spectres d'extinction est validé. D'autre part, les erreurs et incertitudes sur les déterminations de la taille et de la concentration en masse mesurées par les granulomètres (SMPS et APS) sont caractérisées.

5.1. Caractérisation du SMPS

Afin de vérifier le bon fonctionnement du SMPS, il est nécessaire de procéder à sa caractérisation. Afin de vérifier la taille des particules déterminée par la mesure granulométrique du SMPS, les deux éléments composant ce dernier (le DMA et le CPC) ont été employés. Tandis que, seul le CPC a été nécessaire pour vérifier la concentration en nombre déterminée via la mesure granulométrique.

5.1.1. Caractérisation en taille

Afin de vérifier la taille des particules déterminée par la mesure granulométrique du SMPS, trois échantillons de tailles distinctes ont été utilisés : 200, 500 et 600 nm.

Utilisées comme standard de calibrage pour les instruments, des billes calibrées de PSL (PolyStyrene Latex, Applied Physics, $\rho = 1050 \text{ kg.m}^{-3}$) monodispersées ont été mises en suspension par voie humide en utilisant un atomiseur (*Atomizer* TSI 3076). Le diamètre moyen des particules a été déterminé par l'ajustement de la distribution en taille enregistrée par le SMPS avec une loi lognormale (Chapitre 1 Section 1.2.2) et a été comparé au diamètre géométrique certifié par le fournisseur des billes de PSL. Trois diamètres géométriques ont été testés : 200, 500 et 600 nm. A noter, que dans le cas de particules sphériques, les diamètres de mobilité électriques et géométriques sont équivalents (DeCarlo *et al.* 2004).

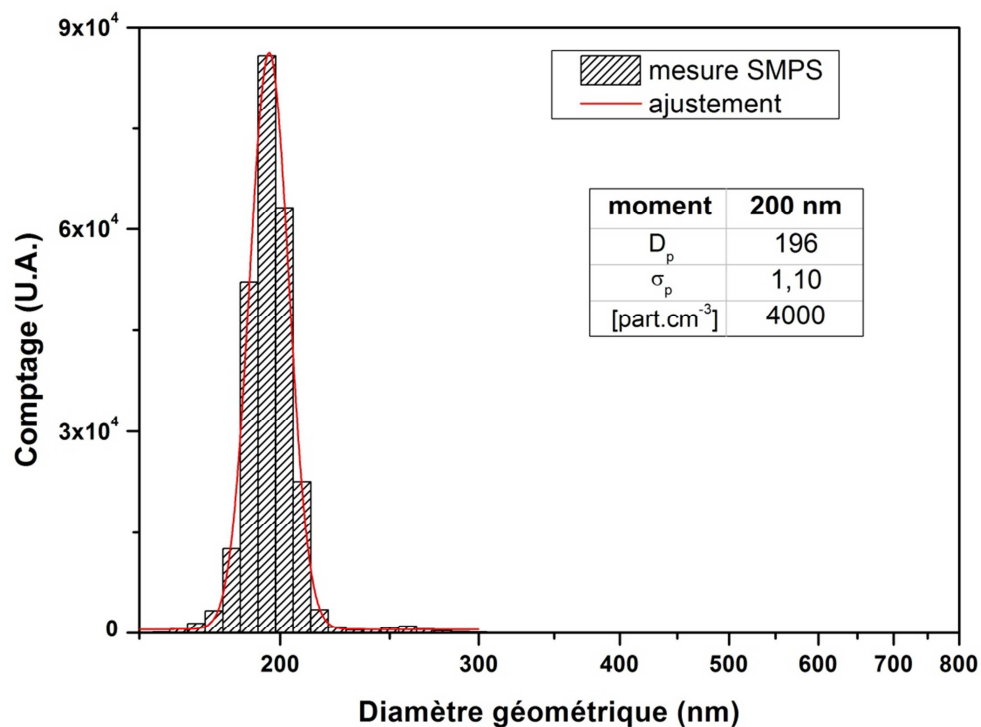


Figure 2.15 : Mesure granulométrique des billes de PSL avec un diamètre géométrique de 200 nm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.

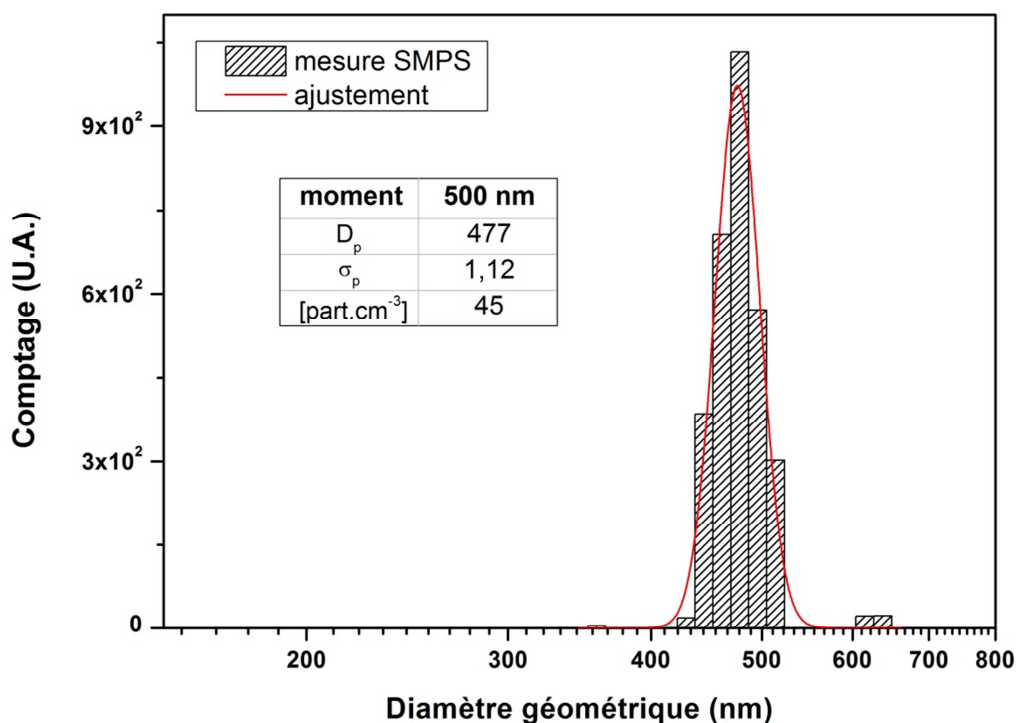


Figure 2.16 : Mesure granulométrique des billes de PSL avec un diamètre géométrique de 500 nm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.

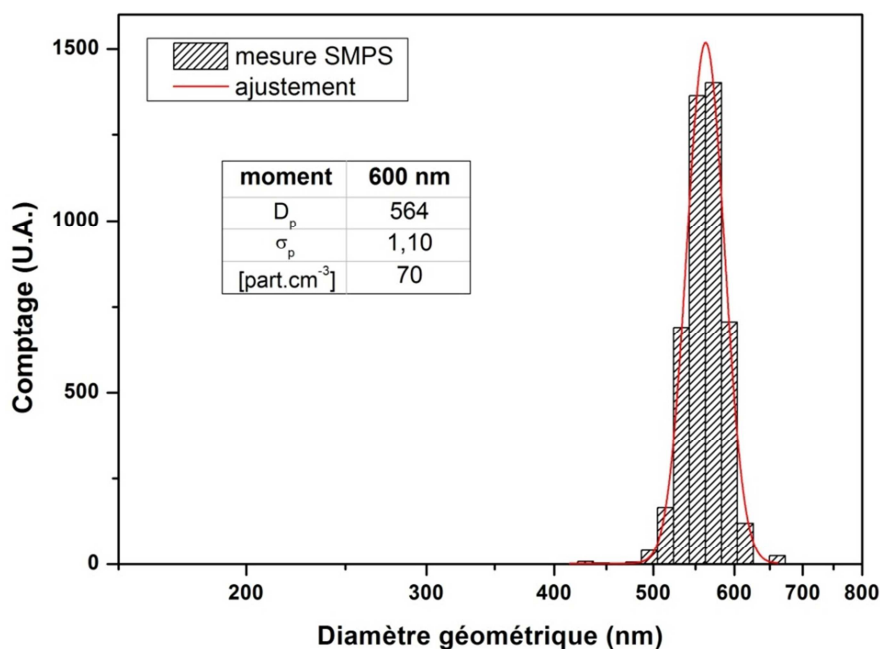


Figure 2.17 : Mesure granulométrique des billes de PSL avec un diamètre géométrique de 600 nm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.

Les Figures 2.15, 2.16 et 2.17 présentent les distributions granulométriques des particules de 200, 500 et 600 nm enregistrées par le SMPS. Ces mesures ont été ajustées par une loi lognormale. Les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans les inserts des Figures 2.15, 2.16 et 2.17. Nous pouvons remarquer que les mesures présentent, pour chaque diamètre, une distribution monomodale centrée sur une valeur proche de la valeur attendue. Ces diamètres, déterminés par l'ajustement, sont reportés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Diamètres mesurés par le SMPS lors des mesures sur les billes de PSL certifiées.

Diamètre géométrique certifié fournisseur (nm)	200 ± 5	498 ± 9	600 ± 9
Diamètre géométrique médian mesuré (nm)	196	477	564
Ecart (%)	2,0	4,2	6,0

Dans le Tableau 2.2 sont présentés les écarts entre les valeurs de diamètres géométriques déterminés par ajustement et les valeurs de diamètres géométriques certifiés par le fournisseur. L'écart de 2,0 % pour les PSL de 200 nm est en accord avec la certification du fournisseur. Les diamètres mesurés pour les PSL de 500 et 600 nm sont inférieurs aux diamètres certifiés par le fournisseur, respectivement de 4,2 et 6,0 %. Ces écarts doivent être pris en compte après enregistrement de la distribution granulométrique.

5.1.2. Caractérisation en nombre

Le CPC employé pour cette étude a été calibré lors d'une campagne d'inter-comparaison réalisée en mars 2016 et regroupant plusieurs CPC, dont un calibré par la société TSI. Lors de cette campagne, des particules de sel (NaCl) de diamètre 50, 100 et 200 nm ont été générées par atomisation d'une solution salée et les concentrations ont été mesurées simultanément par tous les instruments. Les résultats montrent que les différences entre les concentrations mesurées par notre compteur et le compteur de référence sont toujours inférieures à 5 % quel que soit la taille considérée.

5.2. Caractérisation de l'APS

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'APS, il est nécessaire de procéder à sa caractérisation. Nous souhaitons vérifier, d'une part, que les diamètres mesurés par l'APS correspondent aux diamètres des particules étudiées ; et d'autre part, que la concentration en masse calculée (à partir de la concentration en nombre) par l'APS correspond à la masse d'aérosol (rapportée en concentration) déposée sur un filtre.

5.2.1. Caractérisation en taille

Afin de vérifier la taille des particules déterminée par la mesure granulométrique de l'APS, deux échantillons de tailles distinctes ont été testés : 1 et 2 μm .

Des particules sphériques de silice amorphe (SiO_2 , AngströmSphere, Fiber Optic Center, $\rho = 1800 \text{ kg.m}^{-3}$), dont le diamètre est certifié, ont été mises en suspension par voie mécanique (Section 3.2.1). Le diamètre moyen des particules a été déterminé par l'ajustement de la distribution en taille enregistrée par l'APS avec une loi lognormale (Chapitre 1 Section 1.2.2) et a été comparée au diamètre géométrique certifié par le fournisseur des particules. Deux diamètres géométriques différents ont été testés : 1 et 2 μm . La correspondance diamètre géométrique/diamètre aérodynamique est donnée dans le Tableau 2.3.

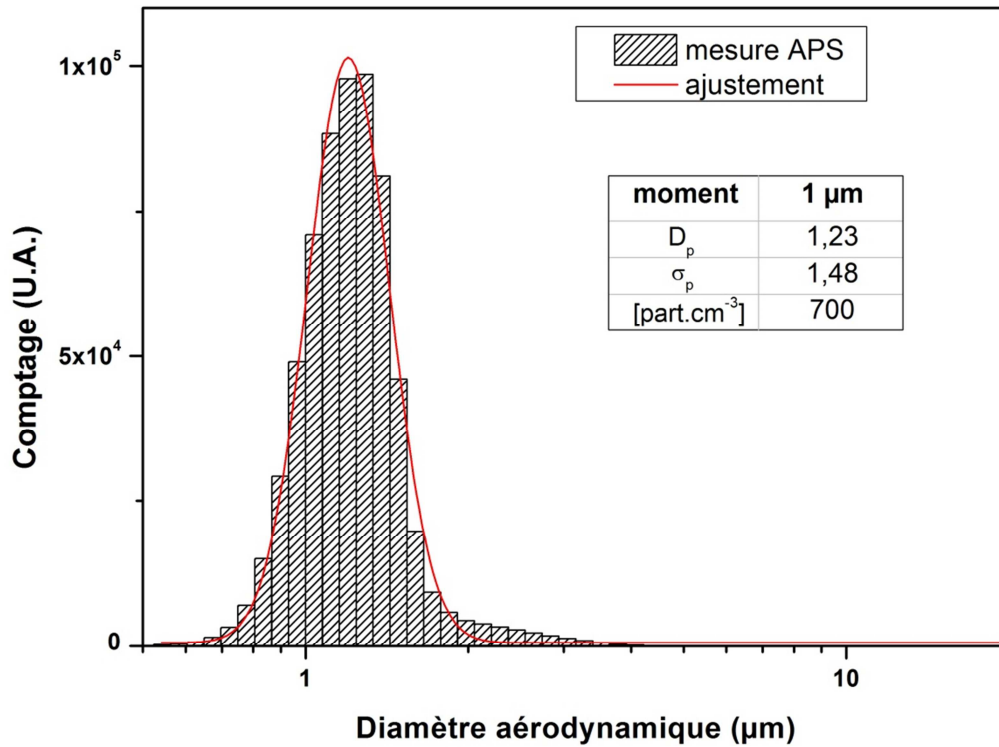


Figure 2.18 : Mesure granulométrique des particules de SiO₂ avec un diamètre géométrique de 1 µm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.

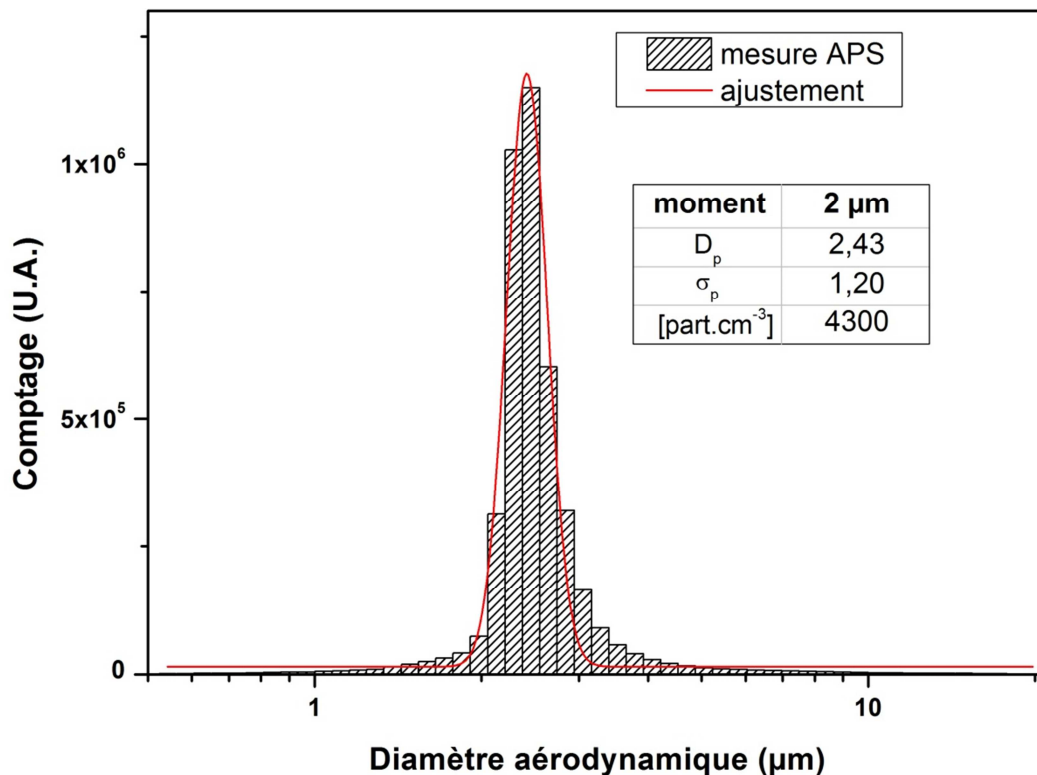


Figure 2.19 : Mesure granulométrique des particules de SiO₂ avec un diamètre géométrique de 2 µm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.

Les Figure 2.18 et Figure 2.19 présentent les distributions granulométriques des particules de 1 et 2 μm enregistrées par l'APS. Ces mesures ont été ajustées par une loi lognormale. Les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans les inserts des figures. Nous pouvons remarquer que les mesures présentent, pour chaque diamètre, une distribution monomodale centrée sur une valeur proche de la valeur attendue. Ces diamètres sont reportés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Correspondance diamètre géométrique/aérodynamique et diamètres mesurés par l'APS lors des mesures sur les particules de SiO_2 certifiées.

Diamètre géométrique certifié fournisseur (μm)	1	2
Diamètre aérodynamique correspondant (μm)	1,34	2,68
Diamètre aérodynamique médian mesuré (μm)	1,23	2,43
Ecart (%)	8,2	9,3

Dans le Tableau 2.3 sont présentés les écarts entre les valeurs de diamètres géométriques déterminés par ajustement et les valeurs de diamètres géométriques certifiés par le fournisseur. Les diamètres mesurés des particules de SiO_2 de 1 et 2 μm sont inférieurs aux diamètres certifiés par le fournisseur, respectivement de 8,2 et 9,3 %. Ainsi, ces écarts doivent être pris en compte après enregistrement de la distribution granulométrique.

De plus, la sphéricité et la taille de ces particules ont été confirmées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 2.20). Les diamètres mesurés par cette technique sont reportés dans le Tableau 2.4 et comparés aux diamètres mesurés par l'APS.

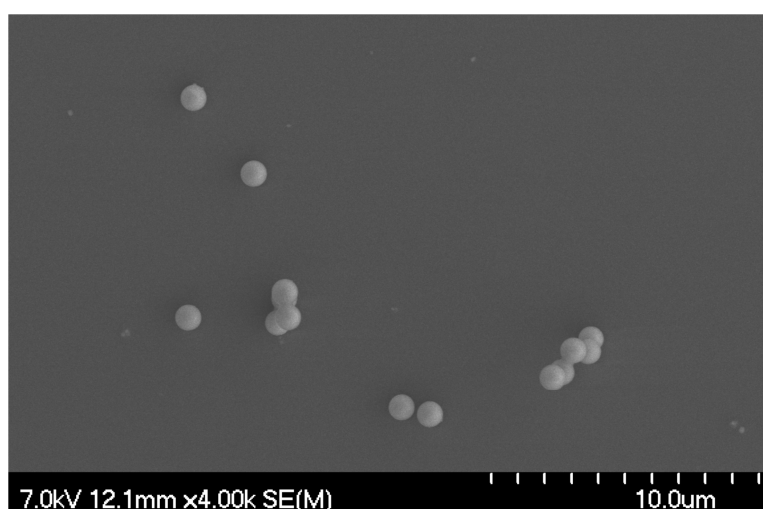


Figure 2.20 : Images prises au microscope électronique à balayage des particules de SiO_2 de 1 μm de diamètre.

Tableau 2.4 : Comparaison des diamètres mesurés par l'APS et par microscopie à balayage (MEB).

Diamètre aérodynamique mesuré par l'APS (μm)	1,23	2,43
Diamètre géométrique correspondant (μm)	0,92	1,81
Diamètre géométrique mesuré par MEB (μm)	$0,99 \pm 0,17$	$1,81 \pm 0,24$
Ecart (%)	7 %	< 1 %

Les diamètres des particules de SiO_2 de 1 et 2 μm , mesurés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), ont été déterminés respectivement sur 39 et 74 particules. Ces diamètres sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par l'APS.

L'écart moyen de 9 % entre la mesure réalisée par l'APS et le diamètre des particules de SiO_2 certifié par le fournisseur est supérieur à l'écart moyen de 4 % entre la mesure réalisée par l'APS et le MEB. Ceci, nous permet d'affirmer que l'APS mesure correctement les diamètres des particules de SiO_2 analysées. Néanmoins, ces écarts doivent être pris en compte après enregistrement de la distribution granulométrique.

5.2.2. Caractérisation en nombre

La concentration en masse d'un aérosol est directement proportionnelle à sa concentration en nombre. Ainsi, nous avons comparé la concentration en masse calculée à partir de la concentration en nombre mesurée par l'APS avec la masse collectée sur filtre, exprimée en concentration connaissant le volume de gaz total filtré.

Afin de vérifier la concentration en nombre mesurée par l'APS, des prélèvements sur filtre ont été réalisés. Les filtres utilisés sont des membranes Fluoropore en Polytétrafluoroéthylène (PTFE), possédant des pores de 0,2 μm de diamètre (FGLP02500). La balance (Sartorius TE214S) utilisée pour la pesée est précise à 0,1 mg près. Le montage, mis en place pour cette étude, est présenté Figure 2.21.

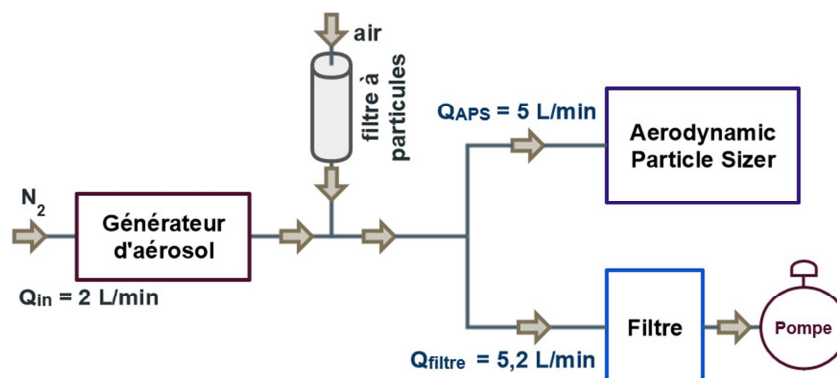


Figure 2.21 : Schéma du dispositif de prélèvement sur filtre.

Cette étude a été réalisée avec les particules de 2 µm de diamètre. De plus, au regard des tableaux 2.3 et 2.4, nous considérons l'incertitude sur la taille de 8 %.

5.2.2.1. Concentration en masse totale donnée par l'APS

La concentration en masse d'un aérosol, calculée par l'APS, à partir de sa concentration en nombre, est donnée par la relation suivante :

$$M_{(i)} = \rho V_{(i)} C_{(i)} \quad (25)$$

avec $M_{(i)}$, la concentration en masse dans le canal i de l'APS (g.cm^{-3}),

ρ , la masse volumique du matériau (g.cm^{-3}),

$V_{(i)}$, le volume de la particule pour le canal i considéré (cm^3), et

$C_{(i)}$, la concentration en nombre de particules mesurée pour le canal i considéré (particules. cm^{-3}).

En supposant la particule sphérique, l'équation (25) peut s'écrire de la façon suivante :

$$M_{(i)} = \rho \frac{\pi}{6} D_{p(i)}^3 C_{(i)} \quad (26)$$

avec $D_{p(i)}$, le diamètre géométrique de la particule, pris au centre du canal (μm).

L'équation (26) peut aussi être exprimée en fonction du diamètre aérodynamique, D_a (μm) (Chapitre 1 Section 1.2.1.2), de la particule :

$$M_{(i)} = \frac{(\sqrt[3]{\rho_0}) \pi}{\sqrt{\rho}} \frac{\pi}{6} D_{a(i)}^3 C_{(i)} \quad (27)$$

avec ρ_0 , la masse volumique unitaire ($\rho_0 = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ou encore 1 g.cm^{-3}).

La concentration en masse totale, M_{APS} (mg.m^{-3}), donnée par l'APS est calculée en sommant la concentration en masse de chaque canal, $M_{(i)}$:

$$M_{APS} = 10^{-9} \sum_{i=1}^N M_{(i)} = 10^{-9} \frac{(\sqrt[3]{\rho_0}) \pi}{\sqrt{\rho}} \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^N D_{a(i)}^3 C_{(i)} \quad (28)$$

avec N , le nombre de canaux. Le facteur 10^{-9} est employé afin de convertir les unités de la masse volumique de g.cm^{-3} à mg.m^{-3} .

L'incertitude sur la masse volumique et sur la concentration en nombre de particule sont respectivement $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ et 10 % de la concentration mesurée (données constructeur).

5.2.2.2. Concentration en masse total estimée par la pesée

La concentration en masse totale, M_{filtre} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$), d'un aérosol, estimée à partir de la pesée sur filtre, a été déterminée par la relation suivante :

$$M_{\text{filtre}} = \frac{m_{\text{filtre}}}{Q_{\text{pompe}} t} \quad (29)$$

avec m_{filtre} , la masse totale pesée sur le filtre (g),

Q_{pompe} , le débit traversant le filtre de prélèvement ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), et

t , la durée de prélèvement (min).

L'incertitude sur la pesée et le débit de prélèvement sont respectivement de 0,1 mg et 0,1 L/min (données constructeur).

5.2.2.3. Comparaison entre les concentrations

Le Tableau 2.5 présente les résultats obtenus pour trois prélèvements effectués, pendant une durée de 60 minutes.

Tableau 2.5 : Comparaison entre les concentrations en masse obtenues par l'APS avec celles obtenus par la pesée sur filtre.

Expérience	1	2	3
m_{filtre} (mg)	$2,0 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
M_{filtre} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$6,41 \pm 0,07$	$9,94 \pm 0,05$	$9,62 \pm 0,05$
M_{APS} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$5,59 \pm 0,37$	$7,85 \pm 0,37$	$7,91 \pm 0,37$
Ecart (%)	13	21	18
M_{APS} corrigé ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$6,07 \pm 0,37$	$9,33 \pm 0,37$	$9,34 \pm 0,37$
Ecart (%)	5	6	3

Le Tableau 2.5 montre que la concentration en masse calculée par l'APS est systématiquement plus faible que celle obtenue à partir de la pesée sur filtre. L'écart moyen est de l'ordre de 14 %. Nous remarquons que les intervalles d'erreurs ne se recoupent pas. Néanmoins, il convient de corriger le comptage de l'APS.

En effet, d'autres sources d'erreurs peuvent expliquer la différence obtenue. Nous pouvons citer les erreurs liées aux événements de coïncidences (Section 4.2.1) par exemple. Le

traitement des signaux mesurés par l'APS n'inclut que ceux issus d'une même particule. Les événements de coïncidence, notamment, ne sont pas inclus dans la détermination de la concentration en nombre totale de particules. En prenant en considération ces coïncidences, de l'ordre de 8 % pour la première mesure et de 18 % pour les deux autres mesures, les écarts sont dans l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure de l'APS (10 %). L'écart moyen entre les concentrations en masse est de l'ordre de 5 %. Ainsi, nous pouvons conclure que la masse calculée à partir du comptage de l'APS est en accord avec la masse collectée sur un filtre.

5.3. Concentration en aérosols dans les spectromètres

5.3.1. Détermination de la concentration en aérosol

L'APS fournit la distribution granulométrique dont est déduit la concentration en nombre de particules. Cependant, dans le montage expérimental (Figure 2.4), nous avons réalisé une dilution entre la sortie des spectromètres (IRTF et UV-visible) et l'entrée de l'APS. Cette dilution nous permet d'atteindre des concentrations importantes dans les spectromètres, tout en limitant les événements de coïncidence mesurés par l'APS. Pour déterminer la concentration en particules dans les spectromètres $C_{spectro}$, un facteur de correction – appelé par la suite « facteur de dilution » - est à appliquer. Cette concentration est donnée par la relation suivante :

$$C_{spectro} = f_d \times C_{APS} \quad (30)$$

avec f_d , le facteur de dilution (sans unité), et

$$C_{APS} = \sum_{i=1}^N C_{(i)}, \text{ la concentration en nombre mesurée par l'APS (particules.cm}^{-3}\text{).}$$

Les débits $Q_{spectro}$, Q_{dil} et Q_{APS} sont présentés sur la Figure 2.4. Ceux-ci représentent, respectivement, le débit en sortie des spectromètres, le débit de la voie de dilution (mesuré par un débitmètre TSI 3063) et le débit pompé par l'APS. Le facteur de dilution peut être déterminé en fonction de ces paramètres et est déterminé par la relation suivante :

$$f_d = \frac{Q_{spectro} + Q_{dil}}{Q_{spectro}} \quad (31)$$

En utilisant la conservation des débits :

$$Q_{spectro} + Q_{dil} = Q_{APS} \quad (32)$$

et sachant que l'APS pompe à un débit constant Q_{APS} de 5 L/min, le facteur de dilution peut être exprimé sous la forme :

$$f_d = \frac{5}{5 - Q_{dil}} \quad (33)$$

Sur la Figure 2.22 est présenté le facteur de dilution en fonction du débit mesuré sur la voie de dilution.

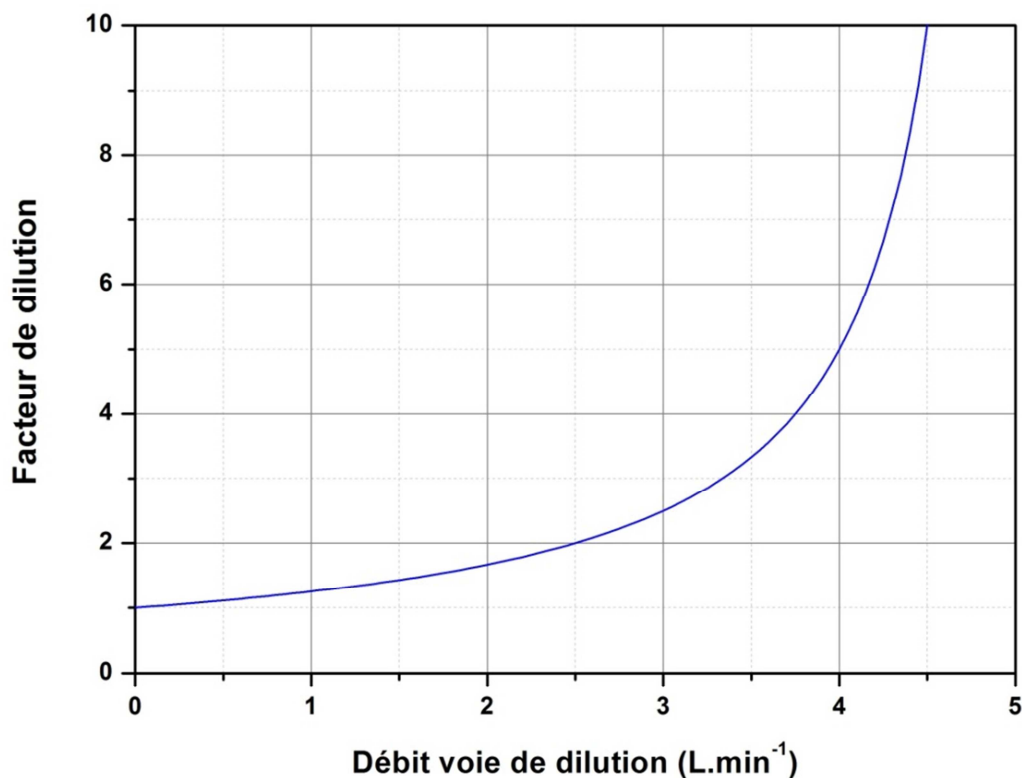


Figure 2.22 : Facteur de dilution en fonction du débit mesuré sur la voie de dilution.

La Figure 2.22 montre que le facteur de dilution est compris entre 1 et 10, pour un débit de la voie de dilution compris entre 0 et 4,5 L.min⁻¹. Ainsi, à partir de la concentration en particule mesurée par l'APS et de la valeur du débit mesuré sur la voie de dilution, nous pouvons déterminer – à l'aide de l'équation (30) – la concentration en nombre de particule dans les spectromètres.

5.3.2. Incertitude sur la concentration en aérosol

A partir de l'équation (30), l'incertitude, $\Delta C_{spectro}$, sur la valeur de la concentration en nombre de particules, $C_{spectro}$, dans les spectromètres s'exprime sous la forme :

$$\Delta C_{spectro} = C_{spectro} \left[\frac{\Delta f_d}{f_d} + \frac{\Delta C_{APS}}{C_{APS}} \right] \quad (34)$$

avec Δf_d , l'incertitude sur la valeur du facteur de dilution, et

ΔC_{APS} , l'incertitude sur la valeur de la concentration en nombre mesurée par l'APS (10 % de C_{APS} , donnée constructeur). Cette incertitude correspond à l'erreur majorée lorsque le nombre d'évènements de coïncidence n'excède pas quelques pourcents du nombre total d'évènements mesurés.

A partir des équations (31) et (32), l'équation (34) peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta C_{spectro} = C_{spectro} \left[\frac{\Delta Q_{APS}}{Q_{APS}} + \frac{\Delta Q_{APS} + \Delta Q_{dil}}{Q_{APS} - Q_{dil}} + \frac{\Delta C_{APS}}{C_{APS}} \right] \quad (35)$$

avec ΔQ_{APS} , l'incertitude sur la valeur du débit pompé par l'APS (0,1 L.min⁻¹, donnée constructeur), et

ΔQ_{dil} , l'incertitude sur la valeur du débit de la voie de dilution (2 % de Q_{dil} , donnée constructeur).

La Figure 2.23 présente l'étude du rapport $\Delta C_{spectro}/C_{spectro}$ en fonction du débit de la voie de dilution Q_{dil} .

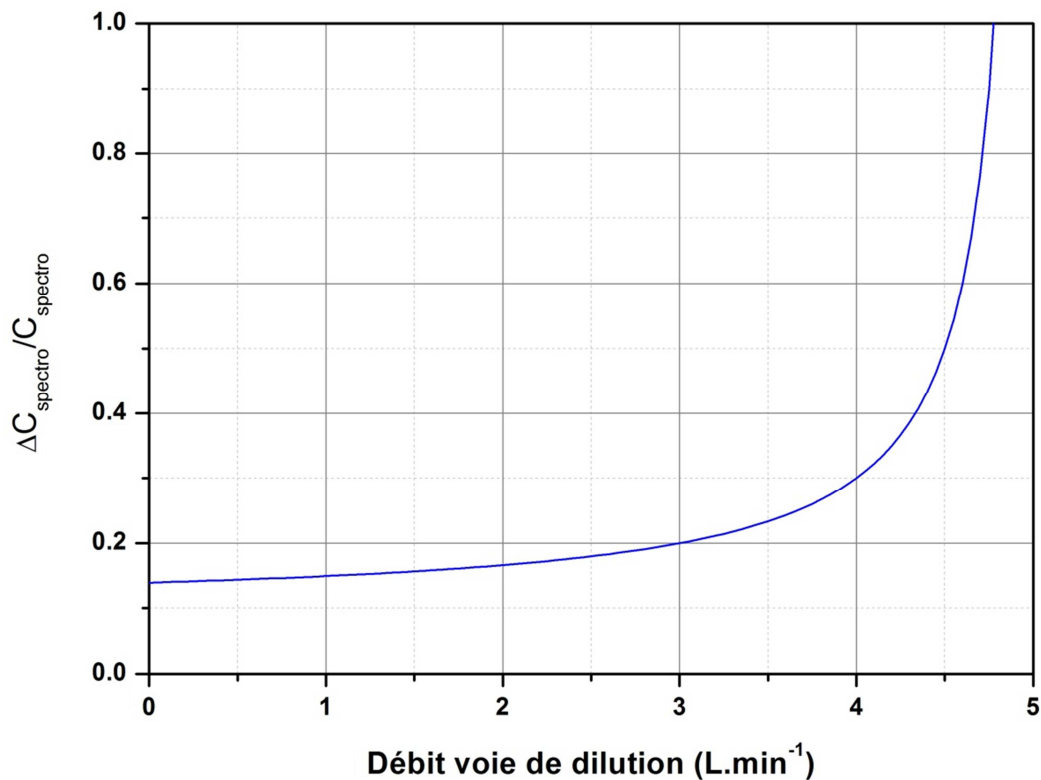


Figure 2.23 : Etude de l'incertitude sur la concentration en nombre de particules dans les spectromètres.

La Figure 2.23 montre que l'incertitude sur la concentration en nombre de particules dans les spectromètres est comprise entre 15 % et 50 %, pour un débit de la voie de dilution compris entre 1 L.min⁻¹ et 4,5 L.min⁻¹.

Les Figure 2.22 et Figure 2.23 montrent que, lorsque nous travaillons avec un débit sur la voie de dilution supérieur (ou égal) à 4 L.min⁻¹, le facteur de dilution est supérieur (ou égal) à 5 et l'incertitude sur la valeur de la concentration en nombre de particules dans les spectromètres est supérieure (ou égale) à 30 %.

A l'inverse, lorsque nous travaillons avec un débit sur la voie de dilution inférieur (ou égal) à 2,5 L.min⁻¹, le facteur de dilution est inférieur (ou égal) à 2 et l'incertitude sur la valeur de la concentration en nombre de particules dans les spectromètres est inférieure (ou égale) à 17 %. Cependant, à un débit de 2,5 L.min⁻¹ sur la voie de dilution, les particules se déplacent dans les spectromètres 2,5 fois plus rapidement qu'à un débit de 4 L.min⁻¹ sur la voie de dilution. Ceci pouvant provoquer un encrassement prématuré des spectromètres par impaction des particules. D'autre part, à un débit de 2,5 L.min⁻¹ sur la voie de dilution, la concentration mesurée par l'APS est également 2,5 fois supérieure qu'à un débit de 4 L.min⁻¹ sur la voie de dilution. Aussi, pour des concentrations mesurées par l'APS supérieures à 1000 particules.cm⁻³, les évènements de coïncidence deviennent importants.

Ainsi, pour tenir compte du compromis entre 1) encrassement des spectromètres, 2) concentration en nombre de particules mesurée par l'APS, 3) évènements de coïncidence, et 4) incertitude sur la concentration en nombre de particule dans les spectromètres, le débit sur la voie de dilution doit être compris entre 2,5 L.min⁻¹ et 4 L.min⁻¹.

5.4. Influence des spectromètres sur la mesure granulométrique

La mesure granulométrique peut être influencée par le passage des particules au travers des cellules des spectromètres. L'influence des spectromètres sur la mesure granulométrique peut engendrer, d'une part, une modification de la distribution granulométrique et, d'autre part, des pertes dans les spectromètres par dépôt ou impaction. Pour déterminer cette influence, nous avons mis en place le montage présenté Figure 2.24. Cette étude a été réalisée avec des particules de quartz (Sigma Aldrich, Fluka, pureté 99 %, $D = 0,5-10 \mu\text{m}$, $\rho = 2600 \text{ kg.m}^{-3}$).

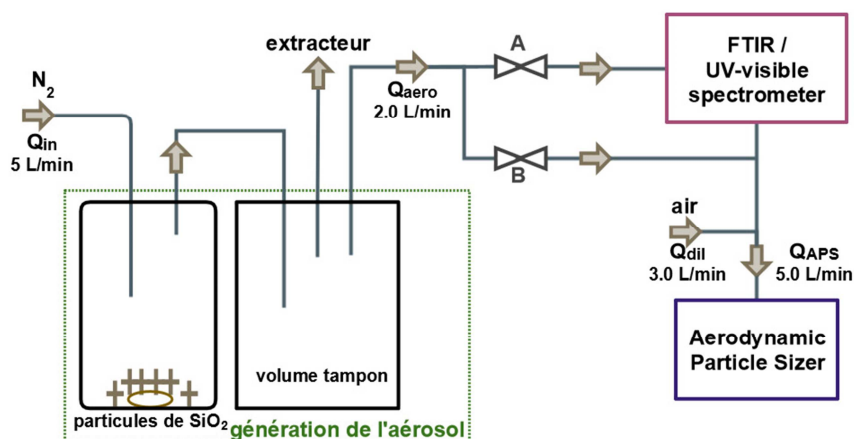


Figure 2.24 : Schéma du montage présentant l'influence des spectromètres sur la mesure granulométrique.

Une fois les aérosols générés, en fermant la vanne A et en ouvrant la vanne B, l'APS enregistre avant le passage au travers des spectromètres la distribution granulométrique et détermine la concentration en particules. A l'inverse, en ouvrant la vanne A et en fermant la vanne B, l'APS enregistre après le passage au travers des spectromètres la distribution granulométrique et détermine la concentration en particules.

Les distributions granulométriques obtenues en amont et en aval des deux spectromètres (IRTF et UV-visible) sont présentées Figure 2.25.

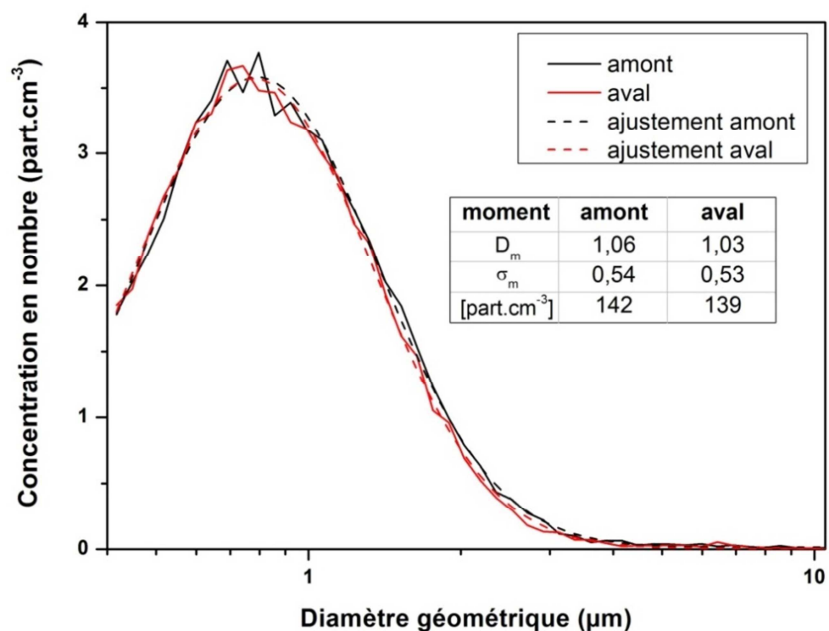


Figure 2.25 : Distribution granulométriques en amont (bleu) et en aval (rouge) des deux spectromètres, et moments des ajustements par une distribution lognormale.

La Figure 2.25 montre que les deux distributions granulométriques, en amont et en aval des deux spectromètres, sont équivalentes. De plus, en termes de concentration en nombre de particules mesurée par l'APS, les pertes sont inférieures à 2 %.

En conclusion, le passage des aérosols au travers des deux spectromètres n'influence pas la mesure granulométrique.

5.5. Validation de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert peut être appliquée à condition que le milieu contenu dans les cellules des spectromètres soit suffisamment dilué et que le critère de diffusion simple soit valide (Chapitre 1 Section 2.1.2). Ainsi, en vérifiant la loi de Beer-Lambert, nous pourrions valider ces différentes hypothèses.

L'influence de la concentration en nombre de particules a donc été étudiée. La variation de cette concentration en nombre de particules a été contrôlée en ajustant les positions des vannes A et B (Figure 2.4).

L'aire intégrée de la bande principale d'absorption du SiO_2 ($850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la concentration en masse de particules (mg.m^{-3}) déterminée par l'APS est présentée Figure 2.26.

Cette étude a été réalisée avec les particules sphériques de silice amorphe (SiO_2 , AngströmSphere, Fiber Optic Center, $\rho = 1800 \text{ kg.m}^{-3}$), de diamètre $1 \mu\text{m}$. La Figure 2.26 présente une relation linéaire entre l'aire intégrée de la bande principale d'absorption avec la concentration en masse. Bien que la bande $850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ soit dominée par la contribution de l'absorption, le spectromètre IRTF enregistre un spectre d'extinction. Ainsi, le phénomène de diffusion contribue également à l'extinction du rayonnement incident sur cette bande spectrale. De plus, pour valider l'utilisation de la loi de Beer-Lambert, le critère de diffusion simple doit être valide. Ce critère précise que l'intensité totale diffusée est la somme des intensités diffusées par chaque particule. Par conséquent, la section efficace de diffusion, tout comme la section efficace d'absorption, doit être proportionnelle à la concentration en aérosols. Ainsi, si la section efficace d'extinction est proportionnelle à la concentration en aérosols, alors la loi de Beer-Lambert peut être considérée comme valide.

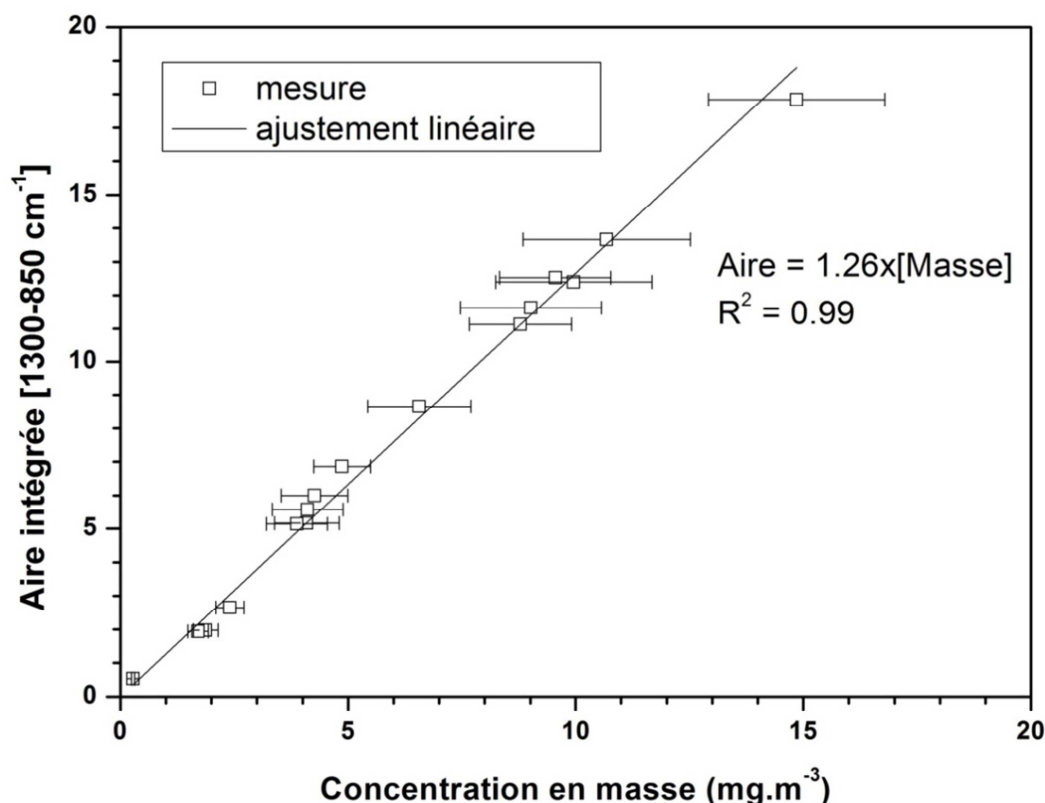


Figure 2.26 : Aire intégrée de la bande principale d'absorption du SiO₂ (1300 – 850 cm⁻¹) en fonction de la concentration en masse de particules déterminée (mg.m⁻³) par l'APS. Un ajustement linéaire, avec ses paramètres associés, est aussi présenté.

La Figure 2.26 montre que l'aire intégrée de la bande 850 – 1300 cm⁻¹ est proportionnelle à la concentration en masse de l'aérosol, validant ainsi l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Par conséquent, ce résultat nous permet également de valider les hypothèses liées à cette loi : le milieu contenu dans les cellules des spectromètres est suffisamment dilué et le critère de diffusion simple est valide.

6. Protocole et chronogramme d'une expérience

La Figure 2.27 présente le chronogramme d'une expérience type.

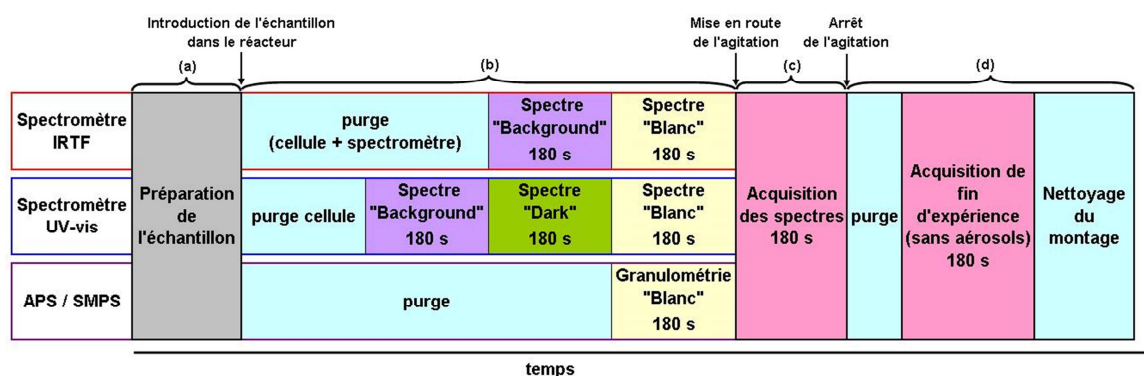


Figure 2.27 : Chronogramme d'une expérience.

Une expérience type se divise en quatre étapes : la préparation de l'échantillon (a), la préparation du dispositif expérimental (b), l'acquisition des spectres d'extinction et distributions en taille associées du composé à étudier (c), et la purge de fin d'expérience (d).

6.1. Préparation de l'échantillon

L'échantillon est tout d'abord placé dans une étuve à une température de 383,15 K, quatre heures avant son introduction dans le système de génération de l'aérosol. Cette étape permet de retirer les résidus éventuels d'eau dans l'échantillon.

6.2. Préparation du dispositif expérimental

Une fois l'échantillon introduit dans le système de génération de l'aérosol, sans agitation, un flux d'azote est envoyé au travers du montage afin de purger ce dernier. Cette étape permet de retirer les résidus éventuels de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone (CO_2), notamment dans le spectromètre IRTF et sa cellule.

Un spectre « background » est enregistré par les deux spectromètres (Figure 2.28). Ce spectre est enregistré avec les sources allumées et sans aérosols dans les cellules des spectromètres. Il représente le signal reçu par le détecteur de chaque spectromètre dans les conditions de l'expérience et est noté I_0 .

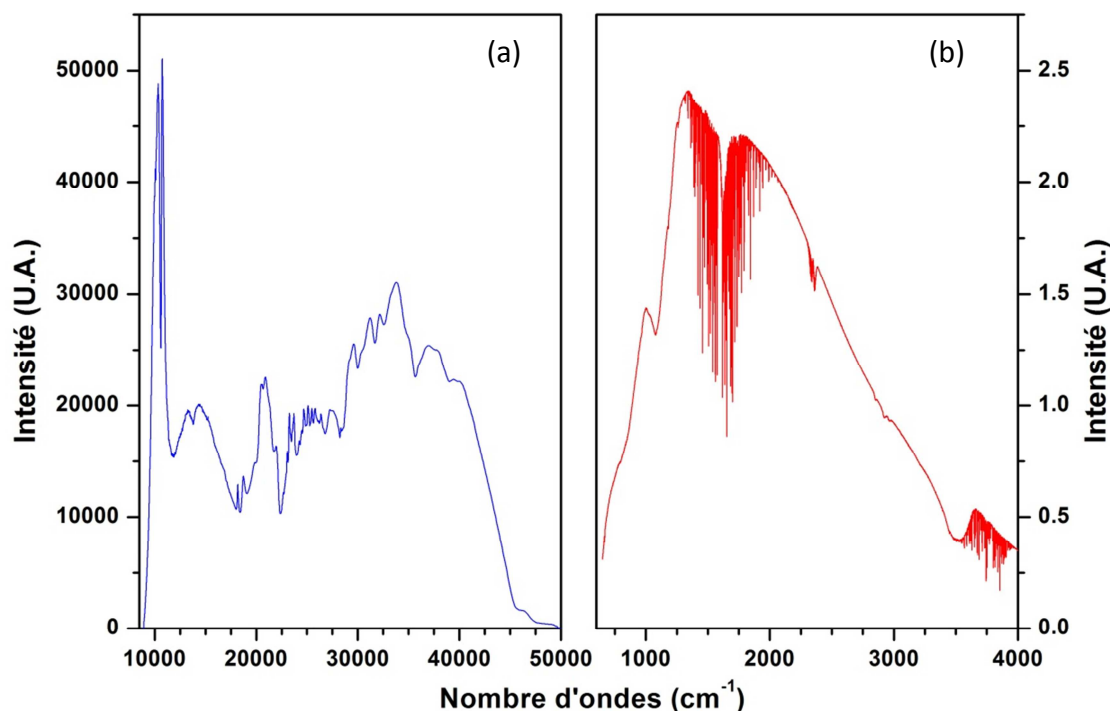


Figure 2.28 : Exemple de spectre « background » enregistré par a) le spectromètre UV-visible et b) le spectromètre IRTF.

Pour le spectromètre UV-visible, un spectre « fond » est enregistré. Ce spectre est enregistré avec le trajet des lampes du spectromètre obturé. Il représente le bruit du détecteur et est noté I_{fond} . Ce spectre est utilisé par le logiciel d'acquisition des spectres pour corriger ces derniers. Dans la Figure 2.28a), le spectre « fond » a été soustrait au spectre « background » enregistré par le spectromètre UV-visible.

Les spectres d'extinction sont enregistrés avec une résolution spectrale de 1 nm et de 1 cm^{-1} , dans la région spectrale de l'UV-visible et de l'infrarouge, respectivement. La résolution spectrale du spectromètre UV-visible est définie par l'ouverture de la fente ($25\ \mu\text{m}$) placée en entrée du spectromètre (Section 4.1.2). Afin de mesurer les spectres d'extinction avec un bon rapport signal-sur-bruit, la résolution spectrale du spectromètre IRTF a été définie à 1 cm^{-1} .

Simultanément, un spectre d'extinction par les deux spectromètres (spectre « blanc ») et une distribution granulométrique par le SMPS ou l'APS sont enregistrés sans particules (Figure 2.29).

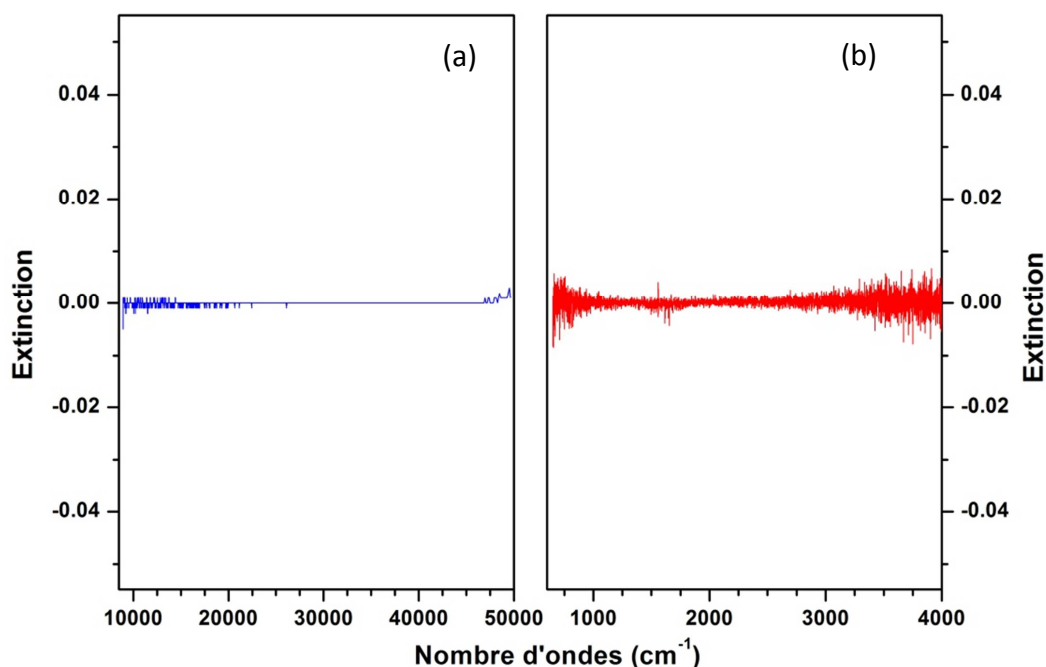


Figure 2.29 : Exemple de spectre « blanc » enregistré par a) le spectromètre UV-visible et b) le spectromètre IRTF.

6.3. Acquisition des spectres d'extinction et des distributions en taille

L'agitateur magnétique est activé afin de générer l'aérosol. Ce dernier est transporté au travers de tout le montage. L'APS, ou encore le CPC, permet une visualisation en direct de la concentration en nombre de particules. Lorsque cette dernière atteint un palier constant, une acquisition est déclenchée – simultanément – sur les différents appareils de mesure.

Chaque intensité transmise est mesurée simultanément par les spectromètres IRTF et UV-visible. Ces deux spectromètres sont programmés pour collecter ces intensités – dans le domaine de l'infrarouge thermique et dans le domaine de l'UV, visible, et proche infrarouge – sur une durée de 180 secondes et sont notées I_{IRTF} et I_{vis} , respectivement. Sur cette durée d'enregistrement, le spectromètre IRTF réalise 180 acquisitions d'une durée de 1 s tandis que le spectromètre UV-visible réalise 1800 acquisitions d'une durée de 0,1 s.

De plus, en enregistrant sur une durée d'acquisition de 180 secondes, cela nous assure de mesurer les spectres d'extinction avec un très bon rapport signal-sur-bruit. Ce dernier est de 100 et 50 pour les spectromètres IRTF et UV-visible, respectivement.

A partir de ces mesures en transmission, nous en déduisons les extinctions $I_{ext,IRTF}$ et $I_{ext,vis}$, associées aux spectromètres IRTF et UV-visible, respectivement :

$$I_{ext,IRTF} = \log \frac{I_{IRTF}}{I_0} \qquad I_{ext,vis} = \log \left(\frac{I_{vis} - I_{fond}}{I_0 - I_{fond}} \right) \qquad (36)$$

La distribution en taille et la concentration en nombre de particules sont enregistrées par le SMPS ou l'APS, sur la même période de 180 secondes. Pour le SMPS, une acquisition unique de 180 s est réalisée. Pour l'APS, trois acquisitions d'une minute sont enregistrées pour chaque acquisition de spectre. Ceci permet de contrôler la stabilité de la concentration en nombre de particules au cours de l'enregistrement.

Par ailleurs, des mesures de concentration en nombre de particules en temps réel ont été réalisées pour s'assurer d'une concentration constante pendant une acquisition de 180 secondes. La fluctuation de la concentration en nombre de particules pour cette échelle de temps est inférieure à 7 % pour les deux granulomètres.

Enfin, en manipulant les vannes A et B du système de contrôle de la concentration (Figure 2.4), des acquisitions à différentes concentrations peuvent être réalisées.

6.4. Fin d'expérience

Une fois les acquisitions terminées, l'agitation du barreau magnétique est coupée. De plus, la vanne A est fermée et la vanne B est complètement ouverte. Tous les aérosols encore en suspension dans le système de génération sont alors stoppés par le filtre à particules placé juste après la vanne B. Cette étape, faisant office de « purge de fin d'expérience », permet de retirer tout résidu éventuel d'aérosol dans les spectromètres. Après environ une heure de purge, une dernière acquisition est déclenchée sur les différents appareils de mesure. Les spectres et distributions – infrarouge, UV-visible, et granulométrique – obtenus permettent de vérifier l'état d'encrassement des appareils de mesure. Ces spectres peuvent aussi servir à « corriger » les spectres d'extinction obtenus précédemment. En effet, des aérosols peuvent être déposés, au cours d'une expérience, notamment, sur les miroirs du spectromètre IRTF. Ces dépôts peuvent engendrer un biais sur les spectres d'extinction enregistrés par les spectromètres. En enregistrant ce spectre en fin d'expérience, la contribution d'un dépôt éventuel de particules aux spectres d'extinction, avant l'arrêt de l'agitation, peut être soustraite.

7. Conclusion

L'objectif de cette étude est de déterminer les indices complexes de réfraction de particules en suspension dont la composition chimique/minéralogique et la distribution en taille sont connues, sur un domaine spectral étendu et à haute résolution spectrale. Pour cela, une méthodologie générale a été élaborée.

Dans ce chapitre, le dispositif expérimental mis en place pour notre étude a été détaillé. Son principe consiste à générer un aérosol dont la concentration en nombre de particules est constante dans le temps, puis d'enregistrer simultanément sa distribution en taille et son spectre d'extinction associé. Ce dernier est enregistré sur un domaine spectral très étendu ($650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $8900 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) et avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} et de 1 nm dans le domaine spectral de l'infrarouge et de l'UV-visible, respectivement. Suivant la taille de l'aérosol, un APS ou un SMPS est connecté à la sortie des spectromètres.

Les erreurs et incertitudes des différents instruments de mesure employés dans le dispositif expérimental ont été caractérisées. Cette caractérisation permet d'une part de quantifier les

différentes erreurs et incertitudes associées à la mesure ; d'autre part, de valider les hypothèses nécessaires pour l'utilisation de la loi de Beer-Lambert : milieu dilué et approximation de simple diffusion. L'étude de la performance du dispositif expérimental montre que ce dernier permet de répondre aux exigences de notre objectif.

Les distributions granulométriques et les spectres d'extinction associés sont les données d'entrée de la procédure numérique permettant de restituer les constantes optiques κ et n . Ainsi, en caractérisant les différentes erreurs et incertitudes inhérentes aux instruments de mesure, celles-ci pourront être prises en compte dans cette procédure. Dans le chapitre suivant, cette dernière est présentée et également caractérisée, avec comme contraintes, les incertitudes expérimentales.

Chapitre 3 :
Détermination des indices complexes
de réfraction d'aérosols

1.	Introduction.....	106
2.	Influence de l'indice complexe de réfraction sur un spectre d'extinction simulé.....	107
2.1.	Influence de la partie réelle n	107
2.2.	Influence de la partie imaginaire κ	108
3.	Détermination de l'indice complexe de réfraction	109
3.1.	Relations de Kramers-Kronig	110
3.2.	Sources d'erreurs.....	111
3.2.1.	Extension numérique du domaine spectral	111
3.2.2.	Utilisation d'un point d'ancrage.....	112
4.	Procédure numérique	115
4.1.	Processus d'inversion et modèle direct.....	116
4.1.1.	Principe du processus d'inversion.....	116
4.1.2.	Formalisme mathématique et présentation du processus d'inversion.....	116
4.1.2.1.	Vecteurs de mesure	116
4.1.2.2.	Vecteurs d'état.....	116
4.1.2.3.	Modèle direct.....	117
4.1.2.4.	Modèle inverse	117
4.1.2.5.	Fonction coût et jacobien	118
4.2.	Processus itératif	119
4.3.	Méthode d'estimation optimale	122
4.3.1.	Principe de la méthode d'estimation optimale	122
4.3.2.	Analyse du contenu en information.....	123
4.3.3.	Composantes de l'erreur totale	123
4.4.	Algorithme d'inversion mis en œuvre pour cette étude.....	124
4.5.	Données d'entrée pour la méthode d'estimation optimale	126
4.5.1.	Détermination de κ et n	126

4.5.2.	Ajustement de $A_i(\nu)$	128
4.5.3.	Estimation de la matrice de variance-covariance S_σ	129
5.	Performance de la procédure numérique.....	130
5.1.	Génération d'un spectre d'extinction à partir de données issues de la littérature	130
5.2.	Spectre d'extinction restitué	130
5.3.	Constantes optiques restituées.....	132
5.4.	Evaluation des erreurs et incertitudes	133
6.	Conclusion	133

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, le dispositif expérimental permettant d'enregistrer la distribution en taille et le spectre d'extinction de particules en suspension a été présenté et caractérisé. L'association du spectromètre IRTF et UV-visible permet d'enregistrer le spectre d'extinction sur un domaine spectral très étendu ($650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $8900 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) et avec une haute résolution spectrale (1 cm^{-1} dans l'infrarouge et 1 nm dans l'UV-visible). Les deux granulomètres à notre disposition, un APS et un SMPS, permettent d'enregistrer, en fonction de la taille des particules, la distribution granulométrique de ces dernières.

Après obtention de ces données, l'étape suivante dans la méthodologie générale (carré vert de la Figure 3.1) consiste à restituer les parties réelle et imaginaire de l'Indice Complexe de Réfraction (ICR) de particules en suspension à partir du spectre d'extinction et de la distribution en taille enregistrés en laboratoire. Pour cela une procédure numérique robuste et versatile a été mise en œuvre.

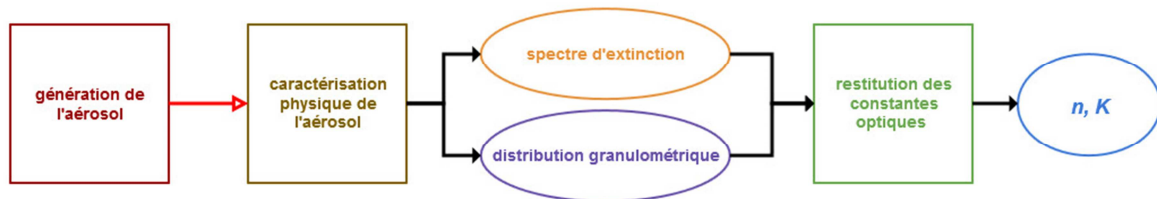


Figure 3.1 : Principe général de la détermination des indices complexes de réfraction de particules d'aérosols (en rouge : le flux d'aérosol ; en noir : le lien entre le dispositif expérimental et la procédure numérique, et la restitution des constantes optiques).

Dans ce Chapitre 3, la procédure numérique permettant de restituer les constantes optiques κ et n est présentée. Cette procédure associe la théorie de Mie, la forme soustraite simple des relations de Kramers-Kronig et une méthode d'estimation optimale, dans un processus itératif.

Les différentes erreurs et incertitudes inhérentes aux instruments de mesure ont été caractérisées dans le chapitre précédent. Ainsi, elles peuvent être prises en compte dans cette procédure numérique. De cette manière, les performances de cette dernière sont alors quantifiées en prenant en considération les limitations liées à la mesure expérimentale. Les données expérimentales sont donc exploitées au mieux par la procédure numérique.

2. Influence de l'indice complexe de réfraction sur un spectre d'extinction simulé

Pour comprendre l'influence de l'indice complexe de réfraction \tilde{m} (Chapitre 1 Section 2.1.4), d'un aérosol sur un spectre d'extinction, une série de simulations a été réalisée en faisant varier d'une part la partie réelle n , et d'autre part la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction (ICR) d'un aérosol.

2.1. Influence de la partie réelle n

La Figure 3.2 illustre l'impact de la variabilité de la partie réelle n de l'ICR sur des spectres d'extinction de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie. Ces spectres ont été calculés à partir des indices complexes de réfraction du Chapitre 2 Section 2.1.2, mais avec des valeurs de n différentes ($\pm 5\%$), une distribution en taille centrée en $D_p = 1 \mu\text{m}$, un écart-type $\sigma_p = 1,26$, et une concentration en nombre de particules ($5000 \text{ particules.cm}^{-3}$) identiques.

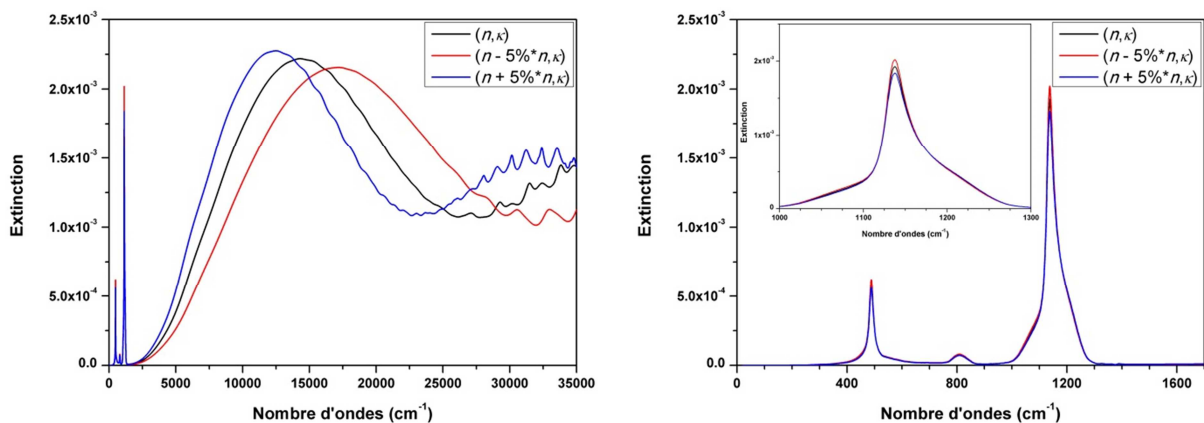


Figure 3.2 : Impact de la variabilité de la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction sur des spectres d'extinction ($20 - 35000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie avec $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 1,26$ constants. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique avec un zoom sur la bande principale d'absorption ($1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$).

Ces figures montrent que le spectre d'extinction est très fortement lié à la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction. D'une part, la partie infrarouge du spectre d'extinction est impactée par la constante optique n , notamment au niveau de l'intensité maximum des bandes d'absorption. D'autre part, cet effet est encore plus marquant dans la région spectrale de l'UV-visible, avec en particulier un décalage de la position spectrale et de l'intensité du maximum de l'oscillation au-dessus de 5000 cm^{-1} .

2.2. Influence de la partie imaginaire κ

La Figure 3.3 illustre l'impact de la variabilité de la partie imaginaire κ ($\pm 5\%$) de l'ICR sur des spectres d'extinction de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie. Ces spectres ont été calculés avec les mêmes données d'entrée que la partie précédente.

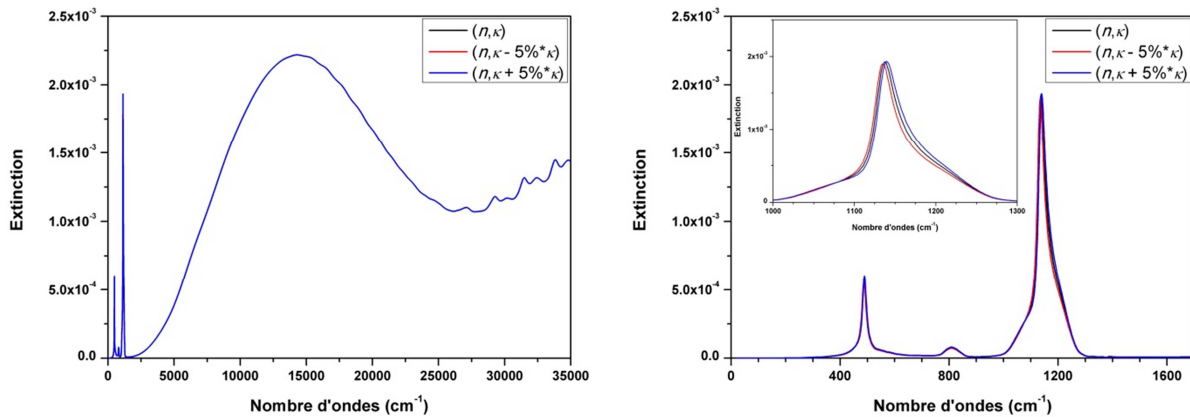


Figure 3.3 : Impact de la variabilité de la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction sur des spectres d'extinction ($20 - 35000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie avec $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 1,26$ constants. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique avec un zoom sur la bande principale d'absorption ($1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$).

Ces figures montrent que le spectre d'extinction est plus faiblement lié à la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction. D'une part, le spectre d'extinction semble peu sensible à la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction dans la région spectrale de l'UV-visible. D'autre part, la partie infrarouge du spectre d'extinction est impactée par cette variabilité de κ , notamment au niveau de la position spectrale du maximum de la bande principale d'absorption ($1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$).

Par conséquent, pour exploiter pleinement les spectres enregistrés en laboratoire, il est indispensable de développer un algorithme qui permet de restituer κ et n , en tenant compte de l'influence de ces derniers sur l'ensemble du domaine spectral.

3. Détermination de l'indice complexe de réfraction

Des combinaisons de techniques expérimentales et approches numériques sont employées pour restituer l'ICR d'un matériau. Chaque approche possède ses propres limites qui restreignent sa faisabilité ou sa généralisation quelle que soit les valeurs de κ (Chapitre 1 Section 2.2.1). Différentes méthodes numériques peuvent être utilisées pour déterminer l'ICR à partir de spectres d'extinction enregistrés en laboratoire. La méthode numériquement couramment employée, appelée analyse par dispersion, est basée sur l'attribution du spectre d'extinction à un ensemble d'oscillateurs classiques (Fischer 1976 ; Pollack *et al.* 1973 ; Spitzer et Kleinman 1961 ; Thomas *et al.* 2005). Cette méthode nécessite néanmoins de connaître le nombre *a priori* de bande d'absorption (Thomas *et al.* 2005).

L'approche, adoptée dans cette étude, consiste à restituer les parties réelles et imaginaires, n et κ , de l'ICR à partir de la distribution en taille et du spectre d'extinction de particules en suspension enregistrés en laboratoire. Le spectre d'extinction contient à la fois la contribution de l'absorption et de la diffusion. Quel que soit le régime de diffusion considéré (Mie ou Rayleigh, Chapitre 2 Section 2.1.3), les sections efficaces d'extinction dépendent de deux paramètres : κ et n . Ainsi, il convient de résoudre un système d'une équation à deux inconnues, non solvable (problème mal conditionné). Néanmoins, une corrélation entre les valeurs de κ et de n existe via les relations de Kramers-Kronig (section suivante). Par conséquent, la partie imaginaire κ de l'ICR peut être estimée à partir de la partie réelle n , et vice-versa.

Ainsi, dans cette approche, nous proposons d'estimer les valeurs κ à partir des spectres d'extinction enregistrés en laboratoire, puis, d'employer les relations de Kramers-Kronig pour obtenir les valeurs de n .

Pour estimer les valeurs de κ , nous supposons que si le diamètre de la particule est d'un ordre de grandeur plus petit que la longueur d'onde, alors l'extinction suit la théorie de diffusion Rayleigh. De plus, si chaque interaction rayonnement-particule est considérée comme individuelle et indépendante les unes des autres, alors pour cette dispersion de

particules, κ représente l'extinction d'un milieu homogène dispersé. Ainsi, cette condition donne :

$$E(\tilde{\nu}) = 6\pi\tilde{\nu}f_vL \operatorname{Im}\left(\frac{\tilde{m}^2(\tilde{\nu}) - 1}{\tilde{m}^2(\tilde{\nu}) + 2}\right) \quad (37)$$

où $f_v = (\pi/6)\sum_i C_{(i)}D_{p(i)}^3$ représente la fraction volumique d'aérosol, avec $C_{(i)}$ (exprimée en particules.cm⁻³) la concentration en nombre de particules possédant un diamètre géométrique $D_{p(i)}$ (exprimé en μm), L (exprimée en cm), la longueur de trajet optique.

3.1. Relations de Kramers-Kronig

Les relations de Kramers-Kronig décrivent la relation qui existe entre la partie réelle, n , et la partie imaginaire, κ , de l'ICR \tilde{m} d'un milieu. Ces relations s'expriment comme deux intégrales réelles (Lucarini *et al.* 2005) :

$$n(\tilde{\nu}) - n(\infty) = \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \quad (38)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = -\frac{2\tilde{\nu}}{\pi}P \int_0^\infty \frac{n(\tilde{\nu}') - 1}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \quad (39)$$

où P désigne la valeur principale de Cauchy, $\tilde{\nu}$ (exprimé en cm⁻¹), le nombre d'ondes et $n(\infty)$ (= 1) correspond à la valeur de la partie réelle de l'ICR au nombre d'ondes infini. Rigoureusement, ces relations s'appliquent sur un domaine spectral infini. Cependant, expérimentalement, ces valeurs de n et/ou de κ ne sont connues que sur un domaine spectral limité. Une détermination de n à partir de κ (ou inversement) à partir de valeurs disponibles sur un domaine spectral restreint peut conduire à des erreurs (Bachrach et Brown 1970). En réponse à cette limitation, différentes approches (Bachrach et Brown 1970 ; Biermann *et al.* 2000 ; Dohm *et al.* 2004 ; Hulthén 1982 ; Lund Myhre *et al.* 2003 ; Milton *et al.* 1997 ; Palmer *et al.* 1998 ; Tisdale *et al.* 1998) ont été proposées afin de minimiser ces dernières.

3.2. Sources d'erreurs

3.2.1. Extension numérique du domaine spectral

La première approche consiste à étendre et approximer les parties de l'intégrale tronquée. En effet, si nous considérons seulement le domaine spectral couvert par les instruments de mesure, les troncatures de l'intégrale aux deux extrémités de ce domaine spectral engendre une erreur sur la restitution des valeurs de n . Cette approche revient à séparer l'intégrale de l'équation (38) en trois morceaux :

$$n(\tilde{\nu}) = n(\infty) + \frac{2}{\pi} P \left[\int_0^{\tilde{\nu}_l} \frac{\tilde{\nu} \kappa(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} + \int_{\tilde{\nu}_l}^{\tilde{\nu}_h} \frac{\tilde{\nu} \kappa(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} + \int_{\tilde{\nu}_h}^{\infty} \frac{\tilde{\nu} \kappa(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} \right] \quad (40)$$

où, $\tilde{\nu}_l$ et $\tilde{\nu}_h$ représentent, respectivement, les nombres d'ondes limite inférieur et supérieur du domaine spectral couvert expérimentalement.

Premièrement, pour minimiser l'erreur sur la restitution des valeurs de n , il est intéressant de disposer des valeurs de κ sur un domaine spectral le plus large possible. En effet, (Lund Myhre *et al.* 2003) ont étudié la sensibilité de leur méthode de détermination des constantes optiques, en simulant deux spectres synthétiques de réflectance d'eau à partir d'ICR issus de la littérature, sur un domaine spectral allant de 1 à 6500 cm^{-1} et de 500 à 6500 cm^{-1} . Ils montrent qu'en négligeant la partie du spectre de réflectance dans la région spectrale de l'infrarouge lointain ($\tilde{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$), ceci entraîne une erreur allant jusque 150 % dans la restitution des valeurs de κ .

Deuxièmement, pour minimiser l'erreur sur la restitution des valeurs de n aux nombres d'ondes limites du domaine spectral, les valeurs de κ peuvent être étendues numériquement sur tout le domaine spectral non couvert par la mesure. Ces extensions nécessitent de faire des hypothèses sur le comportement de κ en-deçà et au-delà des limites du domaine spectral de la mesure (Biermann *et al.* 2000 ; Tisdale *et al.* 1998). Cependant, il convient de choisir un comportement de κ adéquat. En effet, (Lund Myhre *et al.* 2003) ont montré que, si ce dernier est incorrectement défini, l'amplitude des constantes optiques restituées peut être affectée et que ces erreurs se situent principalement au niveau de la limite inférieure du domaine spectral.

Dans cette étude, conformément à la théorie de dispersion, les valeurs de $\kappa(\tilde{\nu})$ ont été étendues numériquement sur tout le domaine spectral non couvert par la mesure à l'aide des relations suivantes :

$$\kappa(\tilde{\nu}) = C_l \tilde{\nu} \quad (0 < \tilde{\nu} < \tilde{\nu}_l) \quad (41)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \frac{C_h}{\tilde{\nu}^3} \quad (\tilde{\nu}_h < \tilde{\nu} < \infty) \quad (42)$$

où $C_l = \kappa_a(\tilde{\nu}_l)/\tilde{\nu}_l$ et $C_h = \kappa_a(\tilde{\nu}_h)\tilde{\nu}_h^3$, avec respectivement $\tilde{\nu}_l$ et $\tilde{\nu}_h$ les nombres d'ondes limites inférieur et supérieur du domaine spectral couvert par la mesure. Le symbole ∞ se réfère à une valeur de nombre d'ondes distante par rapport à $\tilde{\nu}_h$, sans ajouter du temps de calcul. Par exemple, pour une valeur de $\tilde{\nu}_h$ de 50000 cm^{-1} , ∞ peut être estimé comme étant équivalent à 60000 cm^{-1} .

3.2.2. Utilisation d'un point d'ancrage

La seconde approche, proposée par (Bachrach et Brown 1970), consiste à utiliser un point de référence, ou point d'ancrage $\tilde{\nu}_a$, pour lequel l'indice optique $n(\tilde{\nu}_a)$ est connu, et à exprimer l'équation (38) à partir de ce point d'ancrage :

$$n(\tilde{\nu}) - n(\tilde{\nu}_a) = \frac{2(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}'^2)(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu}' \quad (43)$$

Le détail de ce calcul peut se trouver dans (Lucarini *et al.* 2005) (p.47). Cette forme Soustraite Simple de l'intégrale de Kramers-Kronig (SSKK) converge plus rapidement que la relation conventionnelle. (Palmer *et al.* 1998) ont également proposé une forme soustraite multiple de l'intégrale de Kramers-Kronig. Cette dernière a été déterminée de la même manière que la forme soustraite simple mais, cette fois-ci, avec plusieurs points d'ancrages. Elle converge très rapidement et réduit significativement les erreurs causées par l'extrapolation. Néanmoins, cette approche (forme soustraite simple ou multiple) est pertinente seulement si les valeurs de n aux points d'ancrage du matériau étudié sont parfaitement connues, ce qui est rarement le cas.

Afin de minimiser l'erreur sur la restitution des valeurs de n aux nombres d'ondes limites du domaine spectral et de converger plus rapidement, nous proposons de coupler les deux approches présentées précédemment. Pour cela, nous utiliserons la forme soustraite simple de l'intégrale de Kramers-Kronig en séparant cette dernière intégrale en trois morceaux. Les valeurs de n restituées par cette approche, en associant les équations (38) et (40), se déterminent ainsi par l'équation suivante :

$$n(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}_a) + \frac{2(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)}{\pi} P \left[\int_0^{\tilde{\nu}_l} \frac{\tilde{\nu} \kappa(\tilde{\nu})}{(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu} + \int_{\tilde{\nu}_l}^{\tilde{\nu}_h} \frac{\tilde{\nu} \kappa(\tilde{\nu})}{(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu} + \int_{\tilde{\nu}_h}^{\infty} \frac{\tilde{\nu} \kappa(\tilde{\nu})}{(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_a^2)} d\tilde{\nu} \right] \quad (44)$$

Cette approche a également été employée par (Tisdale *et al.* 1998), qui ont enregistré des spectres en transmission sur des solutions d'acide sulfurique sur un domaine spectral allant de 500 à 7000 cm^{-1} . Afin de restituer les valeurs de n , les auteurs ont considéré deux extrapolations linéaires : que les valeurs de κ pour $\tilde{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$ et $\tilde{\nu} > 7000 \text{ cm}^{-1}$ sont constantes et valent, respectivement, les valeurs de κ à $\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ et $\tilde{\nu} = 7000 \text{ cm}^{-1}$. De plus, les auteurs ont calculé, à partir de données issues de la littérature, un point d'ancrage situé en dehors de leur domaine spectral de mesure à 14000 cm^{-1} . Les valeurs de n restituées à partir de cette approche présentent, sur tout le domaine spectral, un écart inférieur à 3 % par rapport aux valeurs restituées par (Lund Myhre *et al.* 2003) (spectre en réflectance sur des solutions d'acide sulfurique sur un domaine spectral allant de 20 à 7500 cm^{-1}). Cet écart atteint 9 % uniquement au niveau de la limite inférieure du domaine spectral (500 cm^{-1}).

L'emploi de l'équation (44) permet de minimiser l'erreur sur la restitution des valeurs de n aux nombres d'ondes limites du domaine spectral. Néanmoins, une extension incorrecte des valeurs de κ en-deçà et au-delà des limites du domaine spectral de la mesure couplée à une valeur de n au point d'ancrage du matériau étudié inconnue ou mal renseignée peut engendrer une accumulation des erreurs sur la restitution des valeurs de n . A noter que cette erreur se répercute sur tout le domaine spectral.

Par conséquent, pour pallier ce problème, dans cette approche, nous proposons de déterminer le point d'ancrage dans le domaine spectral couvert par les instruments de mesure.

Pour employer la forme SSKK, le point d'ancrage $\tilde{\nu}_a$ doit être choisi dans le domaine spectral où le spectre d'extinction est dominé par la partie réelle de l'ICR (sans mode de vibration).

La Figure 3.4 présente trois spectres d'extinction de silice amorphe calculés à partir de la théorie de Mie. Ces spectres d'extinction ont été calculés avec une distribution en taille ($D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$) et des valeurs de κ identiques (Steyer *et al.* 1974), mais avec des valeurs de $n(\tilde{\nu}_a)$ différentes ($\pm 0,1$), à $\tilde{\nu}_a = 16000 \text{ cm}^{-1}$.

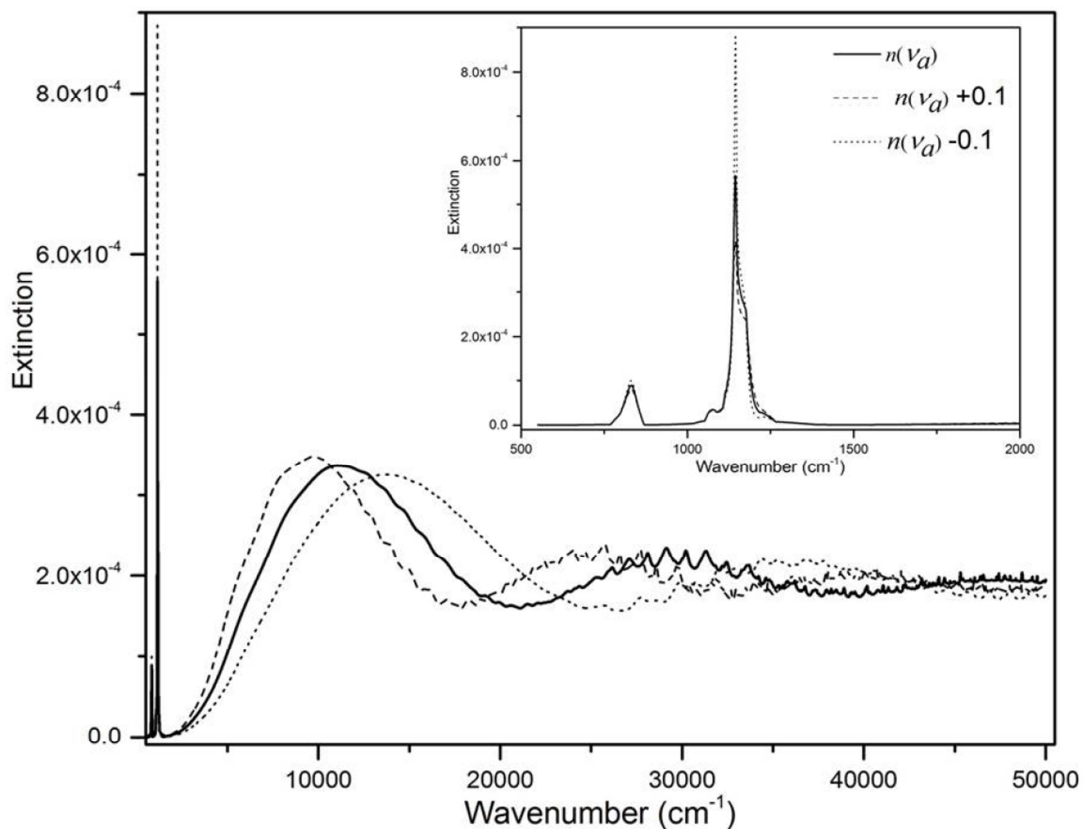


Figure 3.4 : Spectres d'extinction ($550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de silice amorphe simulés à partir de la théorie de Mie avec des valeurs de κ et n issues de (Steyer *et al.* 1974), et $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$ identiques.

La Figure 3.4 montre que la partie infrarouge du spectre d'extinction est impactée par la variation de valeur de $n(\tilde{\nu}_a)$, notamment au niveau de l'intensité du mode principal de

vibration à environ 1100 cm^{-1} . De plus, cet effet est encore plus marqué dans la région spectrale de l'UV-visible, avec en particulier le changement de la position spectrale et de l'intensité du maximum de l'oscillation au-dessus de 5000 cm^{-1} . Pour une distribution en taille donnée, la position spectrale du maximum d'extinction dans la région spectrale de l'UV-visible dépend directement de la valeur de $n(\tilde{\nu}_a)$. Ainsi, nous exploitons cette dépendance pour estimer la valeur de $n(\tilde{\nu}_a)$ dans le domaine spectral couvert par les instruments de mesure.

Par conséquent, cette estimation de $n(\tilde{\nu}_a)$, à partir des spectres d'extinction enregistrés en laboratoire, permet de s'affranchir de la connaissance préalable de la composition chimique du matériau étudié. Ainsi, la valeur de n au point d'ancrage n'est pas choisi à partir d'une valeur de n déterminée depuis un autre matériau, mais à partir du spectre d'extinction obtenu.

En outre, une fois la valeur de $n(\tilde{\nu}_a)$ estimée, il est possible d'ajuster une erreur éventuelle sur la mesure de la concentration en particules grâce à l'amplitude de l'oscillation. Cet ajustement peut être employé lorsque la loi de Beer-Lambert est valide.

4. Procédure numérique

L'interaction lumière-matière peut être abordée suivant deux approches. Lorsque la longueur d'onde est plus grande que la distance moyenne d entre chaque particule, le milieu peut être substitué par un milieu effectif décrit par une permittivité complexe $\tilde{\epsilon}(\tilde{\nu})$ donnée par l'approximation de Maxwell-Garnett (Choy 1999). Pour des longueurs d'onde comparables ou plus petites que d , chaque processus de diffusion peut être considéré comme indépendant. Dans cette étude, nous considérons que le milieu est une suspension de particules dispersées aléatoirement. Ainsi, les effets d'interférences n'interviennent pas. De plus, le milieu est suffisamment dilué pour considérer que chaque processus de diffusion est indépendant (Chapitre 2 Section 5.5). La section efficace d'extinction totale σ_{ext} du milieu est alors la somme des sections efficaces individuelles d'extinction de chaque particule. En revanche, il n'y a pas d'expression analytique directe pour le calcul de ces sections efficaces. Nous sommes donc, par conséquent, limités aux approches numériques.

4.1. Processus d'inversion et modèle direct

4.1.1. Principe du processus d'inversion

Le principe général d'une méthode d'inversion consiste à retrouver un jeu de paramètres à partir d'une série de mesures expérimentales (notée y). Elle met en œuvre une procédure de minimisation de l'écart entre les mesures et une simulation de ces mesures issue d'un modèle adéquat. Nous exposons, dans la suite, ce processus appliqué au problème d'inversion des spectres d'extinction. Dans notre cas, les observables sont les spectres d'extinction et la distribution granulométrique, les paramètres à restituer sont les ICR. Le modèle simulant les spectres d'extinction fait appel ici à la théorie de Mie.

4.1.2. Formalisme mathématique et présentation du processus d'inversion

Afin de présenter la méthode d'inversion et sa caractérisation en termes d'erreurs et d'incertitudes, la restitution des ICR est réalisée à l'aide de spectres d'extinction simulés à partir de constantes optiques issues de la littérature. Dans la suite de ce chapitre, ces spectres simulés tiennent le rôle de l'observation.

4.1.2.1. Vecteurs de mesure

Le vecteur de mesure, noté y , est constitué par M quantités mesurées. Dans cette étude, les éléments de y sont les valeurs d'extinction mesurées dans les domaines spectraux couverts par nos instruments de mesure. La longueur du vecteur y , c'est-à-dire le nombre M d'extinction qui sera utilisé pour l'inversion, dépend d'une part, de la résolution spectrale de l'instrument, et d'autre part, de l'étendue du domaine spectral couvert par l'instrument de mesure.

4.1.2.2. Vecteurs d'état

Le vecteur d'état, noté x , est un vecteur à $N = 2M$ éléments qui représente l'ensemble des paramètres que l'on souhaite déterminer. Ces éléments sont l'ensemble des parties réelles $n(\tilde{\nu})$ et imaginaires $\kappa(\tilde{\nu})$ de l'ICR $\tilde{m}(\tilde{\nu})$.

4.1.2.3. Modèle direct

Le modèle direct $F(x)$ décrit comment le vecteur mesure y dépend du vecteur d'état x . Il correspond au formalisme de la physique qui relie ces deux paramètres. Cette approche passe par l'utilisation de n_b paramètres b du modèle qui ne sont pas parfaitement connus (par exemple la fonction d'appareil des instruments) et que l'on ne souhaite (ou ne peut) pas inverser. Nous avons alors :

$$y = F(x, b) + \varepsilon \quad (45)$$

où ε représente le résidu (différence entre le vecteur mesure y et sa simulation \hat{y}) et contient entre autre l'erreur sur la mesure.

Le modèle direct $F(x)$ correspond ici à la théorie de Mie. Il est important de préciser que cette théorie est rigoureuse uniquement pour le cas de particules sphériques. Néanmoins, celle-ci reste également valide sur un ensemble de particules diffusantes présentant une faible dissymétrie et/ou étant orienté aléatoirement (Pujol *et al.* 2012). De plus, l'ensemble de cette procédure décrite dans ce chapitre reste toujours valide pour des particules présentant des formes aléatoires ou complexes. En effet, dans ce cas, le calcul de la diffusion par la théorie de Mie peut être substitué par d'autres approches. Par exemple, par la théorie T-matrix (Mishchenko *et al.* 1996), lorsque les particules ont une forme simple (ellipsoïdes aplatis ou allongées) ; ou encore par d'autres théories (Mishchenko *et al.* 2000 ; Silvester et Ferrari 1996), lorsque les particules sont de formes complexes ou quelconques.

Enfin, les paramètres du modèle qui ne sont pas parfaitement connus et qui ne sont pas inversés sont les distributions granulométriques $(dN/d\log(D_p))$. En effet, ces dernières sont mesurées par des granulomètres de type APS ou SMPS (Chapitre 2 Section 4.2). De plus, ε , dans l'équation (45), correspond au vecteur d'erreur sur la mesure des M éléments, associé au rapport signal-sur-bruit de la mesure.

4.1.2.4. Modèle inverse

Le modèle inverse I décrit comment le paramètre inversé \hat{x} est obtenu à partir de la mesure d'extinction y :

$$\hat{x} = I(y, b) = I[F(x, b) + \varepsilon, b] \quad (46)$$

La méthode utilisée pour obtenir la meilleure estimation du paramètre \hat{x} sera fonction de la dépendance de x au modèle direct F . Dans tous les cas, il s'agit de minimiser une fonction « coût », qui est représentative de l'écart entre le vecteur de mesure y et sa modélisation $F(x) = \hat{y}$.

Ainsi, le modèle inverse décrit la façon dont les valeurs de $\hat{n}(\tilde{\nu})$ et $\hat{k}(\tilde{\nu})$ constituant \hat{x} sont restituées à partir des mesures des spectres d'extinction y .

4.1.2.5. Fonction coût et jacobien

La méthode utilisée pour obtenir la meilleure estimation du paramètre \hat{x} est déterminée sur la base de la dépendance de x sur le modèle F , et que ε représente le résidu. Ainsi, le processus d'inversion consiste à déterminer la valeur du paramètre x qui reproduit au mieux la mesure, pour laquelle l'écart ε est le plus faible. Pour cela, il convient de minimiser la fonction coût suivante :

$$J(\hat{x}) = \sum_{i=1}^M [y_i - F(x_i, b)]^2 \quad (47)$$

$J(\hat{x})$ peut être considérée comme une mesure de la distance entre les M données expérimentales et le modèle qui reproduit ces données.

En outre, si nous disposons d'une estimation de l'écart-type du bruit qui affecte les mesures y_i , alors la contribution de la mesure pourra être pondérée au χ^2 . Ce dernier est un test statistique permettant de vérifier quantitativement l'accord entre les valeurs expérimentales et celles issues du modèle. Ainsi, une mesure a d'autant plus de poids que son incertitude est faible :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (y_i - F(x_i, b))^2 \quad (48)$$

où $\mathbf{S}_\varepsilon^{-1}$ est l'inverse de la variance du bruit affectant les mesures, tel que :

$$\mathbf{S}_\varepsilon = E[(y - \bar{y})(y - \bar{y})^T] \quad (49)$$

où \bar{y} représente la valeur moyenne de y et, E et T représentent les opérateurs d'espérance et transposition. Le terme \mathbf{S}_ε est couramment appelé « poids de la mesure ». Les valeurs des paramètres x_j recherchées sont alors celles qui minimisent la fonction χ^2 .

Pour que la fonction χ^2 soit minimale, il est nécessaire que sa dérivée par rapport aux paramètres recherchés soit nulle, tel que :

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [(\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})^T \mathbf{S}_\epsilon (\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})] = 0 \quad (50)$$

où \mathbf{Y} et $\hat{\mathbf{Y}}$ représentent respectivement les matrices correspondant aux mesures y_i et observations simulées \hat{y} . L'équation (50) est appelée « équation normale » et a pour solution :

$$\hat{\mathbf{X}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon \mathbf{Y} \quad (51)$$

où $\mathbf{K} = \frac{\partial y_i}{\partial x_j}$, de dimension $(M \times N)$, représente la matrice jacobienne des fonctions de poids et représente la sensibilité de la mesure y_i aux paramètres x_j .

4.2. Processus itératif

La plupart des méthodes d'inversion utilisent un processus itératif dans lequel les paramètres n et κ sont ajustés jusqu'à ce que les écarts entre le spectre d'extinction calculé, prédit par le modèle optique, et le spectre d'extinction observé soient minimisés (Signorell et Reid 2010). Cette méthode consiste à initialiser la procédure d'inversion avec une estimation de la dépendance en fréquence de κ , en exploitant la relation entre la partie imaginaire et le coefficient d'absorption d'un aérosol « non diffusant ». Il en résulte que $\sigma_{abs} \gg \sigma_{dif}$. Ainsi, il est supposé que, les valeurs de κ peuvent être exprimées à partir de $E(\tilde{\nu})$ en utilisant l'équation (7) et la théorie de Rayleigh. Les valeurs de $\kappa(\tilde{\nu})$ sont ensuite ajustées numériquement à chaque fréquence. Puis, les valeurs de $n(\tilde{\nu})$ sont de nouveau calculées à partir de la forme SSKK. Cette étape se poursuit jusqu'au meilleur accord possible, entre le spectre d'extinction calculé E_{calc} et le spectre d'extinction observé E_{obs} , est atteint.

L'ajustement des valeurs de κ par itération peut être exprimé sous la forme :

$$\kappa(\tilde{\nu})^{i+1} = \kappa(\tilde{\nu})^i + \Delta\kappa(\tilde{\nu}) \quad (52)$$

$\Delta\kappa(\tilde{\nu})$ est généralement supposé linéairement proportionnel à $\Delta E(\tilde{\nu}) = E_{obs} - E_{calc}$. Néanmoins, bien que les ajustements présentent généralement un bon accord à la fin du processus itératif, des discordances spectrales peuvent exister en raison de cette hypothèse.

Cette approche a été testée dans la région spectrale de l'infrarouge ($550 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) à partir d'un spectre d'extinction simulé (distribution lognormale centrée en $D_p = 1 \text{ }\mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$), en supposant $n(\tilde{\nu}_a)$ – valeur de $n(\tilde{\nu})$ au point d'ancrage – parfaitement connu (Figure 3.5). Après cinq itérations, avec $\Delta\kappa(\tilde{\nu}) \propto \Delta E(\tilde{\nu})$, la fonction χ^2 ne présente plus d'amélioration. La Figure 3.5 présente le spectre d'extinction simulé (courbe grise) et le spectre d'extinction calculé (pointillés noirs). Ce dernier est calculé à partir des ICR restitués en fin du processus itératif.

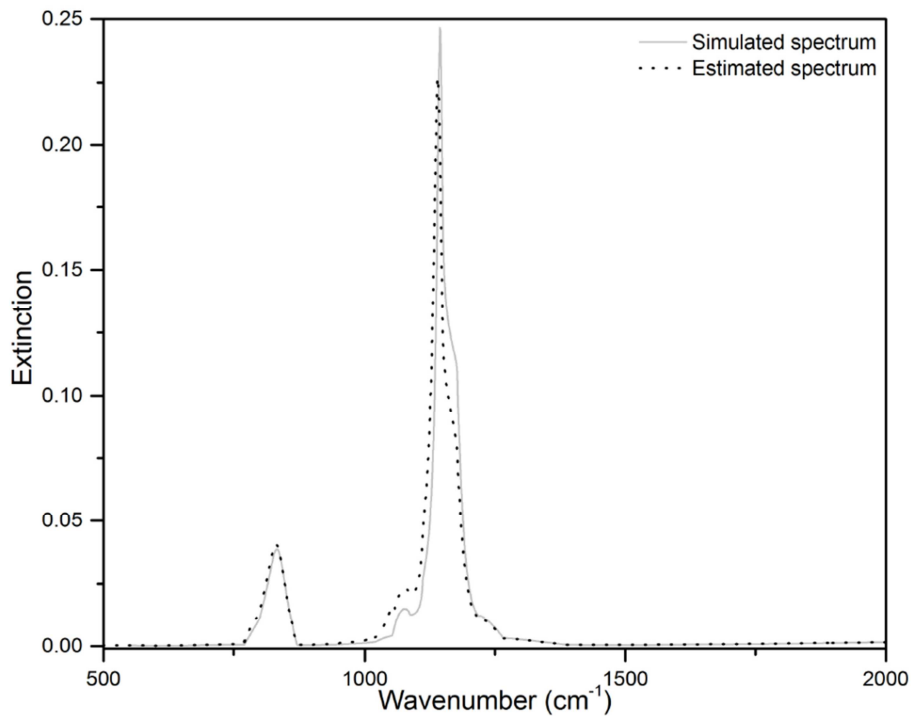


Figure 3.5 : Spectre d'extinction de particules sphériques de silice amorphe ($550 - 2000 \text{ cm}^{-1}$). La courbe grise représente la spectre d'extinction simulé à partir de la théorie de Mie, les ICR de (Steyer *et al.* 1974) et une distribution granulométrique lognormale centrée en $D_p = 1 \text{ }\mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$. La courbe en pointillés noirs représente le spectre d'extinction calculé, correspondant aux ICR restitués à partir de la théorie de Rayleigh et du processus itératif, en supposant une proportionnalité linéaire entre $\Delta\kappa(\tilde{\nu})$ et $\Delta E(\tilde{\nu}) = E_{obs} - E_{calc}$.

La Figure 3.5 montre que l'accord est satisfaisant pour la bande de vibration située à environ 800 cm^{-1} . Néanmoins, les différences observées au niveau de la bande de vibration principale à environ 1100 cm^{-1} sont plus marquées. Ces observations confirment le fait que lorsque le diamètre de la particule est un ordre de grandeur plus petit que la longueur d'onde (ici $D_p = 1 \text{ }\mu\text{m}$ et $\sigma = 800 \text{ cm}^{-1}$ ou encore $\lambda = 12,5 \text{ }\mu\text{m}$), l'hypothèse de la diffusion Rayleigh est valide. A l'inverse, lorsque la longueur d'onde décroît ($\lambda < 10 \text{ }\mu\text{m}$ ou encore $\sigma > 1000 \text{ cm}^{-1}$), la diffusion de Mie devient dominante et invalide la proportionnalité linéaire entre $\Delta\kappa(\tilde{\nu})$ et $\Delta E(\tilde{\nu})$.

Cette discordance peut également être expliquée par la matrice jacobienne des fonctions de poids (Section 4.1.2.5). La Figure 3.6 présente les distributions spectrales des matrices jacobiennes par rapport aux paramètres κ et n , correspondant aux diagonales des matrices jacobiennes.

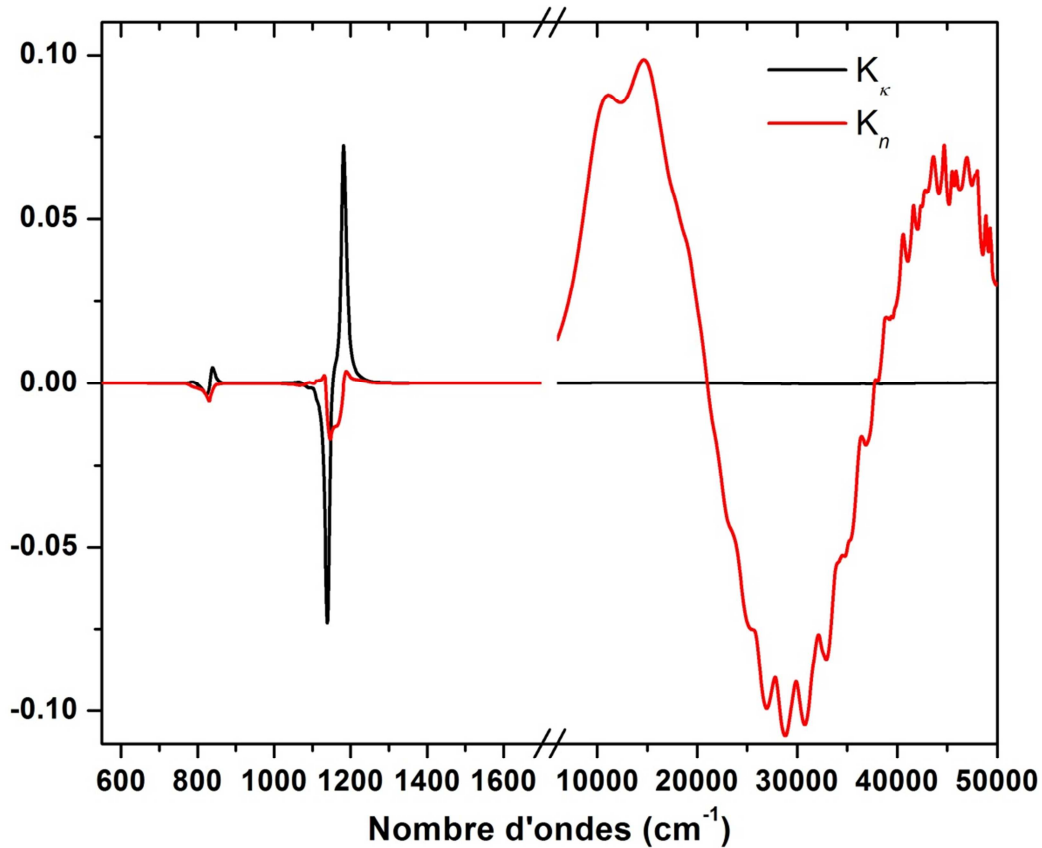


Figure 3.6 : Distributions spectrales des matrices jacobiennes par rapport aux paramètres κ (courbe noire) et n (courbe rouge).

La Figure 3.6 montre que la région spectrale de l'UV-visible ($6000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) est particulièrement sensible à la partie réelle n de l'ICR. A l'opposé, dans la région spectrale de l'infrarouge thermique ($550 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) la sensibilité est partagée entre la partie réelle n et la partie imaginaire κ de l'ICR.

Cette dernière observation montre que, même si la valeur de $n(\tilde{\nu}_a)$ est supposée parfaitement connue, l'extinction mesurée dans la région spectrale de l'infrarouge thermique ne peut être considérée comme seulement dépendante de la variabilité de κ . Ainsi, les études supposant la valeur de $n(\tilde{\nu}_a)$ parfaitement connue peuvent induire un biais dans la restitution des constantes optiques.

Ainsi, ce processus itératif est valide seulement pour des particules de petites tailles à faibles nombres d'ondes (quand le diamètre de la particule est un ordre de grandeur plus petit que la longueur d'onde), c'est-à-dire lorsque la section efficace de diffusion est négligeable. Ceci peut être le cas pour une mesure sur un film fin (Chapitre 1 Section 2.2.1), mais pas pour des particules d'aérosol dispersées dans un flux d'air.

4.3. Méthode d'estimation optimale

Comme discuté dans la section précédente, le point crucial pour le processus itératif est de définir convenablement $\Delta\kappa(\tilde{\nu})$. Ce dernier ne pouvant être linéairement proportionnel à $\Delta E(\tilde{\nu})$. Dans ce but, la Méthode d'Estimation Optimale (MEO) est utilisée. Cette méthode est couramment employée pour traiter des problèmes à solutions multiples (Herbin et Dubuisson 2016), notamment en télédétection. L'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet d'employer le processus itératif en prenant en compte la sensibilité du spectre d'extinction par rapport aux paramètres recherchés ($n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$), sans imposer d'hypothèse sur la relation entre $\Delta\kappa(\tilde{\nu})$ et $\Delta E(\tilde{\nu})$.

4.3.1. Principe de la méthode d'estimation optimale

Le principe de la MEO est d'obtenir une solution rationnelle en régularisant les paramètres inconnus au mieux à l'aide d'un *a priori* (vecteur d'état) afin de diminuer la multiplicité des solutions. Cette information est composée d'un vecteur *a priori* x_a contenant les valeurs *a priori* de $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$, notées respectivement $n_a(\tilde{\nu})$ et $\kappa_a(\tilde{\nu})$, et de la matrice de variance-covariance *a priori* S_a associée (Rodgers 2000). Dans cette étude, l'objectif est de restituer les parties réelles et imaginaires de l'ICR, qui correspond à l'approximation du vecteur d'état \hat{x} . Ce dernier présente le meilleur accord avec la mesure et l'information *a priori*. La solution \hat{x} est donnée par itération (Rodgers 2000) :

$$\hat{x}_{(i+1)} = x_a + (\mathbf{K}_{(i)}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}_{(i)} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}_{(i)}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [y - F(\hat{x}_{(i)}) + \mathbf{K}_{(i)}(\hat{x}_{(i)} - x_a)] \quad (53)$$

Une fois la convergence atteinte, la matrice de covariance de \hat{x} est donnée par :

$$\hat{\mathbf{S}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \quad (54)$$

où \mathbf{K}^T représente la transposée de la matrice jacobienne, \mathbf{S}_ε la matrice de variance-covariance d'erreur sur le signal mesuré. Cette dernière est définie comme étant une

matrice diagonale, $\mathbf{S}_\varepsilon = \sigma_\varepsilon \mathbf{I}$, avec \mathbf{I} la matrice identité, où σ_ε est une contrainte représentative du bruit sur la mesure.

Le vecteur d'état restitué est obtenu après convergence du RMS ou χ^2 . Ici, lorsque la différence entre chaque élément du modèle F entre deux itérations successives $|F(\hat{x}_{(i+1)}) - F(\hat{x}_{(i)})|$ est inférieure à une fraction de σ_ε et est typiquement de 10 %.

4.3.2. Analyse du contenu en information

La caractérisation des quantités restituées en termes d'erreurs est essentielle pour estimer la qualité des résultats. L'avantage majeur de la MEO est de fournir une caractérisation complète du vecteur d'état restitué, donné par la relation suivante :

$$\hat{x} = x_a + \mathbf{A}(x - x_a) + \mathbf{G}(\varepsilon + \mathbf{K}_b(b - \hat{b})) \quad (55)$$

où \hat{b} représente l'approximation des paramètres b du modèle, correspondant à la distribution en taille. La matrice jacobienne $\mathbf{K}_b = \partial F / \partial b$ caractérise la sensibilité du modèle direct F sur les paramètres du modèle. \mathbf{G} représente la matrice de gain, dont chaque ligne correspond à la dérivée du vecteur d'état restitué par rapport aux mesures, telle que :

$$\mathbf{G} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial y} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \quad (56)$$

Enfin, \mathbf{A} représente la matrice des fonctions de moyennage. Cette dernière représente la sensibilité du modèle aux paramètres que nous cherchons à déterminer et est définie par :

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} = \mathbf{GK} \quad (57)$$

4.3.3. Composantes de l'erreur totale

L'erreur globale peut être déduite à partir de l'équation (55) en considérant la différence entre le vecteur d'état et son estimation :

$$\hat{x} - x = (\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - x_a) + \mathbf{G}_\varepsilon + \mathbf{GK}_b(b - \hat{b}) \quad (58)$$

Dans cette équation, le premier terme $(\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - x_a)$ représente l'erreur de lissage. Le second terme, \mathbf{G}_ε représente l'erreur de mesure associée au bruit spectral. Le dernier terme, $\mathbf{GK}_b(b - \hat{b})$ représente l'erreur sur les paramètres non inversés du modèle. Ces derniers

peuvent être associés à la connaissance limitée des paramètres définissant la distribution en taille (concentration totale en aérosol, diamètre médian, écart-type sur ce diamètre). Les matrices de variance-covariance associées à ces différentes erreurs sont données respectivement par les relations suivantes :

$$\mathbf{S}_{lissage} = (\mathbf{A} - \mathbf{I})\mathbf{S}_a(\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \quad (59)$$

$$\mathbf{S}_{mesure} = \mathbf{G}\mathbf{S}_\varepsilon\mathbf{G}^T \quad (60)$$

$$\mathbf{S}_{param} = \mathbf{G}\mathbf{K}_b\mathbf{S}_b(\mathbf{G}\mathbf{K}_b)^T \quad (61)$$

où \mathbf{S}_b représente l'incertitude sur les paramètres non inversés du modèle, $\mathbf{S}_{lissage}$, \mathbf{S}_{mesure} et \mathbf{S}_{param} , les matrices de variance-covariance de l'erreur de lissage, de l'erreur due à la mesure et de l'erreur sur les paramètres non inversés. Cette dernière matrice inclue l'impact de la sphéricité non-parfaite des particules, ainsi que les incertitudes sur la distribution en taille et la concentration totale en aérosol. Dans cette étude, la possibilité de diffusion multiple n'est pas considérée (Chapitre 2 Section 5.5).

La matrice de variance-covariance d'erreur totale \mathbf{S}_{tot} peut être définie comme la somme de ces contributions individuelles :

$$\mathbf{S}_{tot} = \mathbf{S}_{lissage} + \mathbf{S}_{mesure} + \mathbf{S}_{param} \quad (62)$$

4.4. Algorithme d'inversion mis en œuvre pour cette étude

Le schéma de l'algorithme d'inversion mis en œuvre pour restituer les indices complexes de réfraction à partir des spectres d'extinction – dans le domaine spectral de l'infrarouge et de l'UV-visible – et des distributions en taille mesurés en laboratoire est présenté sur la Figure 3.7. Chaque étape est détaillée dans la section suivante.

Tout d'abord, le point d'ancrage $n(\tilde{\nu}_a)$ est estimé à l'aide du spectre d'extinction enregistré dans la région spectrale de l'UV-visible et de la distribution en taille (Section 3.2.2).

Puis, la théorie de Rayleigh, à partir du spectre d'extinction enregistré dans la région spectrale de l'infrarouge et de la distribution en taille, permet d'obtenir une estimation *a priori* notée κ_a des valeurs de κ sur tout le domaine spectral. En utilisant la forme SSKK, un *a priori* n_a des valeurs de n est estimé sur tout le domaine spectral.

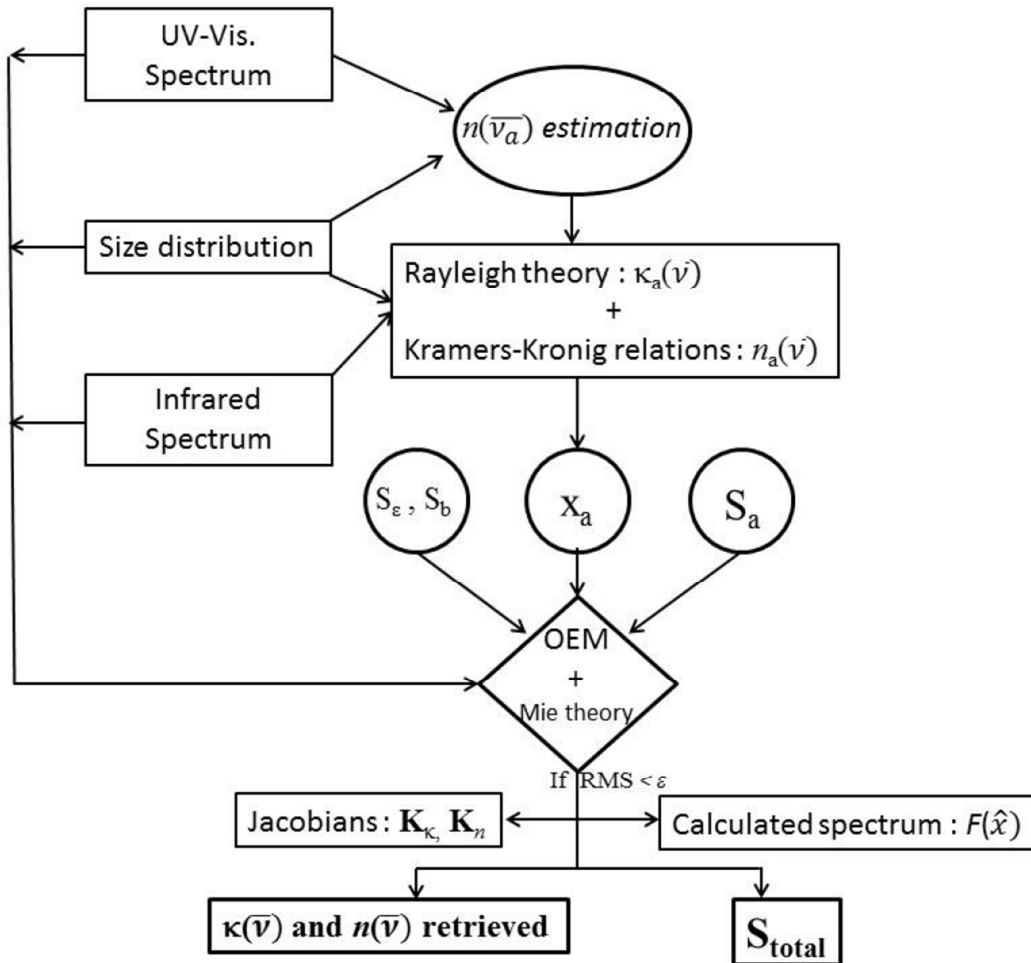


Figure 3.7 : Diagramme de l’algorithme d’inversion mis en œuvre pour restituer les indices complexes de réfraction à partir des spectres d’extinction, dans l’infrarouge et l’UV-visible, et de la distribution en taille mesurés en laboratoire. Les différentes notations sont présentées dans les sections précédentes de ce chapitre et sont également résumées dans la section Nomenclature, page 8 de ce manuscrit.

Ensuite, le vecteur *a priori* x_a composé des valeurs n_a et κ_a , la matrice de variance-covariance S_a associée, et les matrices de variance-covariance d’erreur sur le signal mesuré S_ε et d’incertitude sur la distribution en taille et concentration en aérosol S_b sont les données d’entrées, avec les données enregistrées en laboratoire, d’un processus itératif. Ce dernier est composé de la MEO et d’un code de Mie.

Enfin, en sortie de ce processus itératif, lorsque $\langle \Delta E(\tilde{\nu}) \rangle < 0,01$ ($RMS < \varepsilon$), l’algorithme d’inversion produit les constantes optiques restituées ainsi que sa matrice de variance-covariance d’erreur totale S_{tot} associée. De plus, il produit également un spectre d’extinction, calculé en utilisant ces indices restitués et la théorie de Mie, ainsi que les jacobiens.

4.5. Données d'entrée pour la méthode d'estimation optimale

Comme le montre la Figure 3.7, pour initier le processus itératif composé notamment de la MEO, il est nécessaire de déterminer les matrices de variance-covariance \mathbf{S}_ε et \mathbf{S}_b , le vecteur *a priori* x_a et sa matrice de variance-covariance \mathbf{S}_a associée. Nous détaillons à présent la détermination de ces informations.

Pour cette étude de la performance de la procédure numérique, des spectres d'extinction simulés ont été utilisés. Ainsi, il n'est pas nécessaire de considérer un bruit instrumental. Néanmoins, comme l'objectif de cette section est de quantifier les capacités de l'algorithme d'inversion, nous nous plaçons dans des conditions réalistes (c'est-à-dire proche des conditions expérimentales présentées Chapitre 2). Les rapports signal-sur-bruit dans la région spectrale de l'infrarouge et de l'UV-visible ont été estimés respectivement à 100 et 50. L'incertitude sur la mesure de la concentration en nombre de particules est fixée à 10 %. L'estimation de l'incertitude sur la distribution en taille est plus difficile à estimer en raison de sa forte corrélation avec la variation spectrale de l'extinction (Chapitre 1 Section 2). Par conséquent, cette dernière n'est pas prise en considération dans cette étude.

4.5.1. Détermination de κ et n

L'équation (37) employée pour estimer les valeurs de $\kappa(\tilde{\nu})$ est valable uniquement sur la région spectrale de l'infrarouge. Or, les spectres d'extinction enregistrés en laboratoire couvrent un domaine spectral qui s'étend jusqu'à l'UV. De plus, si la taille des particules est grande comparée à la longueur d'onde du rayonnement incident, la théorie de Rayleigh n'est alors plus applicable.

(Dartois et Bauerecker 2008) ont proposé une approche plus adaptée qui s'exprime en utilisant la permittivité diélectrique du matériau $\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \tilde{m}^2(\tilde{\nu})$. Cette dernière, tout comme l'indice complexe de réfraction (Section 2.1.4), peut être exprimée sous forme complexe :

$$\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \varepsilon_r(\tilde{\nu}) + i\varepsilon_i(\tilde{\nu}) \quad (63)$$

où $\varepsilon_r(\tilde{\nu})$ et $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique. Ces deux constantes diélectriques peuvent également être

exprimées en fonction des constantes optiques $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$:

$$\varepsilon_r(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu})^2 - \kappa(\tilde{\nu})^2 \qquad \varepsilon_i(\tilde{\nu}) = 2n(\tilde{\nu})\kappa(\tilde{\nu}) \qquad (64)$$

En outre, les sections efficaces d'absorption et de diffusion dans la théorie de Mie dépendent de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'ICR. Ainsi, comme suggéré dans plusieurs travaux (Dartois et Bauerecker 2008 ; van de Hulst 1981 ; Ku et Felske 1986), le concept d'un indice de réfraction formel $\tilde{A}(\tilde{\nu})$ a été utilisé pour modéliser le comportement d'un milieu chargé en particules par un milieu homogène équivalent contenant des éléments diffuseurs (par exemple, film mince). Le spectre d'extinction résulte de deux sections efficaces qui dépendent, chacune, de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'ICR. Ainsi, ceci nous permet d'écrire :

$$\tilde{A}(\tilde{\nu}) = A_r(\tilde{\nu}) + iA_i(\tilde{\nu}) = \frac{\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu}) - 1}{\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu}) + 2} \qquad (65)$$

où $A_i(\tilde{\nu}) = E(\tilde{\nu})/(6\pi\tilde{\nu}f_vL)$. $\tilde{A}(\tilde{\nu})$ étant une fonction analytique, elle peut être écrite sous la forme des relations de Kramers-Kronig à partir de l'équation (38) :

$$A_r(\tilde{\nu}) - A_r(\infty) = \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\tilde{\nu} A_i(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)} d\tilde{\nu}' \qquad (66)$$

D'autre part, si la constante optique κ présente peu (ou pas) de variabilité dans le domaine spectral de l'UV-visible alors l'équation (66) peut être approximée par :

$$A_r(\tilde{\nu}) \approx A_0 + \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\tilde{\nu} A_i(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)} d\tilde{\nu}' \qquad (67)$$

où $A_0 = 1 - 3/(2 - n(\tilde{\nu}_a)^2)$, $n(\tilde{\nu}_a)$ ayant été déterminé dans la section précédente.

A partir de l'équation (65), la permittivité diélectrique peut être écrite sous la forme :

$$\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \frac{1 + 2\tilde{A}(\tilde{\nu})}{1 - \tilde{A}(\tilde{\nu})} \qquad (68)$$

où les parties réelles et imaginaires sont données par les relations suivantes :

$$\varepsilon_r(\tilde{\nu}) = \frac{3(1 - A_r(\tilde{\nu}))}{(1 - A_r(\tilde{\nu}))^2 + A_i(\tilde{\nu})^2} - 2 \quad (69)$$

$$\varepsilon_i(\tilde{\nu}) = \frac{3A_i(\tilde{\nu})}{(1 - A_r(\tilde{\nu}))^2 + A_i(\tilde{\nu})^2} \quad (70)$$

A partir des équations (64), (69) et (70), les constantes optiques sont données par :

$$n(\tilde{\nu}) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r(\tilde{\nu})^2 + \varepsilon_i(\tilde{\nu})^2} + \varepsilon_r(\tilde{\nu})}{2}} \quad (71)$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r(\tilde{\nu})^2 + \varepsilon_i(\tilde{\nu})^2} - \varepsilon_r(\tilde{\nu})}{2}} \quad (72)$$

4.5.2. Ajustement de $A_i(\tilde{\nu})$

Afin de restituer les valeurs de $n(\tilde{\nu})$ et de $\kappa(\tilde{\nu})$ dans les mêmes conditions que celles utilisées pour obtenir la Figure 3.5, l'approche présentée dans la section précédente a été testée. Les valeurs de $A_i(\tilde{\nu})$ sont ajustées numériquement à chaque fréquence par la relation :

$$A_i(\tilde{\nu})_{(i+1)} = A_i(\tilde{\nu})_{(i)} + \Delta E(\tilde{\nu}) / (6\pi\tilde{\nu}f_v L) \quad (73)$$

où $\Delta E(\tilde{\nu}) = E_{sim} - E_{calc}$ représente la différence entre le spectre d'extinction simulé et celui calculé à partir des constantes optiques restituées. Cette étape est de nouveau suivie du calcul de $A_r(\tilde{\nu})$ à l'aide de l'équation (67), jusqu'à $\langle \Delta E(\tilde{\nu}) \rangle < 0,01$. Enfin, les valeurs de $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ sont de nouveau obtenues à partir des équations (71) et (72).

La Figure 3.8 présente le spectre d'extinction simulé et le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ restituées à la fin de la procédure numérique.

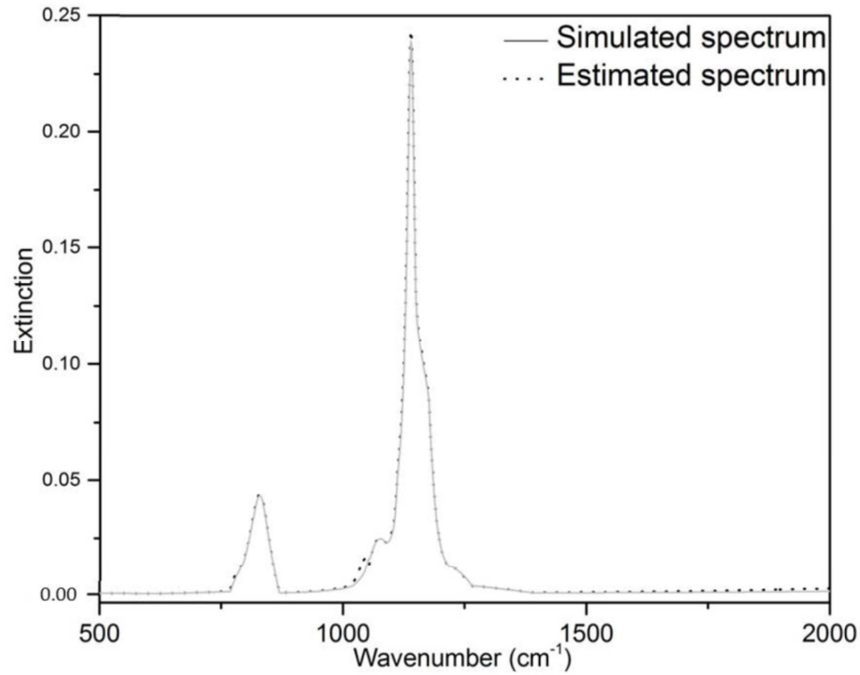


Figure 3.8 : Spectre d'extinction (550 – 50000 cm^{-1}) de particules sphériques de silice amorphe. La courbe grise représente le spectre simulé (considéré comme le spectre expérimental) à partir de la théorie de Mie, des constantes optiques issues de (Steyer *et al.* 1974) ainsi que d'une distribution en taille centrée à $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$. La courbe en pointillés noirs représente le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques restituées à la fin de la procédure numérique.

Cette figure, en comparaison avec la Figure 3.5, montre que le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques restituées est sensiblement comparable au spectre d'extinction simulé. L'accord est nettement meilleur, notamment au niveau du mode de vibration principal, centré à environ 1100 cm^{-1} . Ainsi, le jeu d'ICR restitué permet de bien restituer le spectre d'extinction. Cependant, la valeur de ces indices est dépendante de la valeur du point d'ancrage.

4.5.3. Estimation de la matrice de variance-covariance S_a

La matrice de variance-covariance S_a , représentant la variabilité de x_a , est estimée à partir du résidu à la fin du processus itératif et est donnée par :

$$\sigma_a(\kappa) = f_{ap} \cdot \Delta E / (6\pi \tilde{\nu} f_v L) \quad (74)$$

$$\sigma_a(n) = \frac{2}{\pi} P \int_{\tilde{\nu}_l}^{\tilde{\nu}_h} \frac{\tilde{\nu} A_i(\tilde{\nu})}{(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}^2)} d\tilde{\nu} \quad (75)$$

où f_{ap} représente un facteur à choisir en fonction de la confiance accordée à *a priori*.

5. Performance de la procédure numérique

Afin de tester l'algorithme d'inversion et de quantifier son impact sur les erreurs et incertitudes associées sur la restitution des constantes optiques κ et n , des spectres simulés à partir d'ICR de la littérature ont été utilisés.

5.1. Génération d'un spectre d'extinction à partir de données issues de la littérature

Un spectre d'extinction de particules sphériques de silice amorphe a été simulé à partir d'un code de Mie. Ce dernier nécessite, en données d'entrées, des constantes optiques et une distribution en taille. Les constantes optiques issues de (Steyer *et al.* 1974) et une distribution en taille (lognormale) centrée à $D_{geo} = 0,5 \mu\text{m}$ et $\sigma_{geo} = 2$ ont été utilisées. Ce spectre couvre un domaine spectral s'étendant de 550 à 50000 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} (d'où $M = 49451$). La concentration en aérosol 9000 particules. cm^{-3} (correspondant à une distance moyenne entre particules de l'ordre de 500 $\mu\text{m} \gg 0,5 \mu\text{m}$) permet de justifier l'approximation de diffusion simple.

Ce spectre d'extinction, considéré comme un spectre expérimental, est présenté sur la Figure 3.9, dans la section suivante.

5.2. Spectre d'extinction restitué

En tenant compte de l'estimation des matrices de variance-covariance \mathbf{S}_ε et \mathbf{S}_b calculée dans la section précédente, l'algorithme d'inversion présenté Figure 3.7 a été appliqué sur le spectre d'extinction simulé dans la Section 5.1. Le processus itératif s'arrête lorsqu'il n'y a plus d'amélioration de la fonction χ^2 : typiquement, lorsque $\langle \Delta E(\tilde{\nu}) \rangle < 0,01$.

Le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques restituées par l'algorithme d'inversion est présenté sur la Figure 3.9. La différence $\Delta E(\tilde{\nu})$ entre ce dernier spectre et le spectre d'extinction simulé à partir des constantes optiques de la littérature est présentée sur la partie inférieure de la Figure 3.9.

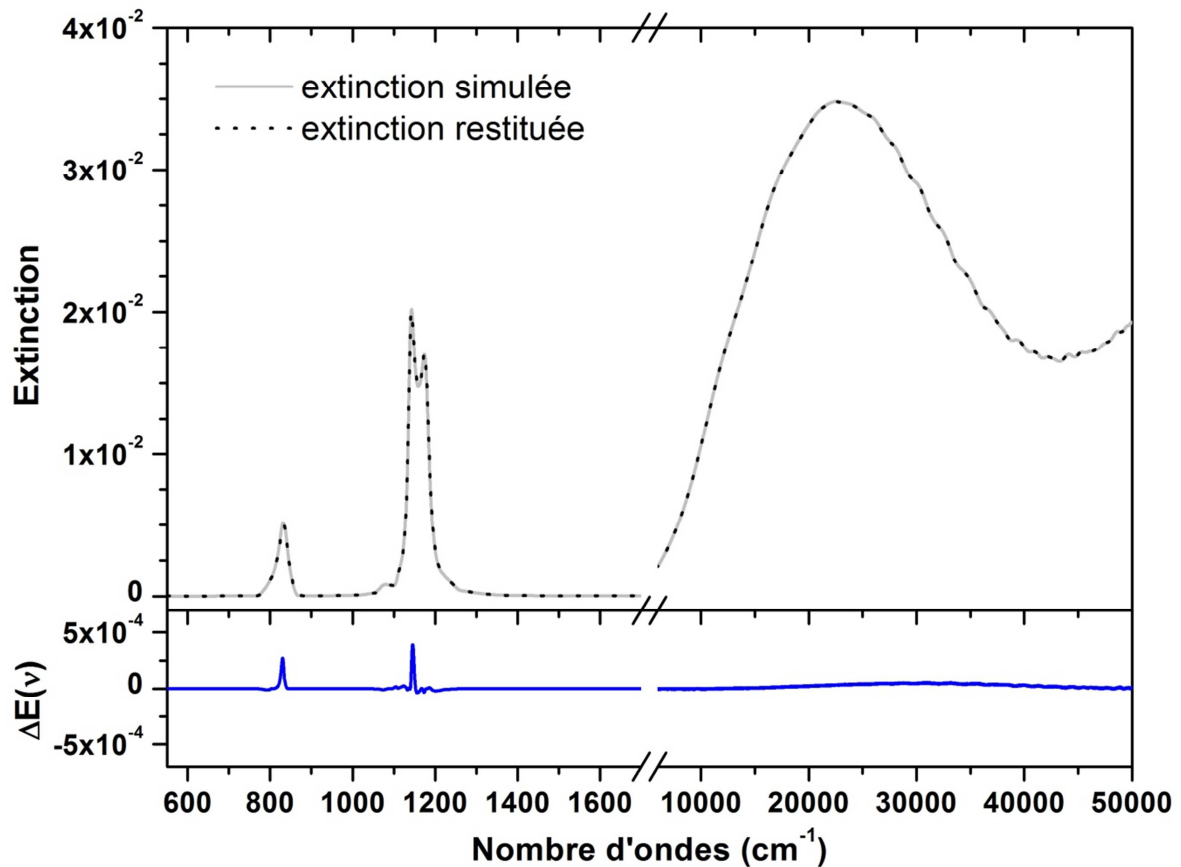


Figure 3.9 : Spectre d'extinction (550 – 50000 cm^{-1}) de particules sphériques de silice amorphe. La courbe grise représente le spectre simulé (considéré comme le spectre expérimental) à partir de la théorie de Mie, des constantes optiques issues de (Steyer *et al.* 1974) ainsi que d'une distribution en taille centrée à $D_p = 0,5 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$. La courbe en pointillés noirs représente le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques restituées par l'algorithme d'inversion, présenté schématiquement sur la Figure 3.7. La courbe bleue représente le résidu, ou encore la différence entre les deux spectres.

La Figure 3.9 montre que le spectre calculé (pointillés noirs) à partir des constantes optiques restituées par l'algorithme d'inversion est superposé avec le spectre simulé (courbe grise) à partir des données issues de la littérature (Steyer *et al.* 1974). En effet, la différence $\Delta E(\tilde{\nu})$ entre ces deux spectres (courbe bleue) est quasi-nulle : du même ordre de grandeur que le bruit numérique entre 1400 et 50000 cm^{-1} . Seule la région spectrale de l'infrarouge thermique (550 – 1400 cm^{-1}) présente une différence maximale de 2 %, notamment aux positions spectrales des deux bandes vibrationnelles centrées aux environs de 1150 et 850 cm^{-1} où l'extinction est maximale. Ceci s'explique par la présence de points d'inflexion sur la Figure 3.6, où les jacobiens de $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ sont proches de zéro.

Ces résultats montrent que le spectre d'extinction simulé est parfaitement reproduit. Cependant, ceci ne représente pas une preuve que les constantes optiques restituées sont

correctes, c'est-à-dire qu'elles respectent le critère d'unicité de la solution. Pour cela, il est nécessaire de comparer les constantes optiques restituées par l'algorithme d'inversion avec celles issues de la littérature utilisées pour simuler le spectre d'extinction initial.

5.3. Constantes optiques restituées

La comparaison entre les constantes optiques issues de la littérature (Steyer *et al.* 1974) et celles restituées par l'algorithme d'inversion pour des aérosols de silice amorphe est présentée sur la Figure 3.10. Les Figures 3.10A et 3.10B présentent respectivement cette comparaison sur la partie réelle n et sur la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction.

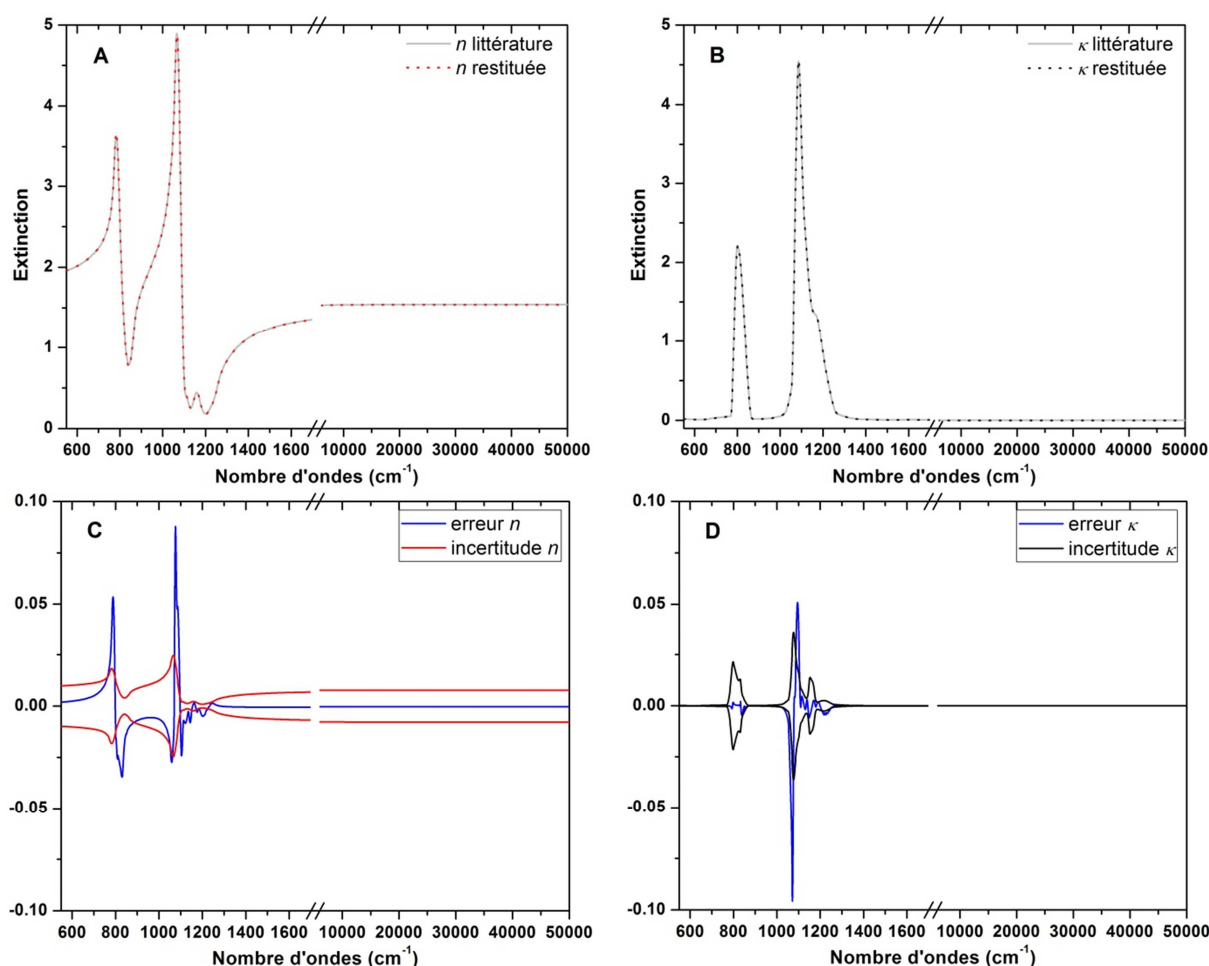


Figure 3.10 : Constantes optiques n et κ A) issues de la littérature et B) restituées par l'algorithme d'inversion ; ainsi que, les C) erreurs et les D) incertitudes associées à la restitution de ces indices.

Les Figures 3.10A et 3.10B montrent que les constantes optiques restituées par l'algorithme d'inversion sont superposées avec celles issues de la littérature (Steyer *et al.* 1974). En effet, la différence entre ces deux jeux d'ICR (courbes bleues des Figures 3.10C et 3.10D,

correspondant respectivement à la partie réelle et imaginaire) présente une différence maximale de 2 %.

5.4. Evaluation des erreurs et incertitudes

Les Figures 3.10C et 3.10D présentent les erreurs et incertitudes associées aux constantes optiques restituées. Les erreurs correspondent à la différence entre les constantes optiques issues de la littérature et celles restituées par l'algorithme d'inversion. Les incertitudes ont été déterminées à partir de l'équation (62) et sont la somme des contributions individuelles des incertitudes considérées dans cette étude (Section 4.3.3).

Pour les valeurs de n ou de κ , dans la région spectrale de l'UV-visible, les erreurs sont négligeables et les incertitudes, dominées par le bruit sur la mesure dans cette région spectrale, sont inférieures à 1 %.

Dans la région spectrale de l'infrarouge ($550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), où les bandes de vibrations sont localisées, les erreurs sont plus importantes mais ne présentent pas de biais. De plus, ces erreurs sont maximales aux points d'inflexions des jacobiens, mais restent inférieures à 2 %.

Enfin, nous pouvons constater que les incertitudes et les erreurs sont du même ordre de grandeur. Ceci implique que la procédure d'inversion permet de restituer les ICR étant les plus représentatifs de la mesure.

6. Conclusion

Dans ce Chapitre 3, nous avons présenté une nouvelle approche numérique afin de restituer les indices complexes de réfraction de particules en suspension à partir de spectres d'extinction et des distributions en taille. Cette méthode associe la théorie de Mie, la forme soustraite simple des relations de Kramers-Kronig et une méthode d'estimation optimale, dans un processus itératif. Les différentes sources d'erreurs (expérimentales et numériques) sont également prises en considération dans l'algorithme d'inversion.

Cette méthode possède l'avantage de ne nécessiter aucune connaissance *a priori* sur la composition chimique ou minéralogique et donc optique, de l'aérosol à étudier.

Nous avons également quantifié les performances de l'algorithme en l'appliquant sur un spectre d'extinction calculé à partir d'indices complexes de réfraction de silice amorphe issus

de la littérature. La comparaison des constantes optiques restituées par cette nouvelle approche ainsi que du spectre d'extinction calculé à partir de ces constantes optiques avec les données d'entrées montre que la procédure d'inversion permet de restituer des indices complexes de réfraction utilisant au mieux les mesures d'extinction.

Couplé avec le dispositif expérimental présenté dans le Chapitre 2, cette nouvelle approche permet de restituer des constantes optiques sur un large domaine spectral et avec une haute résolution spectrale.

Dans le Chapitre 4, cette approche a été appliquée sur des particules calibrées de silice amorphe et un aérosol polydispersé de quartz cristallin.

Chapitre 4 :

Détermination des indices complexes de réfraction de particules de SiO₂

1. Introduction.....	137
2. Particules calibrées : SiO ₂ amorphe sphérique	137
2.1. Choix de l'échantillon	137
2.2. Spectres d'extinction et distribution en taille	138
2.3. Constantes optiques restituées.....	140
2.4. Validation de la méthodologie	143
3. Aérosol polydispersé : SiO ₂ cristallin (quartz)	146
3.1. Choix de l'échantillon	146
3.2. Spectres d'extinction et distribution en taille	147
3.3. Constantes optiques restituées.....	148
4. Discussion.....	150
5. Conclusion	153

1. Introduction

Le dispositif expérimental et sa caractérisation ainsi que l'algorithme d'inversion permettant de restituer les constantes optiques à partir des données enregistrées en laboratoire ont été présentés. La performance de cet algorithme a également été testée avec des spectres d'extinction simulés à partir de constantes optiques de silice amorphe issues de la littérature. L'association du dispositif expérimental et de la procédure numérique forme un processus global permettant de déterminer les propriétés optiques des aérosols.

L'objectif de ce chapitre est de valider la méthodologie générale sur des particules calibrées, puis de l'appliquer sur des particules non calibrées.

Cette nouvelle approche – expérimentale et numérique – a été appliquée à deux types d'aérosols différents : des particules de silice (forme amorphe du SiO₂) calibrées et sphériques et des particules de quartz (forme cristalline du SiO₂) non calibrées. Ces deux composés ont été synthétisés dans la littérature. Néanmoins, les données disponibles dans celle-ci sont obtenues avec une résolution spectrale basse (au mieux 5 cm⁻¹). De plus, les ICR ont été obtenus sur des matériaux mis sous forme de lames fines ou de pastilles, et non en suspension.

Ainsi, dans ce chapitre, les ICR de particules en suspension pour la silice et le quartz sont redéterminés.

2. Particules calibrées : SiO₂ amorphe sphérique

2.1. Choix de l'échantillon

La silice existe sous deux formes : la forme cristalline, appelée quartz, et la forme non-cristalline, appelée amorphe (Hart 1927). Cette dernière est également le composant majoritaire des cendres volcaniques (Chapitre 1 Sections 1.3.3.2). Indépendamment de sa structure, la silice présente des caractéristiques spécifiques dans la région spectrale de l'infrarouge thermique (8 – 12 μm). Ces caractéristiques mettent en lumière la présence de bandes d'absorptions intenses, résultant des vibrations du réseau des atomes (Kitamura *et al.* 2007), et sont détectables par télédétection spatiale (Sokolik *et al.* 1998).

Les constantes optiques de la silice amorphe ont été synthétisées par (Kitamura *et al.* 2007). Ces dernières ont été principalement obtenues à partir d'échantillons mis sous forme de pastille (Chapitre 2 Section 2.2.2).

En vue de valider notre nouvelle approche, trois échantillons, sous forme de poudre, de particules sphériques de silice amorphe de tailles différentes (Fiber Optic Center, AngströmSphere, pureté 99,9 %, $D = 0,5, 1$ et $2 \mu\text{m}$, $\rho = 1800 \text{ kg.m}^{-3}$) ont été étudiés. Leurs distributions en taille et leurs spectres d'extinction associés ont été enregistrés. Les données des échantillons de $0,5$ et $1 \mu\text{m}$ ont été utilisées conjointement pour restituer, à partir de l'algorithme d'inversion, les constantes optiques de la silice amorphe. Enfin, à partir de ces constantes optiques, en utilisant la théorie de Mie et la distribution en taille des particules de $2 \mu\text{m}$ enregistrée en laboratoire, un spectre d'extinction a été simulé. Ce dernier est ensuite comparé au spectre d'extinction expérimental. Cette dernière étape permet d'affirmer que les constantes optiques restituées sont celles du matériau étudié pour des particules en suspension.

2.2. Spectres d'extinction et distribution en taille

Les particules de silice amorphe ont été introduites dans le système de génération du dispositif expérimental présenté Chapitre 2. Elles ont été mises en suspension par la mise en agitation du barreau magnétique. Le débit d'azote de 5 L.min^{-1} entraîne les particules et les met en circulation sous forme d'aérosol dans l'ensemble du dispositif expérimental.

Une fois la concentration en particules stabilisée, le granulomètre – APS ou SMPS en fonction de la taille de l'aérosol – ainsi que les deux spectromètres – IRTF et UV-visible – enregistrent, respectivement, et en simultanément la distribution en taille et le spectre d'extinction associé pendant une durée de 180 secondes.

La Figure 4.1 présente les spectres d'extinction des particules sphériques de silice amorphe ($D = 0,5$ et $1 \mu\text{m}$) enregistrés dans les domaines spectraux de l'infrarouge thermique ($650 - 2400 \text{ cm}^{-1}$) et de l'UV-visible ($9000 - 32500 \text{ cm}^{-1}$). Les spectres d'extinction expérimentaux ont été lissés par la méthode de la transformée de Fourier rapide pour réduire le bruit. Le spectre d'extinction dans la région spectrale de l'UV-visible a été interpolé pour obtenir la même résolution spectrale que dans la région spectrale de l'infrarouge thermique, à savoir 1 cm^{-1} . Cette interpolation assure un pas en nombre d'ondes

constant pour exploiter numériquement l'intégrale de Kramers-Kronig. En raison d'un faible pouvoir de transmission des fibres optiques et d'un faible rapport signal-sur-bruit, le spectre en dessous de 300 nm est difficilement exploitable. Il en est de même pour les longueurs d'onde supérieures à 1,1 μm. Ainsi, les spectres d'extinction dans la région spectrale de l'UV-visible seront présentés sur la gamme 300 nm – 1,1 μm (9000 – 32500 cm⁻¹). Enfin, pour tenir compte de la différence de longueur de trajet optique entre les deux spectromètres, les signaux d'extinction mesurés par les spectromètres IRTF et UV-visible ont été mis à l'échelle sur une longueur de trajet optique de 10 mètres, en multipliant par 10 l'amplitude des spectres d'extinction dans la région spectrale de l'UV-visible.

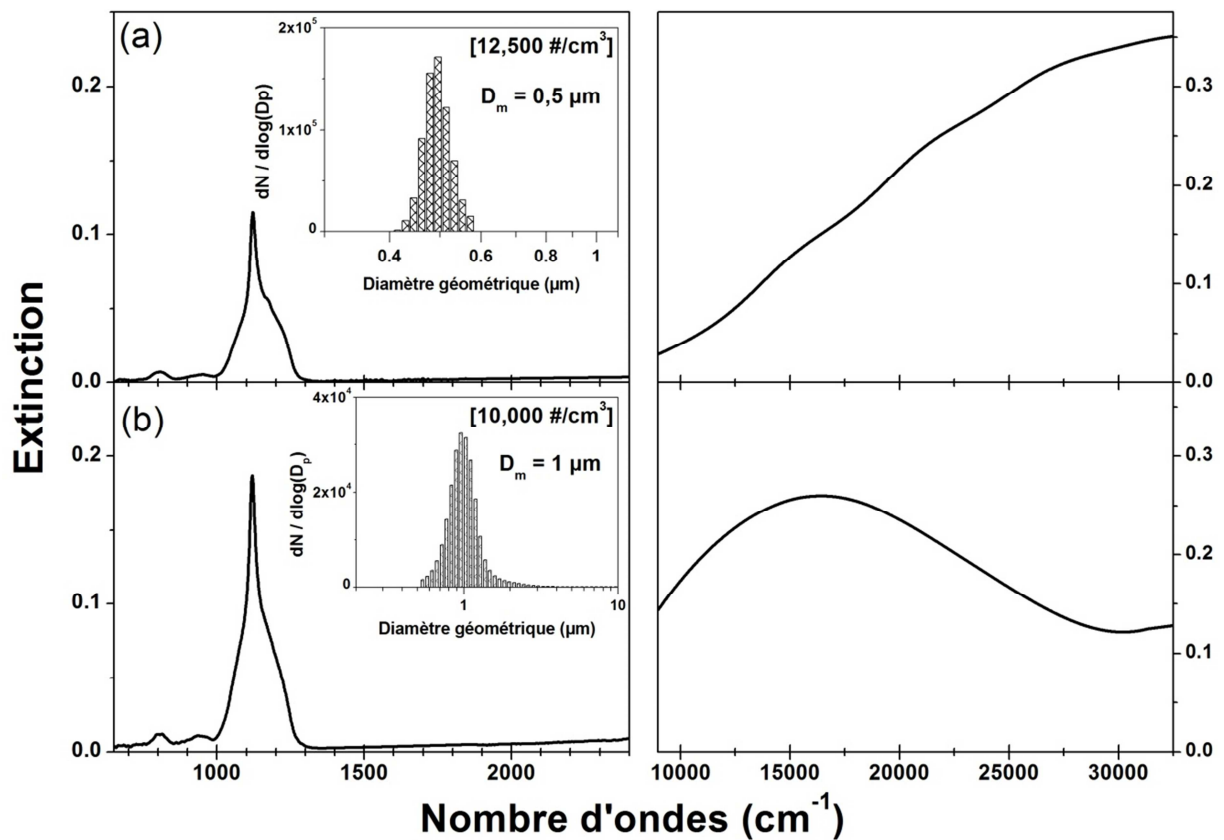


Figure 4.1 : Spectres d'extinction expérimentaux de particules sphériques de silice amorphe de a) 0,5 μm et b) 1 μm enregistrés sur un domaine spectral compris entre 650 et 32500 cm⁻¹. La partie gauche de la figure présente l'extinction dans la région spectrale de l'infrarouge thermique, où les modes de vibrations sont observables. Les encarts dans chacune des figures présentent les distributions en taille des particules ($dN/d\log(D_p)$) enregistrées par le SMPS (a) et l'APS (b).

La partie gauche de la Figure 4.1 présente une bande d'absorption intense centrée à 1118 cm⁻¹. Cette bande est assignée au mode de vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O (Kitamura *et al.* 2007). Les bandes de plus faibles intensités centrées à 807 et 950 cm⁻¹ correspondent respectivement au mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O (Kitamura *et al.* 2007) et de la bande Si-OH (Fröhlich 1989).

La partie droite de la Figure 4.1 présente l'extinction enregistrée dans la région spectrale de l'UV-visible. Nous remarquons que ces courbes présentent des oscillations lentes. Ces dernières sont dues aux interférences constructives et destructives entre les ondes diffractées et transmises. Dans cette région spectrale, où le processus de diffusion est dominant (Chapitre 3 Figure 3.6), la taille de la particule affecte le spectre d'extinction. Pour les particules de 0,5 µm, un décalage en fréquence du maximum vers les grands nombres d'ondes est observé. De plus, l'effet de la distribution en taille est aussi observé dans la région spectrale de l'infrarouge. Pour les particules de 1 µm, un décalage en fréquence de 2 cm⁻¹ vers les faibles nombres d'ondes et une légère modification de la forme de la bande principale sont observés.

Les encarts dans la Figure 4.1 présente la distribution en taille ($dN/d\log(D_p)$) enregistrée respectivement par (a) le SMPS et par (b) l'APS, pour les particules de 0,5 et 1 µm.

2.3. Constantes optiques restituées

Les parties réelles $n(\tilde{\nu})$ et imaginaires $\kappa(\tilde{\nu})$ de l'indice complexe de réfraction \tilde{m} ont été déterminées à partir de l'algorithme d'inversion présenté dans le Chapitre 3. La forme Soustraite Simple des relations de Kramers-Kronig (SSKK), la Méthode d'Estimation Optimale (MEO) et la théorie de Mie sont associées dans un processus itératif. Cet algorithme utilise le spectre d'extinction et la distribution en taille enregistrés et présentés dans la section précédente comme données d'entrée. Chaque étape de la procédure est résumée par la suite.

Néanmoins, contrairement à la démarche présentée au chapitre précédent et afin de tirer parti de la MEO, les spectres d'extinction associés aux deux distributions en taille ont été ajustés simultanément, comme suggéré par (Bluvshtein *et al.* 2012). Ce procédé permet de mieux contraindre le processus d'inversion et de tirer parti de la sensibilité des spectres d'extinction à $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$.

L'estimation initiale de la partie imaginaire κ est obtenue à partir de la théorie de Rayleigh sur l'ensemble du domaine spectral (650 – 32500 cm⁻¹). L'hypothèse de la théorie Rayleigh est valide lorsque la taille de la particule est un ordre de grandeur inférieur à la longueur d'onde (ici $D = 0,5$ et $1 \mu\text{m}$, et $\lambda = 12,5 \mu\text{m}$ au niveau de la première bande d'absorption). Lorsque la longueur d'onde diminue ($\lambda < 10 \mu\text{m}$), la théorie de Mie devient prépondérante et la théorie Rayleigh ne peut plus être utilisée. Néanmoins, cette dernière théorie permet de fournir une estimation initiale de la partie imaginaire κ . Ces valeurs, si distantes des valeurs attendues, sont réajustées par la suite par la MEO.

La forme SSKK est ensuite appliquée pour calculer la partie réelle n . Cette forme soustraite nécessite un point d'ancrage, $n(\tilde{\nu}_a)$, correspondant à la valeur de n à une fréquence choisie dans la région de l'UV-visible, où la sensibilité de la mesure est maximale pour n et minimale pour κ . La distribution spectrale des matrices jacobiniennes par rapport aux paramètres κ et n (Chapitre 3 Figure 3.6) montre que le point d'ancrage doit être pris à 14670 cm⁻¹. L'estimation initiale de $n(\tilde{\nu}_a)$ est ajustée jusqu'à minimiser la différence entre le spectre d'extinction expérimental enregistré dans la région spectrale de l'UV-visible et le spectre d'extinction calculé en utilisant la théorie de Mie et la distribution en taille.

De plus, pour estimer les valeurs de $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$, la MEO nécessite la détermination de la matrice de variance-covariance sur le bruit de la mesure \mathbf{S}_ε , l'incertitude sur la distribution en taille et la concentration en aérosol \mathbf{S}_b , ainsi que la matrice de variance-covariance *a priori* \mathbf{S}_a associée au vecteur *a priori* composé des valeurs n_a et κ_a (Chapitre 3 Section 4.5.3). \mathbf{S}_ε est estimée à partir des rapports signal-sur-bruit des différents spectromètres : 100 pour l'IRTF et 50 pour l'UV-visible (Chapitre 2 Section 6.3). \mathbf{S}_b est évaluée à partir des caractérisations faites pour l'APS et le SMPS dans le Chapitre 2. Enfin, \mathbf{S}_a est estimée à partir de la différence entre le spectre d'extinction expérimental et celui calculé à partir des valeurs *a priori* de n_a et κ_a .

Le processus itératif s'arrête lorsqu'il n'y a plus d'amélioration de la fonction χ^2 : typiquement, lorsque $\langle \Delta E(\tilde{\nu}) \rangle < 0,01$. La Figure 4.2 présente, à partir de l'algorithme développé, le meilleur ajustement possible du spectre d'extinction obtenu expérimentalement (Figure 4.1).

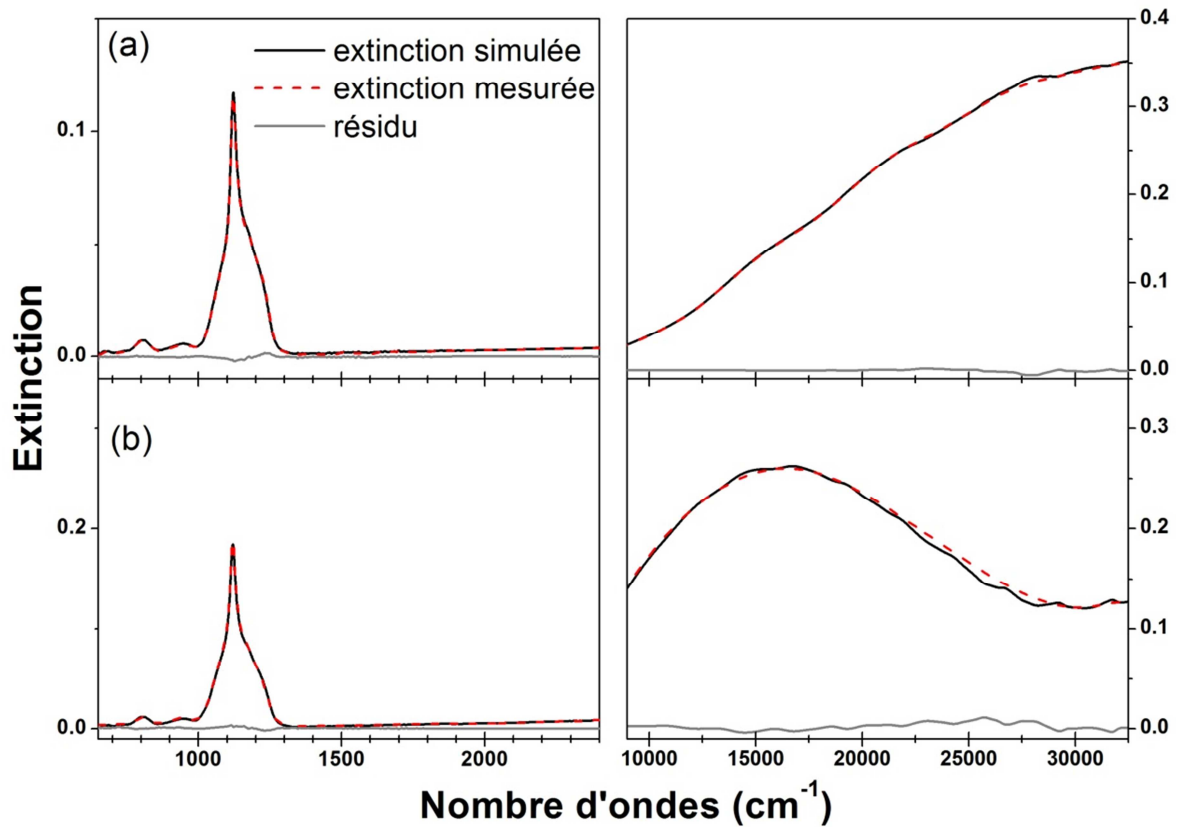


Figure 4.2 : Comparaison du spectre d'extinction expérimental (pointillés rouges) avec le spectre d'extinction simulé à partir des constantes optiques restituées (Figure 4.3) (courbe noire) pour les particules sphériques de a) 0,5 μm et b) 1 μm . La courbe grise correspond à la différence entre ces deux spectres.

La Figure 4.2 montre que le spectre d'extinction simulé reproduit pleinement les formes et les positions des différentes bandes observables sur le spectre d'extinction expérimental. De plus, les résidus entre chaque spectre d'extinction expérimentaux et simulés (courbes grises) indiquent qu'il n'y a pas de biais dans les régions spectrales de l'infrarouge et de l'UV-visible, avec une différence de 2 % sur la région spectrale de l'infrarouge thermique, notamment aux positions spectrales des deux bandes vibrationnelles centrées aux environs de 1150 et 850 cm^{-1} . En outre, cette différence est de 1 % sur la région spectrale de l'UV-visible. Ces deux différences de 2 et 1 % sont de l'ordre de grandeur du bruit instrumental.

La partie réelle n et imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction \tilde{m} de particules de silice amorphe obtenues à la fin de la procédure d'inversion sont présentées sur la Figure 4.3. Ces derniers ont permis de simuler les spectres d'extinction présentés sur la Figure 4.2.

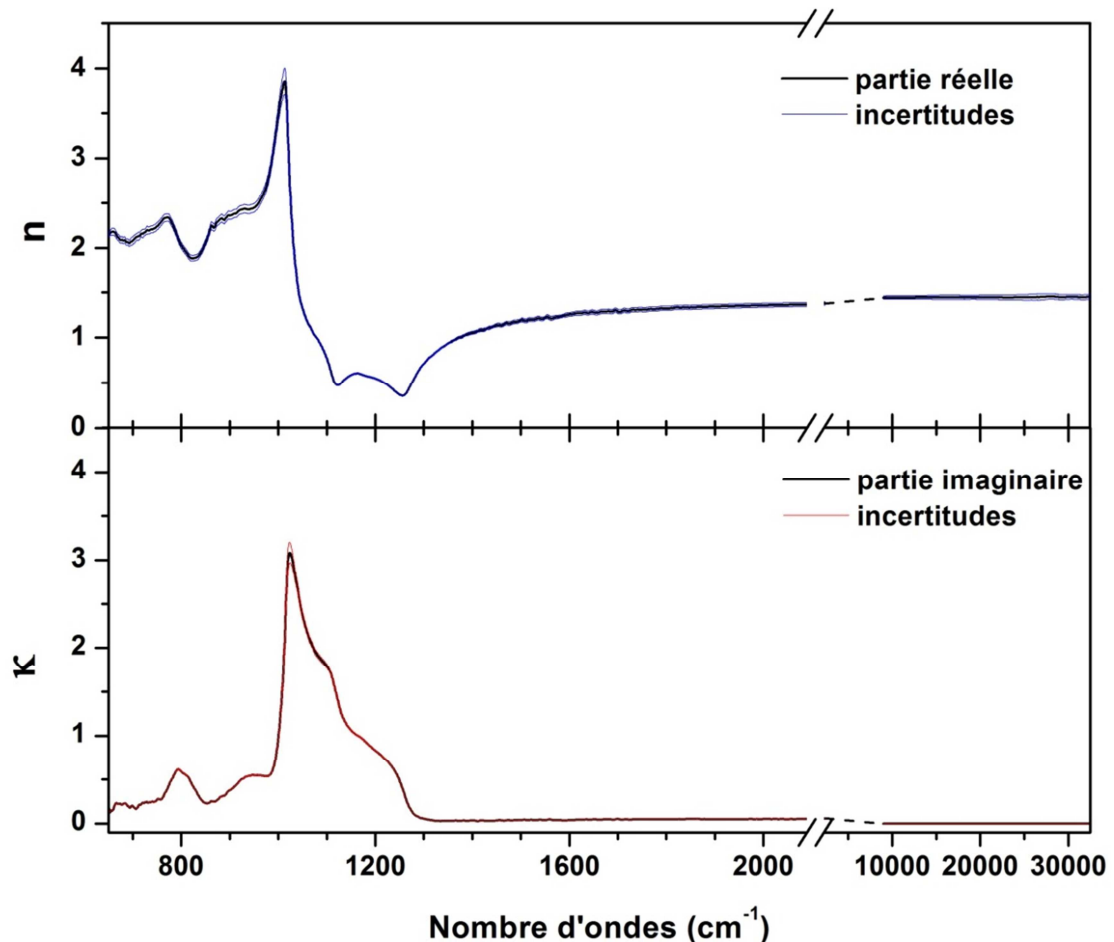


Figure 4.3 : Partie réelle et imaginaire (courbes noires) de l'indice complexe de réfraction de particules de silice amorphe restituées sur le domaine spectral allant de 650 à 32500 cm⁻¹. Les courbes bleue et rouge correspondent aux incertitudes, associées à n et κ , estimées par la procédure d'inversion.

2.4. Validation de la méthodologie

Les propriétés optiques sont dépendantes de la composition chimique de l'échantillon, et donc de son procédé de fabrication.

Néanmoins, pour s'assurer que les ICR déterminés sont ceux du matériau et non du milieu, il est nécessaire de simuler un spectre d'extinction à partir de la théorie de Mie et des constantes optiques restituées (Figure 4.3) pour des particules dont la distribution en taille est quelconque, mais connue.

Des particules sphériques de silice amorphe (Fiber Optic Center, AngströmSphere, pureté 99,9 %, $D = 2 \mu\text{m}$, $\rho = 1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ont été mises en suspension. Leur distribution en taille et le spectre d'extinction associé ont été enregistrés dans les mêmes conditions et avec la même démarche expérimentale que les tailles précédentes. La distribution en taille utilisée est présentée Figure 4.4.

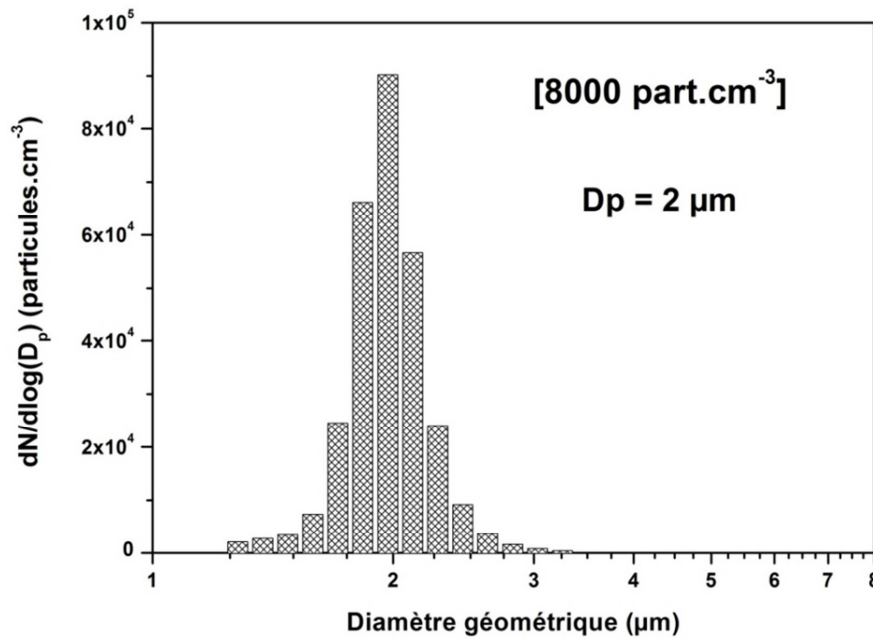


Figure 4.4 : Distribution en taille enregistrée expérimentalement par l'APS et utilisée pour le calcul du spectre simulé.

La Figure 4.5a présente la comparaison entre le spectre d'extinction expérimental enregistré en laboratoire et celui simulé à partir des constantes optiques restituées (Figure 4.3), la théorie de Mie et la distribution en taille enregistrée par l'APS (Figure 4.4). Cette comparaison a été réalisée sur tout le domaine spectral. Néanmoins, seule la région spectrale de l'infrarouge thermique ($650 - 2400 \text{ cm}^{-1}$) a été sélectionnée. Dans cette région spectrale, le spectre d'extinction contient à la fois la contribution des valeurs de n et de κ , notamment au niveau des bandes d'absorption (Chapitre 3 Figure 3.6). Le spectre d'extinction dans la région spectrale de l'UV-visible n'est pas présenté en raison d'un spectre de mauvaise qualité. Malgré cela, cette absence de spectre dans cette région spectrale n'influe en rien sur la comparaison des spectres d'extinction simulé et enregistré en laboratoire dans la région spectrale de l'infrarouge.

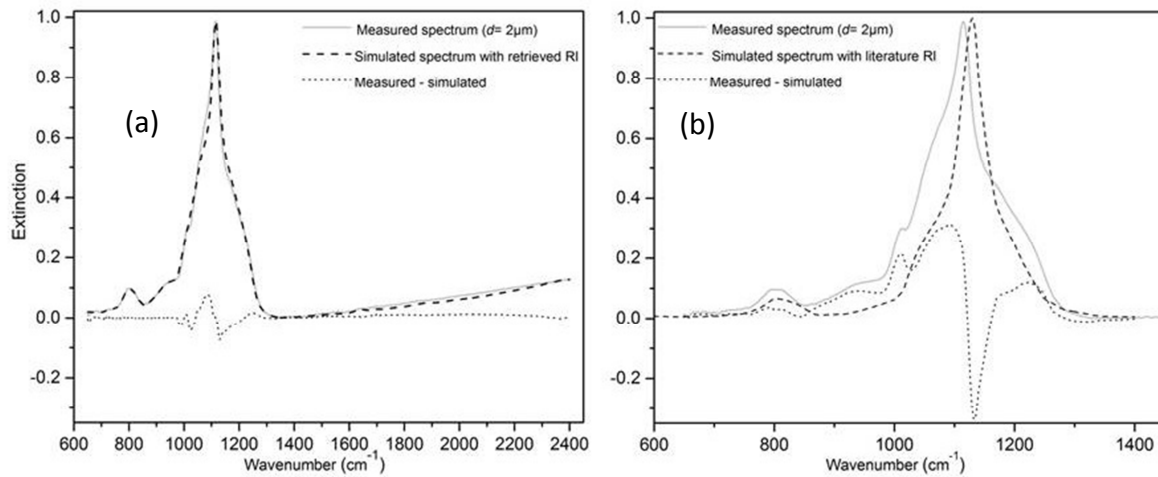


Figure 4.5 : Comparaison des spectres d’extinction mesuré (courbes grises) et simulé (pointillés noirs), à partir des constantes optiques a) présentées Figure 4.3 et b) issues de (Steyer *et al.* 1974) pour des particules sphériques de silice amorphe de 2 μm dans la région spectrale de l’infrarouge thermique (650 – 2400 cm⁻¹). Les courbes en pointillés gris correspondent à la différence entre le spectre d’extinction mesuré et celui simulé.

La Figure 4.5b présente la comparaison entre le spectre d’extinction expérimental enregistré en laboratoire et celui simulé à partir des constantes optiques issues de (Steyer *et al.* 1974). Contrairement à la Figure 4.5a, d’importantes différences en termes de forme et de positions des différentes bandes sont observées. De plus, le résidu entre le spectre expérimental et simulé (courbe grise en pointillés) indique une importante différence entre ces deux spectres. Une différence maximale de 35 % et un décalage en fréquence de 15 cm⁻¹ sont observés au niveau de la bande principale d’absorption. Ce qui a une importance cruciale pour la télédétection, notamment dans le cas du quartz.

La Figure 4.5a montre que le spectre d’extinction simulé reproduit correctement les formes et les positions des différentes bandes observables sur le spectre d’extinction expérimental. De plus, le résidu entre le spectre expérimental et simulé (courbe en pointillés gris) indique qu’il n’y a pas de biais et une faible différence entre ces deux spectres. Une différence maximale de 7 % et un décalage en fréquence de 0,7 cm⁻¹ sont observés au niveau du maximum de la bande principale d’absorption. Ce décalage est inférieur à la résolution spectrale dans l’infrarouge. Les positions spectrales des différences maximales correspondent aux points d’inflexion des jacobiens (Chapitre 3 Figure 3.6). Pour ces positions spectrales, les erreurs sont maximales (Chapitre 3 Figures 3.10C et 3.10D). De plus, les incertitudes des constantes optiques restituées contribuent à une différence maximale

inférieure à 3 % sur les spectres d'extinction calculés et à un décalage spectral inférieur à la résolution spectrale (0,5 cm⁻¹). Par conséquent, l'accord global entre les valeurs mesurées et celles simulées pour l'extinction des particules sphériques de silice amorphe confirme que cette méthodologie restitue les constantes optiques de particules en suspension.

3. Aérosol polydispersé : SiO₂ cristallin (quartz)

3.1. Choix de l'échantillon

Le quartz (forme cristalline de la silice) est le composant majoritaire des poussières désertiques (Chapitre 1 Sections 1.3.2.2). Tout comme la silice amorphe, le quartz présente des caractéristiques spécifiques dans la région spectrale de l'infrarouge thermique (8 – 12 μm) et sont détectables par télédétection spatiale (Sokolik *et al.* 1998).

(Longtin *et al.* 1988 ; Peterson et Weinman 1969 ; Spitzer et Kleinman 1961), par exemple, ont étudiés les constantes optiques du quartz. Ces dernières ont été principalement obtenues à partir d'échantillons sous forme de prisme ou de lame fine (Chapitre 2 Section 2.2.2).

Le quartz est un milieu biréfringent (milieu dans lequel un rayonnement électromagnétique se propage de façon anisotrope). Ainsi, l'ICR n'est pas unique, il dépend de la direction de polarisation de l'onde lumineuse. Il existe cependant au moins une direction privilégiée pour laquelle l'ICR est indépendante de la direction de polarisation. Une telle direction est appelée axe optique du milieu. Le quartz est un matériau uniaxe qui ne possède qu'un seul axe optique. Ces matériaux uniaxes possèdent deux ICR principaux : un couple d'indice ordinaire (n_o, κ_o) et un couple d'indice extraordinaire (n_e, κ_e).

En vue d'appliquer notre nouvelle approche sur un ensemble de particules polydispersées, un échantillon, sous forme de poudre, de particules de quartz (Sigma Aldrich, Fluka, pureté 99 %, $D = 0,5-10 \mu\text{m}$, $\rho = 2600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a été mis en suspension. Ces particules sont issues d'un cristal broyé. Ainsi, bien que dans un cristal la matière soit assemblée de manière régulière, nous supposons que lors de leur mise en suspension, les particules seront orientées aléatoirement. Par conséquent, dans cette hypothèse, la diffusion est moyennée et l'écart avec les résultats obtenus par la théorie de Mie sur des particules considérées comme sphériques est alors minime (Pujol *et al.* 2012). Sa distribution en taille et son

spectre d'extinction associé ont été enregistrés. Ces données ont été utilisées pour restituer, à partir de l'algorithme d'inversion, les constantes optiques du quartz. En travaillant avec un échantillon contenant des particules polydispersées et orientées aléatoirement, cette étude permet de faire un premier pas vers l'application de cette méthodologie à des échantillons issus de prélèvements *in-situ*.

3.2. Spectres d'extinction et distribution en taille

Le spectre d'extinction et la distribution en taille des particules de quartz ont été mesurés à partir de la méthodologie expérimentale employée pour les particules de silice amorphe, présentée dans la section précédente. De plus, les spectres d'extinction ont fait l'objet des mêmes traitements : réduction du bruit, interpolation sur 1 cm⁻¹ et mise à l'échelle sur une longueur de trajet optique de 10 mètres.

La Figure 4.6 présente les spectres d'extinction des particules de quartz enregistrées dans les domaines spectraux de l'infrarouge thermique (650 – 2400 cm⁻¹) et de l'UV-visible (9000 – 32500 cm⁻¹).

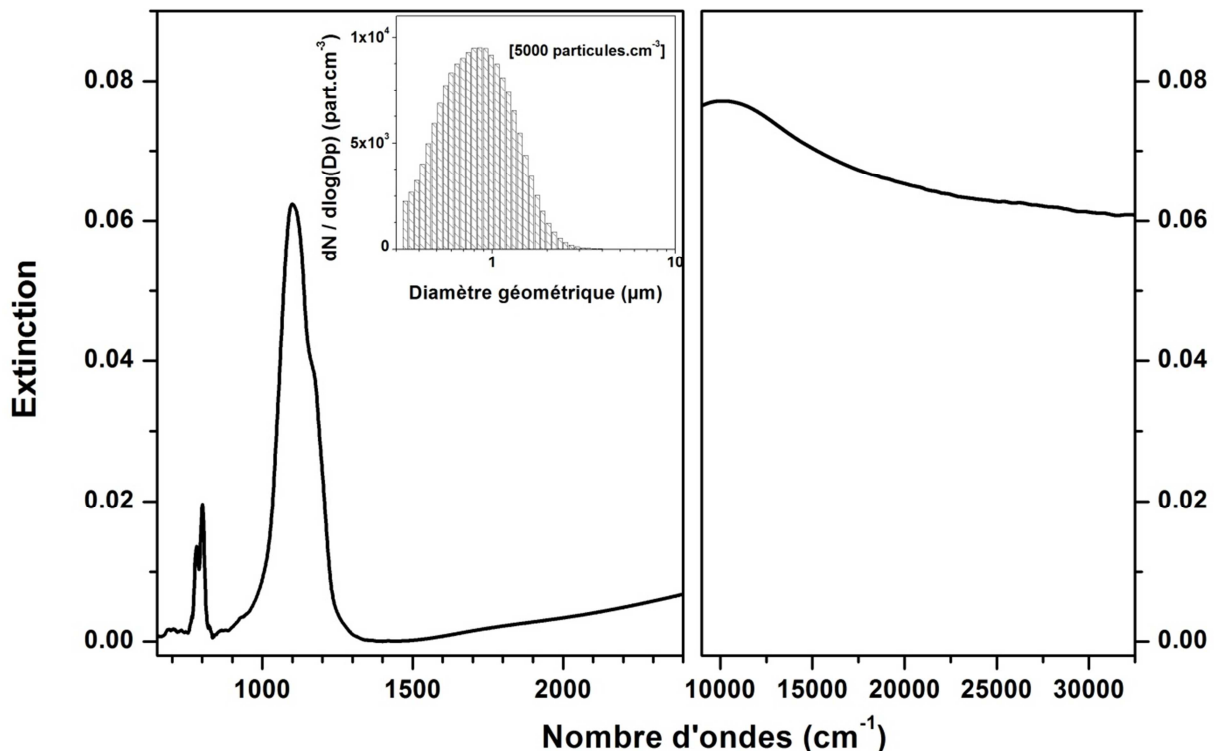


Figure 4.6 : Spectre d'extinction expérimental de particules de quartz enregistré sur un domaine spectral compris entre 650 et 32500 cm⁻¹. La partie gauche de la figure présente l'extinction dans la région spectrale de l'infrarouge thermique, où les modes de vibrations sont observables. L'encart dans la figure présente la distribution en taille des particules ($dN/d\log(D_p)$) enregistrée par l'APS.

La partie gauche de la Figure 4.6 présente le spectre d'extinction des particules de quartz enregistré dans la région spectrale de l'infrarouge. Tout comme pour la silice amorphe (Section 2.2), la bande d'absorption intense centrée à 1100 cm⁻¹ et la bande d'absorption centrée aux environs de 800 cm⁻¹ sont assignées, respectivement, au mode de vibration d'élongation asymétrique et au mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O (Kitamura *et al.* 2007). Néanmoins, la bande centrée aux environs de 800 cm⁻¹ présente une double structure. Les deux maxima de cette bande sont centrés à 782 et 801 cm⁻¹ et sont associés respectivement à la contribution de l'ICR extraordinaire et ordinaire du quartz (Saksena 1940).

La partie droite de la Figure 4.6 présente l'extinction enregistrée dans la région spectrale de l'UV-visible. Nous observons que cette courbe présente un maximum à environ 10100 cm⁻¹. Ce maximum est exploité, dans la section suivante, afin de déterminer le point d'ancrage.

L'encart dans la Figure 4.6 présente la distribution en taille ($dN/d\log(D_p)$) des particules de quartz enregistrée par l'APS. La concentration en nombre de particule est de 5000 particules.cm⁻³. La distribution en taille est caractérisée par un mode unique centré à environ 1 μm.

3.3. Constantes optiques restituées

Les parties réelles $n(\tilde{\nu})$ et imaginaires $\kappa(\tilde{\nu})$ de l'ICR \tilde{m} ont été déterminées à partir de la méthodologie numérique employée pour les particules de silice amorphe, présentée dans la section précédente. Pour cela, le point d'ancrage est pris à 10100 cm⁻¹.

La Figure 4.7 présente le meilleur ajustement possible du spectre d'extinction expérimental à partir de l'algorithme développé.

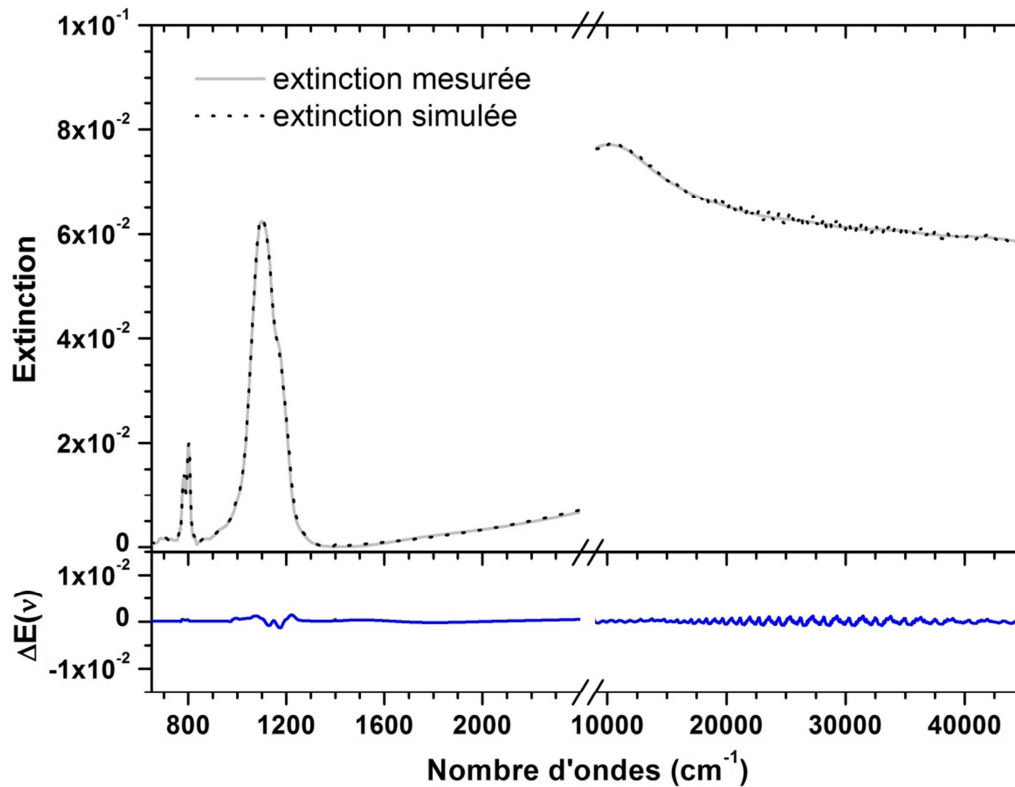


Figure 4.7 : Comparaison du spectre d'extinction expérimental (courbe grise) avec le spectre d'extinction simulé à partir des constantes optiques restituées (Figure 4.6) (pointillés noirs) pour les particules de quartz. La courbe bleue représente la différence entre les deux spectres.

La Figure 4.7 montre que le spectre d'extinction simulé reproduit pleinement les formes et les positions des différentes bandes observables sur le spectre d'extinction expérimental. De plus, le résidu entre le spectre d'extinction expérimental et simulé (courbe bleue) montre qu'il n'y a pas de biais dans les régions spectrales de l'infrarouge et de l'UV-visible, indiquant que le processus itératif est arrivé à son terme. Ainsi, le choix de la fréquence du point d'ancrage et de l'évolution des valeurs de $n(\tilde{\nu})$ à partir de ce point est validé. Le résidu présente également une différence de l'ordre de 4 % sur la région spectrale de l'infrarouge, notamment aux positions spectrales des deux bandes vibrationnelles centrées aux environs de 1100 et 800 cm^{-1} . En outre, cette différence est de l'ordre de 2 % sur la région spectrale de l'UV-visible. Ces deux différences de 4 et 2 % sont équivalentes aux différences obtenues par la procédure numérique sur des spectres simulés (Chapitre 3 Section 5.4). Par conséquent, nous pouvons accorder du crédit quant aux ICR restitués.

Les parties réelle n et imaginaire κ de l'ICR \tilde{m} de particules de quartz obtenues à la fin de la procédure d'inversion sont présentées sur la Figure 4.8. Ces dernières ont permis de simuler les spectres d'extinction présentés sur la Figure 4.7.

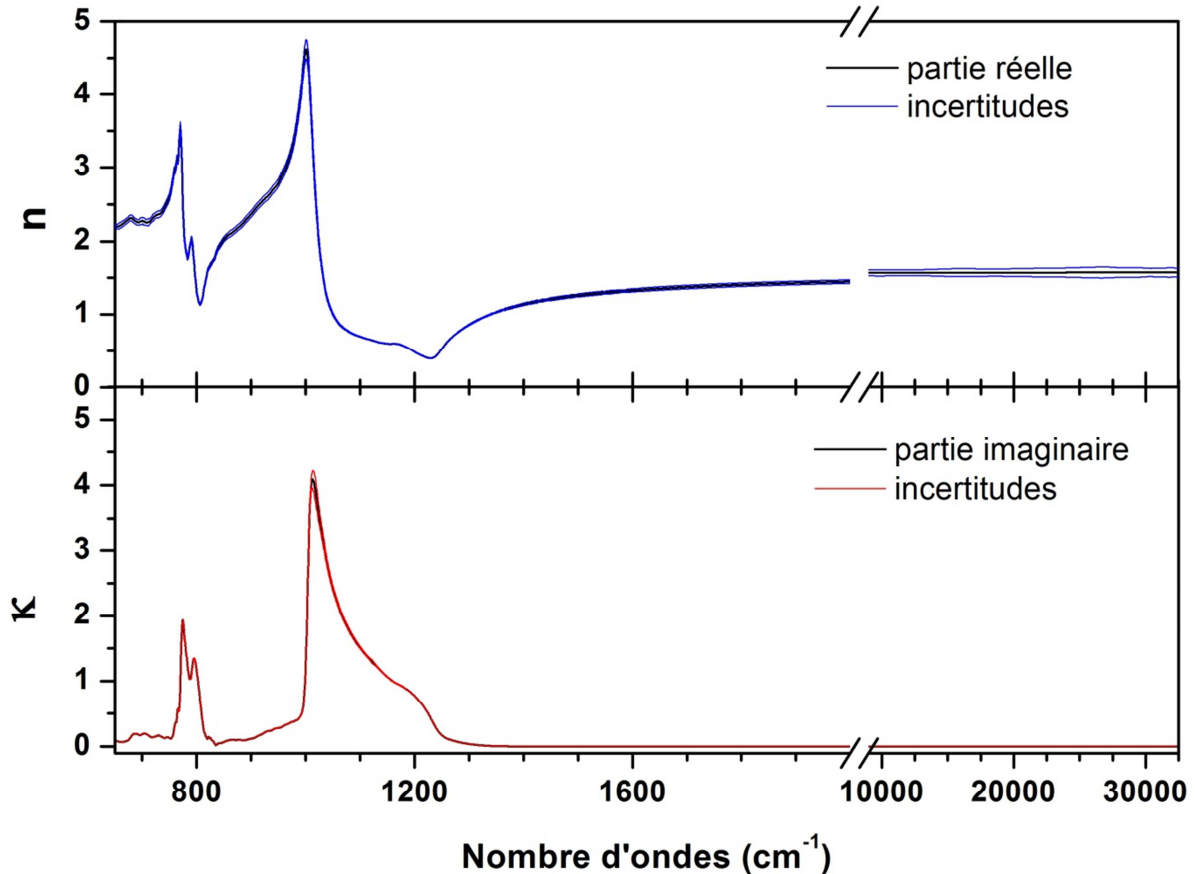


Figure 4.8 : Parties réelle et imaginaire (courbes noires) de l'indice complexe de réfraction de particules de quartz restituées sur le domaine spectral allant de 650 à 32500 cm⁻¹. Les courbes bleue et rouge correspondent aux incertitudes, associées à n et κ , estimées par la procédure d'inversion.

4. Discussion

L'échantillon de quartz (SiO₂ cristallin) est sous forme de poudre, ce qui implique que sa distribution en taille est polydispersée et qu'un effet de forme peut influencer l'interaction rayonnement-particule. Cela a pour conséquence que les conditions d'enregistrement sont au plus proche de celles d'un échantillon issu de prélèvement. Bien que les particules ne soient ni sphériques ni calibrées, notre nouvelle approche peut être utilisée. En effet, le code de Mie pour cet échantillon peut être employé. Par conséquent, l'ensemble de la procédure, expérimentale et numérique, permet de traiter des prélèvements.

Les travaux de (Sokolik 2002) suggèrent que les mesures à haute résolution spectrale dans la région 1099-1200 cm⁻¹, dans laquelle la bande de vibration Si-O absorbe, peut être particulièrement déterminante pour déterminer la composition minéralogique d'un aérosol.

Dans cette étude, les spectres d'extinction ont été enregistrés dans la région spectrale de l'infrarouge avec une résolution spectrale de 1 cm⁻¹. Cette résolution permet l'observation de la double structure au niveau de la bande à 800 cm⁻¹. Néanmoins, à partir des constantes optiques issues de la littérature (Longtin *et al.* 1988), le spectre d'extinction simulé ne met pas en évidence la présence de ce double pic. La Figure 4.9 présente le spectre d'extinction enregistré en laboratoire de particules de quartz comparé au spectre d'extinction simulé à partir des constantes optiques de (Longtin *et al.* 1988), de la théorie de Mie et de la distribution en taille enregistrée en laboratoire (Figure 4.6).

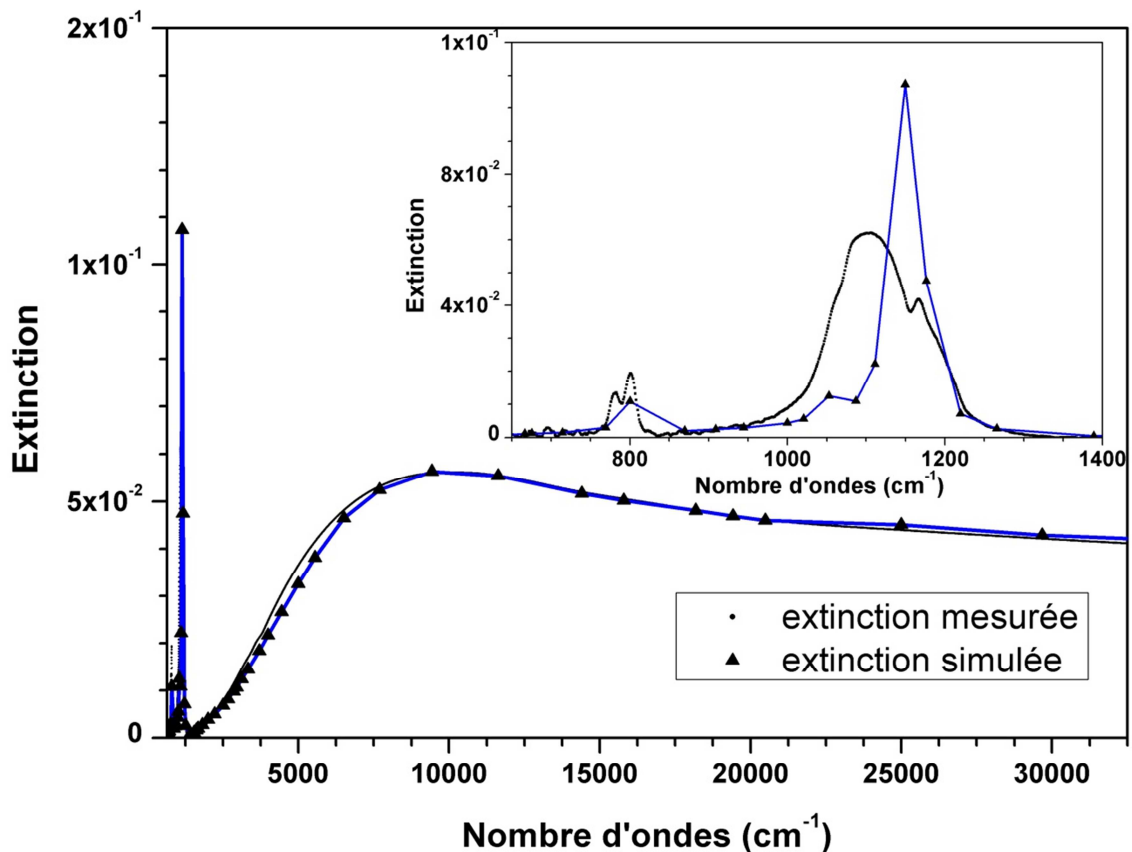


Figure 4.9 : Comparaison entre spectre d'extinction expérimental (pointillés noirs) et spectre d'extinction simulé à partir des ICR issus de (Longtin *et al.* 1988), de la théorie de Mie et de la distribution en taille Figure 4.6. Ce spectre simulé est représenté par la courbe bleue liant les triangles noirs.

Dans la région spectrale de l'UV-visible, le spectre d'extinction simulé ajuste le spectre d'extinction expérimental. Néanmoins, cette figure montre que le spectre d'extinction simulé à partir des constantes optiques de (Longtin *et al.* 1988) ne permet pas de reproduire les mesures réalisées en laboratoire dans la région spectrale de l'infrarouge. Une variation spectrale et en intensité est observée. Au niveau de la bande principale d'absorption (1100 cm⁻¹), un facteur d'environ 2 est observé entre les maxima des bandes mesurées et simulées. Ce même facteur se retrouve dans les travaux de (Mogili *et al.* 2007). Les auteurs ont mesuré l'extinction de particules de quartz et ont comparé cette mesure à un spectre simulé, en utilisant la théorie de Mie et les ICR de (Longtin *et al.* 1988). Par conséquent, les mesures réalisées en laboratoire sont conformes aux mesures de (Mogili *et al.* 2007). Ainsi, les constantes optiques de la littérature ne sont pas représentatives des conditions d'enregistrement pour des particules. Ces erreurs peuvent également affecter la détermination de paramètres aérosols (par exemple la distribution en taille) basée sur les observations de la télédétection réalisées à haute résolution spectrale.

Les triangles noirs sur la Figure 4.9 correspondent aux intervalles spectraux. La résolution de 50 cm⁻¹ au niveau de la bande d'absorption située à environ 800 cm⁻¹ ne permet pas de distinguer le double pic observé expérimentalement. Le spectre d'extinction simulé à partir des ICR de (Longtin *et al.* 1988) est une pondération (respectivement de 2/3-1/3) des spectres d'extinction calculés séparément avec les ICR ordinaire et extraordinaire. Bien que la résolution spectrale soit limitée au niveau de la bande d'absorption à environ 800 cm⁻¹, le couple de constantes optiques extraordinaires sont de surcroît sous-estimé.

Néanmoins, à partir de notre nouvelle méthodologie, les ICR restitués, associés à la théorie de Mie, permettent de simuler avec une erreur maximale de 4 % le spectre d'extinction expérimental. La mesure de ce dernier à haute résolution spectrale (1 cm⁻¹ dans le domaine de l'infrarouge) permet d'observer les deux bandes d'absorption situées à environ 800 cm⁻¹. Par conséquent, les mesures à haute résolution spectrale et sur des échantillons proches du prélèvement permettent de valider notre méthodologie dans son ensemble.

5. Conclusion

Le SiO₂, sous forme cristalline et amorphe, est le composé majoritaire des aérosols désertiques et volcaniques, respectivement. C'est pourquoi l'ensemble de la méthodologie a été appliquée sur ces particules.

Tout d'abord, afin de pouvoir valider la méthodologie dans son ensemble, celle-ci a été appliquée sur des particules calibrées de silice amorphe ($D = 0,5$ et $1 \mu\text{m}$). Les ICR de ces particules mises en suspension ont ainsi été restitués. Ces ICR ont été employés, en combinant la théorie de Mie et une distribution en taille enregistrée en laboratoire, afin de simuler un spectre d'extinction ($D = 2 \mu\text{m}$). Ce dernier a été comparé avec le spectre d'extinction enregistré en laboratoire associé à la précédente distribution en taille. Cette comparaison a démontré que la méthodologie proposée, dans son ensemble, permet de restituer les constantes optiques du matériau et non du milieu.

Par la suite, cette méthodologie a été appliquée sur des particules de quartz polydispersées. L'écart de 4 % et de 2 % dans les régions spectrales de l'infrarouge et l'UV-visible ainsi que l'absence de biais entre le spectre d'extinction simulé, à partir des constantes optiques restituées, et le spectre d'extinction enregistré en laboratoire permet de valider les différentes étapes de la méthodologie dans son ensemble. Ainsi, cette dernière peut être appliquée sur des échantillons issus de prélèvements *in-situ*.

Ce travail a débuté sur des échantillons de cendres volcaniques fournis par Lieven Clarisse (Université Libre de Bruxelles). Leur distribution en taille et le spectre d'extinction associé ont été enregistrés dans les mêmes conditions et avec la même démarche expérimentale que les échantillons cités précédemment. La Figure 4.10 présente un exemple de spectre d'extinction et de distribution en taille enregistrés en laboratoire sur des cendres volcaniques provenant du volcan Cordon Caulle.

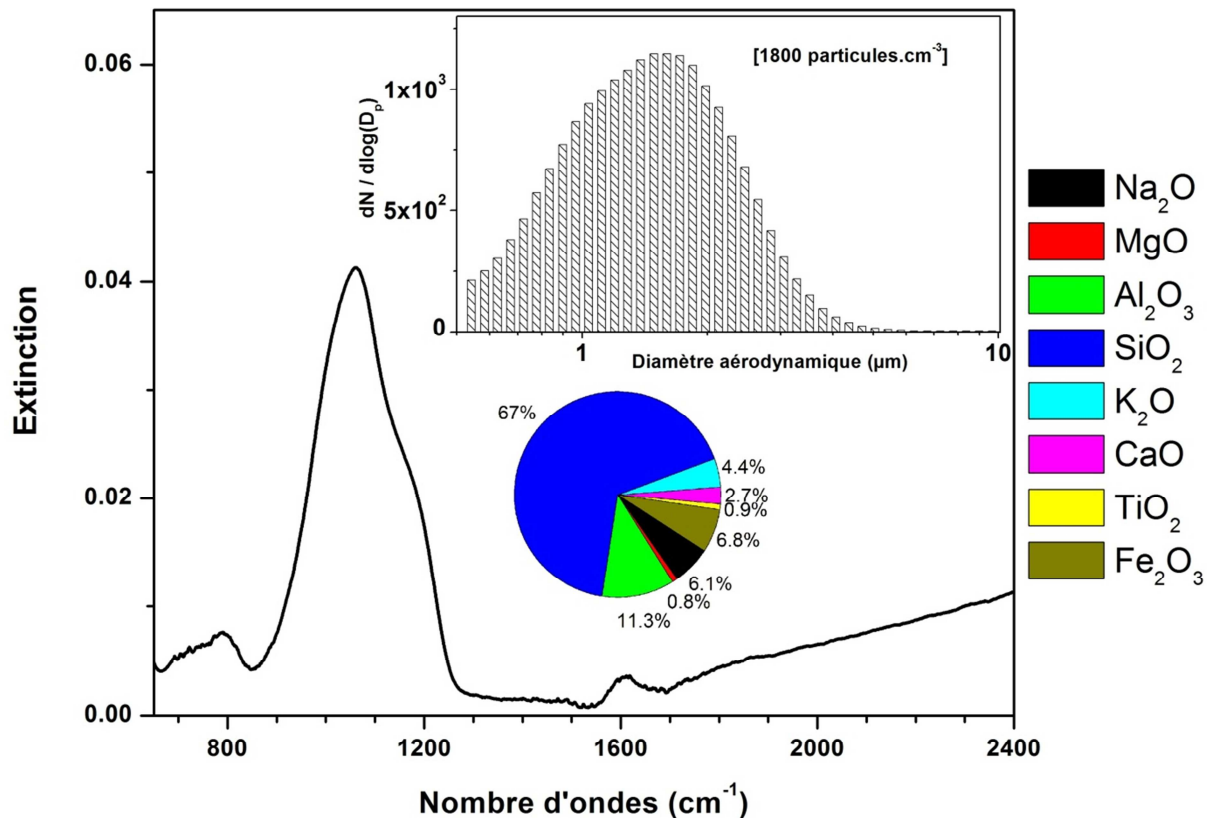


Figure 4.10 : Spectre d'extinction dans la région spectrale de l'infrarouge, distribution en taille et composition en oxyde déterminée par spectrométrie de RFX d'un échantillon de cendres volcaniques provenant du volcan Cordon Caulle.

La Figure 4.10 représente le spectre d'extinction et la distribution en taille d'un échantillon de cendres volcaniques provenant du volcan Cordon Caulle. Le spectre d'extinction, lissé par la méthode de la transformée de Fourier rapide pour réduire le bruit, présente deux bandes principales d'absorption centrées vers 1062 et 791 cm^{-1} . Ces deux bandes peuvent être attribuées aux modes de vibrations du SiO_2 (Section 2.2). La bande comprise entre 1500 et 1700 cm^{-1} résulte de la présence d'eau dans le spectre d'extinction.

L'objectif de ce travail initié, et repris dans le travail de thèse d'Alexandre Deguine, est de faire le lien entre propriétés optiques et chimiques de ces cendres volcaniques. En effet, la composition chimique de ces différents échantillons est fonction de l'origine géographique de l'échantillon et permet notamment d'identifier le type de volcan émetteur des cendres volcaniques. Pour cela, la composition chimique de ces dernières a été déterminée (à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille par Mr Roussel et Mr Vandewalle) par spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (FRX). La Figure 4.10 présente également la composition en

oxyde de l'échantillon provenant du volcan Cordon Caulle. Par exemple, la silice (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃) sont les composés majoritaires constituant l'échantillon.

Ainsi, pour chaque échantillon, le but est de déterminer l'ICR pour une composition chimique donnée. Par conséquent, les ICR ainsi déterminés viendront agrémenter les bases de données, peu renseignées actuellement pour les cendres volcaniques et pour lesquelles le lien avec la composition chimique n'est pas toujours réalisé.

Conclusions générales
et
perspectives

Dans le but d'améliorer les connaissances de l'effet radiatif des aérosols, l'objectif principal est de diminuer les incertitudes sur les propriétés optiques des aérosols. Pour cela, il est primordial de disposer d'informations les plus rigoureuses possibles sur la composition chimique (Claquin *et al.* 1998 ; Mishchenko *et al.* 2004 ; Sokolik *et al.* 1998), la distribution en taille et la forme des particules (Claquin *et al.* 1998 ; Mishchenko *et al.* 2004 ; Sokolik et Toon 1999 ; Zhao *et al.* 2013), ainsi que d'une connaissance complète des propriétés d'absorption et de diffusion des particules sur un domaine spectral le plus large possible (Ball *et al.* 2015 ; Otto *et al.* 2009). C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'est inscrit.

L'objectif de cette thèse a été de développer une méthodologie robuste et versatile dans le but de déterminer les indices complexes de réfraction de particules en suspension dont la composition chimique et la distribution en taille sont connues.

Ce travail de thèse s'est articulé autour de deux parties principales que sont, tout d'abord, la mise en place et la caractérisation d'un montage expérimental permettant d'enregistrer simultanément la distribution en taille et le spectre d'extinction de particules en suspension et, ensuite, l'emploi d'une procédure numérique afin de restituer les indices complexes de réfraction des particules étudiées.

Dans un premier temps, nous avons mis en place un dispositif expérimental. Son principe consiste à générer un aérosol dont la concentration en nombre de particules est constante dans le temps, puis à enregistrer simultanément sa distribution en taille et son spectre d'extinction avec une haute résolution spectrale. Ce spectre d'extinction est enregistré sur un domaine spectral très étendu ($650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $8900 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) et avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} dans le domaine spectral de l'infrarouge et de 1 nm dans celui de l'UV-visible. Les erreurs et incertitudes des différents instruments de mesure (APS ou SMPS) ont été caractérisées. Celles-ci représentent, 8 % pour la taille et 10 % pour la concentration en nombre de particules pour l'APS, et 4 % pour la taille et 5 % pour la concentration en nombre de particules pour le SMPS. Concernant les spectromètres, les incertitudes de mesures liées aux spectres d'extinction sont plus délicates à estimer car elles englobent d'une part le bruit des détecteurs, les fluctuations aléatoires des sources (UV-visible notamment) ou des artéfacts dus à d'éventuels dépôts de poussières sur les éléments optiques. Pour réduire le bruit, les signaux ont été lissés. Quant aux artéfacts ou fluctuations

de la source, nous avons pris soin de ne traiter que les séries de mesure pour lesquelles l'extinction est proportionnelle à la concentration en particule, soit lorsque la loi de Beer-Lambert était vérifiée. Ainsi, ceci a permis d'une part de quantifier les différentes erreurs et incertitudes associées à la mesure de manière rigoureuse et d'autre part, de valider les hypothèses nécessaires pour l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (milieu dilué et approximation de simple diffusion).

Cette étude de la performance du dispositif expérimental a montré que celui-ci permettait de répondre aux exigences de notre objectif, à savoir de disposer d'informations les plus rigoureuses possibles sur la distribution en taille et sur les propriétés d'absorption et de diffusion de particules en suspension sur un domaine spectral très étendu ($650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $8900 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) dont la composition chimique et la forme des particules sont connues. Néanmoins, il est indispensable de développer une procédure numérique pour restituer les indices complexes de réfraction à partir des données enregistrées en laboratoire.

Dans un second temps, une nouvelle approche numérique a donc été développée afin de restituer les indices complexes de réfraction de particules en suspension à partir de spectre d'extinction et de distribution en taille. Cette méthode associe la théorie de Mie, la forme soustraite simple des relations de Kramers-Kronig et une méthode d'estimation optimale, dans un processus itératif. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter aucune connaissance *a priori* sur la composition chimique ou minéralogique de l'aérosol à étudier. Les distributions granulométriques et les spectres d'extinction enregistrés en laboratoire sont les données d'entrée de la procédure numérique permettant de restituer les constantes optiques κ et n . De plus, les différentes erreurs et incertitudes inhérentes aux instruments de mesure ayant été caractérisées, celles-ci pourront être prises en compte, comme contraintes, dans cette procédure. Les performances de l'algorithme ont également été quantifiées, en l'appliquant sur un spectre d'extinction calculé à partir d'indices complexes de réfraction de silice amorphe issus de la littérature. La comparaison entre les constantes optiques restituées par cette nouvelle approche et les constantes optiques issues de la littérature, qui ont permis de simuler le spectre d'extinction utilisé en donnée d'entrée,

montre que la procédure d'inversion permet de restituer des indices complexes de réfraction utilisant au mieux les mesures.

Par conséquent, en couplant le dispositif expérimental et la procédure numérique, cette nouvelle approche permet de restituer les indices complexes de réfraction de particules en suspension sur un large domaine spectral et avec une haute résolution spectrale.

Cette nouvelle approche a été appliquée afin de restituer les constantes optiques de particules en suspension de SiO₂ sous forme amorphe (silice) et cristalline (quartz). Ces deux composés constituent la fraction majoritaire des aérosols volcaniques et désertiques. La méthodologie, dans son ensemble, a tout d'abord été validée sur des particules calibrées de silice amorphe. Les ICR, déterminés à partir des spectres d'extinction et des distributions en taille, ont été restitués à partir de particules de diamètre 0,5 et 1 µm. Afin de valider la méthodologie complète, un spectre d'extinction a été simulé à partir des ICR restitués et d'une distribution en taille centrée à 2 µm. Ce spectre reproduit parfaitement, avec une erreur maximale de 7 %, le spectre d'extinction mesuré qui correspond à la distribution en taille précédente. Cette comparaison a démontré que la méthodologie proposée permet de restituer les constantes optiques du matériau. Elle a ensuite été appliquée pour des particules de quartz polydispersées. Les ICR restitués pour cet échantillon sont une première étape à l'application du processus global sur des échantillons issus de prélèvements *in-situ*.

Dispositif expérimental : limites et évolutions

La principale limite du dispositif expérimental a été le manque de sensibilité du spectromètre UV-visible ainsi que la dérive de l'intensité de la source UV-visible. En effet, ceci a rendu difficile l'exploitation des spectres d'extinction dans cette région spectrale. Par exemple, dans la portion de spectre comprise entre 11500 et 20000 cm⁻¹, l'intensité de bruit du détecteur I_{fond} peut représenter 15 à 20 % du signal reçu par le détecteur sans aérosol I_0 . Une mesure plus régulière de l'intensité émise par la source sera désormais possible lors de la mesure des spectres d'extinction (thèse Alexandre Deguine).

Par ailleurs, l'ensemble du domaine spectral n'est pas couvert par les spectromètres, principalement dans la région se situant entre 3500 et 9000 cm^{-1} . Afin de pouvoir enregistrer un spectre d'extinction continu, il serait judicieux de pouvoir combler ce vide. Cela éviterait, notamment, d'une part, d'extrapoler le spectre entre les deux domaines spectraux couvert par les deux spectromètres et donc d'induire de potentielles erreurs ; d'autre part, de ne pas pouvoir estimer la valeur de n au point d'ancrage où la sensibilité sur ce paramètre est maximale. En effet, la distribution en taille influe sur la position spectrale de la première oscillation dans la région spectrale du proche infrarouge.

Le dispositif expérimental que nous avons mis en place a été initialement conçu pour des particules solides (composés des poussières désertiques : quartz, calcite...). Néanmoins, afin de générer des aérosols sous forme liquide ou en solution, le système de génération de l'aérosol du dispositif expérimental peut être modifié en incluant un atomiseur.

Dans notre étude, des particules calibrées ont été utilisées ce qui nous a permis d'utiliser l'APS et le SMPS de manière séparée. Néanmoins, pour des échantillons issus de prélèvements *in-situ*, il serait intéressant de coupler les deux granulomètres, notamment dans le cas où la distribution en taille est multimodale et couvre plusieurs ordres de grandeur de diamètre (Denjean *et al.* 2016).

Procédure numérique : limite et évolution

La procédure numérique, dans le processus itératif, utilise la théorie de Mie pour simuler les spectres d'extinction à partir des indices de réfraction restitués. Néanmoins, si ce régime de diffusion n'est pas justifié, il peut être remplacé par d'autres approches. Par exemple, l'approche T-Matrix (Mishchenko *et al.* 1996), lorsque les particules ont une forme d'ellipsoïdes aplaties ou allongées ; ou encore, les méthodes des éléments finis (Silvester et Ferrari 1996), lorsque les particules sont de formes complexes ou quelconques, peuvent être employées. Ainsi, bien que l'approche de la diffusion puisse être adaptée en fonction de la morphologie de la particule, cela n'influe en rien sur la philosophie de la méthodologie dans son ensemble.

Perspectives

La principale perspective de l'usage de ces ICR restitués est de restituer des paramètres aérosols à partir des données issues de la télédétection. Afin de quantifier les concentrations, les distributions en taille ou encore la composition chimique des aérosols contenus dans une couche atmosphérique, les processus d'inversion des données de la télédétection nécessitent que les constantes optiques soient bien connues (Sokolik 2002 ; Thomas et Gautier 2009). Néanmoins, les ICR disponibles dans la littérature ne sont pas adaptés pour des matériaux sous forme d'aérosol. De plus, les constantes optiques ont été obtenues sur un domaine spectral s'étendant de l'UV à l'infrarouge thermique (0,3-15 μm). Ce qui permettrait d'après (Ball *et al.* 2015 ; Otto *et al.* 2009) d'exploiter pleinement les mesures issues de la télédétection. Ainsi, un premier travail serait d'intégrer ces ICR pour la télédétection.

L'ensemble de la méthodologie que nous avons mis en place a été employé pour restituer les constantes optiques de particules en suspension de SiO_2 sous forme amorphe et cristalline. Néanmoins, il peut être intéressant d'étendre cette exploitation à d'autres particules et minéraux tels que la Calcite, l'Hématite ou encore la Montmorillonite qui sont des éléments importants de la composition minéralogique des poussières désertiques et dont les données disponibles dans la littérature sont perfectibles.

Pendant ce travail de thèse, des collaborations ont vu le jour.

Afin d'établir le lien entre propriétés optiques et chimiques des cendres volcaniques. Lieven Clarisse, du Laboratoire Chimie Quantique et Photophysique de l'Université Libre de Bruxelles, nous a fourni des échantillons de cendres volcaniques provenant du Chili et d'Islande. Les spectres d'extinction et de distribution en taille ont été enregistrés. De plus, la composition chimique en oxyde de ces échantillons a également été déterminée. Ce travail, initié, sera poursuivi dans le cadre de la thèse d'Alexandre Deguine.

La campagne SHADOW (*Study of SaHAran Dust Over West Africa*), initiée par le Labex CaPPA, a permis de collecter des échantillons en Afrique de l'Ouest, et plus particulièrement au Sénégal. Ces échantillons fournis par Aloys Bory du Laboratoire d'Océanographie et de Géosciences de l'Université de Lille seront remis en suspension et étudiés en laboratoire afin

de pouvoir, d'une part, restituer les indices complexes de réfraction et, d'autre part, faire le lien entre propriétés optiques et chimiques.

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Distribution granulométrique (a) en nombre, (b) en surface et (c) en volume d'un même aérosol continental (Seinfeld et Pandis 2006). n°_N , n°_S et n°_V représentent respectivement $n_N(\log D_p)$, $n_S(\log D_p)$ et $n_V(\log D_p)$ exprimés plus haut.	23
Figure 1.2 : Distribution en taille typique (a) en nombre et (b) en volume des aérosols atmosphériques (Seinfeld et Pandis 2006).	24
Figure 1.3 : Processus de production d'aérosols désertiques (©LISA).	27
Figure 1.4 : Composition minéralogique (en pourcentage massique) d'aérosols désertiques collectés en différents endroits (Murray <i>et al.</i> 2012). Les données sont scindées en poussières désertiques échantillonnées à proximité de zones sources (<i>near source</i>) et à des distances importantes de ces zones (<i>transported</i>). La catégorie <i>others</i> inclus les minéraux comme le gypse, la goethite, l'hématite, la palygorskite ou encore l'halite, identifiés dans certaines études. GLA80 (Glaccum et Prospero 1980); PROSP81 (Prospero <i>et al.</i> 1981); SCH87 (Schütz et Seibert 1987); LEI94 (Leinen <i>et al.</i> 1994); ARN98 (Arnold <i>et al.</i> 1998); KAN09 (Kandler <i>et al.</i> 2009); KAN11 (Kandler <i>et al.</i> 2011). <i>Small</i> et <i>large</i> correspondent aux particules inférieures à 2 μm et aux particules comprises entre 2 et 20 μm respectivement.	29
Figure 1.5 : Composition chimique d'aérosols volcaniques collectés après dépôts en différents endroits. PAT83 (Patterson <i>et al.</i> 1983) ; HOR13 (Horwell <i>et al.</i> 2013) ; FRU80 (Fruchter <i>et al.</i> 1980) ; LEM14 (Lemouгна <i>et al.</i> 2014) ; MEN14 (Menard <i>et al.</i> 2014) ; ROS73 (Rose <i>et al.</i> 1973).	33
Figure 1.6 : Classification TAS.....	34
Figure 1.7 : Contribution des aérosols atmosphériques au forçage radiatif (RFari) (Stocker <i>et al.</i> 2013). Les boîtes à moustache hachurées correspondent à l'étude menée par (Myhre <i>et al.</i> 2013). Les boîtes à moustache pleines correspondent à l'estimation réalisée dans le cinquième rapport de l'IPCC. BC FF représente le carbone issu des combustibles fossiles et des biocarburants ; POA FF, les aérosols organiques primaires issus des combustibles fossiles et des biocarburants ; BB, les aérosols issus de la combustion de la biomasse ; SOA, les aérosols organiques secondaires.	35
Figure 1.8 : Mécanismes d'interaction entre un rayonnement incident et un aérosol homogène et sphérique. I_0 représente l'intensité du rayonnement incident ; I_{abs} , l'intensité du rayonnement absorbée ; I_{dif} , l'intensité du rayonnement diffusé ; I_{tr} , l'intensité du rayonnement transmis.	37
Figure 1.9 : Régime de diffusion en fonction de la longueur d'onde et du rayon des particules (Herbin et Dubuisson 2016).	38
Figure 1.10 : Compilation de valeurs des parties réelle (re) et imaginaire (im) d'indices complexes de réfraction de poussières désertiques disponibles dans la littérature (Otto <i>et al.</i> 2007). Les pointillés les plus fins	

représentent les valeurs d'indices issues de différents auteurs (Carlson et Benjamin 1980 ; Patterson *et al.* 1977 ; Sokolik *et al.* 1993, 1998). Les traits pleins représentent une moyenne de ces valeurs. Les traits en pointillés noirs représentent des valeurs d'indice issues de (Shettle et Fenn 1979), couvrant un domaine spectral de 200 nm à 40 μm 49

Figure 1.11 : Parties réelle et imaginaire de l'indice complexe de réfraction d'aérosols provenant du Niger (bleu), de Tunisie (rouge) et de Chine (vert), comparées à celles estimées par (Volz 1972) (VO72, aérosols collectés en Allemagne), (Volz 1973) (VO73, aérosols collectés au Barbade) , (Fouquart *et al.* 1987) (FO87, aérosols collectés au Niger), (Hess *et al.* 1998) (base de données OPAC) (Di Biagio, Formenti, *et al.* 2014). 50

Figure 1.12 : Densité optique restituée à partir de différents indices complexes de réfraction issus de la littérature, pour une même distribution en taille. Les constantes optiques utilisées pour le basalte, l'andésite et l'obsidienne sont issues de (Pollack *et al.* 1973), pour la ponce (*pumice*) de (Volz 1973), et pour les cendres du Mont Aso de (Grainger *et al.* 2013). Les lignes noires correspondent aux gammes de mesures des instruments AATSR, SEVIRI et MIPAS (détaillés Section 3.1.2)..... 52

Figure 1.13 : Images du capteur MODIS montrant a) l'éruption volcanique du Mont Etna (Sicile, Italie) le 12 novembre 2002 et b) une tempête de sable au-dessus de la péninsule Arabique (Oman) (©MODIS/NASA). 53

Figure 1.14 : Exemple de données LIDAR. Ces données sont issues du LIDAR LILAS (*Lille Lidar AtmosphereS*) enregistrées à Lille pendant la journée du 27 septembre 2016. L'échelle colorée est proportionnelle au coefficient de diffusion, où la couleur bleue foncée correspond à un ciel clair. 54

Chapitre 2

Figure 2.1 : Principe général de la détermination des indices complexes de réfraction de particules d'aérosols (en rouge : le flux d'aérosol ; en noir : le lien entre le dispositif expérimental et la procédure numérique, et la restitution des constantes optiques). 64

Figure 2.2 : Impact de la variabilité du diamètre médian sur des spectres d'extinction ($20 - 35000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie avec des valeurs de κ et n identiques. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique. 66

Figure 2.3 : Impact de la variabilité de l'écart-type du diamètre médian sur des spectres d'extinction ($20 - 35000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de quartz (SiO_2) simulés à partir de la théorie de Mie avec des valeurs de κ et n identiques. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique. 67

Figure 2.4 : Schéma du dispositif expérimental. 69

Figure 2.5 : Schéma de principe de la cellule du spectromètre IRTF. Rayons lumineux et, entrée et sortie des aérosols dans la cellule du spectromètre sont présentés. 71

Liste des figures

Figure 2.6 : Schéma de principe du spectromètre UV-visible. Rayons lumineux et, entrée et sortie des aérosols dans la cellule du spectromètre sont présentés.	72
Figure 2.7 : Schéma de fonctionnement de l'APS 3321 (manuel TSI).	74
Figure 2.8 : Conversion de la lumière diffusée en impulsion électrique (manuel TSI).	75
Figure 2.9 : Schéma de principe du classificateur électrostatique (manuel TSI).	76
Figure 2.10 : Schéma de principe d'un impacteur (Hinds 1982).	77
Figure 2.11 : Distribution des charges (± 1 et ± 2) en fonction du diamètre de la particule (Wiedensohler et Fissan 1988).	78
Figure 2.12 : Schéma de fonctionnement du DMA (manuel TSI).	79
Figure 2.13 : Classificateur électrostatique et compteur de particules à condensation (CPC) forment un SMPS (manuel TSI).	80
Figure 2.14 : Schéma de principe du compteur de particules à condensation CPC 3775 (manuel TSI).	81
Figure 2.15 : Mesure granulométrique des billes de PSL avec un diamètre géométrique de 200 nm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.	83
Figure 2.16 : Mesure granulométrique des billes de PSL avec un diamètre géométrique de 500 nm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.	83
Figure 2.17 : Mesure granulométrique des billes de PSL avec un diamètre géométrique de 600 nm. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.	84
Figure 2.18 : Mesure granulométrique des particules de SiO ₂ avec un diamètre géométrique de 1 μ m. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.	86
Figure 2.19 : Mesure granulométrique des particules de SiO ₂ avec un diamètre géométrique de 2 μ m. En rouge, l'ajustement avec une loi lognormale dont les moments (diamètre médian et écart-type de la distribution) et la concentration en nombre de particules sont listés dans l'insert.	86
Figure 2.20 : Images prises au microscope électronique à balayage des particules de SiO ₂ de 1 μ m de diamètre.	87
Figure 2.21 : Schéma du dispositif de prélèvement sur filtre.	88
Figure 2.22 : Facteur de dilution en fonction du débit mesuré sur la voie de dilution.	92
Figure 2.23 : Etude de l'incertitude sur la concentration en nombre de particules dans les spectromètres.	93

Figure 2.24 : Schéma du montage présentant l'influence des spectromètres sur la mesure granulométrique... 95

Figure 2.25 : Distribution granulométriques en amont (bleu) et en aval (rouge) des deux spectromètres, et moments des ajustements par une distribution lognormale. 95

Figure 2.26 : Aire intégrée de la bande principale d'absorption du SiO₂ (1300 – 850 cm⁻¹) en fonction de la concentration en masse de particules déterminée (mg.m⁻³) par l'APS. Un ajustement linéaire, avec ses paramètres associés, est aussi présenté..... 97

Figure 2.27 : Chronogramme d'une expérience..... 97

Figure 2.28 : Exemple de spectre « background » enregistré par a) le spectromètre UV-visible et b) le spectromètre IRTF..... 98

Figure 2.29 : Exemple de spectre « blanc » enregistré par a) le spectromètre UV-visible et b) le spectromètre IRTF..... 99

Chapitre 3

Figure 3.1 : Principe général de la détermination des indices complexes de réfraction de particules d'aérosols (en rouge : le flux d'aérosol ; en noir : le lien entre le dispositif expérimental et la procédure numérique, et la restitution des constantes optiques). 106

Figure 3.2 : Impact de la variabilité de la partie réelle n de l'indice complexe de réfraction sur des spectres d'extinction (20 – 35000 cm⁻¹) de particules sphériques de quartz (SiO₂) simulés à partir de la théorie de Mie avec $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 1,26$ constants. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique avec un zoom sur la bande principale d'absorption (1000 – 1300 cm⁻¹)..... 107

Figure 3.3 : Impact de la variabilité de la partie imaginaire κ de l'indice complexe de réfraction sur des spectres d'extinction (20 – 35000 cm⁻¹) de particules sphériques de quartz (SiO₂) simulés à partir de la théorie de Mie avec $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 1,26$ constants. La figure de gauche présente les spectres d'extinction sur tout le domaine spectral, tandis que la figure de droite présente la région spectrale de l'infrarouge thermique avec un zoom sur la bande principale d'absorption (1000 – 1300 cm⁻¹)..... 108

Figure 3.4 : Spectres d'extinction (550 – 50000 cm⁻¹) de particules sphériques de silice amorphe simulés à partir de la théorie de Mie avec des valeurs de κ et n issues de (Steyer *et al.* 1974), et $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$ identiques. 114

Figure 3.5 : Spectre d'extinction de particules sphériques de silice amorphe (550 – 2000 cm⁻¹). La courbe grise représente la spectre d'extinction simulé à partir de la théorie de Mie, les ICR de (Steyer *et al.* 1974) et une distribution granulométrique lognormale centrée en $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$. La courbe en pointillés noirs représente le spectre d'extinction calculé, correspondant aux ICR restitués à partir de la théorie de Rayleigh et du processus itératif, en supposant une proportionnalité linéaire entre $\Delta\kappa\nu$ et $\Delta E\nu = E_{obs} - E_{calc}$ 120

Figure 3.6 : Distributions spectrales des matrices jacobiniennes par rapport aux paramètres κ (courbe noire) et n (courbe rouge).	121
Figure 3.7 : Diagramme de l'algorithme d'inversion mis en œuvre pour restituer les indices complexes de réfraction à partir des spectres d'extinction, dans l'infrarouge et l'UV-visible, et de la distribution en taille mesurés en laboratoire. Les différentes notations sont présentées dans les sections précédentes de ce chapitre et sont également résumées dans la section Nomenclature, page 7 de ce manuscrit.....	125
Figure 3.8 : Spectre d'extinction ($550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de silice amorphe. La courbe grise représente le spectre simulé (considéré comme le spectre expérimental) à partir de la théorie de Mie, des constantes optiques issues de (Steyer <i>et al.</i> 1974) ainsi que d'une distribution en taille centrée à $D_p = 1 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$. La courbe en pointillés noirs représente le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques restituées à la fin de la procédure numérique.....	129
Figure 3.9 : Spectre d'extinction ($550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) de particules sphériques de silice amorphe. La courbe grise représente le spectre simulé (considéré comme le spectre expérimental) à partir de la théorie de Mie, des constantes optiques issues de (Steyer <i>et al.</i> 1974) ainsi que d'une distribution en taille centrée à $D_p = 0,5 \mu\text{m}$ et $\sigma_p = 2$. La courbe en pointillés noirs représente le spectre d'extinction calculé à partir des constantes optiques restituées par l'algorithme d'inversion, présenté schématiquement sur la Figure 3.7. La courbe bleue représente le résidu, ou encore la différence entre les deux spectres.....	131
Figure 3.10 : Constantes optiques n et κ A) issues de la littérature et B) restituées par l'algorithme d'inversion ; ainsi que, les C) erreurs et les D) incertitudes associées à la restitution de ces indices.	132

Chapitre 4

Figure 4.1 : Spectres d'extinction expérimentaux de particules sphériques de silice amorphe de a) $0,5 \mu\text{m}$ et b) $1 \mu\text{m}$ enregistrés sur un domaine spectral compris entre 650 et 32500 cm^{-1} . La partie gauche de la figure présente l'extinction dans la région spectrale de l'infrarouge thermique, où les modes de vibrations sont observables. Les encarts dans chacune des figures présentent les distributions en taille des particules $dN d \log D_p$ enregistrées par le SMPS (a) et l'APS (b).....	139
Figure 4.2 : Comparaison du spectre d'extinction expérimental (pointillés rouges) avec le spectre d'extinction simulé à partir des constantes optiques restituées (Figure 4.3) (courbe noire) pour les particules sphériques de a) $0,5 \mu\text{m}$ et b) $1 \mu\text{m}$. La courbe grise correspond à la différence entre ces deux spectres.	142
Figure 4.3 : Partie réelle et imaginaire (courbes noires) de l'indice complexe de réfraction de particules de silice amorphe restituées sur le domaine spectral allant de 650 à 32500 cm^{-1} . Les courbes bleue et rouge correspondent aux incertitudes, associées à n et κ , estimées par la procédure d'inversion.	143
Figure 4.4 : Distribution en taille enregistrée expérimentalement par l'APS et utilisée pour le calcul du spectre simulé.....	144

Figure 4.5 : Comparaison des spectres d’extinction mesuré (courbes grises) et simulé (pointillés noirs), à partir des constantes optiques a) présentées Figure 4.3 et b) issues de (Steyer *et al.* 1974) pour des particules sphériques de silice amorphe de 2 μm dans la région spectrale de l’infrarouge thermique (650 – 2400 cm^{-1}). Les courbes en pointillés gris correspondent à la différence entre le spectre d’extinction mesuré et celui simulé. 145

Figure 4.6 : Spectre d’extinction expérimental de particules de quartz enregistré sur un domaine spectral compris entre 650 et 32500 cm^{-1} . La partie gauche de la figure présente l’extinction dans la région spectrale de l’infrarouge thermique, où les modes de vibrations sont observables. L’encart dans la figure présente la distribution en taille des particules ***dN/dlogDp*** enregistrée par l’APS. 147

Figure 4.7 : Comparaison du spectre d’extinction expérimental (courbe grise) avec le spectre d’extinction simulé à partir des constantes optiques restituées (Figure 4.6) (pointillés noirs) pour les particules de quartz. La courbe bleue représente la différence entre les deux spectres. 149

Figure 4.8 : Parties réelle et imaginaire (courbes noires) de l’indice complexe de réfraction de particules de quartz restituées sur le domaine spectral allant de 650 à 32500 cm^{-1} . Les courbes bleue et rouge correspondent aux incertitudes, associées à n et κ , estimées par la procédure d’inversion..... 150

Figure 4.9 : Comparaison entre spectre d’extinction expérimental (pointillés noirs) et spectre d’extinction simulé à partir des ICR issus de (Longtin *et al.* 1988), de la théorie de Mie et de la distribution en taille Figure 4.6. Ce spectre simulé est représenté par la courbe bleue liant les triangles noirs. 151

Figure 4.10 : Spectre d’extinction dans la région spectrale de l’infrarouge, distribution en taille et composition en oxyde déterminée par spectrométrie de RFX d’un échantillon de cendres volcaniques provenant du volcan Cordon Caulle. 154

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Estimation des émissions annuelles globales des principaux types d'aérosols primaires et secondaires de sources naturelles et anthropogéniques (en Tg/an), adapté de (Andreae 1995).....	25
Tableau 1.2 : Composition en silice des principaux types de magma.....	32
Tableau 1.3 : Références d'indices complexes de réfraction des minéraux disponibles dans la littérature. Le domaine spectral, le nombre de mesure réalisé dans le domaine, le type d'échantillon et la méthode de mesure sont répertoriés. Les cases vides représentent les informations non communiquées.....	46
Tableau 1.4 : Références d'indices complexes de réfraction des cendres volcaniques disponibles dans la littérature.....	51
Tableau 1.5 : Caractéristiques d'instruments embarqués sur une sélection de satellite.....	56

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Gammes de débits et de diamètres de coupure des différents impacteurs du DMA 3080 (manuel TSI).....	78
Tableau 2.2 : Diamètres mesurés par le SMPS lors des mesures sur les billes de PSL certifiées.....	84
Tableau 2.3 : Correspondance diamètre géométrique/aérodynamique et diamètres mesurés par l'APS lors des mesures sur les particules de SiO ₂ certifiées.....	87
Tableau 2.4 : Comparaison des diamètres mesurés par l'APS et par microscopie à balayage (MEB).....	88
Tableau 2.5 : Comparaison entre les concentrations en masse obtenues par l'APS avec celles obtenus par la pesée sur filtre.....	90

Annexes

Tableau A.1 : Formules chimiques des argiles et minéraux constituant les poussières désertiques (Usher <i>et al.</i> 2003).....	188
---	-----

Bibliographie

Alexander, Jennifer M., V. H. Grassian, M. A. Young et P. D. Kleiber. 2015. « Optical properties of selected components of mineral dust aerosol processed with organic acids and humic material », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 120: 2437-2452.

Alexander, Jennifer M., Olga Laskina, Brian Meland, Mark A. Young, Vicki H. Grassian et Paul D. Kleiber. 2013. « A combined laboratory and modeling study of the infrared extinction and visible light scattering properties of mineral dust aerosol », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 118: 435-452.

Alfaro, Stéphane C. 1997. « Simulation Expérimentale et Modélisation de la Production d'Aérosol Minéral par Erosion Eolienne », Université de Paris 12.

Alfaro, Stéphane C. et Laurent Gomes. 2001. « Modeling mineral aerosol production by wind erosion: Emission intensities and aerosol size distributions in source areas », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 106, n° D16 : 18075-18084.

Alonso-Pérez, S., E. Cuevas, X. Querol, J. C. Guerra et C. Pérez. 2012. « African dust source regions for observed dust outbreaks over the Subtropical Eastern North Atlantic region, above 25°N », *Journal of Arid Environments*, vol. 78: 100-109.

Andreae, Meinrat O. 1995. « Chapter 10 - Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels », in A. Henderson-Sellers (éd.) *World Survey of Climatology* Elsevier: 347-398.

Arakawa, E. T., P. S. Tuminello, B. N. Khare, M. E. Millham, S. Authier et J. Pierce. 1997. *Measurement of Optical Properties of Small Particles* Oak Ridge National Lab., TN (United States).

Arnold, Eve, John Merrill, Margaret Leinen et John King. 1998. « The effect of source area and atmospheric transport on mineral aerosol collected over the North Pacific Ocean », *Global and Planetary Change*, vol. 18, n° 3-4 : 137-159.

Bachrach, Robert Z. et Frederick C. Brown. 1970. « Exciton-Optical Properties of TlBr and TlCl », *Physical Review B*, vol. 1, n° 2 : 818-831.

Ball, J. G. C., B. E. Reed, R. G. Grainger, D. M. Peters, T. A. Mather et D. M. Pyle. 2015. « Measurements of the complex refractive index of volcanic ash at 450, 546.7, and 650 nm », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 120: 7747-7757.

Biermann, U. M., B. P. Luo et Th. Peter. 2000. « Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H₂SO₄, HNO₃, and H₂O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104: 783-793.

Bluvshstein, N., J. M. Flores, A. Abo Riziq et Y. Rudich. 2012. « An Approach for Faster Retrieval of Aerosols' Complex Refractive Index Using Cavity Ring-Down Spectroscopy », *Aerosol Science and Technology*, vol. 46, n° 10 : 1140-1150.

- Bohren, Craig F. et Donald R. Huffman. 2008. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* John Wiley & Sons.
- Borrero, C., L. M. Toro, M. Alvarán et H. Castillo. 2009. « Geochemistry and tectonic controls of the effusive activity related with the ancestral Nevado del Ruiz volcano, Colombia », *Geofísica internacional*, vol. 48, n° 1 : 149-169.
- Boucher, Olivier. 2012. *Aérosols atmosphériques: Propriétés et impacts climatiques* Springer Science & Business Media.
- Brown, R. J., C. Bonadonna et A. J. Durant. 2012. « A review of volcanic ash aggregation », *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 45-46: 65-78.
- Bukowiecki, N., P. Zieger, E. Weingartner, Z. Jurányi, M. Gysel, B. Neining, B. Schneider, C. Hueglin, A. Ulrich, A. Wichser, S. Henne, D. Brunner, R. Kaegi, M. Schwikowski, L. Tobler, F. G. Wienhold, I. Engel, B. Buchmann, T. Peter et U. Baltensperger. 2011. « Ground-based and airborne in-situ measurements of the Eyjafjallajökull volcanic aerosol plume in Switzerland in spring 2010 », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 19 : 10011-10030.
- Callies, J., E. Corracioli, M. Eisinger, A. Hahne et A. Lefebvre. 2000. « GOME-2-Metop's second-generation sensor for operational ozone monitoring », *ESA bulletin*, vol. 112.
- Caquineau, Sandrine, Annie Gaudichet, Laurent Gomes, Marie-Claude Magonthier et Bernadette Chatenet. 1998. « Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols », *Geophysical Research Letters*, vol. 25, n° 7 : 983-986.
- Carlson, Toby N. et Stanley G. Benjamin. 1980. « Radiative Heating Rates for Saharan Dust », *Journal of the Atmospheric Sciences*, vol. 37, n° 1 : 193-213.
- Castro, Jonathan M., C. Ian Schipper, Sebastian P. Mueller, A. S. Militzer, Alvaro Amigo, Carolina Silva Parejas et Dorrit Jacob. 2013. « Storage and eruption of near-liquidus rhyolite magma at Cordón Caulle, Chile », *Bulletin of Volcanology*, vol. 75, n° 4 : 702.
- Chiapello, I., G. Bergametti, B. Chatenet, P. Bousquet, F. Dulac et E. Santos Soares. 1997. « Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, n° D12 : 13701-13709.
- Choy, T. C. 1999. *Effective medium theory: Principles and applications*, Oxford University Press.
- Claquin, T., M. Schulz, Y. Balkanski et O. Boucher. 1998. « Uncertainties in assessing radiative forcing by mineral dust », *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, vol. 50: 491.
- Claquin, T., M. Schulz et Y. J. Balkanski. 1999. « Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 104, n° D18 : 22243-22256.
- Clarisse, Lieven, Pierre-François Coheur, F. Prata, Juliette Hadji-Lazaro, Daniel Hurtmans et Cathy Clerbaux. 2013. « A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification », *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, n° 4 : 2195-2221.

Clarisse, Lieven, Daniel Hurtmans, Alfred J. Prata, Federico Karagulian, Cathy Clerbaux, Martine De Mazière et Pierre-François Coheur. 2010. « Retrieving radius, concentration, optical depth, and mass of different types of aerosols from high-resolution infrared nadir spectra », *Applied Optics*, vol. 49, n° 19 : 3713-3722.

Clarisse, Lieven, Fred Prata, Jean-Lionel Lacour, Daniel Hurtmans, Cathy Clerbaux et Pierre-François Coheur. 2010. « A correlation method for volcanic ash detection using hyperspectral infrared measurements », *Geophysical Research Letters*, vol. 37, n° 19 : L19806.

Collini, Estela, María Soledad Osóres, Arnau Folch, José G. Viramonte, Gustavo Villarosa et Graciela Salmuni. 2012. « Volcanic ash forecast during the June 2011 Cordón Caulle eruption », *Natural Hazards*, vol. 66, n° 2 : 389-412.

Coombs, Michelle L., Thomas W. Sisson, Heather A. Bleick, Sarah M. Henton, Chris J. Nye, Allison L. Payne, Cheryl E. Cameron, Jessica F. Larsen, Kristi L. Wallace et Katharine F. Bull. 2013. « Andesites of the 2009 eruption of Redoubt Volcano, Alaska », *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 259: 349-372.

Curtis, Daniel B., Murat Aycibin, Mark A. Young, Vicki H. Grassian et Paul D. Kleiber. 2007. « Simultaneous measurement of light-scattering properties and particle size distribution for aerosols: Application to ammonium sulfate and quartz aerosol particles », *Atmospheric Environment*, vol. 41, n° 22 : 4748-4758.

Curtis, Daniel B., Brian Meland, Murat Aycibin, Nathan P. Arnold, Vicki H. Grassian, Mark A. Young et Paul D. Kleiber. 2008. « A laboratory investigation of light scattering from representative components of mineral dust aerosol at a wavelength of 550 nm », *Journal of Geophysical Research*, vol. 113: D08210.

Dartois, Emmanuel et Sigurd Bauerecker. 2008. « Infrared analysis of CO ice particles in the aerosol phase », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, n° 15 : 154715.

DeCarlo, Peter F., Jay G. Slowik, Douglas R. Worsnop, Paul Davidovits et Jose L. Jimenez. 2004. « Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory », *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, n° 12 : 1185-1205.

Denjean, C., F. Cassola, A. Mazzino, S. Triquet, S. Chevaillier, N. Grand, T. Bourriane, G. Momboisse, K. Sellegri, A. Schwarzenbock, E. Freney, M. Mallet et P. Formenti. 2016. « Size distribution and optical properties of mineral dust aerosols transported in the western Mediterranean », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 2 : 1081-1104.

DeSouza-Machado, S. G., L. L. Strow, S. E. Hannon et H. E. Motteler. 2006. « Infrared dust spectral signatures from AIRS », *Geophysical Research Letters*, vol. 33, n° 3 : L03801.

DeSouza-Machado, S. G., L. L. Strow, B. Imbiriba, K. McCann, R. M. Hoff, S. E. Hannon, J. V. Martins, D. Tanré, J. L. Deuzé, F. Ducos et O. Torres. 2010. « Infrared retrievals of dust using AIRS: Comparisons of optical depths and heights derived for a North African dust storm to

other collocated EOS A-Train and surface observations », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 115, n° D15 : D15201.

Deuzé, J. L., F. M. Bréon, C. Devaux, P. Goloub, M. Herman, B. Lafrance, F. Maignan, A. Marchand, F. Nadal, G. Perry et D. Tanré. 2001. « Remote sensing of aerosols over land surfaces from POLDER-ADEOS-1 polarized measurements », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 106, n° D5 : 4913-4926.

Deuzé, J. L., P. Goloub, M. Herman, A. Marchand, G. Perry, S. Susana et D. Tanré. 2000. « Estimate of the aerosol properties over the ocean with POLDER », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 105, n° D12 : 15329-15346.

Di Biagio, C., H. Boucher, S. Caquineau, S. Chevaillier, J. Cuesta et P. Formenti. 2014. « Variability of the infrared complex refractive index of African mineral dust: experimental estimation and implications for radiative transfer and satellite remote sensing », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 20 : 11093-11116.

Di Biagio, C., P. Formenti, S. A. Styler, E. Pangui et J.-F. Doussin. 2014. « Laboratory chamber measurements of the longwave extinction spectra and complex refractive indices of African and Asian mineral dusts », *Geophysical Research Letters*, vol. 41, n° 17 : 2014GL060213.

Diner, D., W. Abdou, T. Ackerman, K. Crean, H. Gordon, R. Kahn, J. Martonchik, S. McMuldroy et S. Paradise. 1999. « Level 2 Aerosol Retrieval Algorithm Theoretical Basis ».

Dohm, Michelle T., Allison M. Potscavage et Richard F. Niedziela. 2004. « Infrared Optical Constants for Carvone from the Mie Inversion of Aerosol Extinction Spectra », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, n° 25 : 5365-5376.

Dubovik, Oleg, Brent Holben, Thomas F. Eck, Alexander Smirnov, Yoram J. Kaufman, Michael D. King, Didier Tanré et Ilya Slutsker. 2002. « Variability of Absorption and Optical Properties of Key Aerosol Types Observed in Worldwide Locations », *Journal of the Atmospheric Sciences*, vol. 59, n° 3 : 590-608.

Egan, Walter G., Theodore Hilgeman et Kevin Pang. 1975. « Ultraviolet complex refractive index of Martian dust: Laboratory measurements of terrestrial analogs », *Icarus*, vol. 25, n° 2 : 344-355.

Egan, W. G. et T. W. Hilgeman. 1979. *Optical properties of inhomogeneous materials - applications to geology, astronomy, chemistry, and engineering*. Academic Press.

Fischer, Klaus. 1976. « The optical constants of atmospheric aerosol particles in the 7.5–12 μm spectral region », *Tellus*, vol. 28, n° 3 : 266-274.

Fouquart, Y., B. Bonnel, G. Brogniez, J. C. Buriez, L. Smith, J. J. Morcrette et A. Cerf. 1987. « Observations of Saharan Aerosols: Results of ECLATS Field Experiment. Part II: Broadband Radiative Characteristics of the Aerosols and Vertical Radiative Flux Divergence », *Journal of Climate and Applied Meteorology*, vol. 26, n° 1 : 38-52.

Françalanci, Lorella, Simone Tommasini et Sandro Conticelli. 2004. « The volcanic activity of Stromboli in the 1906–1998 AD period: mineralogical, geochemical and isotope data relevant to the understanding of the plumbing system », *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 131, n° 1–2 : 179-211.

France24. 2011. « Le trafic aérien se normalise en Europe, le volcan baisse en activité », *france24.com*.

Fröhlich, François. 1989. « Deep-sea biogenic silica: new structural and analytical data from infrared analysis - geological implications », *Terra Nova*, vol. 1, n° 3 : 267-273.

Fruchter, Jonathan S., David E. Robertson, John C. Evans, Khris B. Olsen, Elwood A. Lepel, Jagdish C. Laul, Keith H. Abel, Ronald W. Sanders, Peter O. Jackson, Ned S. Wogman, Richard W. Perkins, Harold H. Van Tuyl, Raymond H. Beauchamp, John W. Shade, J. Leland Daniel, Robert L. Erikson, George A. Sehmel, Richard N. Lee, Alfred V. Robinson, Owen R. Moss, James K. Briant et William C. Cannon. 1980. « Mount St. Helens Ash from the 18 May 1980 Eruption: Chemical, Physical, Mineralogical, and Biological Properties », *Science*, vol. 209, n° 4461 : 1116-1125.

Gangale, G., A. J. Prata et L. Clarisse. 2010. « The infrared spectral signature of volcanic ash determined from high-spectral resolution satellite measurements », *Remote Sensing of Environment*, vol. 114, n° 2 : 414-425.

Gerlach, David C., Frederick A. Frey, Hugo Moreno-Roa et Leopoldo Lopez-Escobar. 1988. « Recent Volcanism in the Puyehue—Cordon Caulle Region, Southern Andes, Chile (40·5°S): Petrogenesis of Evolved Lavas », *Journal of Petrology*, vol. 29, n° 2 : 333-382.

Gillespie, James B. et James D. Lindberg. 1992. « Ultraviolet and visible imaginary refractive index of strongly absorbing atmospheric particulate matter », *Applied Optics*, vol. 31, n° 12 : 2112-2115.

Glaccum, Robert A et Joseph M Prospero. 1980. « Saharan aerosols over the tropical North Atlantic — Mineralogy », *Marine Geology*, vol. 37, n° 3 : 295-321.

Glotch, Timothy D. et George R. Rossman. 2009. « Mid-infrared reflectance spectra and optical constants of six iron oxide/oxyhydroxide phases », *Icarus*, vol. 204, n° 2 : 663-671.

Glotch, Timothy D., George R. Rossman et Oded Aharonson. 2007. « Mid-infrared (5–100 µm) reflectance spectra and optical constants of ten phyllosilicate minerals », *Icarus*, vol. 192, n° 2 : 605-622.

Grainger, Don, Dan Peters, Lieven Clarisse et Hervé Herbin. 2010. *Oxford Physics: Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics: ARIA: introduction;* http://eodg.atm.ox.ac.uk/ARIA/introduction_nocol.html.

Grainger, R. G., D. M. Peters, G. E. Thomas, A. J. A. Smith, R. Siddans, E. Carboni et A. Dudhia. 2013. « Measuring volcanic plume and ash properties from space », *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 380, n° 1 : 293-320.

Hansen, James E. et Larry D. Travis. 1974. « Light scattering in planetary atmospheres », *Space Science Reviews*, vol. 16, n° 4 : 527-610.

Hart, G. 1927. « The nomenclature of silica », *American Mineralogist*, vol. 12: 383-395.

Hasekamp, Otto P. et Jochen Landgraf. 2005. « Retrieval of aerosol properties over the ocean from multispectral single-viewing-angle measurements of intensity and polarization: Retrieval approach, information content, and sensitivity study », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 110, n° D20 : D20207.

Heiken, Grant. 1972. « Morphology and Petrography of Volcanic Ashes », *Geological Society of America Bulletin*, vol. 83, n° 7 : 1961-1988.

Henning, T., V. B. Il'in, N. A. Krivova, B. Michel et N. V. Voshchinnikov. 1999. « WWW Database of Optical Constants for Astronomy », *Astronomy & astrophysics. Supplement Series*, vol. 136, n° 2 : 405-406.

Herbin, H. et P. Dubuisson. 2016. *Observation infrarouge de l'atmosphère terrestre* STE Editions.

Herbin, Hervé. 2014. « Analyses atmosphériques par mesures infrarouges à haute résolution spectrale », Habilitation à Diriger les Recherches (HDR), Université Lille 1.

Herbin, H., L. C. Labonnote et P. Dubuisson. 2013. « Multispectral information from TANSO-FTS instrument – Part 2: Application to aerosol effect on greenhouse gas retrievals », *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 6, n° 11 : 3313-3323.

Hess, M., P. Koepke et I. Schult. 1998. « Optical Properties of Aerosols and Clouds: The Software Package OPAC », *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 79, n° 5 : 831-844.

Hinds, William C. 1982. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles* John Wiley & Sons.

Horwell, C. J., P. J. Baxter, S. E. Hillman, J. A. Calkins, D. E. Damby, P. Delmelle, K. Donaldson, C. Dunster, B. Fubini, F. J. Kelly, J. S. Le Blond, K. J. T. Livi, F. Murphy, C. Nattrass, S. Sweeney, T. D. Tetley, T. Thordarson et M. Tomatis. 2013. « Physicochemical and toxicological profiling of ash from the 2010 and 2011 eruptions of Eyjafjallajökull and Grímsvötn volcanoes, Iceland using a rapid respiratory hazard assessment protocol », *Environmental Research*, vol. 127: 63-73.

Hudson, Paula K., Elizabeth R. Gibson, Mark A. Young, Paul D. Kleiber et Vicki H. Grassian. 2008. « Coupled infrared extinction and size distribution measurements for several clay components of mineral dust aerosol », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 113, n° D1 : D01201.

Hudson, Paula K., Elizabeth R. Gibson, Mark A. Young, Paul D. Kleiber et Vicki H. Grassian. 2007. « A Newly Designed and Constructed Instrument for Coupled Infrared Extinction and

Size Distribution Measurements of Aerosols », *Aerosol Science and Technology*, vol. 41, n° 7 : 701-710.

Hudson, Paula K., Mark A. Young, Paul D. Kleiber et Vicki H. Grassian. 2008. « Coupled infrared extinction spectra and size distribution measurements for several non-clay components of mineral dust aerosol (quartz, calcite, and dolomite) », *Atmospheric Environment*, vol. 42, n° 24 : 5991-5999.

Hulst, H. C. van de. 1981. *Light Scattering by Small Particles* Dover Publications, Inc. New York.

Hulthén, Rolf. 1982. « Kramers–Kronig relations generalized: on dispersion relations for finite frequency intervals A spectrum-restoring filter », *Journal of the Optical Society of America*, vol. 72, n° 6 : 794.

Ignatov, Alexander. 2002. « Sensitivity and information content of aerosol retrievals from the Advanced Very High Resolution Radiometer: radiometric factors », *Applied Optics*, vol. 41, n° 6 : 991-1011.

Irvine, William M. et James B. Pollack. 1968. « Infrared optical properties of water and ice spheres », *Icarus*, vol. 8, n° 1 : 324-360.

Jacquinet-Husson, N., L. Crépeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chedin, N. A. Scott, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, Alain Barbe, Alain Campargue, D. C. Benner, Y. Bénéilan, Bruno Bézard, Vincent Boudon, Linda R. Brown, L. H. Coudert, Athena Coustenis, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, André Fayt, J. M. Flaud, A. Goldman, Michel Herman, G. J. Harris, D. Jacquemart, Antoine Jolly, Isabelle Kleiner, A. Kleinböhl, Fridolin Kwabi-Tchana, Nina Nikolaevna Lavrentieva, Nelly Lacome, Li-Hong Xu, O. M. Lyulin, J.-Y. Mandin, A. Maki, S. Mikhailenko, C. E. Miller, T. Mishina, N. Moazzen-Ahmadi, H. S. P. Muller, Andrei Nikitin, Johannes Orphal, V. I. Perevalov, Agnes Perrin, D. T. Petkie, Adriana Predoi-Cross, C. P. Rinsland, J. J. Remedios, M. Rotger, M. a. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, Jonathan Tennyson, R. A. Toth, A.-C. Vandaele et Jean Vander Auwera. 2011. « The 2009 Edition of the GEISA Spectroscopic Database », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112: 2935-2445.

Jarzembski, Maurice A., Mark L. Norman, Kirk A. Fuller, Vandana Srivastava et Dean R. Cutten. 2003. « Complex refractive index of ammonium nitrate in the 2–20- μ m spectral range », *Applied Optics*, vol. 42, n° 6 : 922-930.

Journet, E., Y. Balkanski et S. P. Harrison. 2014. « A new data set of soil mineralogy for dust-cycle modeling », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 8 : 3801-3816.

Kandler, K., L. Schütz, C. Deutscher, M. Ebert, H. Hofmann, S. Jäckel, R. Jaenicke, P. Knippertz, K. Lieke, A. Massling, A. Petzold, A. Schladitz, B. Weinzierl, A. Wiedensohler, S. Zorn et S. Weinbruch. 2009. « Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006. », *Special Issue: The SAMUM-1 experiment over southern Morocco.*, vol. 61, n° 1 : 32-50.

Kandler, K., L. Schütz, S. Jäckel, K. Lieke, C. Emmel, D. Müller-Ebert, M. Ebert, D. Scheuven, A. Schladitz, B. Šegvić, A. Wiedensohler et S. Weinbruch. 2011. « Ground-based off-line aerosol measurements at Praia, Cape Verde, during the Saharan Mineral Dust Experiment: microphysical properties and mineralogy », *Tellus B*, vol. 63, n° 4 : 459-474.

Kelly, Peter J., Philip R. Kyle, Nelia W. Dunbar et Kenneth W. W. Sims. 2008. « Geochemistry and mineralogy of the phonolite lava lake, Erebus volcano, Antarctica: 1972–2004 and comparison with older lavas », *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 177, n° 3 : 589-605.

Khashan, M. A. et A. Y. Nassif. 2001. « Dispersion of the optical constants of quartz and polymethyl methacrylate glasses in a wide spectral range: 0.2–3 μm », *Optics Communications*, vol. 188, n° 1–4 : 129-139.

Kitamura, Rei, Laurent Pilon et Mirosław Jonasz. 2007. « Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature », *Applied Optics*, vol. 46, n° 33 : 8118-8133.

Kleiber, P. D., V. H. Grassian, M. A. Young et Paula K. Hudson. 2009. « T-matrix studies of aerosol particle shape effects on IR resonance spectral line profiles and comparison with an experiment », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 114, n° D21 : D21209.

Klüser, L., P. Kleiber, T. Holzer-Popp et V. H. Grassian. 2012. « Desert dust observation from space – Application of measured mineral component infrared extinction spectra », *Atmospheric Environment*, vol. 54: 419-427.

Klüser, L., D. Martynenko et T. Holzer-Popp. 2011. « Thermal infrared remote sensing of mineral dust over land and ocean: a spectral SVD based retrieval approach for IASI », *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 4, n° 5 : 757-773.

Koepke, P., M. Hess, I. Schult et Eric P. Shettle. 1997. *Global Aerosol Data Set* MPI Meteorologie Hamburg.

Krotkov, N. A., D. E. Flittner, A. J. Krueger, A. Kostinski, C. Riley, W. Rose et O. Torres. 1999. « Effect of particle non-sphericity on satellite monitoring of drifting volcanic ash clouds », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 63, n° 2 : 613-630.

Ku, Jerry C. et James D. Felske. 1986. « Determination of refractive indices of Mie scatterers from Kramers–Kronig analysis of spectral extinction data », *JOSA A*, vol. 3, n° 5 : 617-623.

Lane, Melissa D. 1999. « Midinfrared optical constants of calcite and their relationship to particle size effects in thermal emission spectra of granular calcite », *Journal of Geophysical Research*, vol. 104: 14099-14108.

Langmann, Baerbel. 2013. « Volcanic Ash versus Mineral Dust: Atmospheric Processing and Environmental and Climate Impacts, Volcanic Ash versus Mineral Dust: Atmospheric Processing and Environmental and Climate Impacts », *International Scholarly Research Notices*, *International Scholarly Research Notices*.

Langmann, Baerbel, Klemen Zakšek et Matthias Hort. 2010. « Atmospheric distribution and removal of volcanic ash after the eruption of Kasatochi volcano: A regional model study », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 115, n° D2 : D00L06.

Laskina, Olga, Mark A. Young, Paul D. Kleiber et Vicki H. Grassian. 2012. « Infrared extinction spectra of mineral dust aerosol: Single components and complex mixtures », *Journal of Geophysical Research*, vol. 117: D18210.

Lebsock, Matthew D., Tristan S. L'Ecuyer et Graeme L. Stephens. 2007. « Information content of near-infrared spaceborne multiangular polarization measurements for aerosol retrievals », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 112, n° D14 : D14206.

Leinen, Margaret, Joseph M. Prospero, Eve Arnold et Marsha Blank. 1994. « Mineralogy of aeolian dust reaching the North Pacific Ocean: 1. Sampling and analysis », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 99, n° D10 : 21017-21023.

Le Monde. 2010. « Le trafic aérien suspendu dans la moitié nord de la France », *LeMonde.fr*.

Lemougna, Patrick N., U. F. Chinje Melo, Marie-Paule Delplancke et Hubert Rahier. 2014. « Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation », *Ceramics International*, vol. 40, 1, Part A : 811-820.

Linke, C., O. Möhler, A. Veres, A. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó et M. Schnaiter. 2006. « Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study », *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, n° 11 : 3315-3323.

Long, L. L., M. R. Querry, R. J. Bell et R. W. Alexander. 1993. « Optical properties of calcite and gypsum in crystalline and powdered form in the infrared and far-infrared », *Infrared Physics*, vol. 34, n° 2 : 191-201.

Longtin, David R., Eric P. Shettle, John R. Hummel et James D. Pryce. 1988. *A Wind Dependent Desert Aerosol Model: Radiative Properties* Air Force Geophys. Lab., Bedford, Mass.

Lucarini, Valerio, Kai-Erik Peiponen, Jarkko Saarinen et Erik Vartiainen. 2005. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research* Springer Berlin Heidelberg.

Lund Myhre, Cathrine E., Daniel H. Christensen, Flemming M. Nicolaisen et Claus J. Nielsen. 2003. « Spectroscopic Study of Aqueous H₂SO₄ at Different Temperatures and Compositions: Variations in Dissociation and Optical Properties », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, n° 12 : 1979-1991.

Maitre, R. W. Le, A. Streckeisen, B. Zanettin, M. J. Le Bas, B. Bonin et P. Bateman. 2005. *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks* Cambridge University Press.

- Marra, A. C., A. Blanco, S. Fonti, A. Jurewicz et V. Orofino. 2005. « Fine hematite particles of Martian interest: absorption spectra and optical constants », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 6, n° 1 : 132.
- Martcorena, B. et G. Bergametti. 1995. « Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 100, n° D8 : 16415-16430.
- McConnell, C. L., P. Formenti, E. J. Highwood et M. A. J. Harrison. 2010. « Using aircraft measurements to determine the refractive index of Saharan dust during the DODO Experiments », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 6 : 3081-3098.
- McPheat, R. A., S. F. Bass, D. A. Newnham, J. Ballard et J. J. Remedios. 2002. « Comparison of aerosol and thin film spectra of supercooled ternary solution aerosol », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 107, n° D19 : 4371.
- Menard, G., S. Moune, I. Vlastélic, F. Aguilera, S. Valade, M. Bontemps et R. González. 2014. « Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile): Insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity », *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 287: 51-67.
- Mie, Gustav. 1908. « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der Physik*, vol. 330, n° 3 : 377-445.
- Milton, G. W., D. J. Eyre et J. V. Mantese. 1997. « Finite Frequency Range Kramers-Kronig Relations: Bounds on the Dispersion », *Physical Review Letters*, vol. 79, n° 16 : 3062-3065.
- Mishchenko, Michael I., Brian Cairns, James E. Hansen, Larry D. Travis, Richard Burg, Yoram J. Kaufman, J. Vanderlei Martins et Eric P. Shettle. 2004. « Monitoring of aerosol forcing of climate from space: analysis of measurement requirements », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 88, n° 1-3 : 149-161.
- Mishchenko, Michael I., Igor V. Geogdzhayev, Brian Cairns, William B. Rossow et Andrew A. Lacis. 1999. « Aerosol retrievals over the ocean by use of channels 1 and 2 AVHRR data: sensitivity analysis and preliminary results », *Applied Optics*, vol. 38, n° 36 : 7325-7341.
- Mishchenko, Michael I., Joop W. Hovenier et Larry D. Travis. 2000. *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements, and Applications* Academic Press.
- Mishchenko, Michael I., Larry D. Travis, Ralph A. Kahn et Robert A. West. 1997. « Modeling phase functions for dustlike tropospheric aerosols using a shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, n° D14 : 16831-16847.
- Mishchenko, Michael I., Larry D. Travis et Daniel W. Mackowski. 1996. « Light Scattering by Non-Spherical Particles T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 55, n° 5 : 535-575.

Mogili, Praveen K., K. H. Yang, Mark A. Young, Paul D. Kleiber et Vicki H. Grassian. 2008. « Extinction spectra of mineral dust aerosol components in an environmental aerosol chamber: IR resonance studies », *Atmospheric Environment*, vol. 42, n° 8 : 1752-1761.

Mogili, Praveen K., K. H. Yang, Mark A. Young, Paul D. Kleiber et Vicki H. Grassian. 2007. « Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 112, n° D21 : D21204.

Mooney, T. et R. F. Knacke. 1985. « Optical constants of chlorite and serpentine between 2.5 and 50 μm », *Icarus*, vol. 64, n° 3 : 493-502.

Murray, B. J., D. O'Sullivan, J. D. Atkinson et M. E. Webb. 2012. « Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets », *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 19 : 6519-6554.

Myhre, G., B. H. Samset, M. Schulz, Y. Balkanski, S. Bauer, T. K. Berntsen, H. Bian, N. Bellouin, M. Chin, T. Diehl, R. C. Easter, J. Feichter, S. J. Ghan, D. Hauglustaine, T. Iversen, S. Kinne, A. Kirkevåg, J.-F. Lamarque, G. Lin, X. Liu, M. T. Lund, G. Luo, X. Ma, T. van Noije, J. E. Penner, P. J. Rasch, A. Ruiz, Ø. Seland, R. B. Skeie, P. Stier, T. Takemura, K. Tsigaridis, P. Wang, Z. Wang, L. Xu, H. Yu, F. Yu, J.-H. Yoon, K. Zhang, H. Zhang et C. Zhou. 2013. « Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations », *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, n° 4 : 1853-1877.

Nakagawa, M. et T. Ohba. 2002. « Minerals in volcanic ash 1: Primary minerals and volcanic glass », *Global Environmental Research*, vol. 6, n° 2 : 41-52.

Newman, Stuart M., Lieven Clarisse, Daniel Hurtmans, Franco Marengo, Ben Johnson, Kate Turnbull, Stephan Havemann, Anthony J. Baran, Debbie O'Sullivan et Jim Haywood. 2012. « A case study of observations of volcanic ash from the Eyjafjallajökull eruption: 2. Airborne and satellite radiative measurements », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 117, n° D20 : D00U13.

Osborne, S. R., B. T. Johnson, J. M. Haywood, A. J. Baran, M. A. J. Harrison et C. L. McConnell. 2008. « Physical and optical properties of mineral dust aerosol during the Dust and Biomass-burning Experiment », *Journal of Geophysical Research*, vol. 113: D00C03.

Otto, Sebastian, Eike Bierwirth, Bernadett Weinzierl, Konrad Kandler, Michael Esselborn, Matthias Tesche, Alexander Schladitz, Manfred Wendisch et Thomas Trautmann. 2009. « Solar radiative effects of a Saharan dust plume observed during SAMUM assuming spheroidal model particles », *Tellus B*, vol. 61, n° 1 : 270-296.

Otto, S., M. de Reus, T. Trautmann, A. Thomas, M. Wendisch et S. Borrmann. 2007. « Atmospheric radiative effects of an in situ measured Saharan dust plume and the role of large particles », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 18 : 4887-4903.

Palmer, Kent F., Michael Z. Williams et Ben A. Budde. 1998. « Multiply subtractive Kramers–Kronig analysis of optical data », *Applied Optics*, vol. 37, n° 13 : 2660.

- Patterson, E. M. 1994. *Optical absorption coefficients of soil-aerosol particles and volcanic ash between 1 and 16 μm* American Meteorological Society.
- Patterson, E. M. 1981. « Measurements of the Imaginary Part of the Refractive Index Between 300 and 700 Nanometers for Mount St. Helens Ash », *Science*, vol. 211, n° 4484 : 836-838.
- Patterson, E. M., D. A. Gillette et B. H. Stockton. 1977. « Complex index of refraction between 300 and 700 nm for Saharan aerosols », *Journal of Geophysical Research*, vol. 82, n° 21 : 3153-3160.
- Patterson, E. M., C. O. Pollard et I. Galindo. 1983. « Optical properties of the ash from El Chichon Volcano », *Geophysical Research Letters*, vol. 10, n° 4 : 317-320.
- Peck, Edson R. et Baij Nath Khanna. 1966. « Dispersion of Nitrogen », *Journal of the Optical Society of America*, vol. 56, n° 8 : 1059.
- Peterson, James T. et James A. Weinman. 1969. « Optical properties of quartz dust particles at infrared wavelengths », *Journal of Geophysical Research*, vol. 74, n° 28 : 6947-6952.
- Petzold, Andreas, Katharina Rasp, Bernadett Weinzierl, Michael Esselborn, Thomas Hamburger, Andreas Dörnbrack, Konrad Kandler, Lothar Schütz, Peter Knippertz, Markus Fiebig et Aki Virkkula. 2009. « Saharan dust absorption and refractive index from aircraft-based observations during SAMUM 2006 », *Tellus B*, vol. 61, n° 1 : 118-130.
- Peyridieu, S., A. Chédin, V. Capelle, C. Tsamalis, C. Pierangelo, R. Armante, C. Crevoisier, L. Crépeau, M. Siméon, F. Ducos et N. A. Scott. 2013. « Characterisation of dust aerosols in the infrared from IASI and comparison with PARASOL, MODIS, MISR, CALIOP, and AERONET observations », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 12 : 6065-6082.
- Peyridieu, S., A. Chédin, D. Tanré, V. Capelle, C. Pierangelo, N. Lamquin et R. Armante. 2010. « Saharan dust infrared optical depth and altitude retrieved from AIRS: a focus over North Atlantic – comparison to MODIS and CALIPSO », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 4 : 1953-1967.
- Philipp, H. R. 1985. *Handbook of Optical Constants of Solids* Academic Press, Inc.
- Pierangelo, C., A. Chédin, S. Heilliette, N. Jacquinet-Husson et R. Armante. 2004. « Dust altitude and infrared optical depth from AIRS », *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 4, n° 3 : 3333-3358.
- Pierangelo, Clémence, Michael Mishchenko, Yves Balkanski et Alain Chédin. 2005. « Retrieving the effective radius of Saharan dust coarse mode from AIRS », *Geophysical Research Letters*, vol. 32, n° 20 : L20813.
- Pollack, James B., Owen B. Toon et Bishun N. Khare. 1973. « Optical properties of some terrestrial rocks and glasses », *Icarus*, vol. 19, n° 3 : 372-389.

Posch, Th, A. Baier, H. Mutschke et Th Henning. 2007. « Carbonates in Space: The Challenge of Low-Temperature Data », *The Astrophysical Journal*, vol. 668, n° 2 : 993.

Prospero, J. M., R. A. Glaccum et R. T. Nees. 1981. « Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America », *Nature*, vol. 289: 570-572.

Prospero, Joseph M. 1999. « Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality », *Journal of Geophysical Research*, vol. 104: 15.

Pujol, O., G. Brogniez et L. Labonnote. 2012. « Simplification for Fraunhofer diffracting pattern of various randomly oriented ice crystals in cirrus », *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 29, n° 9 : 2015.

Pye, Kenneth. 1987. *Aeolian Dust and Dust Deposits* Elsevier.

Quan, X., H. -L. Huang, L. Zhang, E. Weisz et X. Cao. 2013. « Sensitive detection of aerosol effect on simulated IASI spectral radiance », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 122: 214-232.

Querry, Marvin. 1987. *Optical Constants of Minerals and Other Materials from the Millimeter to the Ultraviolet* Aberdeen: Chemical Research, Development Engineering Center.

Querry, Marvin R., Gordon Osborne, Ken Lies, Ray Jordon et Raymond M. Coveney. 1978. « Complex refractive index of limestone in the visible and infrared », *Applied Optics*, vol. 17, n° 3 : 353.

Querry, M. R. 1985. *Optical Constants*.

Reid, Elizabeth A., Jeffrey S. Reid, Michael M. Meier, Michael R. Dunlap, Steven S. Cliff, Aaron Broumas, Kevin Perry et Hal Maring. 2003. « Characterization of African dust transported to Puerto Rico by individual particle and size segregated bulk analysis », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 108, n° D19 : 8591.

Remer, L. A., D. Tanré, Y. J. Kaufman, C. Ichoku, S. Mattoo, R. Levy, D. A. Chu, B. Holben, O. Dubovik, A. Smirnov, J. V. Martins, R.-R. Li et Z. Ahmad. 2002. « Validation of MODIS aerosol retrieval over ocean », *Geophysical Research Letters*, vol. 29, n° 12 : MOD3-1.

Rocha-Lima, A., J. V. Martins, L. A. Remer, N. A. Krotkov, M. H. Tabacniks, Y. Ben-Ami et P. Artaxo. 2014. « Optical, microphysical and compositional properties of the Eyjafjallajökull volcanic ash », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 19 : 10649-10661.

Rodgers, Clive D. 2000. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice* World Scientific.

Rose, W. I., S. Bonis, R. E. Stoiber, M. Keller et T. Bickford. 1973. « Studies of volcanic ash from two recent Central American eruptions », *Bulletin Volcanologique*, vol. 37, n° 3 : 338-364.

Rose, William I. et Adam J. Durant. 2011. « Fate of volcanic ash: Aggregation and fallout », *Geology*, vol. 39, n° 9 : 895-896.

Rothman, L. S., I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, Vl. G. Tyuterev et G. Wagner. 2013. « The HITRAN2012 molecular spectroscopic database », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 130: 4-50.

Roush, T., J. Pollack et J. Orenberg. 1991. « Derivation of midinfrared (5–25 μm) optical constants of some silicates and palagonite », *Icarus*, vol. 94, n° 1 : 191-208.

Saksena, Bishambar Dayal. 1940. « Analysis of the Raman and infra-red spectra of α -quartz », *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, vol. 12, n° 1 : 93-139.

Schmincke, Hans-Ulrich. 2004. *Volcanism* Springer Science & Business Media.

Schütz, Lothar. 1980. « Long Range Transport of Desert Dust with Special Emphasis on the Sahara », *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 338, n° 1 : 515-532.

Schütz, L. et M. Sebert. 1987. « Mineral aerosols and source identification », *Journal of Aerosol Science*, vol. 18, n° 1 : 1-10.

Seinfeld, John H. et Spyros N. Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* John Wiley & Sons.

Shettle, Eric P. et Robert W. Fenn. 1979. *Models for the Aerosols of the Lower Atmosphere and the Effects of Humidity Variations on their Optical Properties* Air Force Geophysics Lab Hanscom AFB MA.

Shoji, Sadao, Shinsuke Kodayashi, Ichiro Yamada et Jun-ichi Masui. 1975. « Chemical and mineralogical studies on volcanic ashes I. Chemical composition of volcanic ashes and their classification », *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 21, n° 4 : 311-318.

Shoji, S., M. Nanzyo et R. A. Dahlgren. 1994. *Volcanic Ash Soils: Genesis, Properties and Utilization* Elsevier.

Signorell, Ruth et Jonathan P. Reid. 2010. *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy* CRC Press.

Silvester, Peter P. et Ronald L. Ferrari. 1996. *Finite Elements for Electrical Engineers* Cambridge University Press.

Sokolik, Irina, Aleksandra Andronova et Tezz C. Johnson. 1993. « Complex refractive index of atmospheric dust aerosols », *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, n° 16 : 2495-2502.

Sokolik, Irina N. 2002. « The spectral radiative signature of wind-blown mineral dust: Implications for remote sensing in the thermal IR region », *Geophysical Research Letters*, vol. 29, n° 24 : 2154.

Sokolik, Irina N. et Owen B. Toon. 1999. « Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 104, n° D8 : 9423-9444.

Sokolik, Irina N. et Owen B. Toon. 1996. « Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols », *Nature*, vol. 381, n° 6584 : 681-683.

Sokolik, Irina N., Owen B. Toon et Robert W. Bergstrom. 1998. « Modeling the radiative characteristics of airborne mineral aerosols at infrared wavelengths », *Journal of Geophysical Research*, vol. 103: 8813-8826.

Spitzer, W. G. et D. A. Kleinman. 1961. « Infrared Lattice Bands of Quartz », *Physical Review*, vol. 121, n° 5 : 1324-1335.

Steyer, T. R., Kenrick L. Day et Donald R. Huffman. 1974. « Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres », *Applied Optics*, vol. 13, n° 7 : 1586.

Stith, Jeffrey L., Peter V. Hobbs et Lawrence F. Radke. 1978. « Airborne particle and gas measurements in the emissions from six volcanoes », *Journal of Geophysical Research: Oceans*, vol. 83, n° C8 : 4009-4017.

Stocker, Thomas F., Dahe Qin, Gian-Kasper Plattner, Melinda M. B. Tignor, Simon K. Allen, Judith Boschung, Alexander Nauels, Yu Xia, Vincent Bex, Pauline M. Midgley, Lisa V. Alexander, Simon K. Allen, Nathaniel L. Bindoff, Francois-Marie Breon, John A. Church, Ulrich Cubasch, Seita Emori, Piers Forster, Pierre Friedlingstein, Nathan Gillett, Jonathan M. Gregory, Dennis L. Hartmann, Eystein Jansen, Ben Kirtman, Reto Knutti, Krishna Kumar Kanikicharla, Peter Lemke, Jochem Marotzke, Valerie Masson-Delmotte, Gerald A. Meehl, Igor I. Mokhov, Shilong Piao, Gian-Kasper Plattner, Qin Dahe, Venkatachalam Ramaswamy, David Randall, Monika Rhein, Maisa Rojas, Christopher Sabine, Drew Shindell, Thomas F. Stocker, Lynne D. Talley, David G. Vaughan, Shang-Ping Xie, Myles R. Allen, Olivier Boucher, Don Chambers, Jens Hesselbjerg Christensen, Philippe Ciais, Peter U. Clark, Matthew Collins, Josefino C. Comiso, Viviane Vasconcellos de Menezes, Richard A. Feely, Thierry Fichefet, Arlene M. Fiore, Gregory Flato, Jan Fuglestedt, Gabriele Hegerl, Paul J. Hezel, Gregory C. Johnson, Georg Kaser, Vladimir Kattsov, John Kennedy, Klein Tank, Albert M.g, Corinne Le Quere, Gunnar Myhre, Timothy Osborn, Antony J. Payne, Judith Perlwitz, Scott Power, Michael Prather, Stephen R. Rintoul, Joeri Rogelj, Thomas F. RStocker, Dahe Qin, Gian-Kasper Plattner, Melinda M. B. Tignor, Simon K. Allen, Judith Boschung, Alexander Nauels, Yu Xia, Vincent Bex, Pauline M. Midgley, Lisa V. Alexander, Simon K. Allen, Nathaniel L. Bindoff, Francois-Marie Breon, John A. Church, Ulrich Cubasch, Seita Emori, Piers Forster, Pierre Friedlingstein, Nathan Gillett, Jonathan M. Gregory, Dennis L. Hartmann, Eystein Jansen, Ben

Kirtman, Reto Knutti, Krishna Kumar Kanikicharla, Peter Lemke, Jochem Marotzke, Valerie Masson-Delmotte, Gerald A. Meehl, Igor I. Mokhov, Shilong Piao, Gian-Kasper Plattner, Qin Dahe, Venkatachalam Ramaswamy, David Randall, Monika Rhein, Maisa Rojas, Christopher Sabine, Drew Shindell, Thomas F. Stocker, Lynne D. Talley, David G. Vaughan, Shang-Ping Xie, Myles R. Allen, Olivier Boucher, Don Chambers, Jens Hesselbjerg Christensen, Philippe Ciais, Peter U. Clark, Matthew Collins, Josefino C. Comiso, Viviane Vasconcellos de Menezes, Richard A. Feely, Thierry Fichefet, Arlene M. Fiore, Gregory Flato, Jan Fuglestedt, Gabriele Hegerl, Paul J. Hezel, Gregory C. Johnson, Georg Kaser, Vladimir Kattsov, John Kennedy, Klein Tank, Albert M.g, Corinne Le Quere, Gunnar Myhre, Timothy Osborn, Antony J. Payne, Judith Perlwitz, Scott Power, Michael Prather, Stephen R. Rintoul, Joeri Rogelj, Matilde Rusticucci, Michael Schulz, Jan Sedlacek, Peter A. Stott, Rowan Sutton, Peter W. Thorne et Donald Wuebbles. 2013. *Climate Change 2013. The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* Cambridge University Press.

Tanré, D., M. Herman et Y. J. Kaufman. 1996. « Information on aerosol size distribution contained in solar reflected spectral radiances », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 101, n° D14 : 19043-19060.

Tanré, D., Y. J. Kaufman, M. Herman et S. Mattoo. 1997. « Remote sensing of aerosol properties over oceans using the MODIS/EOS spectral radiances », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, n° D14 : 16971-16988.

Tegen, Ina et Andrew A. Lacis. 1996. « Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 101, n° D14 : 19237-19244.

Thomas, Gareth E., Stephen F. Bass, Roy G. Grainger et Alyn Lambert. 2005. « Retrieval of aerosol refractive index from extinction spectra with a damped harmonic-oscillator band model », *Applied Optics*, vol. 44, n° 7 : 1332-1341.

Thomas, M. et C. Gautier. 2009. « Investigations of the March 2006 African dust storm using ground-based column-integrated high spectral resolution infrared (8–13 μm) and visible aerosol optical thickness measurements: 2. Mineral aerosol mixture analyses », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 114, n° D14 : D14209.

Thordarson, Th. et S. Self. 1996. « Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA », *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 74, n° 1–2 : 49-73.

Tisdale, Robert T., David L. Glandorf, Margaret A. Tolbert et Owen B. Toon. 1998. « Infrared optical constants of low-temperature H₂SO₄ solutions representative of stratospheric sulfate aerosols », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 103, n° D19 : 25353-25370.

Toon, Owen B., James B. Pollack et Carl Sagan. 1977. « Physical properties of the particles composing the Martian dust storm of 1971–1972 », *Icarus*, vol. 30, n° 4 : 663-696.

Toon, Owen B., James B. Pollack et Bishun N. Khare. 1976. « The optical constants of several atmospheric aerosol species: Ammonium sulfate, aluminum oxide, and sodium chloride », *Journal of Geophysical Research*, vol. 81, n° 33 : 5733-5748.

Usher, Courtney R., Amy E. Michel et Vicki H. Grassian. 2003. « Reactions on Mineral Dust », *Chemical Reviews*, vol. 103, n° 12 : 4883-4940.

Veefkind, J. Pepijn, Gerrit de Leeuw, Philip A. Durkee, Philip B. Russell, Peter V. Hobbs et John M. Livingston. 1999. « Aerosol optical depth retrieval using ATSR-2 and AVHRR data during TARFOX », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 104, n° D2 : 2253-2260.

Volz, Frederic E. 1973. « Infrared Optical Constants of Ammonium Sulfate, Sahara Dust, Volcanic Pumice, and Flyash », *Applied Optics*, vol. 12, n° 3 : 564-568.

Volz, Frederic E. 1972. « Infrared Refractive Index of Atmospheric Aerosol Substances », *Applied Optics*, vol. 11, n° 4 : 755-759.

Wiedensohler, A. et H. J. Fissan. 1988. « Aerosol charging in high purity gases », *Journal of Aerosol Science*, vol. 19, n° 7 : 867-870.

Wilson, T. M., J. W. Cole, C. Stewart, S. J. Cronin et D. M. Johnston. 2010. « Ash storms: impacts of wind-remobilised volcanic ash on rural communities and agriculture following the 1991 Hudson eruption, southern Patagonia, Chile », *Bulletin of Volcanology*, vol. 73, n° 3 : 223-239.

Yang, Ping, Qian Feng, Gang Hong, George W. Kattawar, Warren J. Wiscombe, Michael I. Mishchenko, Oleg Dubovik, Istvan Laszlo et Irina N. Sokolik. 2007. « Modeling of the scattering and radiative properties of nonspherical dust-like aerosols », *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, n° 10 : 995-1014.

Zender, Charles S., Huisheng Bian et David Newman. 2003. « Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 108, n° D14 : 4416.

Zhao, Chun, Siyu Chen, Lai-Yung R. Leung, Yun Qian, Jasper Kok, Rahul A. Zaveri et J. Huang. 2013. « Uncertainty in Modeling Dust Mass Balance and Radiative Forcing from Size Parameterization », *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13: 10733-10753.

Zolotarev, V. M. 2009. « Study of quartz glass by differential fourier transform IR reflection spectroscopy: Bulk and surface properties », *Optics and Spectroscopy*, vol. 107, n° 5 : 754-767.

Annexes

Annexe 1 : Formules chimiques des argiles et minéraux constituant les poussières désertiques

Le Tableau A.1 présente les formules chimiques des argiles et minéraux constituant les poussières désertiques.

Tableau A.1 : Formules chimiques des argiles et minéraux constituant les poussières désertiques (Usher *et al.* 2003).

mineral	formula
calcite	CaCO_3
chlorite	$\text{A}_{5-6}\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8^b$
corundum	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
feldspars	WZ_4O_8^c
gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
halite	NaCl
hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
illite	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$
kaolinite	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
magnesite	MgCO_3
montmorillonite (smectite)	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
mica	$\text{W}(\text{X}, \text{Y})_{2-3}\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2^d$
opal	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
palygorskite	$(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
quartz	SiO_2

^b Typically A = Al, Fe, Li, Mg, Mn, and/or Ni; Z = Al, B, Si, and/or Fe. ^c Typically W = Na, K, Ca, and/or Ba; Z = Si and/or Al. ^d Typically W = K or Na; X and Y = Al, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, and Li; Z = Si and Al.

Annexe 2 : Article : *New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology*

Hervé Herbin, Olivier Pujol, Patrice Hubert et Denis Petitprez.

Article soumis le 2 septembre 2016 pour publication dans Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.

New approach for the determination of aerosol refractive indices - Part I: Theoretical bases and numerical methodology

H. Herbin^{a,*}, O. Pujol^a, P. Hubert^{a,b}, D. Petitprez^b

^a *Univ. Lille, CNRS, UMR 8518 - LOA - Laboratoire d'Optique Atmosphérique, F-59000, France*

^b *Univ. Lille, CNRS, UMR 8522 - PC2A - Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, F-59000 Lille, France*

Abstract

The knowledge of aerosol complex refractive indices on wide spectral range with high spectral resolution is important for many research fields and applications. Various combinations of experimental/theoretical/numerical approaches have been employed to determine the optical indices of aerosol particles. However, each approach has their own advantages and limitations that restrict its generalization. This article is a first part of a work aimed at proposing a new technique for determining the optical constants of aerosols. Experimentally, the method is based on recording transmittance spectra of an aerosol flow from thermal infrared to UV-visible combined with the size distribution measurements. Herein, we present the theoretical and numerical bases of the algorithm developed to retrieve the imaginary and real parts of refractive indices. This model which offers the advantage to be suitable for any type of extinction measurements, associates the Mie theory, the single subtractive KramersKronig relations, and the optimal estimation method with an iterative process. In order to quantify the capabilities of the algorithm to retrieve complex refractive indices, inverse calculations are performed from simulated extinction spectra of Quartz particles whose some optical properties are available in the literature. We have detailed

*Corresponding author

Email address: `herve.herbin@univ-lille1.fr` (H. Herbin)

each step of the procedure and performed some comparisons with the most currently employed methods. The impact of experimental accuracy and numerical simulation are investigated in terms of errors, and uncertainties on the retrieved real and imaginary parts of the complex optical index.

1. Introduction

The spectral complex refractive index of a medium $m(\bar{\nu}) = n(\bar{\nu}) + i\kappa(\bar{\nu})$, where $\bar{\nu}$ denotes spectral wavenumber, describes from a macroscopic perspective, how light interacts with matter. It depends on pressure and temperature of the medium. The real part, n , is positive (metamaterials, i.e artificial media with $n < 0$ are not considered herein) and related to wave phase velocity ($v_\varphi = c/n$), $c \approx 3 \times 10^8$ m.s⁻¹ being the speed of light in vacuum. The imaginary part, κ , is positive (optically active medium are not considered herein) and accounts for wave extinction, i.e. for both absorption and scattering out of the direction of propagation.

The accurate knowledge of $m(\bar{\nu})$ is very important for many technical developments such as optical components and research fields notably in relation to remote sensing. Indeed, how the material reacts to radiation is specific to each component. This reaction can be quantify by $m(\bar{\nu})$ which relies micro-physical and optical properties of materials.

Various techniques have been developed to determine $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ for solid or liquid materials [1]. In particular, for materials that can be shaped into crystal or glass, some ones are based on refraction measurements, like the Abbe's and Pulfrich's refractometers, or the minimum deviation angle of a prism [2]. They are particularly accurate for bulk transparent media, i.e. if $\kappa \ll n$, and so many often used for UV-visible spectral range. No negligible κ values can be obtained from light transmission (T) measurements. The simplest way is to consider a homogeneous thin film (thickness L) of the investigated material. Then, the imaginary part can be estimated as $\kappa = -c/(2\omega L) \ln T$, and the real part is deduced from the Kramers-Kronig relation. These measurements can also be

completed by light reflection measurements to derive n and κ from Fresnel's laws [3, 4]. However, it is practically difficult to obtain a macroscopic homogeneous slab which, furthermore, must be optically plane for all wavelengths. Moreover, some works such as [5] have shown that these measurements are not suitable
30 for the study of wave propagation in scattering media of dispersed constituents (e.g. cloud, aerosol, or fog).

Another way is to consider a dispersion of the material, in solvent (colloidal suspension) using light refraction [6] or Becke line method [7]. These methods prevent from (or reduce) solute sedimentation and coalescence by favouring
35 repulsive interactions between solute particles. Nevertheless, it must be assumed that the solvent-solute interactions do not modify significantly the optical properties of the solute material investigated; moreover these methods use laser sources (like CRDS technique [8]) therefore provide access only to a few wavelengths. Thus, the most common way to determine the particle refractive indices
40 on wide spectral range consists in dispersing the aerosols inside a transparent (or of optical properties known) matrix, e.g. potassium bromide (KBr), which is then pressed to form a homogeneous pellet. The reflectance and/or transmission spectrum of the pellet is then measured. Many authors have proceeded like this for various materials [9, 10]. Nonetheless, as previous method it is necessary to
45 assume that the optical index measured is actually that of the material of the small inclusions. This is not obvious since this technique requires to manipulate and to press the particle sample. These operations may modify the chemical bound properties of the investigated material, for instance lengths, energies, angles or torsions, and so may impact the electromagnetic response of the material, i.e. its complex optical index, thus reducing the representativeness of the
50 analysed samples. In particular, the aerosol size distribution, as well as the morphology of the particles, may be affected by the pellet production. Moreover, the dispersion of a very small quantity of aerosol in the matrix involves a strong decrease of the scattering signal, which becomes almost negligible. As a consequence, mainly the absorption component of the extinction is measured with
55 the pellet technique, with a strong underestimation of the scattering fraction.

Despite these limitations, which it is not perfectly suited to investigate aerosols, the pellet spectroscopy technique is the source of a large majority of the optical properties data available in the literature [11, 12, 13, 14, 15]. Moreover, it is important to note that these data cover narrow spectral ranges with poor spectral resolution, which is a problem, particularly in the infrared, where the presence of vibrational bands involves high frequency spectral variations of the refractive indices. In order to be closer to real conditions, an efficient experimental method consists to record extinction spectra of aerosol particles dispersed in gas flow. The advantages of this method is the weak influence of the carrier gas on the dispersed material, the possibility to obtain spectra on wide spectral range and relatively high spectral resolution while modifying/controlling important experimental parameters, which have significant impact on the refractive index values, such as temperature, pressure, and humidity. However, the optical properties retrieved by this method are particularly sparse [16, 17, 18, 19, 20, 21] because it is notoriously known that their determination from extinction spectra of aerosol particles is significantly more difficult. Indeed, these measurements have the disadvantage that the traditional inversion methods used to retrieve both the real and imaginary parts of the spectral complex refractive index in this case do not ensure the uniqueness of the solution and lead to questionable results [22, 23, 24].

In this study, we present a new approach to retrieve aerosol complex refractive indices from high spectral resolution extinction measurements. The latter combines the Kramers-Kronig relation, the Mie theory and the optimal estimation method, and offers the advantage to be useable for any type of extinction measurements. The structure of the paper is as follows: theoretical bases on light-matter interaction and Kramers-Kronig relations are summarized in section 2. The numerical procedure and the retrieval algorithm are described in section 3. Section 4 is dedicated to the performance characterization of the algorithm to retrieve complex refractive indices from simulated extinction spectra in terms of error and uncertainties. Finally, Section 5 summarizes our results and presents perspectives for future applications especially in the framework of

atmospheric aerosols measured by remote-sensing techniques.

2. Theoretical bases

90 For a monochromatic wave (angular frequency ω) propagating along x -direction through a medium of index m , wave function can be written:

$$\underline{\Psi}(x, t) \propto \exp[-i(\omega t - mk_0x)] \quad \text{with} \quad k_0 = \frac{\omega}{c} = 2\pi\bar{\nu} \quad (1)$$

the angular wavenumber in vacuum. The symbol \propto means "proportional to".

Expliciting m gives:

$$\underline{\Psi}(x, t) \propto \exp\left(-\kappa\frac{\omega}{c}x\right) \exp[-i(\omega t - nk_0x)] \quad (2)$$

so wave amplitude is decreasing during propagation. It follows that wave energy
 95 is also exponentially-decreasing according to $\exp[-2\kappa(\omega/c)x]$. This is another formulation of Beer-Lambert's law. The latter can be rewritten under the single scattering criterion:

$$E(\bar{\nu}) = -\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} lN(r) \sigma_{ext}(r, \bar{\nu}) \quad (3)$$

where $E(\bar{\nu})$ is the measured extinction spectrum, l is the optical path length (cm), $N(r)$ is the number concentration of particles with radius r (part.cm⁻³),
 100 and σ_{ext} is the extinction cross-section (cm²) which is the sum of the absorption σ_{abs} and scattering σ_{sca} cross-section.

Nevertheless, in case of aerosol particles, the formulation of absorption and scattering are dependent of the size parameter: $\alpha = 2\pi r/\lambda$, where r is the radius of the particle and λ the wavelength of the incident radiation, both expressed in
 105 μm . In particular, the size parameter enables us to define scattering regimes:

- For $\alpha \gg 1$, light propagation can be described by geometric optics, on the basis of the Snell Descartes relations;
- For $\alpha \approx 1$, we need to solve the Maxwell equations, considering the boundary conditions corresponding to the shape of the particles. An exact solution for spheres is the Mie theory which applies to some aerosols and
 110

water droplets in clouds. The scattered power is inversely proportional to the wavelength, and thus pertains preferentially to higher wavelengths;

- For $\alpha \ll 1$, scattering is under the Rayleigh approximation. In the visible and infrared, molecules and fine particles are involved. In this case, the scattered power is proportional to λ^{-4} , and is therefore greater at shorter wavelengths.

For each regime, absorption and scattering efficiencies depend on both n and κ values. In consequence to reproduce the spectral extinction of particles it is necessary to perfectly know the spectral distribution of both real and imaginary parts of their refractive index. The latter are linked through the Kramers-Kronig (KK) relations:

$$n(\bar{\nu}) - n(\infty) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\bar{\nu}' \kappa(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \quad \text{and} \quad \kappa(\bar{\nu}) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{n(\bar{\nu}') - 1}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \quad (4)$$

where $n(\infty)$ corresponds to the real value at infinite wavenumber and P denotes the Cauchy's value of the integral. Excellent demonstrations and comments of KK relations can be found in many classical textbooks of Electromagnetism (e.g. [25, 26]). Although KK formulae apply rigorously for an infinite spectral range, they are commonly used in spectroscopy when optical extinction data are available over a wide range of wavelengths. Some techniques have been developed, (e.g. [27, 28]), to this purpose in order to minimize errors due to the inherent finiteness of the measured spectra. One of them is the Singly Subtractive Kramers-Kronig (SSKK). It consists in using an anchor point $\bar{\nu}_a$ for which the optical index $n(\bar{\nu}_a)$ is known, and writing the corresponding KK equation for $n(\bar{\nu}_a) - 1$. Subtraction with Eq. 4 leads to:

$$n(\bar{\nu}) - n(\bar{\nu}_a) = \frac{2(\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_a^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\bar{\nu}' \kappa(\bar{\nu}')}{(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}_a^2)} d\bar{\nu}' \quad (5)$$

Details can be found in [29] and references therein where some others KK-based methodologies providing a way to derive n from κ are thoroughly described.

This method is mainly used to determine $n(\bar{\nu})$ in the infrared spectral range by fixing $n(\bar{\nu}_a)$ to a value coming from literature (e.g. the sodium-D line

16965 cm⁻¹) that is usually tabulated for most materials at 293 K. Nevertheless, this approach is suitable only when the anchor point value of the studied material is perfectly known, which is rarely the case. In the next section, we
140 present in detail a procedure using Rayleigh and Mie theories and SSKK relation for determining the complex refractive indices of any unknown type of aerosol particle from infrared and UV-Visible extinction spectra, and size distribution measurements.

3. Numerical procedure

145 The light-matter interaction can be tackled according two ways. For wavelength larger than the average distance d between each particle, the medium can be substituted by an effective medium of complex permittivity given by Maxwell-Garnett approximation [30]. For wavelengths comparable or shorter than d , each scattering process has to be considered individually. Herein, we
150 consider that the medium is a suspension of diluted small spherical particles randomly dispersed in air, so coherence (or interference) effects do not occur, and dilution is enough to consider that each scattering processes is independent. The total cross section σ_{ext} of the medium is then the sum of the individual cross sections $\sigma_{ext,i}$ of each particle. However, there is no straightforward way
155 to have analytical expression of these cross sections and we are therefore limited to numerical approaches.

3.1. Inversion process and forward model

An inversion method aims at minimizing the difference between an observation and the result of a model which simulates that observation. In order to
160 present the method and characterize it rigorously in terms of error and uncertainty, we performed retrievals from simulated extinction spectra. In the specific case of retrieving complex refractive indices, the role of the observation written as a vector y , will be taken by the extinction spectrum (M values of $\bar{\nu}$) corresponding to the interaction between the radiation and the medium air-particles.

165 These were obtained from Mie calculation corresponding to Quartz spherical particles whose refractive indices are from [31]. The Mie scattering calculation using both n and κ at each frequency from 550 to 50000 cm^{-1} was carried out for log-normal particle size distribution:

$$P_{LN} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} r \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r/r_g)}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right] \quad (6)$$

where r is the particle radius, r_g is the geometric mean (or median) radius and σ_g 170 is the geometric mean standard deviation. In the following, all the calculations including size distributions are performed with a σ_g value of 2.

The figure 1 shows extinction spectra corresponding to an identical particle concentration of 9000 part.cm^{-3} for distribution centred around $r_g = 0.5, 1,$ and $2 \mu\text{m}$ respectively. This Figure also shows the variation of the spectral extinction 175 with the size distribution. Hereafter, all the extinction spectra are calculated with a spectral resolution of 1 cm^{-1} (i.e $M = 49451$).

The state vector, written as x , is a vector with $N = 2M$ elements that represents the set of $\kappa(\bar{\nu})$ and $n(\bar{\nu})$ parameters that we wish to determine.

The direct model $F(x)$ represents the best formalism in physics which links 180 the measurement vector y and the state vector x . Here, it is naturally the Mie theory. It is important to note that the hypothesis of the Mie theory is rigorous only in the case of spherical particles, but it is also valid on average for a collection of scatterers which exhibit low dissymmetry and/or are oriented randomly [32]. Moreover, the whole procedure described below is still valid for 185 complex or random shapes. Indeed, in this case, it would be sufficient to replace the scattering calculator by another one such as T-matrix theory [33], when the particles are ellipsoidal (i.e. they are flattened or elongated), or other theories [34, 35, 36].

Finally, this formalism involves the use of n_b parameters b of the model, 190 which are not perfectly known and which we do not want to (or we are unable to) retrieve. Such is this case, with particle size distribution which can be determined simultaneously using an Aerosol Particle Sizer instrument for the coarse mode or a Scanning Mobility Particle Sizer for the fine mode [37]. Thus,

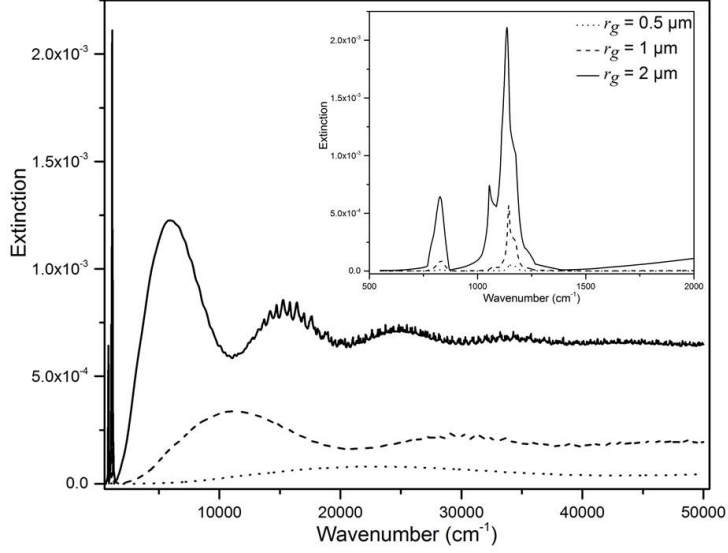


Figure 1: Extinction spectra of Quartz particles ($550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$) corresponding to identical $\kappa(\bar{\nu})$ and $n(\bar{\nu})$ values [31]. The solid, dash and dot lines are obtained by Mie theory using log-normal size distribution centred on $r_g = 0.5, 1, \text{ and } 2 \mu\text{m}$ respectively ($\sigma_g = 2$).

we have:

$$y = F(x, b) + \epsilon \quad (7)$$

195 where ϵ corresponds to the noise vector or the measuring error vector of M elements which is related to the signal to noise ratio of the measurements.

The inverse model I describes how the inverted parameter \hat{x} ($\hat{n}(\bar{\nu})$ and $\hat{\kappa}(\bar{\nu})$ values) are retrieved from the extinction measurements y :

$$\hat{x} = I(y) = I[F(x, b) + \epsilon] \quad (8)$$

200 The method used to obtain the best estimation of the parameter \hat{x} is determined on the basis of the dependency of x on the direct model F . In all cases, the aim will be to minimize a mathematical function called a "cost function", which is representative of the deviation between the measurement vector y and its value as simulated by the model, $F(x) = \hat{y}$. Such as:

$$J(\hat{x}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M [y_i - F(x_j, b)]^2 \quad (9)$$

$J(\hat{x})$ can be considered to be a measurement of the distance between the M
 205 experimental data and the model which reproduces those data.

Moreover, if we have an estimation of the noise affecting the measurements y_i , then we can weight the contribution of the measurement to χ^2 . This is a statistical test which enables us to quantitatively verify the match between the experimental values and those produced by the model. Thus, the smaller the
 210 degree of uncertainty in a measurement, the more heavily it will be weighted:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [y_i - F(x_j, b)]^2 \quad (10)$$

where \mathbf{S}_ϵ^{-1} is the inverse of the variance of noise afflicting the measurements, such that: $\mathbf{S}_\epsilon = E[(y - \bar{y})(y - \bar{y})^T]$. This term is commonly known as the weight of the measurement, and the values of the sought parameters x_j are then those which minimize the function χ^2 .

215 Since in this work the vector y considered as observation and the vector $F(x, b)$ are obtained from an identical model (i.e Mie code), this procedure would be meaningless if the direct model F shows linear dependence on x (all of the observations y can be used to obtain a single, exact solution for x). Nevertheless, the optical index retrieval from extinction spectra is a typical example of a
 220 problem which is mathematically ill-conditioned, meaning that it contains more unknowns than available equations (at each wavenumber, one extinction value correspond to two variables: n and κ , which leads to the existence of a multitude of viable solution.

3.2. Iterative scheme

225 Most inversion methods use an iterative procedure in which the parameters n and κ are varied until the deviations between the calculated spectrum predicted by the optical model and the observed extinction spectrum are minimized [38]. Briefly the method consists to initiate the inversion procedure with an estimate of the frequency dependence of κ by exploiting the relationship between
 230 the imaginary component and the absorption coefficient for a "nonscattering" aerosol extinction spectrum. Since $\sigma_{abs} \gg \sigma_{sca}$ for such spectra, it is assumed

that κ is directly related to $E(\bar{\nu})$ via Eq. 3 and Rayleigh theory. Then, κ is numerically adjusted at each frequency, followed by the recalculation of $n(\bar{\nu})$ via the SSKK relationship, until the best possible agreement between the computed E_{calc} and an observed E_{obs} aerosol extinction spectrum is achieved. The adjustment of κ by iteration may be written: $\kappa(\bar{\nu})^{i+1} = \kappa(\bar{\nu})^i + \Delta\kappa$. Several forms of $\Delta\kappa$ have been proposed assuming a linear proportionality between $\Delta\kappa(\bar{\nu})$ and $\Delta E(\bar{\nu}) = E_{obs} - E_{calc}$. Nevertheless, while the fits generally showed good agreement at the end of the iterative process, some spectral mismatches occur due to this assumption. We tested this approach in trying to retrieve $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ in the infrared spectral range (550 – 2000 cm^{-1}) for a simulated extinction spectrum (cf. Figure 2) with $r_g = 0.5 \mu\text{m}$, assuming $n(\bar{\nu}_a)$ perfectly known. After about 5 iterations with $\Delta\kappa(\bar{\nu}) \propto \Delta E(\bar{\nu})$, there is no more improvement of the χ^2 , and Figure 2 shows the simulated (in grey line) and the calculated spectrum (in black dots) from the retrieved refractive indices at the end of the process. We can see that for the bending vibration band $\nu_2 = 800 \text{cm}^{-1}$ the agreement is satisfactory, but the differences observed for the strong stretching vibration band $\nu_1 = 1110 \text{cm}^{-1}$ are very large. This confirms the fact that when the particles size is one order of magnitude smaller than the wavelength (here $r_g = 0.5 \mu\text{m}$, and $\lambda = 12.5 \mu\text{m}$), the Rayleigh scattering assumption is valid, but when the wavelength decreases ($\lambda < 10 \mu\text{m}$), the Mie scattering becomes preponderant and invalidates the linear proportionality hypothesis between $\Delta\kappa(\bar{\nu})$ and $\Delta E(\bar{\nu})$.

This discrepancy can also be explain by the Jacobian matrix of the weighting functions, the rows of which are the partial derivatives of the measurement with respect to the retrieved variables: $\mathbf{K}(m \times n) = \partial y_i / \partial x_j$, which represents the sensitivity of the measurement y_i to the parameters x_j .

Indeed, Figure 3 shows that the studied extinction spectrum is particularly sensitive to n in the UV-visible spectral range (10000 – 50000 cm^{-1}), but the sensitivity is shared between n and κ in the thermal infrared (550 – 2000 cm^{-1}). This means that even if we assume that we know perfectly $n(\bar{\nu}_a)$, we cannot consider that the extinction in the infrared is only related to the variability of

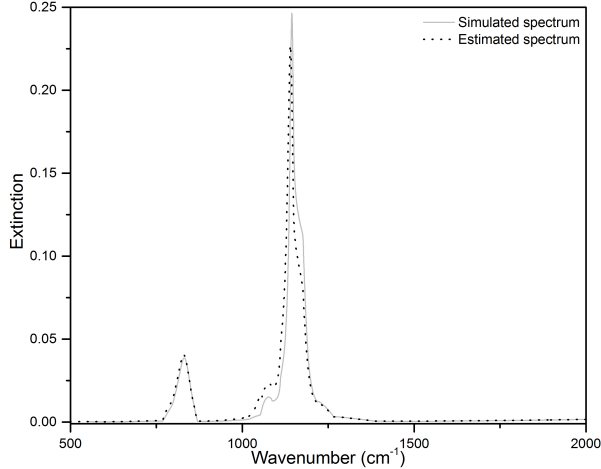


Figure 2: Extinction spectra of Quartz particles ($550 - 2000 \text{ cm}^{-1}$). The grey line is for simulated spectrum obtained from Mie theory [31], refractive indices and log-normal size distribution with $r_g = 0.5 \mu\text{m}$ and $\sigma_g = 2$. The black dots are the calculated spectrum corresponding to the refractive indices retrieved from Rayleigh theory and iterative process assuming a linear proportionality between $\Delta\kappa(\bar{\nu})$ and $\Delta E(\bar{\nu}) = E_{obs} - E_{calc}$.

κ . Thus, the commonly used iteration procedure is valid only for small particles at low wavenumbers, i.e. when the scattering efficiency is negligible. This can be the case in thin-film technique, but not for aerosol particles dispersed in air flux.

3.3. Optimal estimation method

As discussed in Subsection 3.2, the crucial point for an iterative process is to properly define $\Delta\kappa$, which in this case cannot be associated directly to ΔE . For this purpose, we use the Optimal Estimation Method (OEM), which is currently employed to treat problems with multiple solutions. Here, the main advantage of this method is that allows using an iterative scheme that take into account the sensitivity of the extinction spectrum to the sought parameters ($n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$) without requiring assumptions on the relationship between $\Delta\kappa$ and ΔE . The

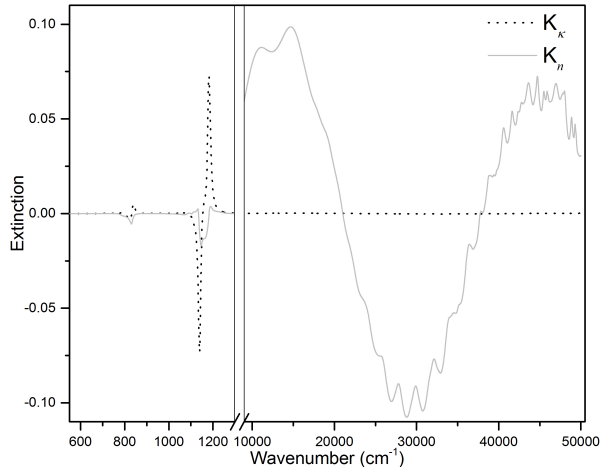


Figure 3: Spectral distributions of the κ and n Jacobians (black dots and grey line respectively). The UV-visible spectral range is mainly sensitive to n while the IR is sensitive to both κ and n . One can notice that the inflection points in the extinction spectrum (see Fig. 2) correspond to zero values in the Jacobians.

275 goal of the OEM is to obtain a meaningful solution by regularizing the retrieval
with *a priori* information about the variables. This information is composed
of *a priori* vector \mathbf{x}_a formed by $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ values, and *a priori* variance-
covariance matrix \mathbf{S}_a [39]. In this case, the goal of the inversion is to find the
real and imaginary parts of the refractive index $\hat{\mathbf{x}}$, which are the approximation
280 of the true state vector \mathbf{x} , which best agrees with both the measurement and
the *a priori* information. The solution $\hat{\mathbf{x}}$ is found by iterating [39]:

$$\hat{\mathbf{x}}_{i+1} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}}_i + \mathbf{K}_i(\hat{\mathbf{x}}_i - \mathbf{x}_a))] \quad (11)$$

and the total error covariance is given by:

$$\hat{\mathbf{S}}_{i+1} = (\mathbf{K}_{i+1}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_{i+1} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \quad (12)$$

with \mathbf{K}^T the transpose of the Jacobian matrix, \mathbf{S}_ϵ is the measured signal error
variance-covariance matrix and is chosen to be diagonal, $\mathbf{S}_\epsilon = \sigma_\epsilon^2 \mathbf{I}$, where σ_ϵ is

285 a constraint representing the measurement noise. The retrieved state vector is obtained after convergence, when the absolute difference between every element of \mathbf{F} modelled at two successive iteration steps, $\mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}}_{i+1}) - \mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}}_i)$, is less than a fraction (typically 10%) of σ_ϵ .

The characterization of the retrieved quantities in terms of error sources is 290 essential to estimate the quality of the results. A major advantage of the OEM is to provide an efficient way for characterizing the retrieved state vector, which is given by [39]

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + \mathbf{A}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \mathbf{G}(\epsilon + \mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})) \quad (13)$$

where $\hat{\mathbf{b}}$ is the approximate of the model parameters \mathbf{b} , corresponding to the size distribution and whose the Jacobian $\mathbf{K}_b = \partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{b}$ characterizes the sensitivity 295 of the forward model \mathbf{F} to the model parameters. \mathbf{G} is the gain matrix whose rows are the derivatives of the retrieved state with respect to the measurements and it is defined by:

$$\mathbf{G} = \frac{\partial\hat{\mathbf{x}}}{\partial\mathbf{y}} \quad (14)$$

\mathbf{A} , the averaging kernel matrix, gives a measure of the sensitivity of the retrieved state to the true state. It is defined by:

$$\mathbf{A} = \frac{\partial\hat{\mathbf{x}}}{\partial\mathbf{x}} = \mathbf{G}\mathbf{K} \quad (15)$$

300 The global error can be inferred from equation 13 by considering the difference between the retrieved and the true state:

$$\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} = (\mathbf{A} - \mathbf{I})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \mathbf{G}\epsilon + \mathbf{G}\mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) \quad (16)$$

In this equation 16, the first term $(\mathbf{A} - \mathbf{I})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)$ is the smoothing error, which accounts for the sensitivity of the measurements to the retrieved parameters ($n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$); the second term, $\mathbf{G}\epsilon$ is the measurement error, associated to 305 the spectral noise; and the third one, $\mathbf{G}\mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})$ is the model parameters error, which represents the imperfect knowledge of the size distribution parameters

(concentration, r_g and σ_g). Their covariance matrices are respectively given by:

$$\mathbf{S}_{smoothing} = (\mathbf{A}-\mathbf{I})\mathbf{S}_a(\mathbf{A}-\mathbf{I})^T \quad \mathbf{S}_{meas.} = \mathbf{G}\mathbf{S}_\epsilon\mathbf{G}^T \quad \mathbf{S}_{mod.param.} = \mathbf{G}\mathbf{K}_b\mathbf{S}_b(\mathbf{G}\mathbf{K}_b)^T \quad (17)$$

with \mathbf{S}_b representing uncertainty on the forward model parameters. The latter includes the impact of the non-perfect sphericity of the particles, as well as the uncertainty on the aerosol concentration and size distribution. Here, the possibility of multiple scattering is not considered. The total error variance-covariance matrix can then be regarded as the sum of these individual contributions:

$$\mathbf{S}_{total} = \mathbf{S}_{smoothing} + \mathbf{S}_{meas.} + \mathbf{S}_{mod.param.} \quad (18)$$

This OEM method is the core of the inversion procedure, which is summarized in the flow chart of the Figure 4, and of which every step is detailed below.

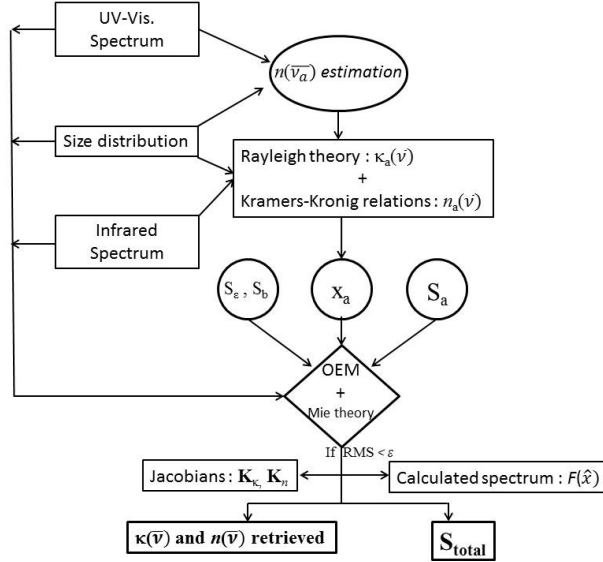


Figure 4: Flow chart of the algorithm implemented for the refractive indices retrieval from infrared and UV-visible extinction spectra and size distribution measurements.

3.4. First guess

As seen on the Figure 4, to initiate the OEM inversion scheme, it is necessary to determine the measurement noise variance-covariance matrix \mathbf{S}_e , the uncertainty on the aerosols concentration and size distribution \mathbf{S}_b , the *a priori* knowledge of $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ values \mathbf{x}_a , and their *a priori* variance-covariance matrix \mathbf{S}_a . The latter two are detailed in the following sections. Here, we used simulated extinction spectra; therefore there is no requirement to consider an instrumental noise. Nevertheless, as the aim of this study is to quantify the capabilities of the inversion procedure to treat experimental measurements, we place under realistic conditions by estimating a signal to noise ratio of 100 and 50 in the infrared and UV-visible spectral ranges respectively. Moreover, based on the APS efficiency [40], we assume an uncertainty for the measurement of the particles concentration of 10%. It is more difficult to estimate the size distribution uncertainty due to its strong correlation with the spectral variation of extinction. The latter is therefore not considered in this study.

3.4.1. Determination of $n(\bar{\nu}_a)$

As wide as it is, the spectral range covered by the measurements does not allow the application of equation 4 rigorously. Indeed, if one considers only the spectral range covered by the experiment, the truncation of this integral lead to errors in n at both ends of the frequency range. A commonly used method is to separate the integral of equation 4 into four pieces as follow:

$$\begin{aligned}
 n(\bar{\nu}) = n(\bar{\nu}_a) &+ \frac{2(\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_a^2)}{\pi} P \int_0^{\bar{\nu}_l} \frac{\bar{\nu}' \kappa(\bar{\nu}')}{(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}_a^2)} d\bar{\nu}' \\
 &+ \frac{2(\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_a^2)}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_l}^{\bar{\nu}_h} \frac{\bar{\nu}' \kappa(\bar{\nu}')}{(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}_a^2)} d\bar{\nu}' \\
 &+ \frac{2(\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_a^2)}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_h}^{\infty} \frac{\bar{\nu}' \kappa(\bar{\nu}')}{(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}_a^2)} d\bar{\nu}' \quad (19)
 \end{aligned}$$

where $\bar{\nu}_l$ and $\bar{\nu}_h$ indicate the low and high wavenumber limits of the experimental frequency range, respectively.

335 To minimize the deviation of n at the spectral limits, the κ values are usu-
ally extended on both parts of the low and high frequency cut-offs. One such
extension technique involves making an assumption about the behaviour of κ
beyond the spectral limits of the measurement [41, 42]. This reduce the errors
in the determination of n at the frequencies cut-offs, but care must be taken in
340 how they are applied because the magnitude of the optical constants may be
significantly affected by the extension method [43]. According to the dispersion
theory we used the following relations:

$$\kappa(\bar{\nu}) = C_l \bar{\nu} \quad (0 < \bar{\nu} < \bar{\nu}_l) \quad \kappa(\bar{\nu}) = \frac{C_h}{\bar{\nu}^3} \quad (\bar{\nu}_h < \bar{\nu} < \infty) \quad (20)$$

where $C_l = \kappa(\bar{\nu}_l)/\bar{\nu}_l$, and $C_h = \kappa(\bar{\nu}_h)\bar{\nu}_h^3$.

The impact of the extension method is even more pronounced when using the
345 SSKK relation where the $\bar{\nu}_a$ value is chosen outside the spectral range covered
experimentally ($\bar{\nu}_a > \bar{\nu}_h$). Because in this case, even though $n(\bar{\nu}_a)$ is known,
if the κ behavior is misestimated, all the retrieved $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ values will be
incorrect. Thus, unlike many previous works, we consider that it is essential to
use a $n(\bar{\nu}_a)$ value with a $\bar{\nu}_a$ value between $]\bar{\nu}_l, \bar{\nu}_h[$. This can easily be estimated
350 in the UV-visible domain, where the extinction spectrum is largely dominated
by the real part of the refractive index (no vibration mode). Figure 5 shows
three extinction spectra of Quartz calculated from Mie theory with identical
size distributions ($r_g = 0.5 \mu\text{m}$, $\sigma_g = 2$) and κ values, but with a slightly
different value of $n(\bar{\nu}_a)(\pm 0.1)$ at $\bar{\nu}_a = 16000 \text{ cm}^{-1}$, wherein the measurement
355 sensitivity to n is maximal (see Figure 3). We see, in agreement with the spectral
distribution of the Jacobians (Figure 3), that the infrared part of the extinction
spectrum is significantly altered, but especially that the effect is substantial
in the UV-visible region, with in particular a change in the spectral position
and the maximum amplitude of the oscillation. The spectral position of the
360 maximum of extinction in the UV-visible for a fixed size distribution depends
directly on the value of $n(\bar{\nu})$, so we exploit this relationship to estimate the
value of $n(\bar{\nu}_a)$. Moreover, once $n(\bar{\nu}_a)$ is obtained it should be noted that it is
possible to adjust a possible error in the particle concentration measurement

thanks to the amplitude of this oscillation. Another advantage is to minimize
 365 the impact of the spectral distribution extrapolation of κ outside the spectral
 range covered by the measurement on the retrieved refractive indices.

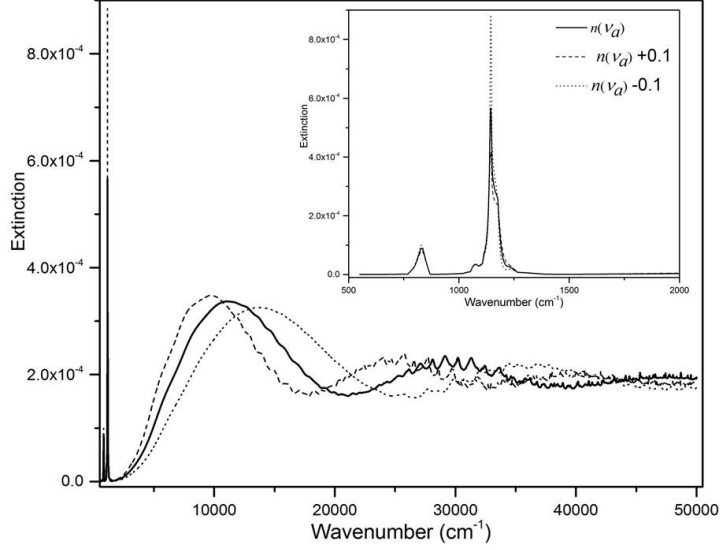


Figure 5: Extinction spectra of Quartz particles ($550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$). The black line is for simulated spectrum obtained from Mie theory [31], refractive indices and log-normal size distribution with $r_g = 0.5 \mu\text{m}$ and $\sigma_g = 2$. The dash and dots lines correspond to similar simulations, but for $n(\bar{\nu}) = n(\bar{\nu}_a) + 0.1$ and -0.1 respectively.

3.4.2. Estimation of $\kappa(\bar{\nu})$

To initiate the inversion scheme, we need to estimate accurately the spectral
 dependence of κ . A current method consists to assume that the extinction
 370 follows the Rayleigh scattering theory. Moreover, if we consider that each light-
 matter interaction is individual and independent from each other, then for the
 particle dispersion, κ represents the extinction of the dispersed homogeneous
 medium which can be written as:

$$E = 6\pi\bar{\nu}f_vL \text{Im} \left(\frac{m^2(\bar{\nu}) - 1}{m^2(\bar{\nu}) + 2} \right) \quad (21)$$

where $f_v = (\pi/6) \sum_i C_i D_i^3$ is the aerosol volumic fraction, with C_i the concen-
 375 tration (part.cm^{-3}) of the aerosols of diameter D_i (cm); L is the optical path

length (cm), and $m^2(\bar{\nu}) = \epsilon(\bar{\nu}) = \epsilon_r(\bar{\nu}) + i\epsilon_i(\bar{\nu})$ is the dielectric permittivity of the material. As suggested in some references [44, 45], we used the concept of a formal refractive index in order to model the behaviour of a particle-laden medium by an equivalent homogeneous one containing scatterers (e.g. thin film). We introduce the function:

$$A(\bar{\nu}) = A_r(\bar{\nu}) + iA_i(\bar{\nu}) = \frac{\epsilon(\bar{\nu}) - 1}{\epsilon(\bar{\nu}) + 2} \quad (22)$$

where $A_i(\bar{\nu}) = E/(6\pi\bar{\nu}f_vL)$, and since $A(\bar{\nu})$ is an analytic function, it can be rewritten as a KK-like relationship:

$$A_r(\bar{\nu}) \approx A_r(\bar{\nu}_a) + \frac{2(\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_a^2)}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_i}^{\bar{\nu}_h} \frac{\bar{\nu}' A_i(\bar{\nu}')}{(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2)(\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}_a^2)} d\bar{\nu}' \quad (23)$$

with $A_r(\bar{\nu}_a) = 1 - 3/(2 + n(\bar{\nu}_a)^2)$.

The dielectric function can be written such as:

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \frac{1 + 2A(\bar{\nu})}{1 - A(\bar{\nu})} \quad (24)$$

of which the real and imaginary part are given by:

$$\epsilon_r(\bar{\nu}) = \frac{3(1 - A_r(\bar{\nu}))}{(1 - A_r(\bar{\nu}))^2 + A_i(\bar{\nu})^2} - 2 \quad \epsilon_i(\bar{\nu}) = \frac{3A_i(\bar{\nu})}{(1 - A_r(\bar{\nu}))^2 + A_i(\bar{\nu})^2} \quad (25)$$

Since $\epsilon_r(\bar{\nu}) = n(\bar{\nu})^2 - \kappa(\bar{\nu})^2$ and $\epsilon_i(\bar{\nu}) = 2n(\bar{\nu})\kappa(\bar{\nu})$, one has:

$$n(\bar{\nu}) = \left[\frac{(\epsilon_r(\bar{\nu})^2 + \epsilon_i(\bar{\nu})^2)^{1/2} + \epsilon_r(\bar{\nu})}{2} \right]^{1/2} \quad \kappa(\bar{\nu}) = \left[\frac{(\epsilon_r(\bar{\nu})^2 + \epsilon_i(\bar{\nu})^2)^{1/2} - \epsilon_r(\bar{\nu})}{2} \right]^{1/2} \quad (26)$$

We tested this approach in retrieving n and κ in the same conditions that used to obtain Figure 1. Here, $A_i(\bar{\nu})$ is numerically adjusted at each frequency, such as: $A_i(\bar{\nu})^{i+1} = A_i(\bar{\nu})^i + \Delta E/(6\pi\bar{\nu}f_vL)$, followed by the recalculation of $A_r(\bar{\nu})$ via the equation 23, until the best possible agreement between the computed E_{calc} and a simulated E_{sim} aerosol extinction spectrum was achieved. Then, $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ are obtained from equation 26. The Figure 6 shows the simulated (in grey line) and the calculated spectrum (in black dots) from the retrieved refractive indices at the end of the process. It can be seen in comparison of results shown on Figure 2 that the agreement is clearly better in particular for the strong

vibration band ν_1 around 1110 cm^{-1} . At this stage, we can consider that the estimate of $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ that allows reproducing an extinction spectrum is close enough to the expected one to satisfy the criteria of uniqueness of the solution and these are then used as input data (\mathbf{x}_a) to the OEM described above. Finally, the variance-covariance matrix \mathbf{S}_a which represents the variability of \mathbf{x}_a is estimated from the residual at the end of the iterative process, such as:

$$\sigma_a(n) = \frac{2}{\pi} P \int_{\bar{\nu}_l}^{\bar{\nu}_h} \frac{\bar{\nu}' A_i(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \quad (27)$$

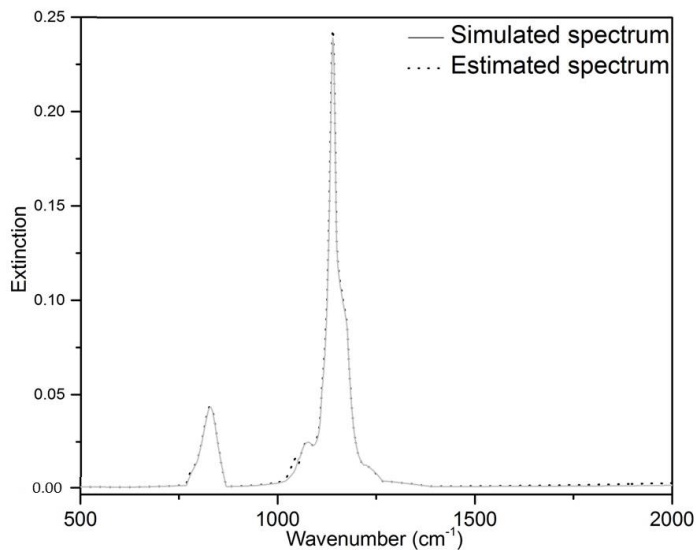


Figure 6: Extinction spectra of Quartz particles ($550 - 2000\text{ cm}^{-1}$). The black line is for simulated spectrum obtained from Mie theory [31], refractive indices and log-normal size distribution with $r_g = 0.5\ \mu\text{m}$ and $\sigma_g = 2$. The black dots are the calculated spectrum corresponding to the refractive indices retrieved from dielectric function. This result can be compared with Fig. 2.

4. Results and discussion

In order to test our algorithm and quantify its own impact on the errors and uncertainties associated to the retrieved refractive indices, we used simulated

spectrum. This corresponds to an extinction spectrum obtained by a Mie code using refractive indices [31] of spherical Quartz aerosols for a log-normal size distribution centred around $r_g = 0.25 \mu\text{m}$. This spectrum covers the spectral range $550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$ at a spectral resolution of 1 cm^{-1} . The weak particles concentration ($9000 \text{ part.cm}^{-3}$) and the principle itself of measurement by the spectrometers (collimated optical beam [37]) justify the single scattering approximation. Each step of the retrieval scheme is such as described in the previous section. Typically, the iterations are stopped when there is no more χ^2 improvement, which in this example corresponds to $\langle \Delta E(\bar{\nu}) \rangle < 0.01$. The Figure 7 shows the simulated extinction spectrum (in grey line) that we want to reproduce, the calculated spectrum (in black dots) from the retrieved $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ refractive indices, and the difference $\Delta E(\bar{\nu})$ (in black line). On this Figure 7, $\Delta E(\bar{\nu})$ is very small, of the order of the numerical noise between 1500 and 50000 cm^{-1} . Only the thermal infrared region of the spectrum ($550 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) exhibit a significant difference, especially at the extinction maxima of the two vibrational bands centred at $820 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. This is explained by the inflection points (see Figure 3) where the $n(\bar{\nu})$ and $\kappa(\bar{\nu})$ jacobians are close to zero. These results show that the extinction spectrum is perfectly reproduced, however, this doesn't represent a proof that the retrieved indices are correct, i.e. that they satisfy the unicity of the solution criterion. For this, it is necessary to compare the retrieved refractive indices with those of the literature used for the simulation.

Figure 8 shows the comparison between *a priori* and retrieved imaginary (Figure 8A) and real (Figure 8B) parts of the Quartz refractive indices. On these figures, errors and uncertainties associated to the retrieved refractive indices are also presented (Fig. 8C and 8D). Here, the errors correspond to the discrepancies between their *a priori* and retrieved values, and the uncertainties are determined by the equation 18. One sees that in the UV-visible region, the errors are negligible for n as well as κ , and uncertainties which are, in this spectral range, dominated by the measurement noise, are less than 1%. These very good results are explained by the specificity of our approach, which unlike other methods,

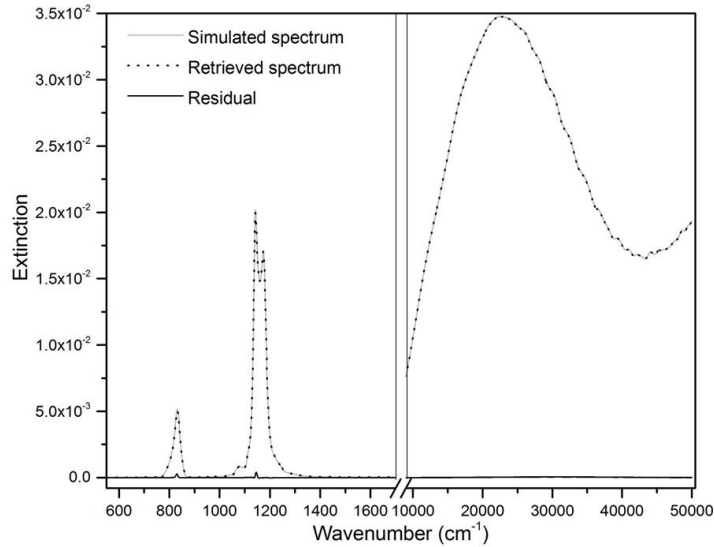


Figure 7: Extinction spectra of Quartz particles ($550 - 50000 \text{ cm}^{-1}$). The black line is for simulated spectrum obtained from Mie theory [31], refractive indices and log-normal size distribution with $r_g = 0.25 \mu\text{m}$ and $\sigma_g = 2$. The black dots are the calculated spectrum E_{calc} corresponding to the refractive indices retrieved from the algorithm shown schematically in Figure 4. The black line is the residual, i.e. the difference $E_{sim} - E_{calc}$.

apply the iterative process on $\kappa(\bar{\nu})$ but also on $n(\bar{\nu})$ parameters. In the infrared spectral range ($550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) where are located the vibrational bands, the errors are larger, but they don't exhibit biases. Moreover, they are maximal
440 at the inflection points of the jacobians and remain less than 2%. One can also note that the uncertainties and errors are of the same order of magnitude. This implies that the inversion process allows retrieving the complex refractive indices that are most representative of the measurements.

5. Summary and conclusion

445 A new approach has been presented to retrieve the complex refractive indices of aerosol particles from measured extinction spectra. The method associates Mie theory, the single subtractive Kramers Kronig relation, and the optimal estimation method in an iterative process. This model has the advantage of

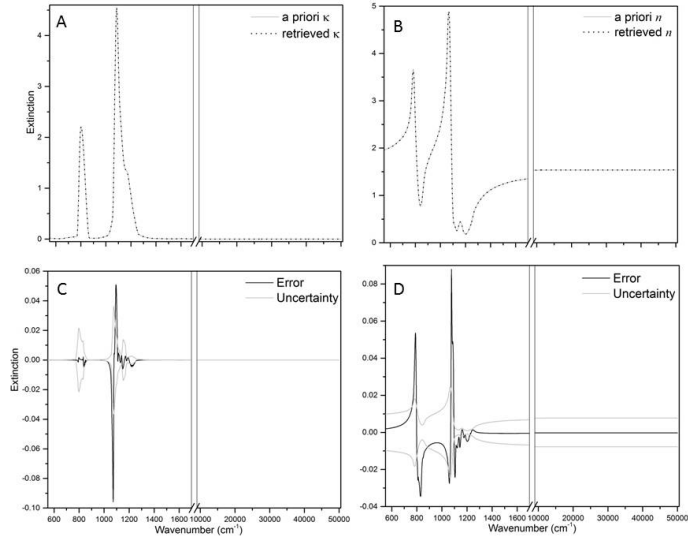


Figure 8: A and B) *A priori* and retrieved $\kappa(\bar{\nu})$ and $n(\bar{\nu})$ values respectively. C and D) Errors and uncertainties associated to the retrieved $\kappa(\bar{\nu})$ and $n(\bar{\nu})$ values respectively.

not requiring *a priori* knowledge of the chemical and mineralogical composition
 450 of particles and therefore avoids making an assumption on the real part of the
 refractive index value chosen as an anchor point in a spectral range not cover by
 the measurement, which may lead to a significant error on the entire spectrum,
 as we have shown. We compared this approach with other iterative methods
 employed to determine the complex refractive indices from simulated spectra
 455 of a dilute medium composed of Quartz particles following a log-normal size
 distribution and demonstrated that it allows to best satisfy the uniqueness of
 solution criteria and to fully exploit the measurement sensitivity. We considered
 the different error sources (experimental, model and numerical) on the inver-
 sion. Finally, we have quantified the capabilities of the algorithm by applying
 460 it to simulated measurements and comparing the retrieved real and imaginary
 parts of the refractive indices to the values used for simulation and coming from
 literature [31]. The results exhibit no significant error and less than 1% uncer-
 tainty in the UV-visible spectral range. In the infrared region, the total error

reaches 2% around the vibrational bands. However, they show no bias and the
465 uncertainties are of the same order of magnitude as errors. The method detailed
here performs an optimal use of the extinction measurements. This technique
coupled with experimental device, which is detailed in the second part of this
article, allows retrieving accurate complex refractive indices on wide spectral
470 particles of pure materials, aerosols produced chemically in a laboratory or in-
situ sampling of atmospheric aerosols). These characteristics make this method
particularly suitable for the studies of aerosol optical properties, and more gen-
erally, it answers to the need expressed by others (e.g. [7]), which suggest that
only known refractive indices over a wide spectral range ($0.35 - 15 \mu\text{m}$) would
475 correctly exploit the remote sensing measurements to retrieve aerosol param-
eters such as: the particle concentration, the size distribution, the aerosol optical
depth, or the height and thickness of an aerosol plume.

Acknowledgments

The CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) is
480 funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Pro-
gramme d'Investissement d'Avenir) under contract "ANR-11-LABX-0005-01"
and by the Regional Council "Nord Pas de Calais Picardie" and the "European
Funds for Regional Economic Development" (FEDER).

References

- 485 [1] D. Poelman, P. Smet, Methods for the determination of the optical con-
stants of thin films from single transmission measurements: a critical re-
view, *J. Phys. D* 36 (2003) 1850–1857.
- [2] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 2nd revised Edi-
tion, 1984.

- 490 [3] T. Pollack, O. Toon, B. Khare, Optical Properties of Some Terrestrial Rocks and Glasses, *Icarus* 19 (1973) 372–389.
- [4] R. Sutherland, R. Khanna, Optical Properties of Organic-based Aerosols Produced by Burning Vegetation, *Aerosol Science and Technology* 14 (1991) 331–342. doi:10.1080/02786829108959495.
- 495 [5] R. McPeath, S. Bass, D. Newnham, J. Ballard, J. Remedios, Comparison of aerosol and thin film spectra of supercooled ternary solution aerosol, *J. Geophys. Res.* 107 (2002) 4371. doi:10.1029/2001JD000641.
- [6] A. Reyes-Coronado, A. Garcia-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, R. Barrera, Measurement of the effective refractive index of a turbid colloidal suspension using light refraction, *New J. Phys.* 7. doi:10.1088/1367-2630/7/1/089.
- 500 [7] J. Ball, B. Reed, R. Grainger, D. Peters, T. Mather, D. Pyle, Measurements of the complex refractive index of volcanic ash at 450, 546.7, and 650 nm, *J. Geophys. Res. Atmos.* 120 (2015) 7747–7757.
- 505 [8] R. Washenfelder, J. Flores, C. Brock, S. Brown, Y. Rudich, Broadband measurements of aerosol extinction in the ultraviolet spectral region, *J. Geophys. Res. Atmos.* 120 (2015) 7747–7757.
- [9] O. Toon, J. Pollack, B. Khare, The Optical Constants of Several Atmospheric Aerosol Species Ammonium Sulfate, Aluminum Oxide, and Sodium Chloride, *J. Geophys. Res.* 81 (1976) 5733–5748.
- 510 [10] C. DiBiagio, H. Boucher, S. Caquineau, S. Chevaillier, J. Cuesta, P. Formenti, Variability of the infrared complex refractive index of African mineral dust: experimental estimation and implications for radiative transfer and satellite remote sensing, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 11093–11116.
- 515 [11] L. Rothman, I. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Benner, P. Bernath, et al., The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database, *J. Quart. Spec. Radiative Trans.* 130 (2013) 4–50.

- [12] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin, et al., The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database, *J. Quart. Spec. Radiative Trans.* 112 (2011) 2395–2445.
- 520
- [13] C. Jaeger, V. Il'in, T. Henning, H. Mutschke, D. Fabian, D. Semenov, N. Voshchinnikov, A database of optical constants of cosmic dust analogs, *J. Quart. Spec. Radiative Trans.* 79 (2003) 765–774.
- [14] M. Hess, P. Koepke, I. Schult, Optical Properties of Aerosols and Clouds: The Software Package OPAC, *Bull. Am. Meteor. Soc.* 79 (1998) 831–844.
- 525
- [15] P. Koepke, M. Hess, I. Schult, E. Shettle, Global Aerosol Data Set, Report No. 243, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, 1997.
- [16] S. McGinty, M. Kapala, R. Niedziela, Mid-infrared complex refractive indices for oleic acid and optical properties of model acid/water aerosols, *Phys. Chem.* 11 (2009) 7998–8004.
- 530
- [17] M. Dohm, A. Postcavage, R. Niedziela, Infrared optical constants for carvone from the Mie inversion of aerosol extinction spectra, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 5365–5376.
- [18] M. Segal-Rosenheimer, Y. Dubowsky, R. Linker, Extraction of optical constants from mid-IR spectra of small aerosol particles, *J. Quart. Spect. Radiative Trans.* 110 (2009) 425–426.
- 535
- [19] M. Earle, R. Pancescu, B. Cosic, A. Zsetsky, J. Sloan, Temperature-Dependent Complex Indices of Refraction for Crystalline $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13022–13028.
- [20] R. Wagner, S. Benz, O. Molhler, H. Saathoff, M. Schnaiter, U. Schurath, Mid-infrared Extinction Spectra and Optical Constants of Supercooled Water Droplets, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 7099–7112.
- 540
- [21] A. Zsetsky, A. Khalizov, M. Earle, J. Sloan, Frequency Dependent Complex Refractive Indices of Supercooled Liquid Water and Ice Determined from Aerosol Extinction Spectra, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 2760–2764.
- 545

- [22] M. Milham, R. Frickel, J. Embury, D. Anderson, Determination of optical constants from extinction measurements, *J. Opt. Soc. Am.* 71 (1981) 1099–1106.
- [23] L. Ruan, X. Wang, H. Qi, S. Wang, Inverse radiation problem for determination of optical constants of fly-ash particles, *Int. J. Thermophys.* 28 (2007) 1322–1341.
- [24] L. Ruan, H. Qi, W. An, H. Tan, Experimental investigation on optical constants of aerosol particles, *J. Aerosol Sc.* 42 (2011) 759–770.
- [25] L. Landau, E. Lifshitz, *The classical theory of field*, Pergamon Press, 4th Edition (reprinted), 2003.
- [26] J. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, 1975.
- [27] R. Hulthén, Kramers–Kronig relations generalized: on dispersion relations for finite frequency intervals. A spectrum-restoring filter, *J. Opt. Soc. Am.* 72 (1982) 794–803. doi:10.1364/JOSA.72.000794.
- [28] G. W. Milton, D. J. Eyre, J. V. Mantese, Finite frequency range kramers-kronig relations: Bounds on the dispersion, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3062–3065. doi:10.1103/PhysRevLett.79.3062.
- [29] V. Lucarini, J. Saarinen, K.-E. Peiponen, E. Vartiainen, *Kramers - Kronig Relations in Optical Materials Research*, Optical Sciences, Springer, 2005.
- [30] T. Choy, *Effective Medium Theory: Principles and Applications*, Clarendon Press, 1999.
- [31] T. Steyer, K. Day, D. Huffman, Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres, *Appl. Opt.* 13 (1974) 1586–1590.
- [32] O. Pujol, L. Brogniez, L. Labonnote, Simplification for Fraunhofer diffracting pattern of various randomly oriented ice crystals in cirrus, *J. Opt. Soc. Am. A* 29 (2012) 2015–2018.

- [33] M. Mishchenko, L. Travis, D. Mackowski, T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review, *J. Quant. Spect. Radiative Trans.* 55 (1996) 535–575.
- 575 [34] M. Mishchenko, Calculation of the amplitude matrix for a nonspherical particle in a fixed orientation, *Appl. Opt.* 39 (2000) 1026–1031.
- [35] P. Yang, K. Liou, Single-scattering properties of complex ice crystals in terrestrial atmosphere, *Cont. Atmos. Phys.* 71 (1998) 223–248.
- [36] P. Silvester, R. Ferrari, *Finite Elements for Electrical Engineers*, 3rd Edition, Cambridge University Press, 1996.
- 580 [37] P. Hubert, H. Herbin, N. Visez, O. Pujol, D. Petitprez, New approach for the determination of aerosol refractive indices - Part II: Experimental setup and application to silica particles, Submitted to *J. Quant. Spec. Radiative Trans.*
- 585 [38] R. Signorel, J. Reid, *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*, CRC Press, 2010.
- [39] C. Rodgers, *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*, World Sci., Hackensack, N. J., 2000.
- [40] J. Volckens, T. Peters, Counting and particle transmission efficiency of the aerodynamic particle sizer, *Aerosol. Sci.* 36 (2005) 1400–1408. doi: 10.1016/j.jaerosci.2005.03.009.
- 590 [41] R. Tisdale, D. Glandorf, M. Tolbert, O. Toon, Infrared optical constants of low-temperature H_2SO_4 solutions representative of stratospheric sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.* 103 (1998) 25353–25370.
- 595 [42] U. Biermann, B. Luo, T. Peter, Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H_2SO_4 , HNO_3 , and H_2O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 783–793.

- [43] C. Lund Myhre, D. Christensen, F. Nicolaisen, C. Nielsen, Spectroscopic
Study of Aqueous H_2SO_4 at Different Temperatures and Compositions:
600 Variations in Dissociation and Optical Properties, *J. Phys. Chem.* 107
(2003) 1979–1991.
- [44] J. Ku, J. Felske, Determination of refractive indices of Mie scatterers from
Kramers-Kronig analysis of spectral extinction data, *J. Opt. Soc. Am. A* 3
(1986) 617–623.
- 605 [45] E. Dartois, S. Bauerecker, Infrared analysis of CO ice particles in the aerosol
phase, *J. Phys. Chem.* 128 (2008) 1–10.

Annexe 3 : Article : *New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental setup and application to amorphous silica particles*

Patrice Hubert, Hervé Herbin, Nicolas Visez, Olivier Pujol et Denis Petitprez.

Article soumis le 2 septembre 2016 pour publication dans Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.

New approach for the determination of aerosol refractive indices - Part II: Experimental setup and application to amorphous silica particles

P. Hubert^{a,b}, H. Herbin^a, N. Visez^b, O. Pujol^a, D. Petitprez^{b,*}

^a*Univ. Lille, CNRS, UMR 8518 - LOA - Laboratoire d'Optique Atmosphérique, F-59000 Lille, France*

^b*Univ. Lille, CNRS, UMR 8522 - PC2A - Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, F-59000 Lille, France*

Abstract

This article is the Part II of a work aimed at proposing a new method for determining the optical constants of aerosols. The Part I detailed the theoretical and numerical basis of an algorithm devoted to retrieve the imaginary and the real part of complex refractive indices from extinction spectra of aerosols. This algorithm associates the Mie theory, the single subtractive Kramers-Kronig relation, and an optimal estimation method in an iterative process. This Part II presents the experimental set-up developed to record simultaneously high spectral resolution extinction spectra and size distributions of airborne silica particles. Extinction spectra are measured with a high spectral resolution on a broad spectral range, including both infrared ($650 - 2,500 \text{ cm}^{-1}$) and UV-visible ($9,000 - 32,500 \text{ cm}^{-1}$) spectral regions. Experimental data were used to retrieve the complex refractive indices of aerosol particles. By associating the numerical procedure presented in the first paper and this experimental set-up, complex refractive indices of silica spherical aerosol particles have been determined under controlled experimental conditions. Additional comparison between experimental and simulated extinction spectra from retrieved complex refractive indices shows that this new methodology provides optical properties

*Corresponding author

Email address: denis.petitprez@univ-lille1.fr (D. Petitprez)

representative of the material.

Keywords: Complex refractive indices; amorphous silica; optical constants; Kramers-Kronig relations; Mie theory; optimal estimation method; remote sensing

1. Introduction

Due to their ability to absorb and scatter solar and terrestrial radiations, aerosols play an important role in the Earth's radiative balance [1]. Depending on their size, shape and mineralogical composition, aerosols contribute to a positive or negative radiative forcing [2] and, more generally, have direct and indirect effects on the climate [3], which still remain quantitatively misestimated [4].

Estimating and modeling the effect of aerosols on atmospheric processes requires accurate information about physico-chemical composition [5, 6, 7], size and shape distributions of the particles [5, 7, 8, 9], and a complete understanding of aerosol absorption and scattering properties on a broad spectral range.

While still challenging, remote sensing techniques are powerful tools to measure atmospheric aerosols on a broad spectral range. In particular, satellite instruments are powerful tools to probe continuously the atmosphere from local to global scale [10, 11, 12, 13]. The single channel and viewing angle radiometric observations such as from the Advanced Very High Resolution Radiometer (AVHRR) [11, 14] provide estimated values of the Aerosol Optical Depth (AOD). Multi-channel instruments such as MODIS [15] or OMI [16] provide AOD, Angström exponent, and single scattering albedo (SSA) using *a priori* information from other aerosol parameters such as size distribution, or refractive indices. The aerosol information is significantly larger for instruments that perform measurements at multiple viewing angles, such as MISR [17] and AATSR [18], or multi-wavelength polarized radiances such as GOME-II, or PARASOL. Indeed, since the light polarization is very sensitive to the aerosol microphysics [19], many authors [20, 21] have shown that these measurements give access

to the aerosol loading of fine and coarse modes, the effective radius of at least one mode, and the mean height of the aerosol layer. The high spectral resolution infrared (IR) sounders have the advantage, of being highly sensitive to the aerosol type. Recently, many works have been achieved from IR spectrometers such as AIRS, IASI or TANSO-FTS [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. The aerosol characteristics obtained from latest high spectral resolution observations on wide spectral ranges appear to be very promising to complement the aerosol parameters retrieved from previous observations, mainly recorded on narrow spectral ranges.

Nevertheless, extrapolations of aerosol parameter retrieved from one spectral region to another one may lead to questionable results. This is due to the fact that the majority of aerosol inversion processes from remote sensing information assume that the complex refractive indices of the airborne particles are well known [32, 33]. To compare the aerosol information retrieved from various instruments covering different spectral ranges [34, 35], it is essential to have accurate optical properties [22, 33] on a broad spectral range. For instance, estimation of the uncertainties in retrieved parameters from IR measurements in the case of uncertainties due to volcanic ash particle type and particle size distribution have been estimated [36]. Uncertainties in the effective radius and the mass loading estimations can reach respectively, 20% for the refractive indices and 50% for the size distribution.

Indeed, accurate knowledge of complex refractive indices is a weak point for aerosol property retrievals (as AOD, SSA, or Angström coefficient) from remote sensing observations [33, 37, 38]. Common complex refractive indices used are available in open databases such as HITRAN (HIGH-resolution TRANsmission molecular absorption database) [39], GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) [40], ARIA (Aerosol Refractive Index Archive) [41], HJPDOC [42], OPAC (Optical Properties of Aerosols and Clouds) [43] and GADS (Global Aerosol Data Set) [44]. Moreover, it is important to note that these data cover narrow spectral ranges with poor spectral resolution (at best 4 cm^{-1}), which is a problem, particularly in the IR spectral region, where

the presence of vibrational bands involves high frequency spectral variations of the indices.

As discussed in the companion paper (hereafter Paper I) [45], it is important
60 that the retrieved optical constants from laboratory measurements correspond to particles in suspension. However, only a few sets of experimental studies have been performed with suspension of aerosol particles in an atmospheric chamber [46, 47, 48].

For instance, using AIDA facilities [47], the UV-visible extinction spectra
65 for suspension of airborne Saharan dust samples have been recorded while IR extinction were obtained by using the pellet technique in order to link optical properties and mineralogy of the samples. In 2007, some experiments were performed in a stainless steel chamber for several key components of mineral dust in the IR and the UV-visible spectral regions [48]. The experimental extinc-
70 tion spectra were compared to simulated spectra calculated using Mie theory and published optical constants. Some discrepancies were observed between simulated and experimental extinction spectra mostly in the IR resonance absorption region (resonance peaks shifted by more than 40 cm^{-1}). A reason for such disagreement may be due to the fact that complex refractive indices from
75 the literature used are not suitable for aerosol particles. As an example, for a kaolinite sample, authors had calculated new optical constants to obtain good agreement between experimental and simulated extinction spectra. Similar experiments were performed later where only IR spectra were recorded with the size distribution of the particles. Here also comparisons between experimen-
80 tal and simulated extinction spectra were achieved using the Mie theory and the Rayleigh model. The latter gives better results for peak position and band shape of the IR characteristic features.

Another difficulty arises when retrieving the real and imaginary parts of the complex refractive index from an experimental measurement (extinction spectra
85 for example). In that case, the real and imaginary parts are linked by the Kramers-Kronig relations [49]. The mathematical expression of these equations shows that the experimental spectra should be recorded in the broadest possible

spectral range. The later point is not always checked for some studies where data from other published work or data obtained from the IR spectral region only are
90 used for the inversion process [50, 51]. In this work, a complete methodology has been proposed for measuring optical properties of airborne particles in order to overcome the limitations mentioned above.

In this paper, we describe how this methodology has been applied for pure and calibrated silica (amorphous SiO_2) spherical particles. Silica exists in crys-
95 talline and noncrystalline form, the latter being also referred to as amorphous silica [52]. Silica has specific features in the IR spectral region ($8 - 12 \mu\text{m}$) [6] which are the result of lattice vibrations [53]. For methodology validation, calibrated silica spherical particles are available from commercial sources. Optical properties of silica have often been studied throughout the literature [53] and
100 have mainly been derived from experiments using pellets [50, 53], and references therein. Lastly, silica is the main component of mineral dust and volcanic ash [54].

In this study, IR and UV-visible extinction spectra and size distributions have been recorded simultaneously for a suspension of calibrated silica spherical
105 particles in order to retrieve complex refractive index. The structure of the paper is as follows: the experimental set-up and experimental protocol are described in section 2. Section 3 presents an application of the complete methodology to amorphous silica spherical particles. Extinction spectra recorded in the IR and the UV-visible spectral regions are exposed for particles with diameter of 0.5 and
110 $1.0 \mu\text{m}$. A unique set of the complex refractive index for silica is retrieved in this whole spectral range ($650 - 32,500 \text{ cm}^{-1}$). Lastly, using the derived complex refractive index and the Mie theory, the extinction spectra are calculated and are compared to the experimental one for each size distribution. Finally, section 4 summarizes our results and presents perspectives for future applications.

115 **2. Experimental Methods**

The experimental set-up is divided in 3 blocks (Figure 1) detailed hereafter: aerosol generation, spectrometers and size distribution. All the experiments are carried out at room temperature ($T \approx 293$ K) and at atmospheric pressure ($p \approx 1,013$ hPa).

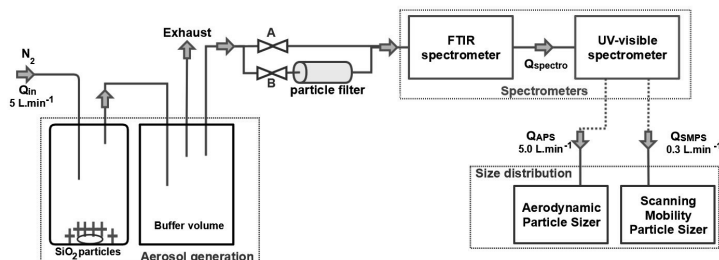


Figure 1: Experimental set-up composed by an aerosol generation system, a FTIR spectrometer, an UV-visible spectrometer and, depending on the particle size, either a Scanning Mobility Particle Sizer or an Aerodynamic Particle Sizer spectrometer.

120 *2.1. Aerosol source and generation*

Calibrated silica (amorphous silicon dioxide) spherical particles (0.5, 1.0 and 2.0 μm diameter, purity 99.9%, density $\rho = 1,800$ kg.m⁻³) have been purchased as a powder from Fiber Optic Center. These values come from manufacturers and are considered herein as 'true' values (i.e. without any errors). The sample is held in an oven at 383 K for several hours prior to the experiment to remove residual water.

Particles are aerosolized within a glass container. A continuous agitation of the powder (around 5 g) is maintained using a magnetic stirrer. A total flow of pure nitrogen gas (inert in the IR spectral region) (99.996% purity) of 5 L.min⁻¹, monitored by a mass flow controller, is used to carry aerosol through the whole experimental set-up. A buffer volume is placed at the exit of the glass container in order to reach a homogeneous well-mixed aerosol flow and to make sure that no overpressure arises in the set-up. In order to minimise particle losses, the length of the tubing is as short as possible.

135 The particle filter (TSI HEPA capsule filter) way is opened, while the valve
A (see Figure 1) is closed, for spectrometer background reference measurements.

2.2. Extinction spectra measurements

A UV-Visible-NIR (UV-visible) spectrometer (MAYA 2000 PRO, Ocean Op-
tics), equipped with a 2068x70-pixel CCD (Charge-Coupled Device) device, is
140 used to measure the extinction in the spectral range from 300 nm to 1 μm (ap-
proximately from 9000 to 32,500 cm^{-1}). The beam, from Halogen and Deu-
terium sources, is directed through quartz windows to a 1 m single-pass cell
using optical fibers with matched collimated lenses. The UV-visible spectrom-
eter is enclosed in a black box in order to remove parasite visible background
145 light from the laboratory. A Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectrometer
(Antaris IGS Analyser, Thermo Scientific), equipped with a DTGS (Deuterated
TriGlycine Sulfate) detector, is used to measure the IR extinction spectra in the
spectral region from 650 to 2,500 cm^{-1} . The IR beam, from a Globar source, is
directed through ZnSe (Zinc Selenide) windows in a 10 m multi-pass cell.

150 2.3. Size distribution and mass concentration measurements

Aerosol size distributions between 15 nm and 670 nm are recorded by a Scan-
ning Mobility Particle Sizer (TSI SMPS 3936L75) spectrometer. This SMPS is
composed of a Differential Mobility Analyser (TSI DMA 3080) and a Conden-
sation Particle Counter (TSI CPC 3775). The SMPS measures an electrical
155 mobility diameter, D_m , defined as the diameter of a sphere with the same mi-
gration velocity in a constant electric field as the particle of interest [55]. For
spherical particles, D_m equals D_p , the geometric diameter.

Calibration of the SMPS has been checked using monodispersed PSL (Poly-
Styrene Latex) particles of 200, 500 and 600 nm. The deviation in terms of
160 sizing is less than 5% for each size.

Aerosol size distributions are also recorded by an Aerodynamic Particle Sizer
(TSI APS 3321) spectrometer, measuring the aerodynamic diameter of the par-
ticles. The aerodynamic diameter, D_a , is defined as the diameter of a unit

density sphere that has the same settling velocity as the particle under consid-
eration. This diameter depends on particle density. In order to derive geometric
165 diameter D_p the following equation is used for spherical particle [55]:

$$D_p = D_a \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where ρ_0 is the standard density ($1,000 \text{ kg.m}^{-3}$) and ρ is the particle density. In
this experiment, for silica spherical particles ($\rho = 1,800 \text{ kg.m}^{-3}$), the APS mea-
surements can record a size distribution from $D_p = 0.4 \mu\text{m}$ to $15 \mu\text{m}$. According
170 to [56], aerosol physical properties such as density and shape factor may induce
correction for the measured size distribution [56]. However, in this study, the
value of ρ given by the manufacturer has been used without any uncertainties.
As the sample is composed of spherical particles, the shape factor is $\chi = 1$
leading to the Eq. 1.

175 In order to estimate the accuracy of the mass concentration and the size
measured by the APS, calibrated silica spherical particles ($D_p = 1.0 \mu\text{m}$ and
 $2.0 \mu\text{m}$) have been aerosolized using the experimental set-up shown in Figure
1. The mean particle diameter has been determined by fitting the size dis-
tribution with a lognormal distribution and has been compared to geometric
180 diameter given from the manufacturer data. The deviation is less than 8%
for the two sizes. Furthermore, particles sphericity was confirmed by optical
microscopic imaging as well as particles sizes. Measured diameters are in the
same scale as the diameters measured by the APS. For mass accuracy estima-
tion, the aerosol flow has been divided into two parts: one where particles have
185 been sampled on filters and a second one for size distribution measurements
by the APS. The total mass of particles deposited on the filter is measured by
weighting and is compared with that given by the APS. The deviation in terms
of weighting is less than 19%. However, particle mass concentration is deter-
mined from the counting number displayed by the instruments. Thus, errors in
190 particle count and in particle size determinations impact the calculated mass
concentration. The latter has been calculated by the APS software from the
particle number concentration recorded by the APS assuming spherical parti-

cles ($\rho = 1,800 \text{ kg.m}^{-3}$). This deviation is taken into account as experimental uncertainties in the numerical process. However, as presented in Paper I, it is possible to adjust a possible error in the particle concentration measurement thanks to the amplitude of oscillation in the UV-visible spectral region.

Accuracy of the mass concentration and the size measured by the SMPS and the APS are summarized in Table 1 and are used as experimental uncertainty of the size distribution used for the retrieving process of the complex refractive indices (see Paper I).

Instruments	Size accuracy	Mass concentration accuracy
SMPS	5%	10% (CPC counting efficiency)
APS	8%	19%

Table 1: APS and SMPS mass concentration and size accuracy estimations. Sizes have been compared to particle diameters supplied by the manufacturer. APS mass concentration has been compared to particle filter weighting.

Size distributions and number concentrations have been compared upstream and downstream of the spectrometers, showing no change in the size distributions and negligible particle losses.

2.4. Experimental protocol

After introducing the silica sample into the container, the whole experimental set-up is purged by flowing nitrogen gas for one hour in order to evacuate possible residual water. Then, a background reference spectrum (without particles) is taken with both FTIR and UV-visible spectrometers. The magnetic stirrer is afterward activated in order to generate the aerosol. Extinction spectra are measured simultaneously in both the IR and UV-visible spectral regions. Both spectrometers are set to collect data over the same 180 s time period. This respectively corresponds to an average of 180 scans at 1 cm^{-1} spectral resolution for the FTIR spectrometer and an average of 1,800 scans at 1 nm spectral resolution for the UV-visible spectrometer. Such acquisition parameters allow us to measure experimental extinction spectra with a good signal-to-noise ratio. The

latter has been estimated to be 100 and 50, for FTIR and UV-visible spectrometers, respectively. Size distributions are measured simultaneously by either the SMPS or the APS spectrometer, depending on the particle size. It is set to collect data over the same 180-s-time-period. Real time measurements have
220 been achieved to ensure a constant concentration during a 180-s-time-period-acquisition. The fluctuation of particle number concentration for this time scale is less than 7%.

3. Results

3.1. Extinction spectra and size distributions

225 The experimental extinction spectra of $0.5\ \mu\text{m}$ and $1.0\ \mu\text{m}$ silica spherical particles measured over the IR ($650 - 2,400\ \text{cm}^{-1}$) and UV-visible ($9,000 - 32,500\ \text{cm}^{-1}$) spectral regions are shown in Figure 2. The experimental extinction spectra are denoised based on a Fast Fourier Transform method. Since the spectral resolution of the UV-visible spectrometer is $1\ \text{nm}$, (so varying from
230 $8\ \text{cm}^{-1}$ at $9,000\ \text{cm}^{-1}$ to $106\ \text{cm}^{-1}$ at $32,500\ \text{cm}^{-1}$), experimental extinction spectra are linearly interpolated in the UV-visible region to obtain constant spectral resolution of $1\ \text{cm}^{-1}$, as in the IR region. This interpolation ensures a uniform wavenumber step in order to compute the Kramers-Kronig integral. To account for the differences in optical path length between the FTIR multi-pass
235 cell ($10\ \text{m}$) and UV-visible the single-pass cell ($1\ \text{m}$), extinction spectra recorded by the UV-visible spectrometer is multiplied by 10.

The left-hand panels of Figure 2 show intense absorption bands at about $1,100\ \text{cm}^{-1}$ which are assigned to a Si-O asymmetrical stretching vibration modes [53]. The weak bands around $800\ \text{cm}^{-1}$ and $950\ \text{cm}^{-1}$ are assigned re-
240 spectively to the Si-O symmetrical stretching [53] and Si-OH vibration mode [57]. In this spectral region, where the absorption process is dominant, size distributions affect the experimental extinction spectra. Figure 2a shows that the main absorption band has a maximum at $1,118\ \text{cm}^{-1}$. Whereas a spectral

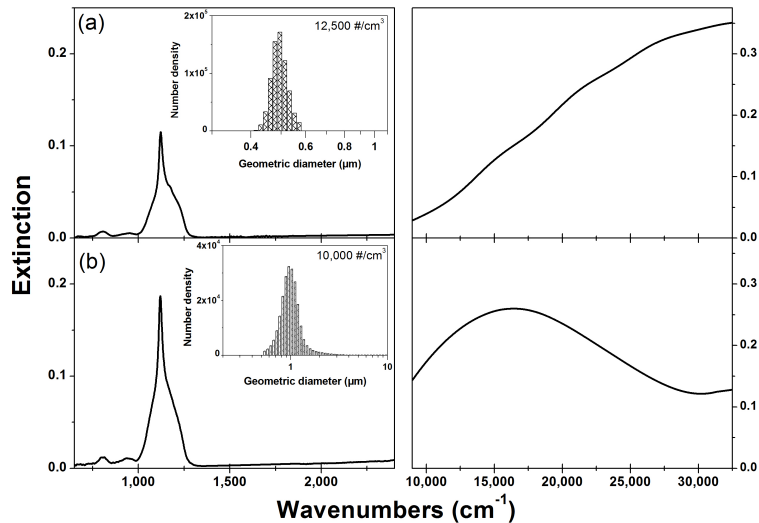


Figure 2: Experimental extinction spectra of (a) $0.5 \mu\text{m}$ and (b) $1.0 \mu\text{m}$ silica spherical particles measured from 650 to $32,500 \text{ cm}^{-1}$. The left-hand panel of each figure shows the extinction in the IR spectral region where resonance absorptions occur. The inset in each figure shows the particle number ($dN/d \log D_p$) size distribution recorded by the SMPS in (a) and by the APS in (b).

redshift of 2 cm^{-1} and a modification in the shape of the shoulder peak within
 245 the main absorption band are observed for bigger particles (Figure 2b).

The right-hand panels of Figure 2 show extinction spectra in the UV-visible
 spectral region. The curves show oscillations, which are expected from Mie
 calculations since constructive and destructive interferences of diffracted and
 transmitted waves occur. In this spectral region, where the scattering process
 250 is dominant, size distributions affect the experimental extinction spectra. For
 smaller particles, a spectral blueshift with decreasing amplitude of the oscillation
 is observed.

The inset in Figure 2a shows the particle number ($dN/d \log D_p$) size dis-
 tribution recorded by the SMPS. The particle number concentration is about
 255 $12,500 \text{ part.cm}^{-3}$. The size distribution is characterized by a unique mode cen-
 tered at 500 nm . The inset in Figure 2b shows the particle number size dis-
 tribution recorded by the APS. The particle number concentration is about

10,000 part.cm⁻³. The size distribution is characterized by a unique mode centred at about 1 μm. The influence of particle number concentration has been also investigated in this study. The latter enables to check assumptions suggested in Paper I, i.e. the consideration of a dilute medium within the spectrometers cells, so the Beer-Lambert's law may be used. For this purpose, integrated area under the main absorption band (1,300 – 850 cm⁻¹) is measured as a function of the particle mass concentration (mg.m⁻³) and is shown in Figure 3. The variation of the particle number concentration has been monitored by changing positions of the valves A and B, presented on the Figure 1. This investigation has been realized with the 1.0 μm silica particles.

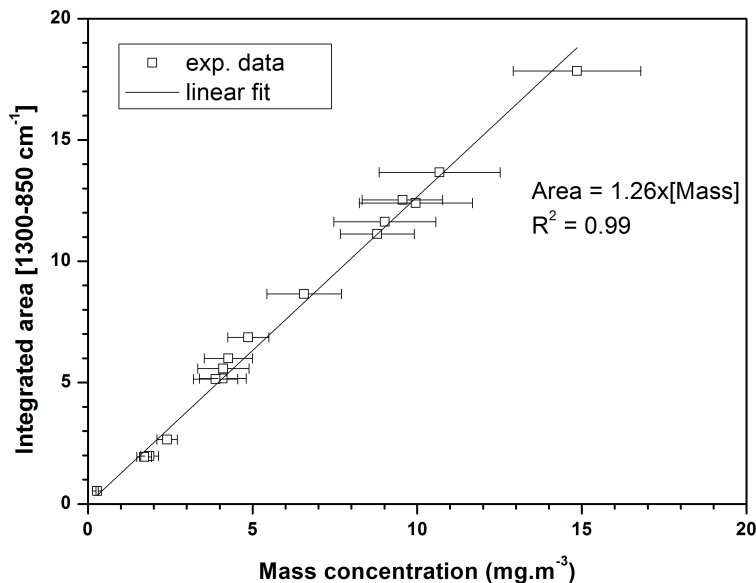


Figure 3: Integrated area under the main absorption band (1,300 – 850 cm⁻¹) as a function of the particle mass concentration (mg.m⁻³). A linear fit, with associated parameters (i.e. R -squared statistical measure), is also presented.

Figure 3 shows a proportional relationship between integrated area under the main absorption band and the particle mass concentration. This proportional relationship ($R^2 = 0.99$) validates the consideration of a dilute medium within the spectrometer cells and thus the single scattering approximation. Figure 3

also shows the reproducibility of the experimental set-up on the range of the mass concentration considered.

3.2. Retrieved complex refractive index of amorphous silica

275 The real (n) and imaginary (κ) parts of complex refractive index are determined from an algorithm described previously in detail [45]. The latter uses extinction spectra and particle size distribution measurements (presented in Figure 2), associating the Mie theory, the Single Subtractive KramersKronig (SSKK) relations, and the Optimal Estimation Method (OEM) in an iterative
280 process. Each step of the procedure is summarized hereafter. The initial guess for the imaginary component, κ , is obtained from the Rayleigh theory over the whole spectral range.

The SSKK integration is then performed to calculate the real component, n . The SSKK requires an anchor point, $n_a(\bar{\nu}_a)$, which is the real component of
285 the refractive index at a frequency chosen in the UV-visible spectral region of the spectrum, where the sensitivity of the measurement is maximum for n and minimum for κ . The initial guess of $n_a(\bar{\nu}_a)$ is varied to minimize the difference between the UV-visible experimental spectrum and a calculated one using the Mie theory and the experimental size distribution (see Figure 2).

290 In addition to $n_a(\bar{\nu}_a)$ and $\kappa_a(\bar{\nu}_a)$ estimations, the OEM also requires the determination of the measurement noise variance-covariance matrix \mathbf{S}_ε , the uncertainty on the aerosol concentration and size distribution \mathbf{S}_b , and the *a priori* variance-covariance matrix \mathbf{S}_a of $n_a(\bar{\nu})$ and $\kappa_a(\bar{\nu})$. \mathbf{S}_ε is estimated from the signal to noise ratio of the spectra (see 2.4) and \mathbf{S}_b is evaluated from the APS and SMPS efficiencies (see Table 1). Finally, \mathbf{S}_a is estimated from the difference
295 between the experimental spectrum and the calculated one using the $n_a(\bar{\nu})$ and $\kappa_a(\bar{\nu})$ estimations.

The real $n(\bar{\nu})$ and imaginary $\kappa(\bar{\nu})$ parts of complex refractive index of silica obtained at the end of the process from 650 to 32,500 cm^{-1} spectral range are
300 presented in Figure 4. Details of this procedure have been described in detail in Paper I. However, here, in order to take advantage of the OEM, extinction spec-

tra relative to the two size distributions have been simultaneously adjusted, as suggested in [58]. This process allows us to better constrain the inversion process and to take advantage of the spectrum sensitivity associated to the difference in size distributions. The real and imaginary parts, with associated uncertainties, of complex refractive index of silica are available in the supplemental material.

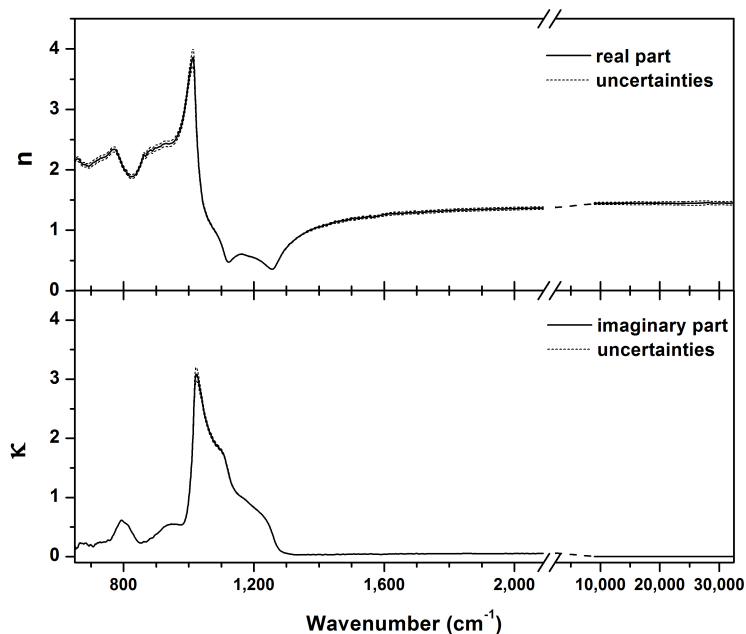


Figure 4: Real part and imaginary parts, and uncertainties, of the complex refractive index of amorphous silica retrieved from 650 – 32,500 cm^{-1} .

Simulated extinction spectra calculated from retrieved optical constants presented in Figure 5 and the iterative method developed in Paper I give an excellent fit to the data in terms of band shapes and peak positions. Furthermore, residual line curve, corresponding to the difference between the measured and simulated extinction spectra, indicates a slight difference (2% and 1%, in the IR and the UV-visible spectral regions, respectively) between these two spectra.

3.3. Validation of the methodology

Optical properties are dependent of the chemical composition and the shape of the aerosol, and thus of the sample fabrication process. However, to ensure

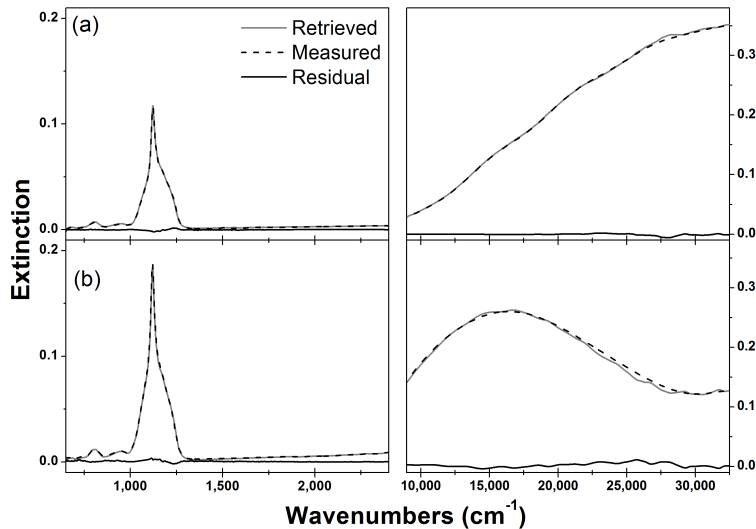


Figure 5: Comparison of measured (solid grey line) and simulated extinction (dash line) spectra for (a) $0.5\ \mu\text{m}$ and (b) $1.0\ \mu\text{m}$ silica spherical particles over 650 to $32,500\ \text{cm}^{-1}$. The solid black line corresponds to the difference between the measured and the simulated extinction spectra.

that the complex refractive indices are those of the material and not of the medium, an additional experimental work has been realized.

Calibrated silica spherical particles of $2.0\ \mu\text{m}$ diameter have been aerosolized using the experimental set-up shown in Figure 1. Experimental extinction spectrum has been recorded using the experimental protocol detailed in section 2.4.

Figure 6a shows the comparison between the experimental extinction spectrum and the simulated extinction spectrum calculated using complex refractive indices previously retrieved (Figure 4). Comparison has been done on the whole spectral range. An expanded view in the IR spectral region has been selected, in the spectral region where the sensitivity to k and n are the most important. This simulated extinction spectrum has been calculated by a Mie code using retrieved optical constants of silica spherical particles for a log-normal size distribution centered at about $2.0\ \mu\text{m}$. This extinction spectrum covers the spectral region $650 - 2,500\ \text{cm}^{-1}$ at a spectral resolution of $1\ \text{cm}^{-1}$.

Simulated extinction spectrum from retrieved optical constants presented in

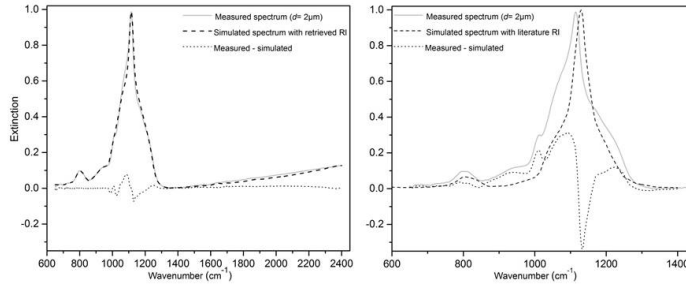


Figure 6: Comparison of measured (solid grey line) and simulated extinction (dash black line), using complex refractive indices (a) presented in Figure 5 and (b) from [50], for $2.0\ \mu\text{m}$ diameter silica spherical particles in the IR spectral region. The dot grey line corresponds to the difference between the measured and the simulated extinction spectra.

Figure 6a gives an excellent fit to the data in terms of band shapes and peak positions. Firstly, the shape is perfectly reproduced. Residual line curve, corresponding to the difference between the experimental and simulated extinction spectra, indicates a slight difference between them. A maximum difference of about 7% is observed at the maximum amplitude of the main vibrational band. The spectral positions of these differences are related to the inflection points of the k and n Jacobians, detailed in Paper I. At these positions, errors are maximal. Furthermore, a spectral shift, less than the experimental spectral resolution, is observed between the experimental extinction spectrum and the simulated one using refractive index presented in Figure 4.

Nevertheless, the general agreement between our measured and simulated values for extinction of silica spherical particles suggests that this new methodology for retrieving complex refractive indices of an aerosol best exploits the experimental measurements.

345 Figure 6b shows the comparison between the experimental extinction spec-
trum and the simulated one calculated using complex refractive indices from
Steyer et al. [50]. Contrary to Figure 6a, important discrepancies in terms of
band shape and peak positions are observed. A spectral shift of about 15 cm^{-1}
is observed between experimental and simulated extinction spectra using com-
350 plex refractive indices [50]. Furthermore, residual line curve indicates a large
difference over the whole spectral range, with a maximum of 35% around the
maximum amplitude of the main vibrational band ($\nu = 1,133\text{ cm}^{-1}$). The abil-
ity to correctly simulate an experimental extinction spectrum from a specific
size distribution suggests that the retrieved complex refractive indices are those
355 of the material for suspended particles.

4. Summary and conclusion

An experimental set-up has been developed to record simultaneously high
spectral resolution extinction spectra on a broad spectral range and size distribu-
tions. This experimental set-up produces a constant homogeneous well-mixed
360 aerosol flow by a mechanical way. Detailed accuracy quantification has been
performed for aerosol particle sizers (APS and SMPS instruments). This allows
us to link high spectral resolution extinction spectra with accurate number and
mass concentrations, and size distribution of the particles. Extinction spec-
tra for $0.5\ \mu\text{m}$ and $1.0\ \mu\text{m}$ silica spherical particles have been experimentally
365 measured across the spectral range covering the IR ($650 - 2,500\text{ cm}^{-1}$) and
UV-visible ($9,000 - 32,500\text{ cm}^{-1}$) spectral regions. Size distribution effect has
been observed both in the IR and in the UV-visible spectral regions. This ef-
fect highlights the necessity to record simultaneously extinction spectra and size
distributions. Retrieved complex refractive indices have been calculated using
370 a new numerical procedure presented in Paper I [45]. This numerical procedure
associated the Mie theory, the single subtractive Kramers-Kronig relation, and
an optimal estimation method in an iterative process. From these new optical
constants, a simulated extinction spectrum has been compared with an exper-

imental one. The general agreement between them shows that our approach
375 is suitable to reproduce experimental extinction spectrum and to retrieve the
complex refractive indices of the material for particles in suspension. The study
of the generalization of our approach to real (non-spherical) aerosols (produced
in laboratory or in situ sampling) is currently in progress. Lastly, the deter-
380 mination of complex refractive indices, with a high spectral resolution and on
a broad spectral range, on aerosols with various chemical compositions may
provide a link between aerosol optical and chemical properties. These optical
constants may improve optical aerosol databases, particularly used in remote
sensing data analysis.

Acknowledgments

385 The CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) is
funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Pro-
gramme d'Investissement d'Avenir) under contract "ANR-11-LABX-0005-01"
and by the Regional Council "Nord Pas de Calais Picardie" and the "European
Funds for Regional Economic Development" (FEDER). P. Hubert would like to
390 gratefully thank the Nord-Pas de Calais Regional Council for his PhD grant.
The authors would like to thank M. Choël and A. Deguine for their participation
to experimental work.

References

- [1] I. Sokolik, O. Toon, Direct radiative forcing by anthropogenic airborne
395 mineral aerosols, *Nature* 381 (1996) 681–683. doi:10.1038/381681a0.
- [2] O. Boucher, *Aérosols atmosphériques*, Springer, 2012.
- [3] IPCC, *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*.
Chapter 2, Cambridge University Press, 2007.

- [4] IPCC, Climate Change 2013. The Physical Science Basis. Working Group
400 I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental
Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2013.
- [5] T. Claquin, M. Schulz, Y. Balkanski, O. Boucher, Uncertainties in assess-
ing radiative forcing by mineral dust, *Tellus Series B Chemical and Physi-
cal Meteorology B* 50 (1998) 491–505. doi:10.1034/j.1600-0889.1998.
405 t01-2-00007.x.
- [6] I. Sokolik, O. Toon, R. Bergstrom, Modeling the radiative characteristics of
airborne mineral aerosols at infrared wavelengths, *Journal of Geophysical
Research* 103 (1998) 8813–8826. doi:10.1029/98JD00049.
- [7] M. Mishchenko, B. Cairns, J. Hansen, L. Travis, R. Burg, Y. Kaufman,
410 J. Vanderlei Martins, E. Shettle, Monitoring of aerosol forcing of climate
from space: analysis of measurement requirements, *Journal of Quantitative
Spectroscopy and Radiative Transfer* 88 (2004) 149–161. doi:10.1016/j.
jqsrt.2004.03.030.
- [8] I. Sokolik, O. Toon, Incorporation of mineralogical composition into models
415 of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths,
Journal of Geophysical Research: Atmospheres 104 (1999) 9423–9444. doi:
10.1029/1998JD200048.
- [9] C. Zhao, S. Chen, L. Leung, Y. Qian, J. Kok, R. Zaveri, et al., Uncertainty
in Modeling Dust Mass Balance and Radiative Forcing from Size Param-
420 eterization, *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013) 10733–10753.
doi:10.5194/acp-13-10733-2013.
- [10] D. Tanré, Y. Kaufman, M. Herman, S. Mattoo, Remote sensing of aerosol
properties over oceans using the MODIS/EOS spectral radiances, *Journal
of Geophysical Research: Atmospheres* 102 (1997) 16971–16988. doi:10.
425 1029/96JD03437.

- [11] M. Mishchenko, I. Geogdzhayev, B. Cairns, W. Rossow, A. Lacis, Aerosol retrievals over the ocean by use of channels 1 and 2 AVHRR data: sensitivity analysis and preliminary results, *Applied Optics* 38 (1999) 7325–7341. doi:10.1364/AO.38.007325.
- 430 [12] J. Deuzé, P. Goloub, M. Herman, A. Marchand, G. Perry, S. Susana, et al., Estimate of the aerosol properties over the ocean with POLDER, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105 (2000) 15329–15346. doi:10.1029/2000JD900148.
- 435 [13] L. Remer, D. Tanré, Y. Kaufman, C. Ichoku, S. Mattoo, R. Levy, et al., Validation of MODIS aerosol retrieval over ocean, *Geophysical Research Letters* 29. doi:10.1029/2001GL013204.
- [14] A. Ignatov, Sensitivity and information content of aerosol retrievals from the Advanced Very High Resolution Radiometer: radiometric factors, *Applied Optics* 41 (2002) 911–1011. doi:10.1364/AO.41.000991.
- 440 [15] D. Tanré, M. Herman, Y. Kaufman, Information on aerosol size distribution contained in solar reflected spectral radiances, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101 (1996) 19043–19060. doi:10.1029/96JD00333.
- 445 [16] B. Veihelmann, P. Levelt, P. Stammes, J. Veefkind, Simulation study of the aerosol information content in OMI spectral reflectance measurements, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions* 7 (2007) 1785–1821.
- [17] D. Diner, W. Abdou, T. Ackerman, K. Crean, H. Gordon, R. Kahn, et al., Level 2 Aerosol Retrieval Algorithm Theoretical Basis.
- [18] J. Veefkind, G. de Leeuw, P. Durkee, P. Russell, P. Hobbs, J. Livingston, Aerosol optical depth retrieval using ATSR-2 and AVHRR data during TARFOX, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104 (1999) 2253–2260. doi:10.1029/98JD02816.
- 450 [19] J. Hansen, L. Travis, Light scattering in planetary atmospheres, *Space Science Reviews* 16 (1974) 527–610. doi:10.1007/BF00168069.

- [20] O. Hasekamp, J. Landgraf, Retrieval of aerosol properties over the ocean
455 from multispectral single-viewing-angle measurements of intensity and
polarization: Retrieval approach, information content, and sensitivity
study, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110. doi:10.1029/
2005JD006212.
- [21] M. Lebsock, T. L'Écuyer, G. Stephens, Information content of near-
460 infrared spaceborne multiangular polarization measurements for aerosol
retrievals, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112. doi:
10.1029/2007JD008535.
- [22] S. DeSouza-Machado, L. Strow, S. Hannon, H. Motteler, Infrared dust
spectral signatures from AIRS, *Geophysical Research Letters* 33 (2006) ??
465 doi:10.1029/2005GL024364.
- [23] C. Pierangelo, A. Chédin, S. Heilliette, N. Jacquinet-Husson, R. Armante,
Dust altitude and infrared optical depth from AIRS, *Atmospheric Chem-
istry and Physics Discussions* 4 (2004) 3333–3358.
- [24] C. Pierangelo, M. Mishchenko, Y. Balkanski, A. Chédin, Retrieving the
470 effective radius of Saharan dust coarse mode from AIRS, *Geophysical Re-
search Letters* 32. doi:10.1029/2005GL023425.
- [25] L. Klüser, D. Martynenko, T. Holzer-Popp, Thermal infrared remote sens-
ing of mineral dust over land and ocean: a spectral SVD based re-
trieval approach for IASI, *Atmos. Meas. Tech.* 4 (2005) 757–773. doi:
475 10.5194/amt-4-757-2011.
- [26] L. Klüser, P. Kleiber, T. Holzer-Popp, V. Grassian, Desert dust observation
from space: Application of measured mineral component infrared extinction
spectra, *Atmospheric Environment* 54 (2012) 419–427. doi:10.1016/j.
atmosenv.2012.02.011.
- 480 [27] L. Clarisse, D. Hurtmans, A. Prata, F. Karagulian, C. Clerbaux,
M. Mazière, P.-F. Coheur, Retrieving radius, concentration, optical depth,

and mass of different types of aerosols from high-resolution infrared nadir spectra, *Applied Optics* 49 (2010) 3713–3722. doi:10.1364/AO.49.003713.

- 485 [28] L. Clarisse, P.-F. Coheur, F. Prata, J. Hadji-Lazaro, D. Hurtmans, C. Clerbaux, A unified approach to infrared aerosol remote sensing and type specification, *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013) 2195–2221. doi:10.5194/acp-13-2195-2013.
- [29] X. Quan, H. Huang, L. Zhang, E. Weisz, X. Cao, Sensitive detection of
490 aerosol effect on simulated IASI spectral radiance, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 122 (2013) 214–232. doi:10.1016/j.jqsrt.2012.05.002.
- [30] S. Peyridieu, A. Chédin, V. Capelle, C. Tsamalis, C. Pierangelo, R. Armante, et al., Characterisation of dust aerosols in the infrared from
495 IASI and comparison with PARASOL, MODIS, MISR, CALIOP, and AERONET observations, *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 6065–6082. doi:10.5194/acp-13-6065-2013.
- [31] H. Herbin, L. Labonote, P. Dubuisson, Multispectral information from
500 TANSO-FTS instrument. Part 2: Application to aerosol effect on greenhouse gas retrievals, *Atmos. Meas. Tech.* 6 (2013) 3313–3323. doi:10.5194/amt-6-3313-2013.
- [32] I. Sokolik, The spectral radiative signature of wind-blown mineral dust: Implications for remote sensing in the thermal IR region, *Geophysical Research Letters* 29 (2002) 2154–2157. doi:10.1029/2002GL015910.
- 505 [33] M. Thomas, C. Gautier, Investigations of the March 2006 African dust storm using ground-based column-integrated high spectral resolution infrared (8 – 13 (μm)) and visible aerosol optical thickness measurements: 2. Mineral aerosol mixture analyses, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114 (2009) ?? doi:10.1029/2008JD010931.

- 510 [34] S. DeSouza-Machado, L. Strow, B. Imbiriba, K. McCann, R. Hoff, S. Hannon, et al., Infrared retrievals of dust using AIRS: Comparisons of optical depths and heights derived for a North African dust storm to other collocated EOS A-Train and surface observations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115. doi:10.1029/2009JD012842.
- 515 [35] S. Peyridieu, A. Chédin, D. Tanré, V. Capelle, C. Pierangelo, N. Lamquin, et al., Saharan dust infrared optical depth and altitude retrieved from AIRS: a focus over North Atlantic comparison to MODIS and CALIPSO, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 1953–1967. doi:10.5194/acp-10-1953-2010.
- 520 [36] P. Dubuisson, H. Herbin, F. Minvielle, M. Compiègne, F. Thieuleux, F. Parol, J. Pelon, Remote sensing of volcanic ash plumes from thermal infrared: a case study analysis from SEVIRI, MODIS and IASI instruments, *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (2014) 359–371. doi:10.5194/amt-7-359-2014.
- 525 [37] Y. Balkanski, M. Schulz, T. Claquin, S. Guibert, Reevaluation of Mineral aerosol radiative forcings suggests a better agreement with satellite and AERONET data, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 81–95. doi:10.5194/acp-7-81-2007.
- [38] O. Dubovik, A. Sinyuk, T. Lapyonok, B. Holben, M. Mishchenko, P. Yang, 530 T. Eck, H. Volten, O. Muñoz, B. Veihelmann, W. van der Zande, J.-F. Leon, M. Sorokin, I. Slutsker, Application of spheroid models to account for aerosol particle nonsphericity in remote sensing of desert dust, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111. doi:10.1029/2005JD006619.
- [39] L. Rothman, I. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, 535 P. Bernath, et al., The HITRAN2012 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 130 (2013) 4–50. doi:10.1016/j.jqsrt.2013.07.002.

- [40] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammime, A. Chédin, et al., The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database, *J. Quart. Spec. Radiative Trans.* 112 (2011) 2395–2445.
- [41] D. Grainger, D. Peters, L. Clarisse, H. Herbin, Oxford Physics: Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics: ARIA: introduction.
- [42] T. Henning, V. Ilin, N. Krivova, B. Michel, N. Voshchinnikov, WWW Database of Optical Constants for Astronomy, *Astronomy & astrophysics. Supplement Series* 136 (1999) 405–406.
- [43] M. Hess, P. Koepke, I. Schult, Optical Properties of Aerosols and Clouds: The Software Package OPAC, *Bull. Am. Meteor. Soc.* 79 (1998) 831–844. doi:10.1175/1520-0477(1998)079<0831:OP0AAC>2.0.CO;2.
- [44] P. Koepke, M. Hess, I. Schult, E. Shettle, Global Aerosol Data Set, Report No. 243, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, 1997.
- [45] H. Herbin, O. Pujol, P. Hubert, D. Petitprez, New approach for the determination of aerosol refractive indices - Part I: Theoretical bases and numerical methodology, Submitted to *J. Quant. Spec. Radiative Trans.*
- [46] C. Di Biagio, P. Formenti, S. Styler, E. Panguì, J.-F. Doussin, Laboratory chamber measurements of the longwave extinction spectra and complex refractive indices of African and Asian mineral dusts, *Geophysical Research Letters* 41. doi:10.1002/2014GL060213.
- [47] C. Linke, O. Mhler, A. Veres, A. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó, M. Schnaiter, Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 3315–3323.
- [48] P. Mogili, K. Yang, M. Young, P. Kleiber, V. Grassian, Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112. doi:10.1029/2007JD008890.

- [49] C. Bohren, D. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, 1984.
- [50] T. Steyer, K. Day, D. Huffman, Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres, *Appl. Opt.* 13 (1974) 1586–1590. doi:10.1364/AO.13.001586.
- 570
- [51] T. Roush, J. Pollack, J. andrenberg, Derivation of midinfrared (5 – 25 μm) optical constants of some silicates and palagonite, *Icarus* 94 (1991) 191–208. doi:10.1016/0019-1035(91)90150-R.
- [52] G. Hart, The nomenclature of silica, *American Mineralogist* 12 (1927) 383–395.
- 575
- [53] R. Kitamura, L. Pilon, M. Jonasz, Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature, *Applied Optics* 46 (2007) 8118–8133. doi:10.1364/AO.46.008118.
- [54] B. Langmann, Volcanic Ash versus Mineral Dust: Atmospheric Processing and Environmental and Climate Impacts, *Volcanic Ash versus Mineral Dust: Atmospheric Processing and Environmental and Climate Impacts*, International Scholarly Research Notices (2013) 17 pdoi:10.1155/2013/245076.
- 580
- [55] P. DeCarlo, J. Slowik, D. Worsnop, P. Davidovits, J. Jimenez, Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology* 38 (2004) 1185–1205. doi:10.1080/027868290903907.
- 585
- [56] W. Hinds, *Aerosol Technology : Properties. Behavior. and Measurement of Airborne Particles*, Wiley, New York, 1999.
- [57] F. Fröhlich, Deep-sea biogenic silica: new structural and analytical data from infrared analysis - geological implications, *Terra Nova* 1 (1989) 267–273. doi:10.1111/j.1365-3121.1989.tb00368.x.
- 590

- [58] N. Bluvshstein, J. Flores, A. Riziq, Y. Rudich, An Approach for Faster Retrieval of Aerosols Complex Refractive Index Using Cavity Ring-Down Spectroscopy, *Aerosol Science and Technology* 46 (2012) 1140–1150. doi: 10.1080/02786826.2012.700141.

Résumé

En raison de leur capacité à absorber et diffuser la lumière, les aérosols jouent un rôle essentiel dans le bilan radiatif de la Terre. Cependant, la grande variabilité spatiale et temporelle de leur concentration et propriété physico-chimique rend délicate la quantification précise de leur impact sur le climat. Les mesures par télédétection sont des outils efficaces d'observation et d'analyse des aérosols de l'échelle locale à globale. Néanmoins, pour exploiter pleinement les capacités de ce type d'instruments, il est indispensable de mieux connaître les propriétés optiques des aérosols qui dépendent de leurs propriétés minéralogiques ou chimiques. Ces deux propriétés sont liées par l'Indice Complexe de Réfraction (ICR), qui représente une des principales sources d'incertitudes de l'étude des aérosols par télédétection.

L'objectif de ce travail est donc de proposer et d'exploiter une méthode originale visant à mieux déterminer les ICR de particules. Pour cela, une nouvelle approche robuste et versatile a été développée et mise en œuvre. Ainsi, afin de déterminer précisément les capacités de cette dernière, la validation de chacune des étapes du processus d'obtention des ICR a été réalisée. L'approche complète a ensuite été appliquée pour des particules en suspension de SiO₂ amorphe et cristalline, qui constituent notamment, la fraction majoritaire des aérosols volcaniques et désertiques.

Enfin, les premiers résultats obtenus pour des aérosols prélevés lors de campagnes de mesures sont également présentés. Ceux-ci mettent en évidence le potentiel de l'approche proposée pour la détermination d'ICR, en vue d'améliorer l'exploitation de la mesure des aérosols par télédétection.

Abstract

Due to their ability to absorb and scatter radiations, aerosols play an important role in the Earth's radiative budget. However, quantitative estimations of their effects on climate are quite uncertain due to their large spatial and temporal variability in terms of concentration and physical properties. Measurements from remote sensing instruments are efficient tools to observe and investigate aerosol distributions from regional to global scales. Nevertheless, to fully exploit instrument capabilities, precise optical properties – dependent on chemical or mineralogical properties – are needed. These properties are linked by the Complex Refractive Index (CRI), which represents one of the main sources of uncertainty for studying aerosols from remote sensing instruments.

The objective of this study is to propose and exploit a new methodology, aiming to determine precise CRI of particles. For this purpose, a new robust and versatile approach has been developed and implemented. Moreover, to determine capabilities of this approach, validation of each step in the procedure for CRI determination has been realized. The complete approach has been also applied for suspended particles of amorphous and crystalline SiO₂, which are the major fraction of volcanic and mineral dust aerosols.

Lastly, first results from collected samples from measurement campaigns are also presented. These results highlight the potential of the proposed approach to determine CRI, in order to improve the aerosol measurement exploitations by remote sensing instruments.