



THESE

Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère
Laboratoire d'Optique Atmosphérique

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

Discipline : Chimie Théorique Physique Analytique

Par

Lise DESCHUTTER

*Propriétés optiques des poussières désertiques de Gobi
et de ses composés purs : spectres d'extinction
expérimentaux et détermination des indices complexes
de réfraction*

Soutenue le mercredi 9 mars 2022 à 14h
Jury présidé par F.Thévenet

Alain. MIFFRE	Maître de Conférences, HDR, iLM, Univ.Lyon 1	Rapporteur
Stéphane. ALFARO	Professeur, LISA, Univ. Paris-Est Créteil	Rapporteur
Karine. DEMYK	Directrice de Recherche CNRS, HDR, IRAP, Univ.Toulouse III	Examinatrice
Karine. DEBOUDT	Professeure, LPCA, Univ. du Littoral et Côte d'Opale	Examinatrice
Frédéric. THEVENET	Professeur, CERIEE, IMT Lille Nord-Europe	Examineur,
Hervé. HERBIN	Professeur, LOA, Univ.Lille	Co-directeur
Denis. PETITPREZ	Professeur, PC2A, Univ. Lille	Directeur



Remerciements

La thèse de doctorat représente un travail s'inscrivant dans la durée, et pour cette raison, constitue le fil conducteur d'une tranche de vie de son auteur, qui se situe entre la vie étudiante et l'aube de la maturité scientifique. De nombreuses personnes se retrouvent ainsi mêlées, pour le meilleur ou pour le pire, entre le doctorant et son doctorat. C'est ces personnes que j'aimerais mettre en avant dans mes remerciements.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A, UMR 8522) et du Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA UMR 8518) de l'Université de Lille. La thèse a été financée par l'Université de Lille et son école doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE).

Je commence tout d'abord par remercier les membres de mon jury de thèse qui ont pris le temps de juger mes travaux. Merci à Stéphane Alfaro et Alain Miffre d'avoir accepté d'être rapporteur et d'avoir apporté vos questionnements et remarques à mon travail. Merci à Karine Demyk et Karine Deboudt d'avoir été examinatrices. Et finalement merci à Frédéric Thevenet, pour avoir suivi mes travaux de thèse, premièrement pour nous avoir donné accès à des échantillons tels que celui de Gobi, qui nous a donné l'inspiration des axes de ma thèse. Mais aussi pour avoir été présent à mes comités de thèse et pour tous les conseils et les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir. Merci pour tes encouragements.

Une thèse sans directeur ce n'est pas possible... Un très grand merci à Denis et Hervé de m'avoir intégré à votre projet de recherche. Un projet qui a su tout de suite me convaincre ! Merci à tous les deux de m'avoir transmis votre passion. Hervé, pour tes phrases plus que persuasives sur le fait que nous sommes certainement les meilleurs dans notre domaine. Merci aussi de m'avoir rassuré dans les moments plus compliqués en me donnant exemple de ton parcours. Denis a été un directeur présent, à l'écoute et source de motivation. J'aimerais ici le remercier. Nos premiers échanges datent de mes années en master lors des cours d'optique. Déjà alors un professeur disponible quant à mes questionnements sur mon choix de Master 2, il m'offre la possibilité de faire un stage avec lui et me partage ses contacts en Finlande me permettant alors de réaliser ma thèse de master à Helsinki. Le contact ne s'est pas perdu puisqu'il en sera membre du jury. C'est alors que le choix de la thèse est arrivé, il m'a à nouveau fait confiance en me proposant une thèse au sein de son équipe. Mais après avoir reçu le financement, je lui ai fait quelques frayeurs en lui disant que je me plaisais bien à Helsinki et que du coup, j'hésitais... Mais j'ai finalement fait le choix de rentrer travailler au PC2A. En toute franchise, j'ai fait mon choix en me basant sur le fait que Denis allait être mon encadrant. Merci Denis, pour tout le soutien scientifique et personnel et merci de m'avoir apporté cette confiance en moi sur mon travail. Je souhaite à tout doctorant d'avoir un directeur comme Denis. Je vous suis extrêmement reconnaissante. Tous les deux, vous m'avez apporté l'envie de partage des connaissances et d'implication dans un projet de recherche. J'ajoute ces quelques lignes à la suite de ma soutenance. Le public ou le privé ? Telle a été ma question pendant ces dernières semaines. Moi qui visais un parcours droit vers le poste de maître de conférences, me voici ingénieur de recherche dans une start-up. Merci à vous de m'avoir soutenu dans mon choix. Il n'y a finalement pas de frontière entre le public et le privé mais bien des collaborations envisageables.

Durant cette thèse, j'ai pu prendre part à des collaborations avec différentes équipes ce qui permet d'ouvrir les horizons des travaux de chacun. Merci à Perla, pour les échanges Matlab et tes travaux sur mes données plus que pertinent. Je te souhaite plein de réussite à toi aussi. Merci à Jeyan, Sophie Elliot et Karine Deboudt qui ont su apporter leur expertise sur l'échantillon de Gobi. Une autre collaboration a été celle avec le groupe de Yoshizumi Kajii à l'université de Kyoto, qui a apporté une possible application de notre travail dans le domaine de la réactivité des aérosols. Ce fut un séjour enrichissant tant sur le plan scientifique que personnel. La Japon est un pays à voir !

Maintenant, j'aimerais remercier mes collègues. Merci aux directeurs des laboratoires PC2A et LOA de m'avoir accueilli. Même si cette thèse est bien 50/50 entre le PC2A et le LOA, il est vrai que je suis restée liée plutôt au PC2A. Merci à chacun pour ces quelques années à avec vous de par vos bonjours, les discussions dans les couloirs, les moments de convivialité (car oui, il y en a eu avant la crise sanitaire !) et les repas du midi au ru avec permanents et non permanents. Je poursuis en remerciant Pascal Demaux et les différents gestionnaires informatiques, pour les discussions geek, mais aussi les sauvetages informatiques... Merci à Laure, pour ton accessibilité et tes conseils pour ma thèse, mais aussi pour le futur. Merci, à tous les doctorants et post-docs avec qui nous avons organisé des moments de partage pour tout type d'occasion, dès lors qu'il y avait de quoi manger (des crêpes, des pizzas, des baklava ou des pique-niques). Je voudrais également remercier Valentine et Alexandre pour leur travail et soutient sur la manip. Merci, à Nesrine, c'était un plaisir de travailler avec toi pendant ton stage. Et comment ne pas remercier les grandes sœurs du laboratoire, Sonia et Dorra, qui m'ont accompagné pendant ces années, toujours prêtes à aider et à faire découvrir leur culture.

La vie au labo n'aurait pas été la même sans Amo et Toto, merci de m'avoir supporté dans cette fin de thèse et j'aurais tellement aimé faire encore de nombreux projets comme la fête de la science avec vous (qui sait...). Merci à mes camarades de bureau, pour ces journées bien studieuses et pour les autres petits moments de rigolage. Un merci particulier à Mona, ma co-doctorante, on s'est soutenue l'une l'autre, ça va être difficile de ne plus t'avoir à côté de moi. Enfin Eliane et Florent, merci, vous avez égayé mes journées. Pour ceux qui ne savent pas, je suis libanaise LV3 maintenant.

Ce paragraphe est pour tous les amis qui m'ont soutenu de loin géographiquement ou bien de près. Aja, ma Parisienne, I would like to thank you so much for the friendship we build, I want to say "OMG" how much I like to share time with you. I wish you joy for your whole life and I hope to be part of it for a long time. I sending you all my courage for the end of your PhD, I am so proud of you. Anthony, toi aussi, je voudrais te remercier, tes messages vocaux avec ta voix si posée me font tellement de bien. Merci d'avoir supporté mes bavardages sur les bancs des amphis en licence. Impatiente de vivre de nouvelles aventures avec vous ! À toutes mes amies de longue date de la Pévèle pour votre soutien infailible dans tous mes projets. Merci Emma, comme je t'ai déjà entendu le dire, tu es bien plus qu'une amie, tu es ma famille. On en a vécu des choses toutes les deux, nos chemins ont bien évolué depuis nos premières notes de musique et nos premiers voyages. Toutes les deux toujours surbookées,

on a su maintenir notre connexion et je sais que l'on pourra toujours compter l'une sur l'autre, mais il me tarde de passer plus de temps avec toi.

J'aimerais exprimer ma gratitude à l'ensemble de ma famille. Merci pour votre soutien à chaque nouvelle aventure musicale, dansante, religieuse (et oui...) ou internationale. À mes grands-parents, je sais que ça n'a pas été facile de comprendre ce qu'était une thèse, mais pour autant, vous avez toujours été fiers de moi, quelle chance de vous avoir ! Merci à mon parrain et ma marraine, qui ont bien évidemment été très bien choisis. Merci à ma famille de Toulon, qui même à des kilomètres sont toujours présents. Que de jolies découvertes avec vous ! Et maintenant j'ai une passion pour Hina... Merci à elle de supporter mes moments de folie et mes câlins incessants qui font tant de bien.

Merci à toi mon grand frère, toi mon premier supporter, tu as toujours pris soin de moi. À mes parents, un énorme merci. Vous m'avez toujours encouragé à atteindre mes objectifs, mais si cela a dû vous occasionner pas mal de stress. Grâce à vous, j'ai pu grandir dans un cadre rempli d'amour qui m'a permis d'avoir une ouverture d'esprit et un regard juste sur le monde. Merci de m'avoir transmis vos passions qui font que je suis et maintenant, c'est avec un tel plaisir que je vous partage les miennes.

Je termine par te remercier toi, Vincent. Notre histoire a commencé de façon intense avec nos deux thèses, ça n'a pas été facile... Mais tu as été d'un soutien sans faille. Il a fallu que j'aille au Japon pour rencontrer un Toulonnais qui fait sa thèse à Lille. J'en ai fait des découvertes toujours plus passionnantes avec toi, et je suis partante pour vivre chaque instant de ma vie à tes côtés. Un dernier petit clin d'œil en disant merci à tous mes copains de fête du monde d'avoir été là ces derniers mois.

Voilà, on arrive au bout de ces remerciements, je pourrais encore en dire beaucoup, mais cesse de bavardage. Pour ceux qui voudraient lire la suite, soyez prêt à lire « indices complexes de réfraction » un bon nombre fois, sinon pour les autres soyez juste convaincu que mon travail changera le monde un jour (je rigole, mais qui sait...).

Table des matières

Introduction	13
Chapitre 1 : Contexte	15
1.1 Généralités sur les aérosols atmosphériques.....	16
1.2 Poussières désertiques	17
1.2.1 Sources.....	18
1.2.2 Processus de formation des aérosols désertiques	18
1.2.3 Distribution en taille	19
1.2.4 Composition chimique	21
1.2.5 Les impacts des poussières désertiques	22
1.2.6 Les particules du Désert de Gobi	23
1.3 Mesures des aérosols atmosphériques.....	24
1.4 Propriétés optiques des aérosols atmosphériques	27
1.4.1 Interaction rayonnement-aérosol pour une particule individuelle.....	27
1.4.1.1 Paramètres et constantes optiques	28
1.4.1.2 Principales propriétés de la diffusion	29
1.4.1.3 Cas de particules non sphériques.....	32
1.4.2 Extinction du rayonnement par un ensemble de particules	32
1.4.3 Mesures et déterminations des propriétés optiques dans la littérature	33
1.4.3.1 Méthodes de mesure employées dans la littérature	34
1.4.3.2 Etudes avec des particules mises en suspension	36
1.5 Références	38
Objectifs.....	45

Chapitre 2 : Dispositif expérimental	47
2.1 Génération de l'aérosol	49
2.1.1 Préparation de l'échantillon	50
2.1.2 Paramètres de remise en suspension.....	50
2.1.2.1 Vitesse d'agitation	50
2.1.2.2 Débit du gaz porteur.....	51
2.1.2.3 Stabilité temporelle	52
2.2 Mesure de la distribution en taille	52
2.2.1 APS: Aerodynamic Particle Sizer	52
2.2.2 SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer.....	54
2.2.3 Définitions de la distribution granulométrique	58
2.2.3.1 Distribution discrète	58
2.2.3.2 Distribution continue.....	59
2.2.3.3 Loi Log-Normale.....	60
2.2.4 Traitement des distributions en taille de l'APS et du SMPS.	61
2.3 Acquisitions des spectres d'extinction.....	64
2.3.1 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	64
2.3.1.1 Principe	65
2.3.1.2 Cellule multi passage	65
2.3.1.3 Etendue de la gamme spectrale	66
2.3.2 UV-Vis.....	67
2.4 Protocole d'une expérience	68
2.5 Conclusions	74
2.6 Références	75

Chapitre 3 : Méthodologie de restitution des indices complexes de réfraction	77
3.1 Simulation d'un spectre d'extinction	78
3.1.1 Calcul de l'extinction	78
3.1.2 Loi Log-normale de la distribution en taille	79
3.2 Processus général d'inversion	80
3.2.1 Principe de l'inversion.....	80
3.2.2 Méthode d'estimation optimale.....	82
3.3 Méthodologie de traitement de la distribution en taille	84
3.4 Méthodologie d'inversion des indices complexes de réfraction	86
3.5 Conclusions	92
3.6 Références	94
Introduction aux résultats.....	97
Chapitre 4 : Détermination des indices Complexes de réfraction des composés purs	99
Partie 1 : L'illite.....	100
4.1.1 Spectres d'extinction et distribution en taille	101
4.1.2 Optimisation de la distribution en taille	105
4.1.3 Application du processus d'inversion : calcul d'une extinction a priori à partir de la théorie de Rayleigh.....	107
4.1.4 Application de la méthode d'estimation optimale et restitution des indices complexes de réfraction	110
4.1.5 Vérification de la reproductibilité.....	113
4.1.6 Conclusions	116
4.1.7 Références	117
Partie 2 : Le quartz	119
4.2.1 Indices ordinaires et extraordinaires	120
4.2.2 Spectres d'extinction et distribution en taille	121
4.2.3 Calcul d'une extinction a priori à partir de Rayleigh et de la méthode <i>Continuous Distribution of Ellipsoids</i>	124
4.2.4 Restitution des indices complexes de réfraction du quartz	129
4.2.5 Conclusions	131
4.2.6 Références	133

Partie 3 : La calcite	135
4.3.1 Spectres d’extinction et distribution en taille	136
4.3.2 Applications du processus d’inversion.....	140
4.3.3 Restitutions des indices complexes de réfraction de la calcite	143
4.3.4 Conclusions	145
4.3.5 Références	146
Chapitre 5 : Détermination et interprétations des indices de réfraction des particules de Gobi	147
5.1 Spectres d’extinction et distribution en taille	148
5.2 Restitution des indices complexes de réfraction des particules de Gobi	153
5.3 Comparaisons entre les composés purs et les particules de Gobi	158
5.3.1 Comparaisons des extinctions et des ICR	158
5.3.2 Combinaison des extinctions	160
5.4 Théories des milieux effectifs appliquées aux indices complexes de réfraction des particules de Gobi.....	161
5.4.1 Etat de mélange d’un aérosol	161
5.4.2 Volume Mixing Approximation et approximation de Bruggeman	163
5.4.3 Résultats des extinctions simulées à partir des ICR effectifs.....	164
5.5 Conclusions et perspectives	166
5.6 Références	169
Conclusion générale et Perspectives.....	171
Annexes.....	177

Introduction

Même si le ciel paraît clair à nos yeux, pourtant il y a certainement quelques milliers de particules par cm^{-3} présentes. Ces particules présentes dans l'atmosphère sont appelées aérosols. Deux facteurs principaux influent sur la quantité d'aérosols dans notre atmosphère. Le premier est naturel, lié aux émissions de particules venant des déserts, des volcans ou bien encore des océans. Le deuxième est de source humaine, lié principalement aux activités industrielles. Mais pourquoi s'intéresse-t-on à ces aérosols ? Car qu'ils soient liquides, ou solides, ils jouent un rôle important sur l'équilibre radiatif de la Terre. Ils ont la capacité d'absorber ou de diffuser les rayonnements solaires et terrestres pouvant alors modifier le bilan radiatif de notre planète. Depuis plusieurs années, ce bilan radiatif est évalué et ses contributeurs tels que les espèces gazeuses sont de mieux en mieux caractérisés. Or, pour les particules, le niveau de connaissance sur leur contribution au forçage radiatif reste assez mal connu et dépend fortement de leurs sources ou leurs modes de formation. La cause principale provient du manque d'information sur les propriétés optiques des aérosols. La télédétection est le moyen privilégié pour étudier les aérosols atmosphériques et mieux identifier leurs sources, quantifier leurs concentrations, et déterminer leurs tailles. Mais ces mesures utilisent des données approximatives sur les propriétés optiques des aérosols qui souvent ne représentent pas celles des particules en suspension. De nombreuses études se sont intéressées aux aérosols aussi bien en laboratoire pour étudier la composition chimique ou encore les spectres d'extinction d'aérosols prélevés en milieu naturel, que par télédétection afin de sonder l'évolution des aérosols dans les conditions réelles. Malgré cela, les difficultés de quantification des aérosols persistent toujours aujourd'hui.

Une nouvelle méthodologie a été mise en place par le biais d'une collaboration entre le PC2A (Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'atmosphère) et le LOA (Laboratoire d'Optique Atmosphérique) de l'Université de Lille initiée en 2013, afin de déterminer en laboratoire les indices complexes de réfraction de particules en suspension. Cette approche repose sur deux grandes parties : l'enregistrement de spectres d'extinction au PC2A et l'application d'un processus d'inversion itératif développé au LOA. Le dispositif a déjà été validé aux cours des thèses précédentes sur des particules calibrées de silice et sur des prélèvements de cendres volcaniques. Ce travail de thèse a pour objectif de poursuivre l'optimisation de la mesure des aérosols en laboratoire et l'amélioration des algorithmes d'inversion sur d'autres types de particules. Afin d'étendre les connaissances des ICR, nous allons étudier les particules désertiques qui représentent plus d'un tiers des masses d'aérosol émises dans l'atmosphère chaque année. Nous analyserons un échantillon de particules prélevé dans le désert de Gobi. Les composés purs présents dans les particules de Gobi seront également étudiés afin de comprendre le lien entre les propriétés optiques d'un composé naturel et celles de ses constituants.

Chapitre 1 : Contexte

Dans ce chapitre, le contexte général sur les aérosols atmosphériques est présenté puis est concentré sur les poussières désertiques : notre cas d'étude. Dans un second temps, l'intérêt des mesures par télédétection satellitaire est mis en avant et les propriétés optiques nécessaires à ces mesures sont détaillées. Finalement nous discuterons des méthodes employées pour restituer les indices complexes de réfraction présents dans la littérature.

1.1 Généralités sur les aérosols atmosphériques	16
1.2 Poussières désertiques	17
1.2.1 Sources	18
1.2.2 Processus de formation des aérosols désertiques	18
1.2.3 Distribution en taille	19
1.2.4 Composition chimique	21
1.2.5 Les impacts des poussières désertiques	22
1.2.6 Les particules du Désert de Gobi	23
1.3 Mesures des aérosols atmosphériques	24
1.4 Propriétés optiques des aérosols atmosphériques	27
1.4.1 Interaction rayonnement-aérosol pour une particule individuelle	27
1.4.1.1 Paramètres et constantes optiques	28
1.4.1.2 Principales propriétés de la diffusion	29
1.4.1.3 Cas de particules non sphériques	32
1.4.2 Extinction du rayonnement par un ensemble de particules	32
1.4.3 Mesures et déterminations des propriétés optiques dans la littérature	33
1.4.3.1 Méthodes de mesure employées dans la littérature	34
1.4.3.2 Etudes avec des particules mises en suspension	36
1.5 Références	38

1 Contexte

1.1 Généralités sur les aérosols atmosphériques

L'aérosol est défini comme une suspension de particules solides ou liquides présentes dans un gaz. Cependant il est communément associé à la particule en elle-même. Selon Seinfeld et Pandis [1], une particule est une unité solide ou liquide contenant de nombreuses molécules maintenues ensemble par des forces intermoléculaires et principalement plus grande que la dimension moléculaire. Une particule peut également être un ensemble d'unités de particules maintenues ensemble par des forces adhésives telle une seule unité en suspension. La taille des aérosols se situe généralement entre quelques nanomètres et quelques dizaines de micromètres. Ils peuvent rester en suspension dans l'atmosphère entre quelques secondes ou heures voir quelques jours. Ses constituants interagissent donc avec les rayonnements.

Le rôle des aérosols représente toujours aujourd'hui l'une des plus grandes sources d'incertitude dans l'estimation du bilan radiatif de la Terre selon l'*Intergouvernemental Panel on Climate Change (IPCC)* [2]. L'influence des aérosols peut se distinguer sous deux formes : l'effet direct, par interaction directe avec les rayonnements solaire et terrestre et l'effet indirect qui correspond aux effets des aérosols sur les propriétés des nuages qui affectent à leur tour le climat. Les effets des aérosols sur le climat ne dépendent pas seulement de leur flux d'émission en masse mais également de leurs caractéristiques microphysiques et de leur composition chimique.

Les aérosols émis dans l'atmosphère sont très diversifiés notamment concernant leur taille, forme, quantité, leur composition chimique et minéralogique et leur durée de vie. Différentes classifications existent selon ces paramètres. Deux grandes catégories peuvent être distinguées suivant leurs sources : les aérosols provenant de sources naturelles comme les volcans, les déserts ou les océans et celles d'origine anthropique, comme la combustion (chauffage, transport ou industrie). Les aérosols sont aussi différenciés selon leur mécanisme de formation : les aérosols mis en suspension à la surface de la Terre par l'intermédiaire du vent (poussières ou embruns) que l'on appelle aérosols primaires et les aérosols secondaires issus de la transformation gaz-particules, plus spécifiquement la condensation après d'éventuelles réactions chimiques et photochimiques dans l'atmosphère. Il est possible aussi de les classer selon leur taille. Dans l'atmosphère trois modes se distinguent (**Figure 1**) :

- Les particules ultrafines correspondant aux modes de nucléation et d'Aitken : particules issues de conversion gaz-particules de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} μm . Etant donné sa taille, la particule ultrafine a un effet important sur la santé [3].

- L'accumulation qui correspond aux particules ayant une taille de l'ordre du dixième de μm . L'aérosol est formé par coagulation de particules plus fines ou de condensation de vapeur sur des particules existantes qui ainsi grossissent jusqu'à cette gamme de taille.
- Le mode grossier représente des particules ayant un diamètre de quelques μm formées par processus mécanique à la surface de la Terre tels les aérosols désertiques ou marins.

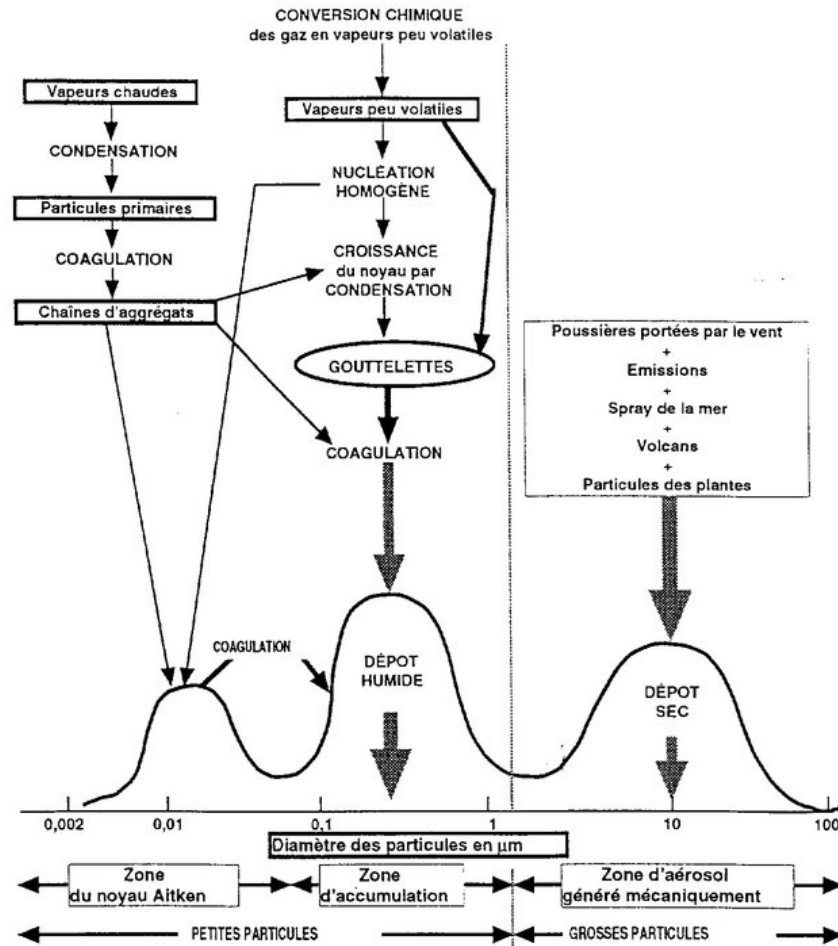


Figure 1 Représentation idéalisée de la distribution en taille des aérosols atmosphériques. Principaux modes, sources et types de mécanismes impliqués. (Karine Desboeufs depuis Whitby et Cantrell 1976 [4])

Dans le cadre de cette thèse, l'étude porte plus spécifiquement sur les aérosols désertiques dont les caractéristiques chimiques, physiques et optiques sont détaillées dans les sections qui suivent.

1.2 Poussières désertiques

Les poussières désertiques principalement émises par le sol des régions arides et semi-arides sont un constituant clé de l'atmosphère et représentent la source naturelle la plus importante, environ 40 % des émissions en masse par an ($1000-3000 \text{ Tg}\cdot\text{an}^{-1}$) [5]. La **Figure 2** représente une simulation de la répartition des poussières désertiques dans l'atmosphère mettant en avant la proportion importante de ces poussières sur l'ensemble des aérosols émis.

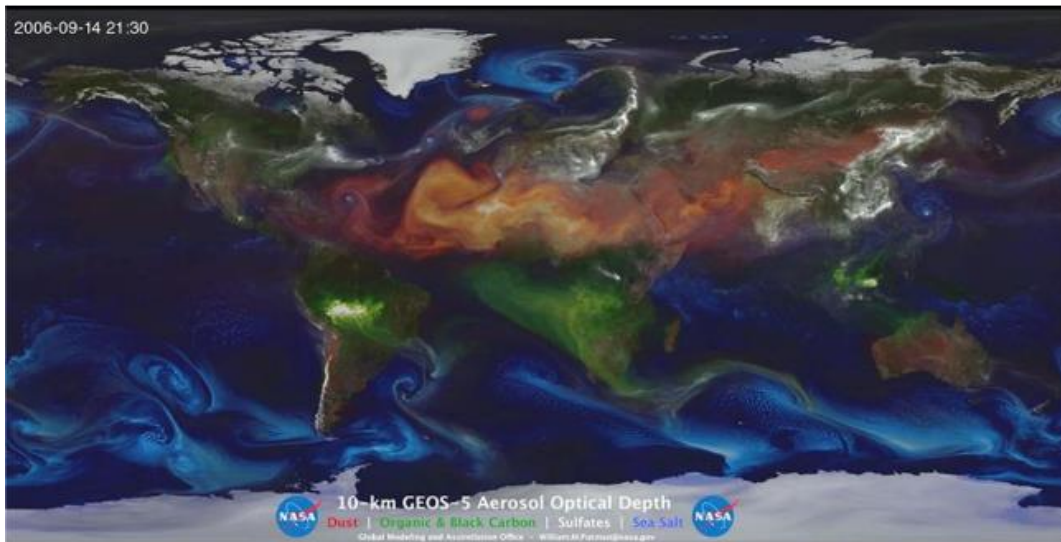


Figure 2 NASA GEOS-5 simulation, présentant les quatre sources principales d'aérosols : les poussières désertiques (rouge), les sels marins (bleu), les suies et fumées provenant des feux (vert) et les particules de sulfate provenant des combustibles fossiles et des volcans (blanc). Source : <http://geos5.org>

1.2.1 Sources

La poussière désertique est un constituant omniprésent de l'atmosphère terrestre. Elle est principalement mise en suspension dans les grandes régions désertiques et peut être transportée sur des centaines voire des milliers de kilomètres autour du globe comme l'illustre la **Figure 2**. Les régions potentielles de source sont souvent affectées par d'importantes tempêtes désertiques couplées à une végétation quasi inexistante et à des concentrations élevées en matière particulaire. L'Afrique du Nord et l'Asie de l'Est sont les deux principales sources, mettant en suspension 700 Tg.an^{-1} [6] et 250 Tg.an^{-1} [7] d'aérosols respectivement. Six différents systèmes géomorphiques de mise en suspension peuvent être identifiés : les lacs, les systèmes alluviaux à haut relief et bas-relief, les surfaces pierreuses, les systèmes éoliens, les surfaces à faibles émissions comme les roches-mères et les pentes rocheuses [8]. Les études de *Prospero et al* ont conclu que 75 % des émissions de poussières désertiques résultent de processus naturels comme cités ci-dessus plutôt que de sources anthropogéniques tels que l'agriculture ou l'urbanisation [9]. Une augmentation de particules désertiques remises en suspension est à prévoir suite aux analyses du *World Atlas of Desertification* de la Commission Européenne qui indique que les conditions météorologiques (pluie et vent) dans les déserts se sont modifiées ces dix dernières années, impliquant une augmentation de la surface des déserts.

1.2.2 Processus de formation des aérosols désertiques

L'érosion éolienne participant à la mise en suspension des aérosols est directement liée à la vitesse du vent, mais ne se produit que lorsqu'une certaine valeur seuil est atteinte. Ce seuil est dû au fait que

les particules du sol sont soumises à des forces qui les maintiennent à la surface dont le poids et les forces de cohésion inter-particulaires. Ces forces peuvent être accentuées par la présence d'eau dans les sols. Ainsi plus l'humidité augmente, plus le seuil d'érosion éolienne augmente. La présence de fraction rugueuse et non érodable limite également la mise en suspension car ces éléments couvrent et protègent le sol.

Comme l'illustre la **Figure 3**, une fois en suspension, la trajectoire qu'adopte la particule va dépendre de sa taille, sa forme et sa densité. Celle-ci est contrôlée suivant l'équilibre entre la vitesse de chute limite et la vitesse verticale de l'air [10]. Pour les plus grosses particules (diamètre > 1000 μm) la trajectoire se fait de façon parallèle à la surface alors que les particules comprises entre 70 et 1000 μm subissent un mouvement de saltation, c'est-à-dire qu'elles sont éjectées de la surface, elles suivent une trajectoire balistique puis finissent par impacter à nouveau la surface. En impactant la surface, les forces de liaison au sein de la particule sont rompues et ainsi d'autres particules plus petites qui suivent également un mouvement de saltation sont générées. Les particules les plus fines (diamètre < 70 μm) sont quant à elles mises directement en suspension car leur vitesse de chute est plus petite que la vitesse verticale du vent.

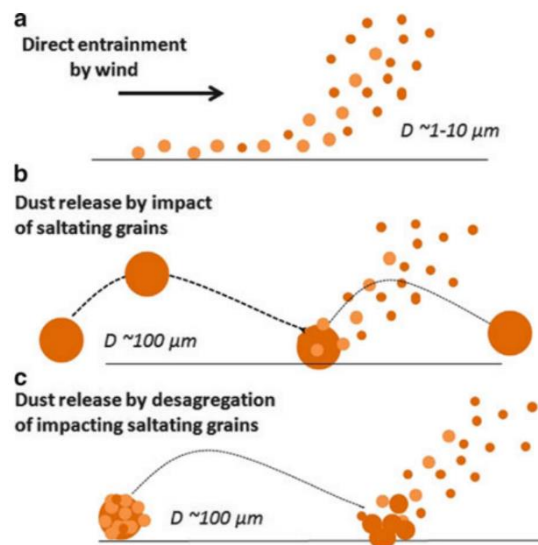


Figure 3 Schématisation des différents types de mise en suspension suivant la taille de la particule (Shao et al. 2011) [10].

1.2.3 Distribution en taille

La distribution en taille d'un aérosol est l'une des propriétés les plus importantes car celle-ci gouverne de nombreux impacts que l'aérosol peut avoir. La taille influence la mise en suspension des particules mais conditionne aussi les phases de transports et de sédimentation ou nettoyage par les pluies ainsi que tous les processus chimiques. Elle intervient aussi dans l'impact radiatif étant donné que la section efficace est calculée en fonction de la taille de la particule.

La distribution en taille des poussières désertiques se trouve généralement entre 100 nm et 100 µm. La **Figure 4** regroupe une grande variété de mesures de diamètres modaux de particules issues de différents déserts de différents continents. En moyenne, la particule dispose d'un diamètre modal en dessous de 10 µm. Lorsque l'échantillon de poussières provient directement du sol (Sahara ground-based) alors sa distribution en taille possède un écart-type plus important et notamment des particules comprises entre 50 et 150 µm. Il est compliqué de déterminer la distribution en taille réelle à cause de la faible efficacité de comptage des instruments pour des particules ayant un diamètre supérieur à quelques micromètres mais aussi aux techniques de mesures. Souvent la mesure se fait par le biais de mesures de la diffusion ou des propriétés aérodynamiques ou électriques, pour lesquels de nombreuses approximations ou hypothèses sont faites sur la forme et la composition chimique. La mesure depuis un filtre avec un microscope utilise une projection en deux dimensions ce qui induit une sensibilité à l'orientation de la particule et une mauvaise estimation de la forme. La non-sphéricité des particules est prise en compte dans la mesure aérodynamique par un facteur de forme mais les diamètres des particules n'en restent pas moins sous-estimés. Ainsi l'hypothèse de la sphéricité induit une légère surestimation de la taille des particules [11].

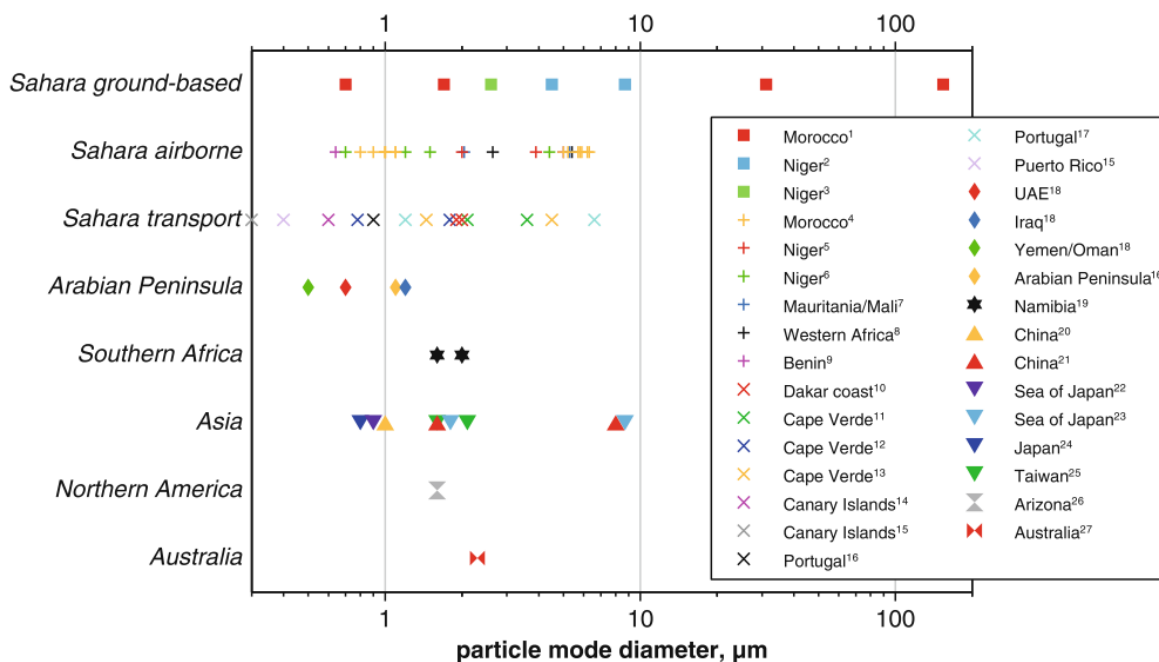


Figure 4 Compilation des diamètres modaux de différentes sources de poussières désertiques. Compilation de différents articles réalisés par S. Scheuvsen et K. Kander (P. Knippertz et al.) [12]

La forme des poussières désertiques est très variée, allant du cristal sans défaut à des agrégats de petits grains irréguliers en passant par des formes quasi-sphériques. Comme la taille, la forme a une influence sur les interactions avec les rayonnements et modifie l'air de la surface où des réactions chimiques hétérogènes peuvent avoir lieu. D'après une comparaison des facteurs de forme de

différentes analyses faite par *Knippertz et al.* [12], le facteur de forme n'a pas de lien direct avec la taille des particules. Dans cette étude, le paramètre de forme des particules n'est pas connu. Ainsi l'approximation de particules sphérique est choisie.

1.2.4 Composition chimique

Dans cette section, un aperçu de la composition chimique des aérosols désertiques est donné. Les résultats présentés sont réalisés sur la partie grossière de l'ensemble des particules et non d'un point de vue d'une particule individuelle. La technique la plus utilisée pour déterminer la composition chimique des aérosols minéraux est la diffraction à rayons-X (DRX). Mais cette technique est limitée aux matériaux cristallins ce qui implique de négliger la partie non-cristalline. La DRX est donc considérée comme une technique semi-quantitative, ainsi elle est souvent associée à une technique analytique sensible aux éléments chimiques présents dans l'échantillon. Parmi ces techniques, on retrouve : la spectroscopie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS), la spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la spectroscopie de fluorescence des rayons-X (XRF). Des analyses chimiques sont également envisageables à partir d'un Scanning Transmitted Electron microscope couplé à des sondes EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) [64].

Les poussières désertiques de toutes sources confondues sont majoritairement composées de silicates et de carbonates. Les principales phases minéralogiques sont les silicates de quartz (SiO_2), le feldspath et les membres de la famille des phyllosilicates, des carbonates de calcium (CaCO_3) et de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La quantité de quartz peut varier considérablement entre les différents échantillons, allant de 15% à 60% en masse. Cependant ni l'abondance du quartz dans un échantillon, ni aucun rapport de masse entre le quartz et un composé ne sont caractéristiques d'une source de poussières désertiques et ne peuvent donc pas être utilisés pour des études de répartition des sources. Par contre, l'abondance en carbonate de calcium peut être facilement corrélée à la composition des sols et des sédiments d'une source pour être utilisée comme composition typique au Nord de l'Afrique et à l'Est de l'Asie. Par exemple en Asie orientale, la composition en CaCO_3 diminue en se déplaçant des régions à l'ouest vers celles à l'est [13]. Enfin d'autres minéraux peuvent également être présents mais en faible proportion : l'hématite, le gypse, l'halite et les amphiboles.

En plus des phases minéralogiques, les poussières désertiques contiennent des argiles. Leurs proportions peuvent varier de l'état de traces jusqu'à 60% en masse. Cette évolution dépend non seulement de la composition des sources de sédiments mais aussi des conditions de mise en suspension comme la vitesse du vent ou du transport avec des distances différentes. Les argiles dominantes sont l'illite $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10})$, la kaolinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ et les smectites

(e.g. montmorillonite). Selon *Scheuvens et al.* [14]. Il n'y a pas de ségrégation entre les argiles lors de la mise en suspension et du transport étant donné que chaque argile est de taille similaire. Comme pour certains minéraux il est alors possible d'utiliser des rapports massiques entre composés argileux pour déterminer une provenance spécifique. Le rapport illite/kaolinite (I/K) fait partie d'un des marqueurs de source souvent exploité. Par exemple, le rapport I/K est plus élevé pour des poussières en provenance des déserts asiatiques par rapport à ceux d'Afrique du Nord, le rapport le plus élevé est relevé pour des échantillons du désert de Taklamakan au Nord de la Chine [15].

A partir des données d'analyse élémentaire et comme attendu, c'est le silicium (Si) qui est l'élément le plus présent dans les échantillons de déserts. Le ratio massique entre le silicium et l'aluminium (Al) dans les particules d'Asie de l'Est se situe majoritairement entre 1 et 5, indiquant un mélange entre quartz et aluminosilicates en accord avec l'analyse minéralogique. La distinction entre régions avec ce rapport reste difficile, mais il est à noter que pour des échantillons récoltés lors de tempêtes désertiques le ratio Si/Al a tendance à être plus élevé, indiquant une teneur en quartz plus importante. Le rapport entre le calcium (Ca) et l'aluminium Ca/Al est quant à lui représentatif des sources. Pour l'Asie de l'Est (désert de Taklamakan), Ca/Al est supérieur à 2 alors qu'en allant vers le Nord (Désert de Gobi) il est plus faible (Ca/Al < 1) [16].

1.2.5 Les impacts des poussières désertiques

Les poussières désertiques ont un intérêt d'étude considérable dû à leurs sources d'émission importantes mais également dû à leur impact au niveau global suite au transport de ces particules sur de très longues distances.

Les poussières minérales dans les régions sujettes aux tempêtes désertiques sont des polluants nocifs de l'air qui peuvent entraîner des maladies et des infections respiratoires. Dans certaines régions, les poussières contribuent aux déclenchements d'épidémies en transportant des agents pathogènes [17–19]. Les aérosols désertiques interagissent aussi avec les écosystèmes terrestres et marins en étant une source de micronutriments. Une hypothèse a même été faite sur le fait que les poussières sahariennes pourraient avoir fertilisé de manière significative la forêt amazonienne et que l'effet fertilisant sur les océans entrainerait des effets importants sur le climat [20]. Un aspect économique est également lié aux événements de tempêtes désertiques notamment dû à une réduction de la visibilité affectant par exemple les trafics aériens, routiers et d'ordre militaire.

Tout comme chaque type d'aérosols, les poussières désertiques ont également un impact sur les dynamiques météorologiques et climatiques de la planète. Comme représenté sur la **Figure 5**, le forçage radiatif dû aux aérosols minéraux est proche de zéro mais les barres d'incertitude sont importantes et le niveau de compréhension scientifique reste très faible. Depuis plusieurs années des

progrès considérables ont été fait dans les connaissances des modes de mise en suspension, des dépôts, des interactions chimiques et des impacts des poussières désertiques présents dans l'atmosphère cependant, ces incertitudes restent encore aujourd'hui présentes.

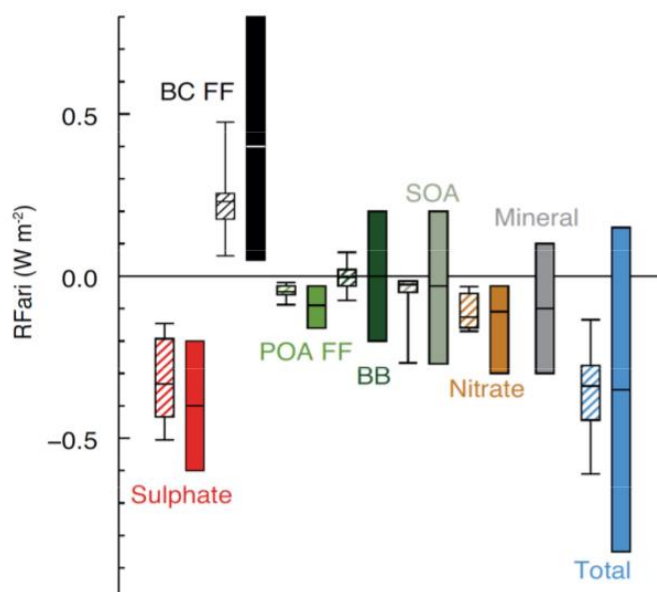


Figure 5 Bilan des forçages radiatifs des différents types d'aérosols et leurs incertitudes à l'échelle du globe (source IPCC 2013) [2]

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.

1.2.6 Les particules du Désert de Gobi

Le désert de Gobi comprend plusieurs déserts qui se situent à la frontière entre la Chine et la Mongolie. Il couvre plus de 1 040 000 km² de terres arides et semi-arides. Souvent appelé « désert de pierre », il est formé il y a 11 000 ans par des cônes de déjection qui sont des amas de sédiments déposés lors d'une rupture de pente du lit d'un torrent au débouché d'une vallée. Les composants principaux de Gobi sont des graviers, du sable, des limons et des argiles [21]. Il a été identifié par mesure satellitaire comme étant l'une des sources majeures d'émissions de poussières désertiques en Asie [9]. Les déserts sahariens sont très étudiés dans la littérature mais beaucoup moins de projets s'intéressent aux déserts asiatiques qui manquent alors de caractérisation.

Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur l'étude des particules issues du désert de Gobi. L'échantillon mis à notre disposition a été fourni par des collègues du laboratoire SAGE de l'IMT Lille-Nord Europe (Romanias Manolis N. et Thévenet Frédéric [22,23]). Il s'agit d'un prélèvement éolien fait à Yanchi dans la province Ningxia en Chine (36°29'14.39"N 107°28'30.75"E). Un tamisage a été effectué afin de conserver seulement la fraction en dessous de 100 µm.

La composition chimique de cet échantillon a été déterminée par l'équipe de l'IMT-Lille-Nord Europe et est détaillée dans les **Tableaux 1 et 2** [22]. Les techniques employées sont la DRX et XRF (spectroscopie de fluorescence X) couplées à l'ICP-MS, qui permettent d'avoir accès à la composition minéralogique et élémentaire. Le composé majoritaire comme attendu est l'élément silicium notamment sous forme de quartz. L'aluminium est également présent ce qui pourrait prétendre à des mélanges de silicium et aluminium, tel que l'illite. La calcite est le second composé majoritaire.

Mineral oxide		Abundance (%)
SiO ₂	Quartz	55.0
CaCO ₃	Calcite	17.8
NaAlSi ₃ O ₈	Albite	10.5
TiO ₂	Rutile/anatase	1
Al ₂ O ₃	Aluminium oxide	6.9
Fe ₃ O ₄	Magnetite	2.6
unaccounted fraction		6.2

Tableau 2 Abondance relative en oxide minéraux dans l'échantillon de Gobi, mesuré par XRD [22]

Element	Abundance (%)	
	XRD and XRF analyses	ICP-MS
Si	61.7	57.6
Al	10	11.0
Ca	15.1	16.1
Na	1.92	2.5
Mg	2.1	2.3
Ti	1.3	0.8
K	4.0	3.5
Fe	3.83	5.5
Zn	-	0.25
Mn	-	0.12
unaccounted fraction	-	<0.3%

Tableau 1 Composition élémentaire des poussières de Gobi obtenue par couplage de XRD/ XRF et ICP-MS [22]

1.3 Mesures des aérosols atmosphériques

Avec la volonté de mieux comprendre les propriétés et les impacts des poussières désertiques, un large panel de méthodes d'observation tels que les mesures in-situ (e.g. les impacteurs) ou la télédétection ont été développées durant ces vingt dernières années. La télédétection est considérée comme un outil d'information puissant de mesure des aérosols atmosphériques et de suivi d'événements atmosphériques. La télédétection est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique et l'atmosphère. Elle peut se faire depuis le sol en utilisant des lidars, des photomètres et des radars à micro-ondes ou depuis l'atmosphère. Deux modes de détection peuvent être identifiés : le mode actif et le mode passif.

Dans le mode d'enregistrement actif, l'instrument émet des impulsions lumineuses et mesure l'intensité ainsi que le retard du signal rétrodiffusé par les constituants de l'atmosphère (molécules ou particules ayant interagit avec le faisceau). Le lidar est un exemple d'appareil basé sur le mode de détection actif. Les profils verticaux des aérosols sont enregistrés depuis de nombreuses années par des réseaux lidar comme EARLINET [25].

Dans le cas de la télédétection passive, la source des rayonnements est externe à l'instrument de mesure. Dans ce mode passif, deux régions spectrales sont exploitées : l'infrarouge, via la télédétection thermique qui enregistre l'émission thermique de la terre ou de l'atmosphère et l'ultra-violet-Visible (UV-visible) pour lequel les rayonnements enregistrés proviennent directement du soleil ou de ceux réfléchis par les nuages ou la surface de la Terre.

Au sol, la plupart des instruments passifs sont des photomètres, des radiomètres infrarouges ou encore des spectroradiomètres UV. Des mesures par avion ou ballon-sonde sont également utilisées. Ils transportent des analyseurs, plus généralement des granulomètres qui fournissent des informations sur la concentration et la taille des particules. Contrairement au trajet du ballon-sonde qui est régi par les conditions météorologiques, les trajectoires par avion peuvent être définies, et notamment les profils d'altitude. Ces méthodes sont limitées dans le temps et dans une zone spatiale. Pour contrer ces limitations, la télédétection spatiale est couplée aux méthodes de mesure au sol.

La télédétection spatiale a vu le jour dans les années 1960 et était dédiée à la surveillance météorologique. C'est 20 ans plus tard que les premières missions spatiales consacrées au bilan radiatif du système Terre-atmosphère ont débuté [26]. Il existe une large gamme d'instruments embarqués sur diverses plateformes satellitaires en orbite terrestre défilante héliosynchrone et en orbite terrestre géostationnaire. L'objectif de ces instruments est de suivre l'évolution de la composition atmosphérique avec une grande résolution temporelle, spatiale et spectrale. Les processus radiatifs impliqués dans la mesure par télédétection sont : la diffusion et l'absorption du rayonnement solaire ainsi que la diffusion, l'absorption et l'émission du rayonnement terrestre. Il est possible de classer ces méthodes en trois catégories de mesures, chacune associée à l'instrument utilisé :

- L'extinction du rayonnement solaire, par mesure depuis le sol avec des photomètres (e.g. AERONET, AEROSOL ROBOTIC NETWORK) ou depuis les satellites en utilisant les techniques d'occultation (observations au moment d'un coucher ou lever d'un astre).
- La diffusion du rayonnement solaire, par mesure depuis le sol ou depuis l'espace en pointant vers le sol (visée au nadir, e.g. MODIS, MODERATE RESOLUTION IMAGING SPECTRO-RADIOMETER) ou dans une direction tangente aux couches de l'atmosphère (visée au limbe).
- L'absorption et l'émission du rayonnement terrestre, mesure depuis l'espace au nadir ou limbe. C'est la technique la plus utilisée pour observer les poussières désertiques. Quelques exemples d'instruments basés sur cette technique sont METEOSAT, SEVIRI, AIRS et IASI.

Mais ces dernières années davantage d'instruments exploitant la région spectrale de l'infrarouge ont été exploités pour les aérosols, alors que leurs objectifs premiers sont la mesure des profils de

température, de la vapeur d'eau, des gaz, etc. [27]. Les avantages dominants de la télédétection infrarouge thermique sont : un enregistrement de jour comme de nuit, au-dessus des terres comme des océans et une sensibilité forte à la composition chimique et aux aérosols dans cette région spectrale déjà utilisée pour les gaz [28]. La **Figure 6** met en avant la sensibilité de tels instruments aux aérosols, impliquant la modification des lignes de bases des signatures gazeuses. Les différentes couleurs de spectres correspondent à des aérosols volcaniques de différentes tailles.

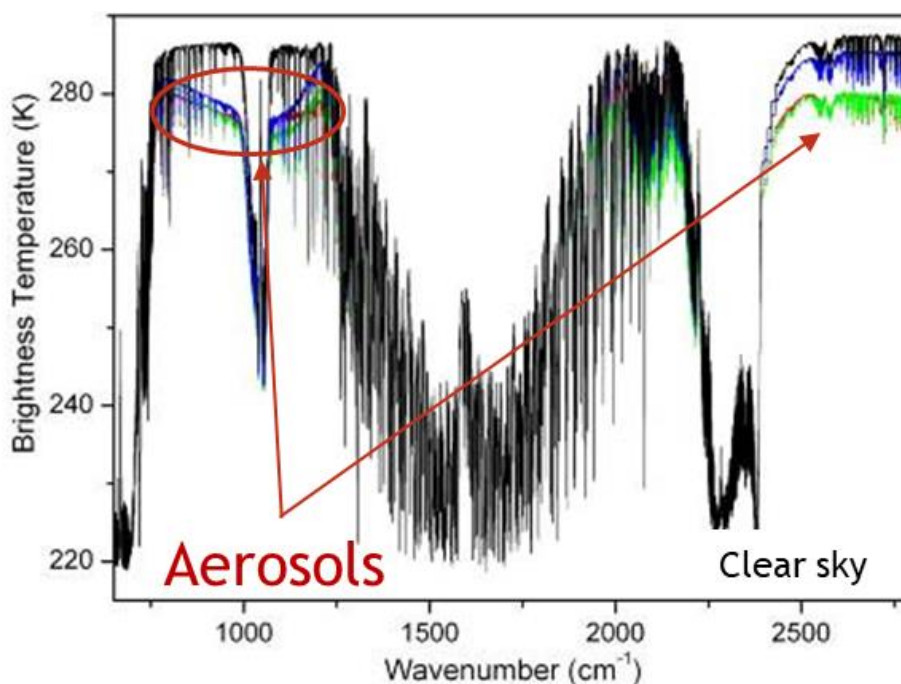


Figure 6 Sensibilité des spectres de température de brillance à la présence d'aérosol. Le spectre en noir correspond à un enregistrement de ciel clair sans présence d'aérosol. Enregistrements effectués par le spectromètre IASI.

L'Interféromètre de Sondage Atmosphérique Infrarouge (IASI) à bord du satellite METOP est un des instruments le mieux adapté pour la télédétection des aérosols dans l'infrarouge thermique [29]. Il est construit sur la base d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [30]. IASI est en orbite héliosynchrone ; chaque jour il effectue quatorze orbites qui permettent une couverture globale de l'atmosphère deux fois par jour. Il bénéficie d'une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Des algorithmes associés à ces détecteurs donnent accès à une description des propriétés des aérosols : l'extinction, la distribution en taille, la forme des particules, l'épaisseur optique d'une couche atmosphérique, le coefficient d'Ångström ou encore l'albédo de simple diffusion. Les algorithmes d'aujourd'hui permettent d'obtenir des informations de plus en plus détaillées, telles que la taille. Pour accéder au lien entre les signaux enregistrés et la taille, la composition chimique et la concentration en nombre, il est nécessaire de connaître les propriétés optiques des aérosols.

1.4 Propriétés optiques des aérosols atmosphériques

Le principe fondamental des mesures satellitaires présentées précédemment est l'interaction entre la particule en suspension et le rayonnement solaire ou terrestre. Les propriétés optiques des aérosols décrivent leur capacité à interagir par diffusion et/ou absorption avec un rayonnement incident. Dans cette section, les caractéristiques fondamentales des propriétés optiques sont définies. Dans un second temps, l'intérêt de disposer des indices complexes de réfraction sera mis en avant. Enfin différentes méthodes de restitution des indices complexes de réfraction présentes dans la littérature seront discutées.

1.4.1 Interaction rayonnement-aérosol pour une particule individuelle

Dans l'atmosphère, lorsqu'un rayonnement électromagnétique interagit avec une particule, trois phénomènes physiques peuvent avoir lieu. Premièrement, l'énergie transportée par ce rayonnement est en partie transmise ou absorbée. Mais elle est également redistribuée dans l'espace dans toutes les directions, ce qui correspond à la diffusion. L'ensemble des phénomènes d'absorption et de diffusion est appelé extinction.

Ces interactions dépendent directement de plusieurs paramètres : la longueur d'onde du rayonnement incident, la taille et la forme de la particule rencontrée et son aptitude à absorber ou diffuser la lumière. La **Figure 7** présente ces mécanismes d'interaction dans le cas particulier d'une particule sphérique et homogène.

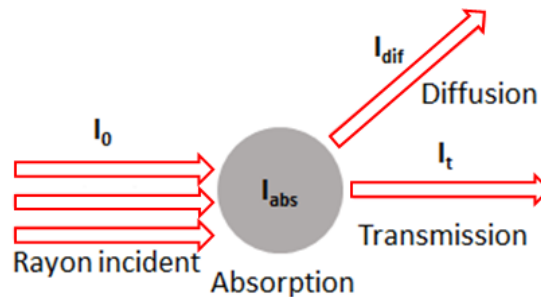


Figure 7 Interaction entre un rayonnement et une particule d'aérosol homogène et sphérique
I représente l'intensité du rayonnement : I_0 celui de l'incident, I_{abs} , celui qui est absorbé, I_{dif} celui diffusé et I_t celui qui est transmis.

L'extinction I_{ext} peut être définie comme :

$$I_{ext} = I_{abs} + I_{dif} \quad 1.1$$

Avec I_{abs} et I_{dif} les intensités d'absorption et de diffusion.

Il est possible d'exprimer la section efficace d'extinction qui correspond à la surface effective d'interaction entre le rayonnement incident et la particule. La section efficace d'extinction σ_{ext} qui s'exprime en m^2 peut s'écrire comme la somme de la section efficace d'absorption σ_{abs} et de la section efficace de diffusion σ_{dif} .

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad 1.2$$

Le rapport de la section efficace sur la surface de la particule (projetée perpendiculairement au faisceau) donne le facteur d'efficacité Q_x . Cette constante optique sans dimension s'exprime :

$$Q_x = \frac{4\sigma_x}{\pi D^2} \quad 1.3$$

Avec D le diamètre de la particule en mètre et x qui fait référence à l'extinction Q_{ext} , à l'absorption Q_{abs} ou à la diffusion Q_{dif} . La même relation que l'équation 1.2. est applicable pour les facteurs d'efficacité.

1.4.1.1 Paramètres et constantes optiques

Les paramètres clés qui gouvernent la diffusion et l'absorption de la lumière par une particule sont :

1. La longueur d'onde λ du rayonnement incident.
2. La taille et la morphologie de la particule.
3. La propriété optique de la particule relative à l'environnement dans laquelle elle se trouve, l'indice complexe de réfraction.

Les paramètres (1) et (2) sont souvent reliés par un paramètre de taille sans dimension tel que :

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \quad 1.4$$

Le paramètre de taille permet notamment de définir le régime de diffusion à considérer. Les différentes théories de diffusion seront présentées dans la section suivante (1.4.1.2).

L'indice complexe de réfraction (ICR), noté \tilde{m} d'un milieu est un facteur sans dimension qui décrit d'un point de vue macroscopique, la propagation du rayonnement électromagnétique dans ce milieu. Il est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, c et la vitesse de phase de la lumière dans le milieu étudié, v_p [31]:

$$\tilde{m}(\bar{\nu}) = \frac{c}{v_p} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad 1.5$$

où ε et μ sont la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du matériau. ε_0 et μ_0 sont la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique dans le vide. Ces constantes sont généralement fonction de la pulsation de l'onde électromagnétique et sont complexes.

Ainsi, l'indice complexe de réfraction se décompose en une partie réelle et une partie imaginaire, dépendant du nombre d'onde (les paramètres seront souvent exprimés en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$ en cm^{-1} au lieu de la longueur d'onde (en m) :

$$\tilde{m}(\bar{\nu}) = n(\bar{\nu}) + i \kappa(\bar{\nu}) \quad 1.6$$

La partie réelle n est communément appelée l'indice de réfraction et est liée à la vitesse de propagation de la lumière dans la matière (vitesse de phase). La partie imaginaire κ est liée à l'extinction (absorption et diffusion) de la lumière dans le matériau. Ces deux composantes sont appelées constantes optiques. De plus, la partie réelle de l'indice complexe de réfraction est généralement normalisée par l'indice de réfraction n_0 du milieu environnant la particule (du diazote dans le cas de cette thèse). 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 $T=288,15\text{K}$ [32]), n et n_r sont identiques. De ce fait, l'indice complexe de réfraction est noté comme dans l'équation 1.6, sachant qu'il se réfère au diazote. En physique optique, Kramers a prouvé que le principe de causalité relativiste permet le calcul de l'indice de réfraction réel d'un milieu à partir du spectre d'absorption. Kronig a montré que l'existence d'une relation de dispersion est une condition suffisante et nécessaire au maintien d'une causalité stricte. Ainsi des relations entre la partie réelle et la partie imaginaire ont été développées par Kramers et Kronig. Ces relations seront discutées au Chapitre 2 [63].

L'indice \tilde{m} est propre à chaque composé et il permet de relier les propriétés microphysiques aux propriétés du matériau. Il dépend également de la pression et de la température du milieu. La connaissance de cet ICR est essentielle dans de nombreux domaines de l'optique et de ses applications en particulier pour la télédétection.

1.4.1.2 Principales propriétés de la diffusion

La diffusion est une redistribution dans différentes directions de l'espace de l'énergie d'une onde lorsqu'elle rencontre une particule. Ce phénomène va dépendre de la longueur d'onde incidente, de son trajet optique dans le milieu et des propriétés du matériau. Plusieurs lois de diffusion existent en fonction du paramètre de taille qui fait le lien entre la taille des particules (de nm au mm) et le nombre d'onde (de l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet) (**Figure 8**).

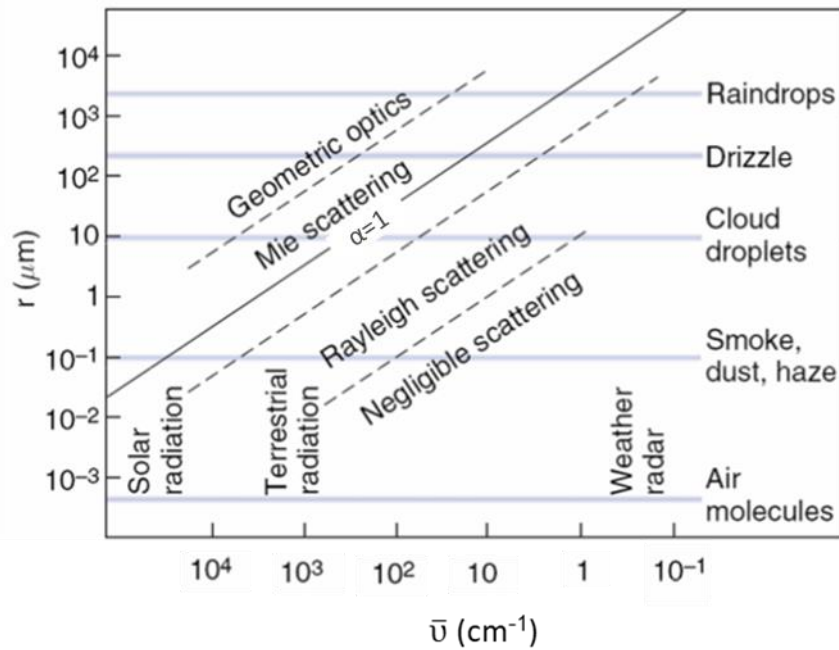


Figure 8 Représentation des différents régimes de diffusion en fonction de la longueur d'onde, du rayon des particules (Herbin et Dubuisson, 2016) [26]

L'absorption et la diffusion par une particule sphérique est un problème physique très connu qui est décrit mathématiquement avec la théorie de Mie (Théorie de Mie-Debye-Lorentz). Cependant des expressions approximatives de la théorie de Mie valident certains cas limites. Trois domaines peuvent être différenciés en fonction du paramètre de taille (**Figure 8**) :

- Si la taille de la particule est petite devant la longueur d'onde, $\alpha \ll 1$: diffusion de Rayleigh
- Si la taille de la particule est similaire à la longueur d'onde, $\alpha \approx 1$: diffusion de Mie
- Si la taille de la particule est plus grande que la longueur d'onde, $\alpha \gg 1$: diffusion géométrique

La théorie de Mie donne accès à une solution analytique exacte au phénomène de la diffusion d'une onde plane monochromatique par une particule homogène et sphérique (équations de Maxwell). Le champ diffusé peut être décomposé sous forme de sommes infinies d'harmoniques sphériques [31]. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme des sommes infinies de polynômes :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) \text{Re}(a_l + b_l) \quad 1.7$$

$$\sigma_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad 1.8$$

où, k représente le module du vecteur d'onde $2\pi/\lambda$, Re représente la partie réelle et a_l et b_l les coefficients de Mie (l'expression analytique de ces coefficients peut se trouver dans Bohren et Huffman

2008 p.127 [31]), tous deux fonctions du paramètre de taille α et de l'indice complexe de réfraction de la particule \tilde{m} .

La théorie de Rayleigh est un cas particulier de la théorie de Mie, où la solution est une expression de forme fermée. Cette approche peut être extrapolée si les particules étudiées sont absorbantes. Dans ce régime, la forme de la figure de diffusion de la lumière (dépendance angulaire de l'intensité de la lumière diffusée) est symétrique dans toutes les directions et plus ou moins indépendante de la forme de la particule [1]. Dans ce cas, il est possible de faire un développement limité des coefficients de Mie a_l et b_l en puissance de α . Si $|a_1| > |b_1|$, il est possible d'en déduire les efficacités d'absorption et de diffusion s'écrivent :

$$\sigma_{abs} = 4\alpha \operatorname{Im} \left(\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m} + 2} \right) \quad 1.9$$

$$\sigma_{dif} = \frac{8}{3} \alpha^4 \operatorname{Im} \left| \frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m} + 2} \right|^2 \quad 1.10$$

où Im représente la partie imaginaire, et \tilde{m} l'indice complexe de réfraction.

Si le terme $\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m} + 2}$ varie peu sur un domaine spectral donné, il est possible de réduire les équations ci-dessus et de regarder la proportionnalité entre les membres de l'équation :

$$\sigma_{abs} \approx \frac{r}{\lambda} \text{ et } \sigma_{dif} \approx \frac{r^4}{\lambda^4} \quad 1.11$$

Si les particules sont de taille plus importante que la longueur d'onde, la théorie de Mie devient l'approximation de la diffusion géométrique. Ce régime est décrit par l'optique géométrique et les lois de Snell-Descartes. Dans ce cas, la diffusion est fortement dépendante de la taille des particules et les particules sont considérées comme peu absorbantes [33]. Lorsque le paramètre de taille tend vers l'infini, la valeur du facteur d'efficacité d'extinction est égale à 2 [34]. Si la valeur de α n'est pas suffisamment grande, l'optique géométrique ne peut fournir une telle valeur précise et les effets aux limites sont à prendre en compte. En utilisant la représentation asymptotique de la série de Mie et quelques approximations des termes à faible poids, il est possible d'obtenir la solution suivante pour le facteur d'efficacité d'extinction :

$$Q_{ext} = 2 \left(1 + \alpha^{-\frac{2}{3}} \right) \quad 1.12$$

1.4.1.3 Cas de particules non sphériques

L'hypothèse de particules sphériques a été faite pour chaque validation des théories de diffusion présentées précédemment. Or dans le cadre des poussières désertiques, les particules ne sont pas sphériques et ont des formes très variées. Si les particules présentent cependant une faible dissymétrie et/ou sont orientées aléatoirement alors la diffusion est moyennée et le résultat obtenu avec la théorie de Mie reste applicable [35].

Dans le cas où les particules seraient fortement dissymétriques, les solutions fournies par la diffusion de Mie n'ont pas de forme analytique ainsi d'autres approches existent. Par exemple, la théorie T-matrix peut être utilisée pour des particules dont la forme est ellipsoïdale [36,37]. D'autres théories sont appliquées lorsque les particules ont une forme plus complexe utilisant des distributions de forme (e.g. Continuous Distribution of Ellipsoid, CDE) [38–40]. Cette méthode sera détaillée dans le Chapitre 4 dans le cadre de l'inversion des ICR de particules de quartz.

1.4.2 Extinction du rayonnement par un ensemble de particules

Les discussions précédentes étaient appliquées à l'extinction et à la diffusion dans le cas d'une interaction avec une particule individuelle, ce qui n'est rigoureusement pas le cas dans l'atmosphère (**Figure 9**). De plus, une particule n'est pas toujours composée d'un seul constituant et entre particules les constituants peuvent être différents. Une approximation peut être faite dans le cas où la distance entre les particules est suffisamment grande comparée à la taille des particules. Cette approximation assume que l'intensité totale diffusée est la somme des intensités diffusées par les particules individuellement. Les théories de diffusion par une particule individuelle peuvent être appliquées à un ensemble de particules si cet ensemble est suffisamment dilué négligeant alors la diffusion multiple. Les propriétés optiques d'un ensemble de particules sont un mélange complexe des propriétés de chacune d'elles.

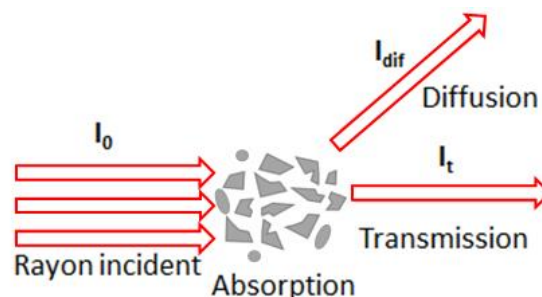


Figure 6 Interaction entre un rayonnement et un ensemble de particule de forme et taille diverses. I représente l'intensité du rayonnement : I_0 celui de l'incident, I_{abs} , celui qui est absorbé, I_{dif} celui diffusé et I_t celui qui est transmis.

En considérant un rayonnement d'intensité $I(\lambda)$ de longueur d'onde λ traversant perpendiculairement une couche d'épaisseur dL , il est possible d'exprimer l'extinction [1]:

$$I(L + dL, \lambda) - I(L, \lambda) = -k_{ext} I(L, \lambda) dL \quad 1.13$$

Avec k_{ext} le coefficient d'extinction qui peut s'exprimer selon :

$$k_{ext} = \int_0^{\infty} \pi r^2 Q_{ext}(r, \lambda, \tilde{m}) n(r) dr \quad 1.14$$

où r le rayon géométrique moyen (en cm), Q_{ext} l'efficacité d'extinction, $n(r)$ la distribution en taille (particule.cm⁻³) et \tilde{m} l'indice complexe du milieu dans lequel l'onde se propage. k_{ext} représente la proportion d'énergie perdue par une onde par absorption et/ou par diffusion, lors de la traversée d'un milieu, par unité de longueur.

En divisant l'équation 1.13 par dL et le faisant tendre vers zéro, la loi de Beer-Lambert est décrite :

$$\frac{dI(L, \lambda)}{dL} = -k_{ext} I(L, \lambda) \quad 1.15$$

Plus communément écrite sous la forme intégrée, l'intensité transmise I_t à travers la couche L (en mètre) est égale à :

$$I_t = I_0 e^{-k_{ext} L} \quad 1.16$$

Avec I_0 l'intensité du rayonnement incident.

1.4.3 Mesures et déterminations des propriétés optiques dans la littérature

Le but de la télédétection et ses observations associées à des processus d'inversion, est de chercher à quantifier les concentrations, les distributions en taille et même la composition chimique des aérosols contenus dans une couche atmosphérique, ainsi que l'altitude et l'épaisseur de cette couche.

Lors de la restitution des paramètres des aérosols, la plupart des processus d'inversion ont besoin d'utiliser les constantes optiques des aérosols [27,41,42]. Dans la littérature, des valeurs de constantes optiques sont disponibles notamment pour les composés bruts présents dans les aérosols, tel que le quartz [43], l'illite [44] et la calcite [45] mais souvent elles correspondent à des matériaux massifs.

Avec l'intérêt grandissant de l'étude des aérosols, des bases de données spécialisées regroupent les indices complexes de réfraction des aérosols. Les bases de données les plus utilisées sont ARIA (Aerosols Refractive Index Archive) [46] et OPAC (Optical Properties of Aerosols and Clouds) [47], auparavant celles comme HITRAN (High Resolution Transmission) et GEISA (Gestion et étude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) étaient connues pour référencer les données spectroscopiques des espèces gazeuses.

Des études ont tenté de reproduire les spectres d'extinction enregistrés en laboratoire à partir des constantes optiques de la littérature [37,48,49]. Les résultats montrent qu'il est possible de simuler le spectre expérimental en reproduisant les formes des bandes spectrales. Cependant en ce qui concerne l'intensité et la position spectrale des bandes, les résultats sont moins concluants. Quelle que soit la théorie de diffusion utilisée, il existe une différence entre les spectres réels et les simulations. Celle-ci peut s'expliquer par le fait que la quasi-totalité des indices complexes de réfraction présents dans la littérature proviennent de mesures sur pastilles compressées ou matériaux massifs. Ce type de mesure n'est pas représentatif de l'aérosol atmosphérique qui se trouvent en suspension. *Herbin et al.* [50] ont montré que lors de la détermination des ICR sur matériaux massifs, la diffusion était sous-estimée et donc que les ICR n'étaient pas représentatifs de l'aérosol [50]. D'où l'importance de disposer de constantes optiques déterminées à partir d'aérosols en suspension [51].

Une autre contrainte provient de la gamme spectrale, c'est-à-dire que les ICR à disposition dans la littérature ne sont connus que sur des domaines spectraux restreints et avec une faible résolution spectrale. Par exemple pour les ICR de la base de données OPAC, seulement 61 longueurs d'ondes sont disponibles entre 2500 cm^{-1} et 40000 cm^{-1} . Des extrapolations sont appliquées, or elles ne sont pas toujours possibles car les ICR évoluent de manière différente selon la gamme spectrale. Par exemple dans l'UV-visible, les constantes n et κ varient très peu alors que dans la région de l'infrarouge elles ont des variations très sensibles à la nature des particules.

Il est important de connaître les propriétés optiques des aérosols sur une large gamme spectrale afin de pouvoir comparer les informations restituées sur des plages spectrales différentes. *Ball et al.* et *Otto et al.* ont mis en avant le besoin de disposer d'indices complexes de réfraction sur un domaine spectral allant de l'UV à l'infrarouge thermique [52,53].

1.4.3.1 Méthodes de mesure employées dans la littérature

De nombreuses méthodes existent et ont été appliquées dans la littérature pour restituer les indices complexes de réfraction. Dans cette section les principales approches sont présentées.

Par réfraction

Pour cette technique l'échantillon est sous forme de prisme ou de lame fine. Cette méthode est basée sur la mesure de l'angle minimum de déviation. Elle permet de déterminer l'indice réel du composé à partir des lois de Snell [54]. Une hypothèse est faite sur l'indice imaginaire, celui-ci est considéré négligeable pour des composés transparents et limité à la région de l'ultra-violet. D'autres techniques incluent les réfractomètres d'Abbe ou de Pulfrich [55].

Par réflexion

La mesure de réflexion est faite sur des films de poudre d'aérosols à partir des équation de Fresnel [56]. Elles permettent de calculer la partie réelle si la partie imaginaire est connue. La relation de Kramers-Kronig permet de relier ensuite l'indice réel à l'indice imaginaire dans le cas où κ ne peut être négligé (dans la région spectrale de l'infrarouge). Cette approche a été employée par *Jarzembski et al. (2003)*, *Querry et al. (1978)*, *Peterson and Weinman (1969)* et *Spitzer et Kleinman (1961)*.

Par transmission

La mesure en transmission est la technique la plus directe et la plus utilisée notamment *par Marra et al. (2005)* et *Egan et Hilegeman (1979)*. Ici aussi, l'échantillon est considéré comme un film homogène du matériau étudié. Dans cette méthodologie c'est la partie imaginaire qui est estimée et par la relation de Kramers-Kronig la partie réelle est à son tour calculée [56]. Les valeur de κ sont calculées dans le cas où le matériau présente une faible réflectivité. Dans le cas où l'échantillon ne serait pas homogène, une grande partie de la diffusion n'est pas prise en compte et peut alors induire des erreurs dans la restitution de κ . De plus, si l'échantillon dispose d'impuretés ou des défauts alors les valeurs restituées peuvent être affectées. Une autre limitation provient de l'épaisseur du film, il faudra chercher à réduire le plus possible l'épaisseur de celui-ci étant donné que la transmission est très faible lorsque les indices imaginaires sont supérieurs à 1.

Des études ont essayé de contourner ce phénomène en utilisant des pastilles compressées d'aérosols [57,58]. L'échantillon sous forme de poudre est placé dans une matrice transparente dans l'infrarouge tel que le bromure de potassium. L'ensemble est compressé pour former une pastille homogène. Ensuite, la transmission ou la réflectance est mesurée sur ces pastilles. Cette technique possède plusieurs limitations [57,59] :

- La modification des propriétés physico-chimiques des particules : modification de la distribution en taille et de la morphologie, réduisant la représentativité de l'échantillon par rapport aux aérosols atmosphériques.
- La pastille doit contenir une partie non négligeable de vide ainsi les paramètres restitués sont ceux de la dispersion (particule + vide) et non des particules elles-mêmes.
- La forte réduction du signal de diffusion car la quantité d'aérosols dispersés dans la matrice est très faible.
- Pour des longueurs d'onde suffisamment petites, la surface de la pastille n'apparaît pas lisse pour le faisceau incident, dans ce cas les équations de Fresnel ne peuvent plus être appliquées.
- Il n'y a pas possibilité de faire varier la température ou la pression du milieu.

Pour conclure sur ces méthodes de restitutions des indices de réfraction, il est possible de restituer les ICR d'aérosols cependant de nombreuses limitations existent et il y a un manque de représentativité des échantillons par rapport à des particules atmosphériques en suspension.

1.4.3.2 *Etudes avec des particules mises en suspension*

Plus récemment, des mesures des spectres de transmission sur des particules en suspension ont été développées. Cette approche est celle abordée dans cette thèse. Les études de la littérature utilisant ce principe sont discutées ci-dessous.

Les équipes de *Di Biagio et al. (2019)* [60] et *Wagner et al. (2012)* [61] ont remis les aérosols en suspension dans des chambres de simulation atmosphérique d'environ 4m³. Chaque instrument est relié à la chambre et prélève les particules pour les analyser. L'utilisation de chambre permet de prélever un grand volume de particules mais peut être contraignante pour permettre une stabilité de la distribution en taille dans le temps. *Hudson et al. (2007)* [62] et *Reed et al. (2017)* [40] ont quant à eux choisi de faire traverser les aérosols dans des cellules plus petites.

Le dispositif de remise en suspension est également différent suivant les équipes. D'un système de génération à l'autre, la distribution en taille peut être différente. Dans la plupart des cas, la remise en suspension se fait par agitation mécanique ou par atomisation à partir d'une solution.

Di Biagio et al. et *Wagner et al.* cherchent à restituer les indices complexes de réfraction d'échantillons désertiques provenant principalement des déserts sahariens. Tous les deux combinent des granulomètres pour enregistrer une distribution en taille la plus large possible. Ils ont choisi de mesurer principalement les aérosols dans la gamme spectrale de l'ultra-violet. Ce qui est limitant pour la restitution des ICR comme évoqué dans la section 1.4.2. De plus, la résolution spectrale utilisée est limitée, donnant accès à seulement dix valeurs de coefficients d'absorption et de diffusion pour l'étude de *Di Biagio et al. (2019)*.

Concernant leur méthode de restitution des ICR, l'objectif est de retrouver le spectre expérimental à partir d'un spectre simulé. Dans un cas c'est la distribution en taille qui est le paramètre optimisé à chaque itération [61] et dans l'autre ce sont les valeurs de n et κ qui sont variées à pas constant entre une valeur initiale et finale définies au préalable [60]. Les théories de diffusion utilisées sont la théorie de Mie et la théorie T-matrix.

Dans le cadre de notre étude sur les particules provenant du désert de Gobi, la remise en suspension est faite par agitation d'un barreau magnétique et le système est optimisé afin de minimiser les volumes. Un flux continu d'aérosols traverse l'ensemble du dispositif expérimental, ceci assurant que les mesures d'extinction et granulométriques sont faites sur le même ensemble de particules. Des spectres d'extinction sont enregistrés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et un spectromètre UV-Visible permettant de couvrir une gamme spectrale la plus large possible. De même on cherche à mesurer la distribution en taille en combinant deux techniques de mesure (SMPS et APS). Un spectre simulé sera calculé à partir de la théorie de Mie et en utilisant la Méthode d'Estimation Optimale (MEO) combinée avec les relations de Kramers-Kronig, les valeurs de n et κ seront optimisées à chaque nombre d'onde et avec une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

1.5 Références

- [1] Seinfeld John H., Pandis Spyros N. Atmospheric chemistry and physics Texte imprimé : from air pollution to climate change. 2nd ed. Hoboken, N.Ju: J. Wiley; 2006.
- [2] Stocker T., Qin D, Plattner GK, et al. IPCC, 2013 : Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Changes. Cambridge, UK, and New York, USA: Cambridge University Press; n.d.
- [3] Traboulsi H, Guerrina N, lu M, Maysinger D, Ariya P, Baglolle CJ. Inhaled Pollutants : The Molecular Scene behind Respiratory and Systemic Diseases Associated with Ultrafine Particulate Matter. *Int J Mol Sci* 2017. <https://doi.org/10.3390/ijms18020243>.
- [4] Whitby K. Physical characterization of aerosol, in methods and standards for Environmental measurement. *Natl Bur Stand Spec Publ* 464, *Proc 8th IMR Symp* 1976:165–73.
- [5] Boucher O. Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts. 2015th ed. Dordrecht: Springer Netherlands; n.d.
- [6] Laurent B, Marticorena B, Bergametti G, Léon JF, Mahowald NM. Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database. *J Geophys Res Atmos* 2008;113:D14218-n/a.
- [7] Laurent B, Marticorena B, Bergametti G, Mei F. Modeling mineral dust emissions from Chinese and Mongolian deserts 2006;52:121–41. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2006.02.012>.
- [8] Bullard JE, Harrison SP, Baddock MC, Drake N, Gill TE, Mctainsh G, et al. Preferential dust sources : A geomorphological classification designed for use in global dust-cycle models 2011;116. <https://doi.org/10.1029/2011JF002061>.
- [9] Prospero JM, Ginoux P, Torres O, Nicholson SE, Gill TE. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (toms) absorbing aerosol product 2002:1–31. <https://doi.org/10.1029/2000RG000095>.
- [10] Shao Y, Ishizuka M, Mikami M, Leys JF. Parameterization of size-resolved dust emission and validation with measurements 2011;116:1–19. <https://doi.org/10.1029/2010JD014527>.
- [11] Collins DR, Johnsson HH, Seinfeld JH, Flagan RC, Gassó S, Hegg DA, et al. In situ aerosol-size distributions and clear-column radiative closure during ACE-2 I 2016:498–525. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v52i2.16175>.
- [12] Knippertz P. Mineral Dust. Springer. Dordrecht: Springer Netherlands; 2014.

- <https://doi.org/10.1007/978-94-017-8978-3>.
- [13] Shen Z, Caquineau S, Cao J, Zhang X, Han Y, Gaudichet A, et al. Mineralogical characteristics of soil dust from source regions in northern China. *Particuology* 2009;7:507–12. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.10.001>.
- [14] Scheuvens D, Schütz L, Kandler K, Ebert M, Weinbruch S. Bulk composition of northern African dust and its source sediments — A compilation. *Earth-Science Rev* 2013;116:170–94. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.08.005>.
- [15] Shen Z, Li X, Cao J, Caquineau S, Wang Y, Zhang X. Characteristics of clay minerals in Asian dust and their environmental significance. *China Particuology* 2005;3:260–4. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60198-5](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60198-5).
- [16] Cheng T, Lu D, Wang G, Xu Y. Chemical characteristics of Asian dust aerosol from Hunshan Dake Sandland in Northern China. *Atmos Environ* 2005;39:2903–11. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.045>.
- [17] De Deckker P, Abed RMM, de Beer D, Hinrichs K-U, O’Loingsigh T, Schefuß E, et al. Geochemical and microbiological fingerprinting of airborne dust that fell in Canberra, Australia, in October 2002. *Geochemistry, Geophys Geosystems* 2008;9:n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008GC002091>.
- [18] Griffin D, Kellogg C, Shinn E. Dust in the Wind: Long-Range Transport of Dust in the Atmosphere and Its Implications for Global Public and Ecosystem Health. *Glob Chang Hum Heal* 2001;2:20–33. <https://doi.org/10.1023/A:1011910224374>.
- [19] Thomson MC, Molesworth AM, Djingarey MH, Yameogo KR, Belanger F, Cuevas LE. Potential of environmental models to predict meningitis epidemics in Africa. *Trop Med Int Heal* 2006;11:781–8. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3156.2006.01630.x>.
- [20] Bristow CS, Hudson-Edwards KA, Chappell A. Fertilizing the Amazon and equatorial Atlantic with West African dust. *Geophys Res Lett* 2010;37:n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GL043486>.
- [21] Wang X, Lang L, Hua T, Wang H, Zhang C, Wang Z. Characteristics of the Gobi desert and their significance for dust emissions in the Ala Shan Plateau (Central Asia): An experimental study. *J Arid Environ* 2012;81:35–46. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2012.01.014>.
- [22] Ruan LM, Wang XY, Qi H, Wang SG. Experimental investigation on optical constants of aerosol particles. *J Aerosol Sci* 2011;42:759–70. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.07.001>.

- [23] Urupina D, Romanias MN, Thevenet F. How Relevant Is It to Use Mineral Proxies to Mimic the Atmospheric Reactivity of Natural Dust Samples? A Reactivity Study Using SO₂ as Probe Molecule. *Minerals* 2021;11:282. <https://doi.org/10.3390/min11030282>.
- [24] Romanias MN, Zeineddine MN, Gaudion V, Lun X, Thevenet F, Riffault V. Heterogeneous Interaction of Isopropanol with Natural Gobi Dust. *Environ Sci Technol* 2016;50:11714–22. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03708>.
- [25] Pappalardo G, Amodeo A, Apituley A, Comeron A, Freudenthaler V, Linné H, et al. EARLINET: towards an advanced sustainable European aerosol lidar network. *Atmos Meas Tech* 2014;7:2389–409. <https://doi.org/10.5194/amt-7-2389-2014>.
- [26] Hervé H, Dubuisson P. Observation infrarouge de l'atmosphère terrestre. London: ISTE editions; 2016.
- [27] Sokolik IN. The spectral radiative signature of wind-blown mineral dust: Implications for remote sensing in the thermal IR region. *Geophys Res Lett* 2002;29:2–5. <https://doi.org/10.1029/2002GL015910>.
- [28] Legrand M, Plana-Fattori A, N'doumé C. Satellite detection of dust using the IR imagery of Meteosat: 1. Infrared difference dust index. *J Geophys Res Atmos* 2001;106:18251–74. <https://doi.org/10.1029/2000JD900749>.
- [29] Klüser L, Martynenko D, Holzer-Popp T. Thermal infrared remote sensing of mineral dust over land and ocean: a spectral SVD based retrieval approach for IASI. *Atmos Meas Tech* 2011;4:757–73. <https://doi.org/10.5194/amt-4-757-2011>.
- [30] Dubuisson P, Herbin H, Minvielle F, Compiègne M, Thieuleux F, Parol F, et al. Remote sensing of volcanic ash plumes from thermal infrared: a case study analysis from SEVIRI, MODIS and IASI instruments. *Atmos Meas Tech* 2014;7:359–71. <https://doi.org/10.5194/amt-7-359-2014>.
- [31] Bohren CF, Huffman DR. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons.; 2008.
- [32] Peck ER, Khanna BN. Dispersion of Nitrogen*. *J Opt Soc Am* 1966;56:1059. <https://doi.org/10.1364/JOSA.56.001059>.
- [33] Bohren CF, Huffman DR. Absorption and Scattering by a Sphere. *Absorpt. Scatt. Light by Small Part.*, John Wiley & Sons, Ltd; 1998, p. 82–129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527618156.ch4>.

-
- [34] Kokhanovsky AA, Zege EP. Optical properties of aerosol particles: A review of approximate analytical solutions. *J Aerosol Sci* 1997;28:1–21. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(96\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(96)00058-4).
- [35] Pujol O, Brogniez G, Labonnote L. Simplification for Fraunhofer diffracting pattern of various randomly oriented ice crystals in cirrus. *J Opt Soc Am A* 2012;29:2015–8. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.29.002015>.
- [36] Mishchenko MI, Travis LD, Mackowski DW. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1996;55:535–75. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(96\)00002-7](https://doi.org/10.1016/0022-4073(96)00002-7).
- [37] Mogili PK, Yang KH, Young MA, Kleiber PD, Grassian VH. Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra. *J Geophys Res Atmos* 2007;112:1–12. <https://doi.org/10.1029/2007JD008890>.
- [38] Silvester PP, Ferrari RL. *Finite Elements for Electrical Engineers*. 3rd ed. Cambridge University Press; 1996. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139170611>.
- [39] Yang P., Liou KN. Single-scattering properties of complex ice crystals in terrestrial atmosphere. *Contrib to Atmos Phys* 1998;71:223–48.
- [40] Reed BE, Peters DM, McPheat R, Smith AJA, Grainger RG. Mass extinction spectra and size distribution measurements of quartz and amorphous silica aerosol at 0.33–19 μm compared to modeled extinction using Mie, CDE, and T-matrix theories. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;199:52–65. <https://doi.org/10.1016/J.JQSRT.2017.05.011>.
- [41] Formenti P, Caquineau S, Desboeufs K, Klaver A, Chevaillier S, Journet E, et al. Mapping the physico-chemical properties of mineral dust in western Africa: Mineralogical composition. *Atmos Chem Phys* 2014;14:10663–86. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10663-2014>.
- [42] Ryder CL, Highwood EJ, Walser A, Seibert P, Philipp A, Weinzierl B. Coarse and Giant Particles are Ubiquitous in Saharan Dust Export Regions and are Radiatively Significant over the Sahara. *Atmos Chem Phys Discuss* 2019:1–36. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-421>.
- [43] Longtin DR, Shettle EP, Hummel JR, Pryce JD. *A Wind Dependent Desert Aerosol Model: Radiative Properties*. Hanscom AFB, MA: Air Force Geophysics Laboratory; 1988.
- [44] Egan WG, Hilgeman TW. *Optical Properties of Inhomogeneous Materials: Applications to geology, astronomy chemistry, and engineering*. Academic Press; 1979.

- [45] Glotch TD, Rossman GR, Aharonson O. Mid-infrared (5-100 μm) reflectance spectra and optical constants of ten phyllosilicate minerals. *Icarus* 2007;192:605–22. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.07.002>.
- [46] Grainger D, Peters D, Clarisse L, Herbin H. ARIA: Introduction. *Oxford physics : atmospheric, oceanic and planetary physics* n.d.
- [47] Hess M, Koepke P, Schult I. Optical Properties of Aerosols and Clouds: The Software Package OPAC. *Bull Am Meteorol Soc* 1998;79:831–44. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1998\)079<0831:OPOAAC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0831:OPOAAC>2.0.CO;2).
- [48] Klüser L, Di Biagio C, Kleiber PD, Formenti P, Grassian VH. Optical properties of non-spherical desert dust particles in the terrestrial infrared - An asymptotic approximation approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2016;178:209–23. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.11.020>.
- [49] Alexander JM, Laskina O, Meland B, Young MA, Grassian VH, Kleiber PD. A combined laboratory and modeling study of the infrared extinction and visible light scattering properties of mineral dust aerosol. *J Geophys Res Atmos* 2013;118:435–52. <https://doi.org/10.1029/2012JD018751>.
- [50] Herbin H, Pujol O, Hubert P, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;200:311–9. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.005>.
- [51] McPheat RA, Bass SF, Newnham DA, Ballard J, Remedios JJ. Comparison of aerosol and thin film spectra of supercooled ternary solution aerosol. *J Geophys Res Atmos* 2002;107:AAC 5-1-AAC 5-8. <https://doi.org/10.1029/2001JD000641>.
- [52] Ball JGC, Reed BE, Grainger RG, Peters DM, Mather TA, Pyle DM. Measurements of the complex refractive index of volcanic ash at 450, 546.7, and 650 nm. *J Geophys Res* 2015;120:7747–57. <https://doi.org/10.1002/2015JD023521>.
- [53] Otto S, Bierwirth E, Weinzierl B, Kandler K, Esselborn M, Tesche M, et al. Solar radiative effects of a Saharan dust plume observed during SAMUM assuming spheroidal model particles. *Tellus, Ser B Chem Phys Meteorol* 2009;61:270–96. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00389.x>.
- [54] Born M, Wolf E, Bhatia AB, Clemmow PC, Gabor D, Stokes AR, et al. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. 7th ed. Cambridge University Press; 1999. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644181>.

- [55] Fanderlik I. *Optical Properties of Glass : Glass science and technology*. Volume 5. Elsevier Science; 1983.
- [56] Kitamura R, Pilon L, Jonasz M, Crystal, Shankar NVS, Desala R, et al. Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature. *Water Res* 2020;53:1–8.
- [57] Di Biagio C, Boucher H, Caquineau S, Chevaillier S, Cuesta J, Formenti P. 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* 2014;14:11093–116. <https://doi.org/10.5194/acp-14-11093-2014>.
- [58] Steyer TR, Day KL, Huffman DR. Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres. *Appl Opt* 1974;13:1586. <https://doi.org/10.1364/AO.13.001586>.
- [59] Felske JD, Charalampopoulos TT, Hura HS. Determination of the Refractive Indices of Soot Particles from the Reflectivities of Compressed Soot Pellets. *Combust Sci Technol* 1984;37:263–83. <https://doi.org/10.1080/00102208408923757>.
- [60] Di Biagio C, Formenti P, Balkanski Y, Caponi L, Cazaunau M, Pangui E, et al. Complex refractive indices and single-scattering albedo of global dust aerosols in the shortwave spectrum and relationship to size and iron content. *Atmos Chem Phys* 2019;19:15503–31. <https://doi.org/10.5194/acp-19-15503-2019>.
- [61] Wagner R, Ajtai T, Kandler K, Lieke K, Linke C, Müller T, et al. Complex refractive indices of Saharan dust samples at visible and near UV wavelengths: A laboratory study. *Atmos Chem Phys* 2012;12:2491–512. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2491-2012>.
- [62] Hudson PK, Gibson ER, Young MA, Kleiber PD, Grassian VH. Coupled infrared extinction and size distribution measurements for several clay components of mineral dust aerosol. *J Geophys Res* 2008;113:D01201. <https://doi.org/10.1029/2007JD008791>.
- [63] Valerio, L., Saarinen, J. J., Peiponen, K.-E. & Vartiainen, E. M. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. Kramers-Kronig relations in optical materials research. Springer-Verlag vol. 110 . 2005. <https://doi.org/10.1007/b138913>.
- [64] Unga F, Choël M, Derimian Y, Deboudt K, Dubovik O, Goloub P. Microscopic Observations of Core-Shell Particle Structure and Implications for Atmospheric Aerosol Remote Sensing. *J Geophys Res Atmos* 2018;123:13,944–13,962. <https://doi.org/10.1029/2018JD028602>.

Objectifs

Dans ce premier chapitre, une introduction générale aux propriétés des poussières désertiques a été réalisée et les notions fondamentales sur les propriétés optiques des particules ont été explicitées. Puis nous avons établi le cadre dans lequel s'inscrivent ces travaux sur la détermination d'ICR de particules atmosphériques. Suite à ce contexte, nous définissons ici les objectifs de la thèse :

- I. Nous chercherons à optimiser le dispositif expérimental afin d'acquérir des données expérimentales plus complètes notamment avec l'utilisation et la mise en place d'un nouveau spectromètre infrarouge et de ses différents détecteurs possédant des gammes spectrales complémentaires. Nous veillerons à obtenir une distribution en taille le plus précisément possible en combinant deux techniques de mesure (*Aerodynamic particle sizer* et *Scanning mobility particle sizer*).
- II. En laboratoire au PC2A, nous enregistrons les données expérimentales nécessaires à la restitution des ICR pour l'échantillon des particules de Gobi à notre disposition et pour ses trois constituants majeurs : l'illite, le quartz et la calcite.
- III. Nous procéderons ensuite à l'application de la méthode d'inversion développée au LOA pour restituer les ICR des particules de Gobi et de l'illite, du quartz et de la calcite. Nous essaierons d'appliquer une méthode d'inversion de la distribution en taille afin d'obtenir un meilleur a priori de celle-ci.
- IV. Nous essaierons de comprendre si un lien est possible entre les propriétés optiques d'un aérosol naturel et celles de ses constituants.

Pour répondre à ses objectifs, la suite de ce manuscrit est organisée en quatre chapitres.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation du dispositif expérimental et au fonctionnement des différents instruments. Le **troisième chapitre**, donnera des explications théoriques générales sur le principe d'inversion et la méthodologie appliquée dans le cadre de cette thèse sera présentée. Le **quatrième chapitre** rassemble les données expérimentales et les résultats d'inversion obtenus sur les particules de composés purs. Il sera décomposé en trois parties, correspondant à l'illite, le quartz et la calcite. Enfin le **cinquième chapitre**, portera sur l'étude de notre échantillon de Gobi et sur le lien entre les propriétés optiques restituées au chapitre 4 et celles des particules de Gobi. En particulier, nous testerons deux théories de mélanges des ICR, afin de déterminer si les ICR effectifs des particules de Gobi peuvent être exprimés en fonction des propriétés optiques des composés purs constitutifs des particules.

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, la méthodologie complète d'enregistrement des spectres d'extinction et de la distribution granulométrique est présentée. Dans un premier temps, la discussion concernera l'étude de la remise en suspension. Les principes des granulomètres sont décrits ainsi que les fonctions mathématiques qui leur sont associées notamment pour la nouvelle combinaison des deux appareils : APS et SMPS. Ensuite les fonctionnements des spectromètres sont présentés. Un accent particulier est donné au spectromètre infrarouge étant donné mon apport personnel davantage axé sur celui-ci comparé au spectromètre UV-Visible déjà optimisé. Finalement le protocole d'expérience est détaillé.

2.1	Génération de l'aérosol	49
2.1.1	Préparation de l'échantillon	50
2.1.2	Paramètres de remise en suspension	50
2.1.2.1	Vitesse d'agitation	50
2.1.2.2	Débit du gaz porteur	51
2.1.2.3	Stabilité temporelle	52
2.2	Mesure de la distribution en taille	52
2.2.1	APS: Aerodynamic Particle Sizer	52
2.2.2	SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer	54
2.2.3	Définitions de la distribution granulométrique	58
2.2.3.1	Distribution discrète	58
2.2.3.2	Distribution continue	59
2.2.3.3	Loi Log-Normale	60
2.2.4	Traitement des distributions en taille de l'APS et du SMPS.	61
2.3	Acquisitions des spectres d'extinction	64
2.3.1	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	64
2.3.1.1	Principe	65
2.3.1.2	Cellule multi passage	65
2.3.1.3	Etendue de la gamme spectrale	66
2.3.2	UV-Vis	67
2.4	Protocole d'une expérience	68

2.5	Conclusions	74
2.6	Références	75

2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place dans cette étude est présenté dans la **Figure 7**. Toutes les mesures expérimentales ont été faites sous pression atmosphérique ($P \approx 1\text{atm}$) et température ambiante.

L'ensemble du banc expérimental est divisé en trois parties :

- La génération des aérosols
- L'enregistrement des spectres d'extinction
- La mesure de la distribution en taille

Ce dispositif expérimental a été caractérisé et validé par *Hubert et al.* [1] avec des particules sphériques de silice amorphe. Dans le cadre de cette thèse, il est utilisé et optimisé pour l'enregistrement des spectres d'extinction et de la distribution en taille de particules naturelles.

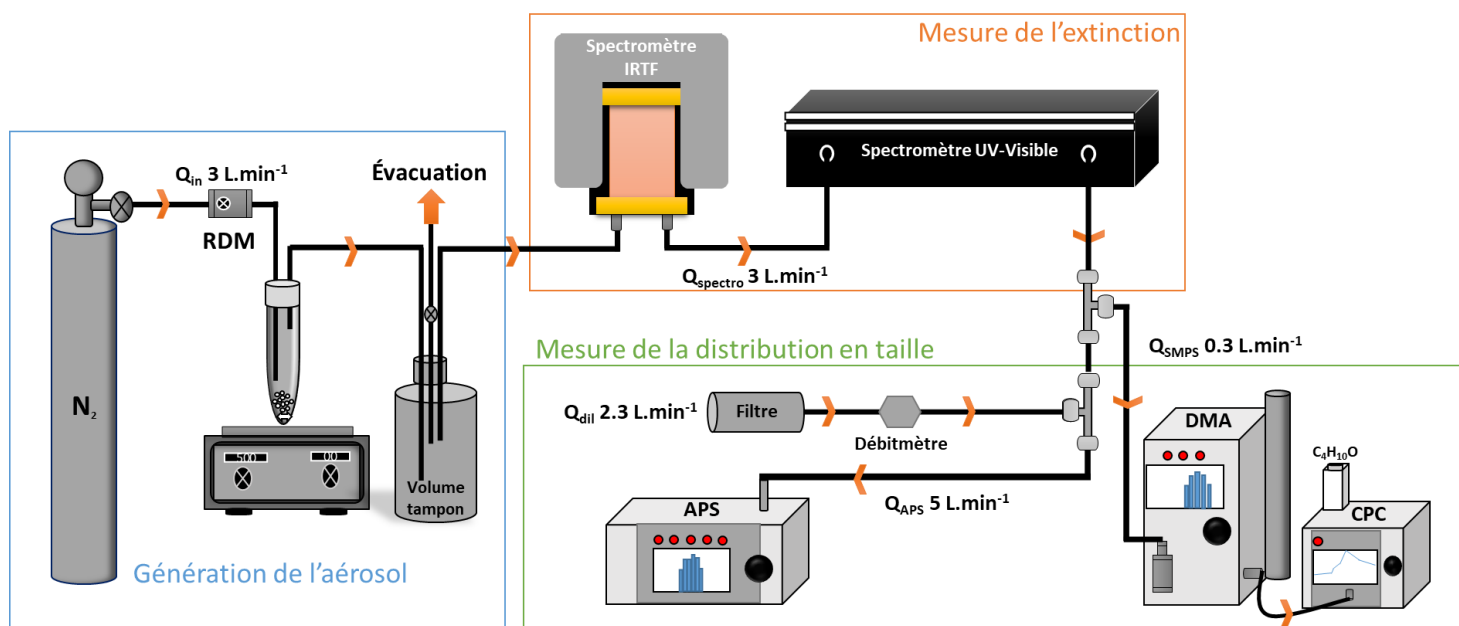


Figure 7 Schéma du dispositif expérimental. Les différents débits sont représentés avec la lettre Q_x , Q_{APS} et Q_{SMPS} sont fixes et constants. RDM : Régulateur de Débit Massique, APS : Aerodynamic Particle Sizer, DMA : Differential Mobility Analyzer et CPC : Condensation Particle Counter

2.1 Génération de l'aérosol

La première étape clé de ce dispositif expérimental est la mise en suspension des aérosols. Des particules sous forme de poudres commerciales ou issues de sources naturelles sont introduites dans un réacteur en verre où les particules fines vont être remises en suspension par agitation mécanique. Cela consiste à agiter un barreau aimanté présent dans le réacteur par agitation magnétique, avec une vitesse contrôlée entre 0 et 1500 tours par minute. En plus de l'agitation, un flux d'azote gazeux (N_2 , pureté 99.996%), géré par un régulateur de débit massique, est envoyé dans le réacteur.

Un volume tampon est placé à la sortie du réacteur pour permettre de découpler la partie remise en suspension et celle de prélèvement. Grâce à ce volume on obtient un mélange homogène d'aérosols et on évite toute surpression dans le dispositif grâce à une évacuation externe. Les aérosols alors remis en suspension traversent les cellules des spectromètres puis les granulomètres, les aérosols étant aspirés à travers un orifice critique par deux pompes, une au sein du CPC et une autre au sein de l'APS. Pour minimiser les pertes de particules, la longueur des tuyaux raccordant chaque partie est la plus courte possible et les courbures sont évitées un maximum. L'ensemble du système est relié à la masse pour éviter tout effet électrostatique responsable d'accumulation des particules dans les tuyaux.

2.1.1 Préparation de l'échantillon

Avant de pouvoir mettre les particules en suspension, une phase de préparation est à faire. Quelques grammes de l'échantillon sont déposés dans une boîte de pétri puis celle-ci est placée dans une étuve à 110°C pendant 12h afin d'éliminer de potentiels résidus d'eau présents dans l'échantillon. Sans ce traitement, ces résidus pourraient être envoyés dans le système expérimental. Le spectre d'extinction infrarouge en serait modifié étant donné que les bandes d'absorption de l'eau sont caractéristiques et intenses dans ce domaine spectral. Ceci pourrait avoir une incidence sur la restitution des indices complexes de réfraction.

2.1.2 Paramètres de remise en suspension

La remise en suspension des particules est très différente suivant la nature de l'échantillon. Chaque échantillon a déjà visuellement un large panel de possibilité dépendant de la taille des particules et de leur composition chimique avec des échantillons de compacité différente et avec des volatilités variées ce qui entraîne parfois des difficultés de remise en suspension (**Figure 8**). Il est possible de contrôler la remise en suspension et la concentration des aérosols en variant les deux paramètres suivants : la vitesse d'agitation et le débit du gaz porteur.



Figure 8 Photo des échantillons de particules désertiques présentant des aspects différents

2.1.2.1 Vitesse d'agitation

Le barreau aimanté présent dans le réacteur entraîne une agitation variable des particules suivant la vitesse de celui-ci. Il est alors possible de contrôler la concentration en particules émises et entraînées par le gaz porteur. Cependant, ce contrôle reste mimine du fait du caractère aléatoire de l'agitation du

barreau aimanté. Sur la **Figure 9**, la concentration en aérosols est mesurée pour différentes vitesses d'agitation du barreau. Cette figure met donc en évidence le fait que l'agitation modifie la concentration, celle-ci augmente lorsque l'agitation est plus élevée.

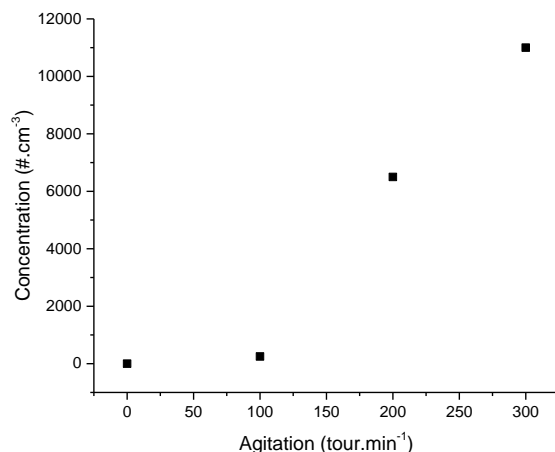


Figure 9 Evolution de la concentration en particules de silice de $2\mu\text{m}$ en fonction de la vitesse d'agitation du barreau aimanté dans le réacteur. Mesure effectuée par un APS (Aerodynamic Particle Sizer)

2.1.2.2 Débit du gaz porteur

En plus de la vitesse d'agitation, le débit d'azote qui souffle sur les particules dans le réacteur a une influence sur la remise en suspension. Il est possible de faire varier le débit d'entrée jusqu'à $6,5 \text{ L.min}^{-1}$. Plus le débit augmente, plus l'échantillon est dispersé et forme un nuage dans le réacteur et par conséquent une augmentation de la concentration (**Figure 10**). La concentration peut varier de $500 \text{ particules.cm}^{-3}$ pour un débit de $4,3 \text{ L.min}^{-1}$ à une concentration dix fois supérieure pour un débit de $6,5 \text{ L.min}^{-1}$.

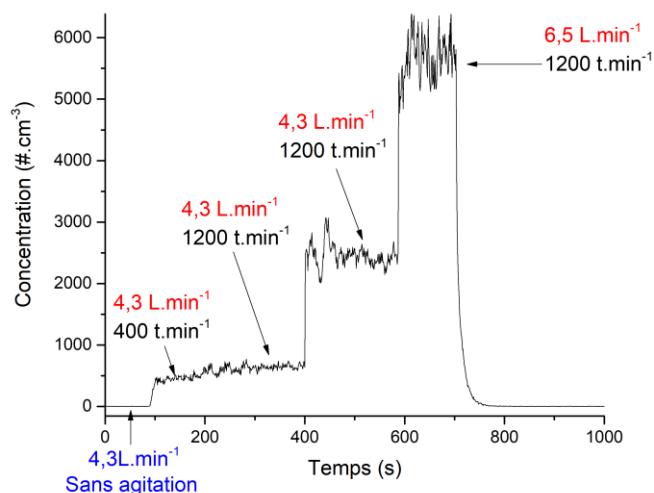


Figure 10 Evolution de la concentration en particules de silice en fonction du débit d'azote injecté dans le réacteur et de la vitesse de rotation de l'agitateur. Mesure effectuée avec un CPC (Condensation Particle Counter)

2.1.2.3 Stabilité temporelle

En ajustant ces paramètres de remise en suspension il est possible de faire varier la concentration. Mais il est possible de stabiliser celle-ci dans le temps nécessaire pour faire une acquisition de l'extinction.

Sur la **Figure 10** ci-dessus, les concentrations sont mesurées pendant quelques minutes. Il est intéressant de noter que pour des débits élevés la concentration est moins stable mais ne varie pas plus de 15%. Cependant lorsque les débits sont élevés un temps de stabilisation est nécessaire, il est donc préférable d'utiliser un débit inférieur à $5,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La reproductibilité en concentration lors des modifications de débits, a été vérifiée afin d'obtenir à nouveau une même concentration en nombre de particule en appliquant les mêmes valeurs d'agitation et de débit d'azote à un échantillon dans une limite de quelques dizaines de particule par cm^3 . A noter également que la concentration reste stable sur plusieurs minutes, permettant des enregistrements de meilleure qualité. Enfin, des tests réalisés en plaçant les compteurs de particules en amont puis en aval des spectromètres montrent que les pertes (en nombre) des particules dans les cellules sont négligeables.

2.2 Mesure de la distribution en taille

Il est essentiel de mesurer en continu la distribution en taille et la concentration de ces particules afin de les caractériser au mieux pour le processus d'inversion des ICR. Deux approches sont utilisées pour couvrir une gamme de diamètre allant de 10nm à $20\mu\text{m}$: le *Aerodynamic Particle Sizer* (APS) et le *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS).

Dans cette section, les différents appareils utilisés sont présentés ainsi que le traitement de la distribution en taille.

2.2.1 APS: Aerodynamic Particle Sizer

L'*Aerodynamic Particle Sizer* (APS, TSI 3321) utilisé dans cette étude est basé sur la mesure du temps de vol d'une particule individuelle, permettant la mesure de la distribution en taille avec une résolution de 32 canaux par décade (52 canaux au total) pour des diamètres aérodynamiques compris entre $0,523$ et $20\mu\text{m}$. Le diamètre aérodynamique (D_a) est défini comme le diamètre équivalent d'une particule sphérique de densité ρ_0 qui chute dans l'air avec la même vitesse limite que la particule étudiée.

Le schéma de fonctionnement de l'APS est présenté **Figure 11**.

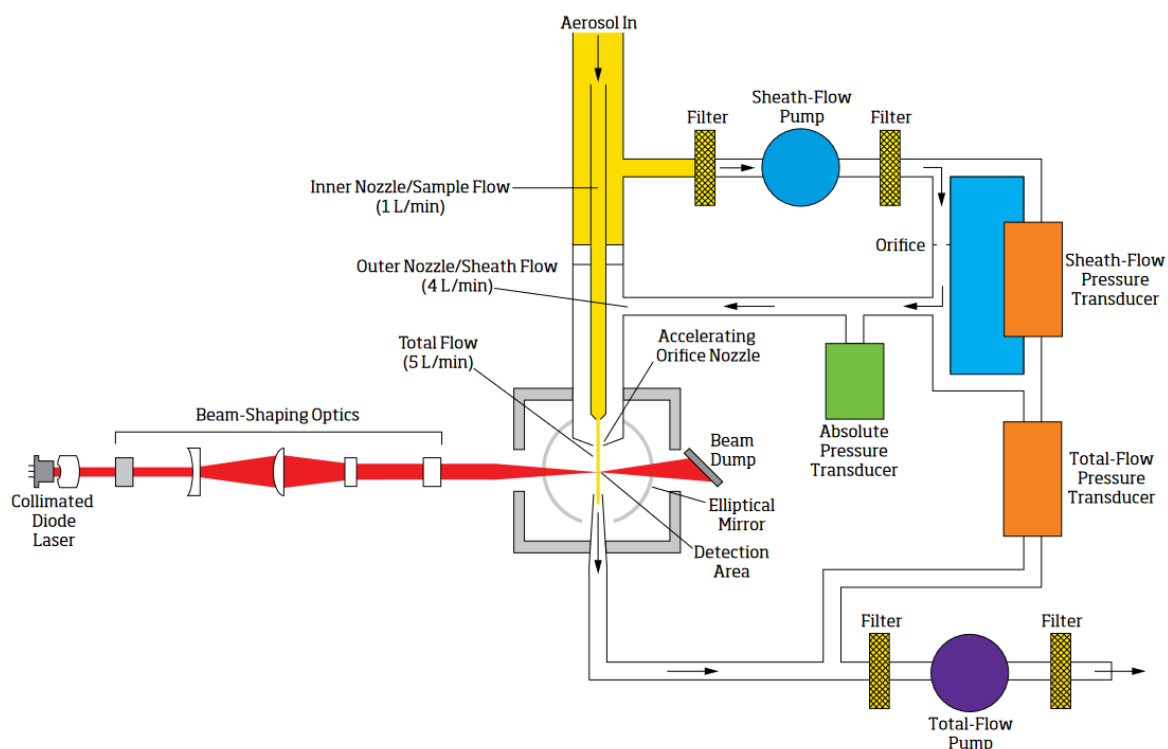


Figure 11 Principe de fonctionnement de l'APS, TSI 3321, Manuel TSI

Grâce à un système de pompe les particules sont entraînées dans l'analyseur. Celui dispose d'une première pompe en sortie créant un débit de $5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (*Total-Flow*). Et d'une seconde pompe placée juste après l'entrée qui prélève $4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (*Sheath Flow*) permettant de générer un flux constant d'aérosols de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (*Sample Flow*). Après le passage des aérosols à l'entrée de l'APS, le flux d'aérosols est accéléré au travers d'un orifice. L'accélération des particules dépend de leur taille aérodynamique. Lorsque les particules sortent de cette buse d'accélération, elles vont traverser deux faisceaux lasers se chevauchant partiellement dans la zone de détection (Voir la **Figure 12**). La lumière est alors diffusée par chaque particule qui a croisé les faisceaux lasers. Cette lumière diffusée est collectée par un miroir elliptique permettant de la focaliser sur un photodétecteur qui convertit la lumière en impulsions électriques. Finalement, la vitesse de chaque particule est calculée à partir de la mesure de son temps de vol entre deux impulsions électriques successives avec une résolution de 4 nanosecondes. Le diamètre aérodynamique est ensuite déterminé à partir de la vitesse de la particule.

Cependant, plusieurs particules peuvent entrer simultanément dans la zone de détection, il s'agit du phénomène de coïncidence. L'APS comptabilise ces particules mais la taille ne peut pas être mesurée. Afin de limiter ce phénomène, le constructeur préconise de ne pas dépasser une concentration de $1000\text{ particule}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pour respecter ces recommandations, une dilution en amont de l'APS est appliquée. Grâce à cette dilution, il est possible de générer dans la première partie du dispositif

expérimental une quantité d'aérosols suffisante pour pouvoir mesurer avec les spectromètres une extinction intense tout en limitant la concentration dans le granulomètre.

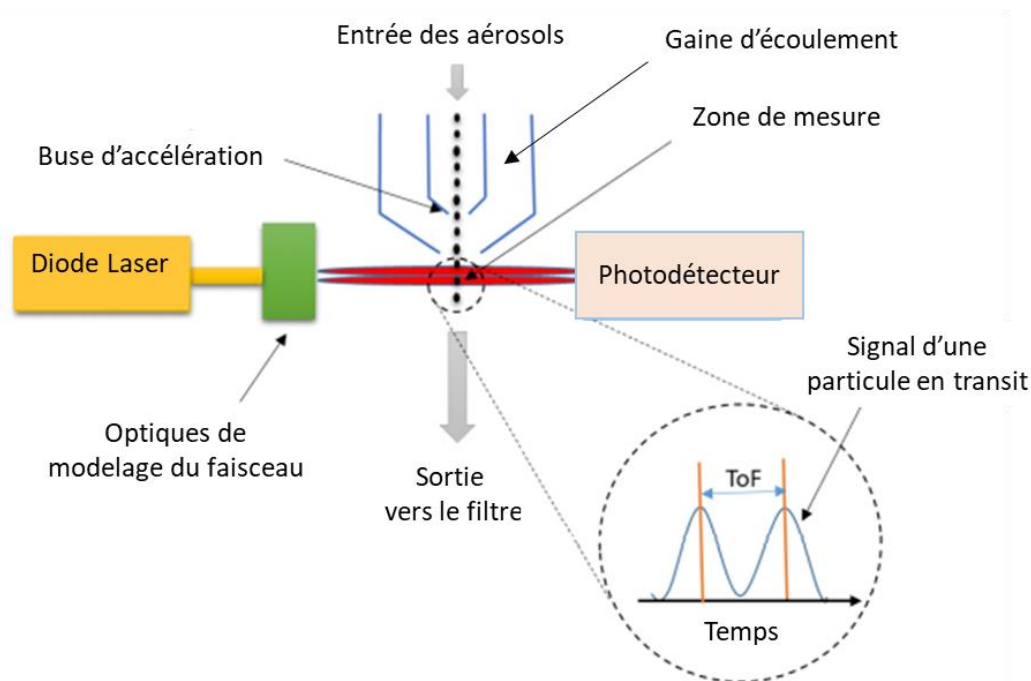


Figure 12 Principe de mesure du temp de vol (Time of Flight, ToF) d'une particule dans l'APS

Les données de l'APS sont enregistrées et visualisées avec le logiciel *Aerosol Instrument Manager* (AIM, TSI).

2.2.2 SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer

En parallèle de l'APS, un *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS TSI) est utilisé pour mesurer les particules plus fines (**Figure 13**). Cet instrument couple un *Differential Mobility Analyzer* (DMA TSI 3080) permettant de sélectionner les particules suivant leur mobilité électrique et d'un compteur de particules à condensation (CPC TSI 3775) placé en aval qui détecte les particules sélectionnées. Le SMPS permet d'enregistrer la distribution granulométrique de particules ayant un diamètre de mobilité électrique D_m compris entre 10 et 800nm selon le débit d'entrée et l'impacteur utilisé.

La première étape par laquelle les particules vont passer est un impacteur inertiel qui permet d'éliminer les plus grosses particules. L'impacteur est caractérisé par un diamètre de coupure à partir duquel 50% des particules au-dessus de celui-ci sont impactées. Le diamètre de coupure est lié au diamètre de l'orifice d'entrée de l'impacteur (équation 2.1). Le diamètre de l'orifice utilisé est de 0,0457cm qui permet d'utiliser un débit d'entrée dans le SMPS entre 0,2 et 0,8 L.min⁻¹ et l'enregistrement de particule ayant un diamètre compris entre 14nm et 661nm.

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi Stk \mu W^3}{4\rho C Q}} \quad 2.1$$

D_{50} le diamètre de coupure en μm , Stk le nombre de Stokes, μ la viscosité du gaz en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, W le diamètre de l'orifice de l'impacteur en cm, ρ est la densité de la particule, C le coefficient de correction de Cunningham et Q le débit d'entrée en $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

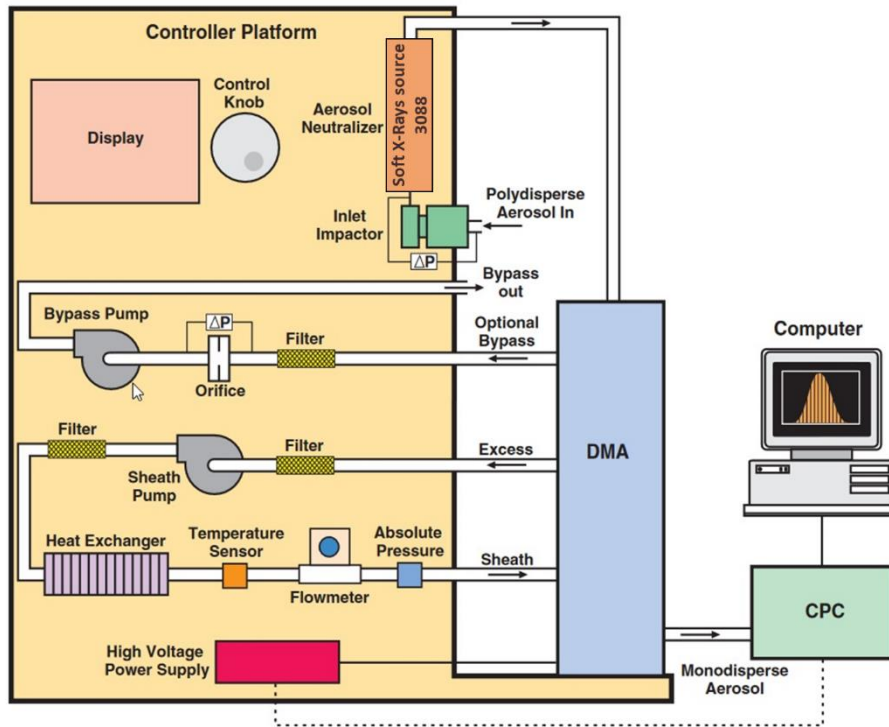


Figure 13 Principe de fonctionnement du SMS, TSI 3936, Manuel TSI

Avant d'entrer dans la colonne de classification du DMA, les particules doivent être neutralisées. En effet, les particules dispersées sont généralement chargées, c'est pourquoi la neutralisation des charges est effectuée avant la sélection des tailles. Un neutralisateur à source de rayons-X ($< 9.5\text{keV}$) (TSI 3088) est utilisé pour s'assurer que les particules atteignent une distribution de charge à l'équilibre (répartition de type Boltzmann voir **Annexe 1**) [2,3].

Ensuite les particules sont emmenées dans la colonne du DMA pour les séparer suivant leur mobilité électrique. Cette méthode est basée sur la capacité d'une particule chargée à se déplacer dans un champ électrique, ce qui est la définition de la mobilité électrique.

$$Z_p = \frac{n_e e C(D_m)}{3\pi \mu D_m} = \frac{n_e e C(D_{ve})}{3\pi \mu \chi D_{ve}} \quad 2.2$$

D_m et D_{ve} représentent respectivement le diamètre de mobilité électrique et le diamètre de volume équivalent.

e et n_e sont la charge élémentaire et le nombre de charges élémentaires portées par une particule, d'où le besoin de connaître la loi de distribution des charges en fonction du diamètre de la particule. χ est le facteur de forme de la particule, il permet de passer du diamètre de mobilité au diamètre équivalent.

Le DMA (**Figure 14**) est constitué de deux cylindres concentriques auxquels une différence de potentiel est appliquée pour créer un champ électrique. Le cylindre interne est soumis à une tension négative contrôlée alors que le cylindre externe est à la masse. Les particules sont introduites dans le DMA à travers une fente en haut de l'électrode externe. Les particules neutres sortent du DMA avec l'excès d'air au bas de la colonne. Celles avec des charges positives se déplacent de manière non linéaire vers l'électrode interne chargée négativement. Seules les particules ayant une mobilité électrique comprise dans une plage étroite ont la trajectoire exacte pour passer à travers la fente de sortie au bas de l'électrode interne. En augmentant la tension appliquée à l'électrode interne de manière exponentielle et sur une période de temps donnée, toutes les classes de tailles de particules peuvent être sélectionnées.

Enfin les particules sélectionnées sont acheminées dans le CPC pour y être comptées (**Figure 15**). Les particules sont transportées à un débit de $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ou de $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une chambre de saturation à $312,15 \text{ K}$ où du butanol est vaporisé et diffusé dans le flux d'aérosols. Ce flux est ensuite refroidi à $287,15 \text{ K}$ dans un condensateur ce qui engendre une sursaturation de la vapeur de butanol permettant à celle-ci de se condenser sur les particules. Grâce ce principe, le volume de chaque particule augmente pour devenir des gouttelettes plus facilement détectables optiquement. Dans la chambre de détection, les particules traversent le faisceau issu d'une diode laser. Ainsi la lumière diffusée est transformée en impulsions électriques par un photodétecteur permettant le comptage des particules.

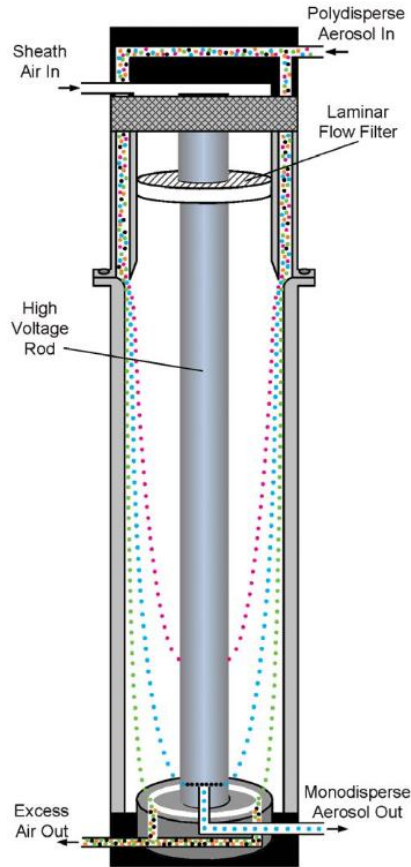


Figure 14 Schéma de fonctionnement du DMA, Manuel TSI

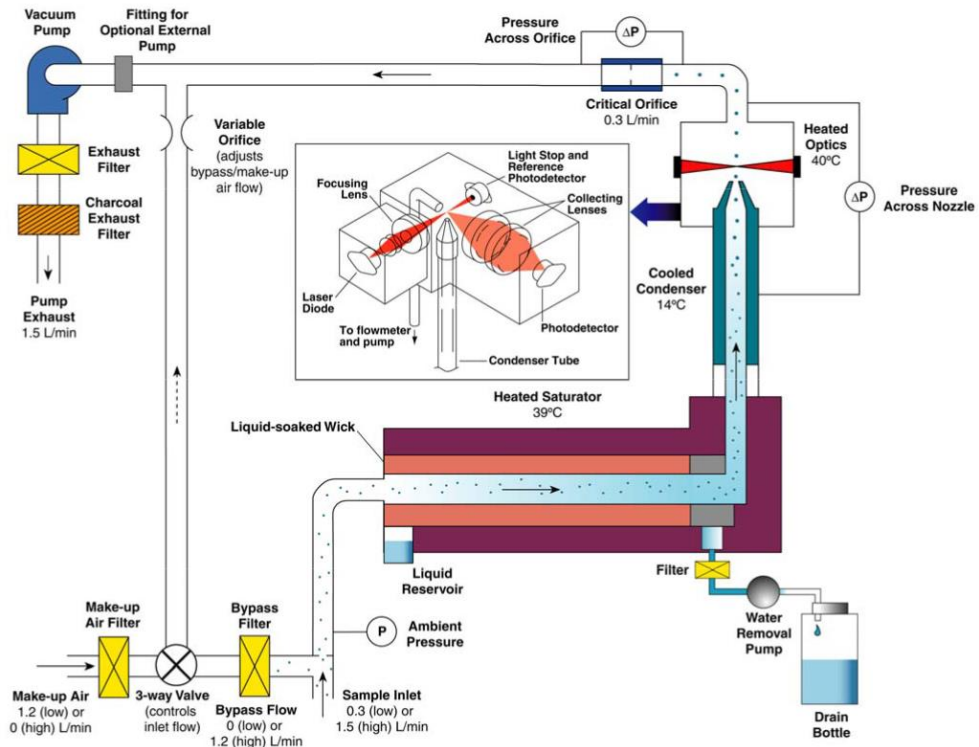


Figure 15 Principe de fonctionnement du CPC TSI 3775, Manuel TSI

2.2.3 Définitions de la distribution granulométrique

2.2.3.1 Distribution discrète

Afin de pouvoir retirer les informations nécessaires sur la distribution en taille, il est important de comprendre comment celle-ci est calculée par le logiciel (AIM). Le logiciel utilise des équations statistiques appliquées sur un nombre discret de classe de taille (voir **Annexe 2**). La concentration en particule N_i (en cm^{-3}) pour une classe de taille i s'exprime selon :

$$N_i = \frac{c_i}{t Q \omega} \quad 2.3$$

Avec c_i , le nombre de particules pour une classe donnée

t , le temps d'échantillonnage

Q , le débit du flux d'aérosols

ω , le facteur d'efficacité de comptage

Pour s'affranchir de la résolution des classes de taille et pouvoir comparer les données issues de différents instruments, il est courant d'introduire la distribution en taille normalisée n_i ($\text{cm}^{-3} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) en divisant N_i par la largeur de la classe considérée :

$$n_i = \frac{\Delta N_i}{\Delta D_i} \quad 2.4$$

Où ΔN_i est la concentration en particule ($\text{particule} \cdot \text{cm}^{-3}$) de diamètre compris entre D_i et $D_{i+\Delta D_i}$ avec ΔD_i la largeur de la classe i .

La concentration totale N_t ($\text{particule} \cdot \text{cm}^{-3}$) est alors la somme des ΔN_i de chaque classe :

$$N_t = \sum_i \Delta N_i = \sum_i n_i \Delta D_i \quad 2.5$$

La représentation associée à cette distribution en taille est souvent représentée par des histogrammes.

Pour le SMPS et l'APS *TSI* les mesures sont effectuées pour des diamètres dont les logarithmes sont régulièrement répartis. Le nombre de tranche granulométrique par décade est de 64 pour le SMPS et de 32 pour l'APS. Il y a donc $64 \Delta \log D$ pour un intervalle de $[\log(10 D)] - [\log(D)]$. Ainsi, l'équation 2.4 peut être adaptée :

$$64 \Delta \log D = [\log(10 D)] - [\log D] = \log \frac{D * 10}{D} = \log 10 = 1$$

$$\Delta N_i = n_i(\log D) \Delta \log D = \frac{n_i(\log D)}{64} \quad 2.6$$

La distribution en taille est souvent décrite par des paramètres comme le diamètre moyen des particules ou encore la largeur de la distribution permettant caractériser la forme de la distribution. Ces paramètres sont appelés moments de la distribution tels que présentés à la **Figure 16**.

	Number Particle Size	Surface Particle Size	Mass Particle Size
Median (µm)	1.14	1.89	2.34
Mean (µm)	1.32	2.07	2.71
Geo. Mean (µm)	1.19	1.84	2.35
Mode (µm)	0.898	2.13	2.64
Geo. St. Dev.	1.56	1.62	1.67
Total Conc.	338.6(#/cm³)	515.3(µm²/cm³)	0.291(mg/m³)

Sample # 6 Stokes

Figure 16 Moments de la distribution en taille mesurés par l'APS et calculés par le logiciel AIM. Les valeurs de surface et celles en masse sont calculées avec la densité. Les données de ce tableau proviennent de mesure de particule d'illite.

2.2.3.2 Distribution continue

Dans le but d'utiliser une fonction mathématique pour décrire la distribution en taille avec des variables continues, on utilise le formalisme de la différentielle : $\Delta D \rightarrow dD$ et $\Delta N \rightarrow dN$ et l'équation 2.4 s'écrit :

$$n(D) = \frac{dN}{dD} \quad 2.7$$

$n(D)$ est la fonction analytique de la distribution en taille en fonction du diamètre de la particule. dN est la concentration entre D et $D+dD$ où dD est une augmentation infiniment petite du diamètre.

Dans le cas d'une distribution en taille discrète, la concentration totale est la somme des n_i de chaque classe de taille alors que dans le cas de la fonction continue on intègre sur l'ensemble des diamètres des particules :

$$N_t = \int_0^{\infty} n(D)dD \quad 2.8$$

Souvent, il est plus pratique d'exprimer la distribution en fonction du logarithme du diamètre car la taille des particules mesurées peut s'étendre sur plusieurs ordres de grandeur. Les équations 2.7 et 2.8 s'écrivent alors :

$$n(\log(D)) = \frac{dN}{d\log(D)} \quad 2.9$$

$$N_t = \int_0^{\infty} n(\log(D))d\log(D) \quad 2.10$$

2.2.3.3 Loi Log-Normale

Des expressions mathématiques ont été proposées pour modéliser les distributions en taille des aérosols atmosphériques comme : la loi Log-Normale [4], la loi de puissance [5] ou encore la loi Gamma. Dans le cadre de ce travail comme très couramment, la loi Log-Normale est utilisée. C'est une fonction gaussienne dite normale, qui est symétrique par rapport au diamètre le plus probable. Elle est décrite comme :

$$n(D) = \frac{dN}{d(D)} = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi} D \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln \bar{D})^2}{2 (\ln \sigma_g)^2}\right) \quad 2.11$$

Où N_t est la concentration totale en particule.cm⁻³

\bar{D} , le diamètre géométrique moyen de la distribution en taille en μm

σ_g , l'écart-type géométrique

Il est possible comme pour l'équation 3.2.8, d'utiliser l'expression de la concentration en fonction du logarithme du diamètre. Ces différentes formulations sont présentées dans la **Figure 17**. Il est important de connaître quelle équation est utilisée pour être en accord avec celle utilisée par le logiciel AIM et celle qui est insérée dans les algorithmes d'inversion.

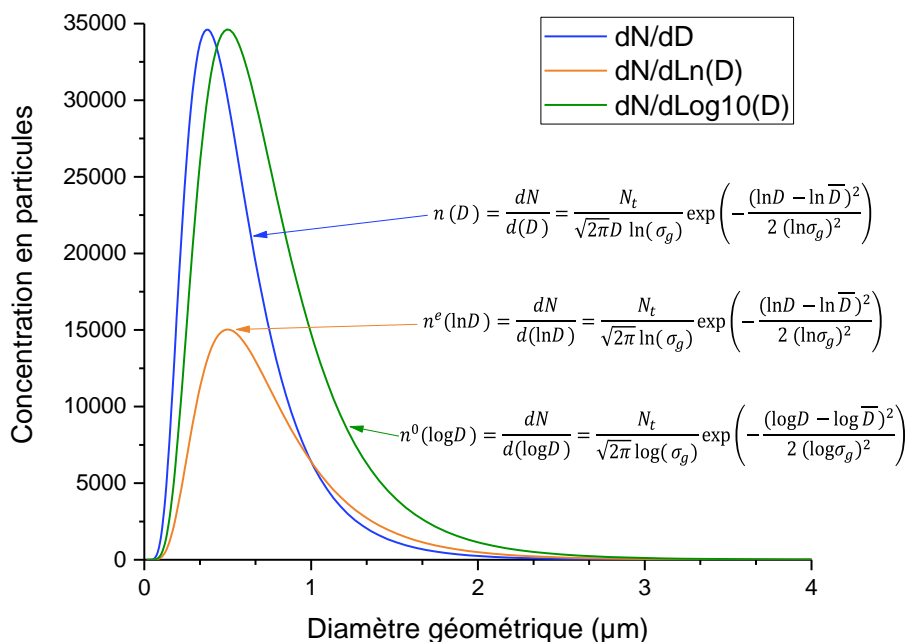


Figure 17 Trois modes de représentation d'une même distribution en taille avec leurs équations respectives.

AIM, TSI utilise l'équation de la forme $n(\log D)$. Les paramètres de taille choisis ici sont $N_t = 20000 \# \cdot \text{cm}^{-3}$, $\bar{D} = 0,5 \mu\text{m}$, $\sigma_g = 1,7$.

2.2.4 Traitement des distributions en taille de l'APS et du SMPS.

Dans le cadre du processus d'inversion, nous avons besoin de disposer de la distribution en taille associée au spectre d'extinction expérimental pour chaque échantillon étudié. Expérimentalement, nous enregistrons deux distributions en taille issues de deux appareils utilisant des principes de fonctionnement différents. Ainsi il est nécessaire de pouvoir les associer. Nous présentons le processus qui permet de traiter ces deux distributions granulométriques dans l'objectif de n'en obtenir qu'une seule décrite par une loi Log-Normale caractérisée par les trois moments : N_t , \bar{D} et σ_g .

Dans un premier temps, le diamètre aérodynamique D_a mesuré par l'APS est converti en diamètre de volume équivalent (D_{ve}) selon la relation de passage suivante :

$$D_{ve} = D_a \left(\frac{\rho_0 \chi C(D_a)}{\rho_p C(D_{ve})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.12$$

Avec ρ_0 et ρ_p les masses volumiques respectives de l'eau et de la particule étudiée et χ le facteur de forme de la particule.

Dans ce travail, nous avons travaillé en faisant l'hypothèse de particules sphériques, $\chi = 1$ car à l'échelle des spectromètres l'échantillon est une population de particules aléatoirement orientées ainsi les effets de non-sphéricité sont moyennés et une forme sphérique équivalente est alors envisageable. On considère que $C(D_a) = C(D_{ve})$. Le diamètre de volume équivalent (D_{ve}) est alors égal au diamètre géométrique (D).

Une autre correction est à appliquer, cette fois-ci sur la concentration en nombre de particules. Comme présenté sur le dispositif expérimental à la **Figure 7**, une dilution a été réalisée entre la sortie des spectromètres et l'entrée de l'APS. Cette dilution permet d'avoir une concentration suffisamment élevée dans les spectromètres pour optimiser le rapport signal sur bruit des spectres d'extinction, tout en limitant les évènements de coïncidences lors de la mesure de l'APS. Il faut donc prendre en compte un facteur de dilution pour déterminer la concentration en particules dans les spectromètres. La concentration est exprimée par la relation suivante :

$$C_{Spectro} = f_d \times C_{APS} \quad 2.13$$

avec f_d le facteur de dilution et $C_{APS} = N_t$, la concentration en nombre mesurée par l'APS en particules.cm⁻³.

Le facteur de dilution est exprimé en fonction des débits $Q_{Spectro}$, Q_{dil} et Q_{APS} qui représentent respectivement le débit dans les spectromètres, le débit de la voie de dilution contrôlé par un débitmètre et le débit pompé par l'APS.

$$f_d = \frac{Q_{spectro} - Q_{dil}}{Q_{APS}} \quad 2.14$$

Sachant que l'APS dispose d'un débit de pompage constant de $5L.min^{-1}$:

$$Q_{spectro} + Q_{dil} = Q_{APS} = 5L.min^{-1} \quad 2.15$$

L'expression 3.2.12 devient alors :

$$f_d = \frac{5}{5 - Q_{dil}} \quad 2.16$$

Le débit introduit initialement Q_{in} dans le système pourra varier suivant les expériences ou le type d'échantillon remis en suspension. Ainsi le débit de la voie de dilution sera adapté afin de conserver un débit de $5 L.min^{-1}$ pour l'APS.

Concernant le SMPS, toujours dans l'hypothèse de particules sphériques, le diamètre de mobilité électrique (D_m) est alors égal à diamètre géométrique (D).

Une fois ces corrections appliquées, les distributions en taille mesurées par le SMPS et l'APS peuvent toutes les deux être affichées en fonction du diamètre géométrique (D) (Figure 18). Les distributions granulométriques modélisées à l'aide d'une loi log normale sont aussi présentées **Figure 18**. Les deux distributions en taille du SMPS et de l'APS se chevauchent entre les diamètres 324 nm et 661 nm. Des travaux ont montré [6] que l'efficacité de comptage de l'APS chute rapidement pour des particules inférieures à $1\mu m$. Pour ces diamètres, on privilégiera donc la distribution enregistrée par le SMPS. L'étape suivante consiste à ajuster ces deux lois avec une seule fonction log-normale (donc un seul mode) comme illustrée **Figure 19**. Dans cet ajustement seule la distribution de l'APS pour des diamètres supérieurs à $1 \mu m$ est prise en compte.

Les étapes de mise en commun des distributions en taille sont détaillées ci-dessous :

Traitement de l'APS

1. Passage du diamètre aérodynamique à géométrique
2. Correction de $n(D)$ par le facteur de dilution
3. Ajustement par méthode des moindres carrés de la distribution granulométrique expérimentale par une loi Log-Normale pour déterminer les paramètres : $N_{t,APS}$, \bar{D}_{APS} et $\sigma_{g,APS}$ (en noir sur la **Figure 18 et Tableau 3**).
4. Calcul de la fonction Log-Normale pour des diamètres ayant leurs logarithmes régulièrement espacés et comprenant 64 tranches granulométriques par décade (même résolution que pour le SMPS)

Traitement du SMPS

5. Ajustement par méthode des moindres carrés de la distribution granulométrique expérimentale par une loi Log-Normale pour déterminer les paramètres : $N_{t,SMPS}$, \bar{D}_{SMPS} et $\sigma_{g,SMPS}$ (en bleu sur la **Figure 18 et Tableau 3**).

Traitement des deux distributions APS et SMPS

6. A la suite de la fonction Log-Normale du SMPS de 14,6nm à 661,2 nm, la fonction Log-Normale de l'APS est ajoutée à partir du diamètre géométrique 665 nm jusqu'à 10 μ m.
7. Ajustement d'une distribution granulométrique monomodale en utilisant la loi Log-Normale (en rouge sur la **Figure 19 et Tableau 3**).

En suivant ces étapes, une distribution de type Log-Normale correspondant aux particules mesurées expérimentalement par les deux granulomètres est obtenue. Celle-ci est utilisée pour le processus d'inversion des spectres d'extinction (section 3.4).

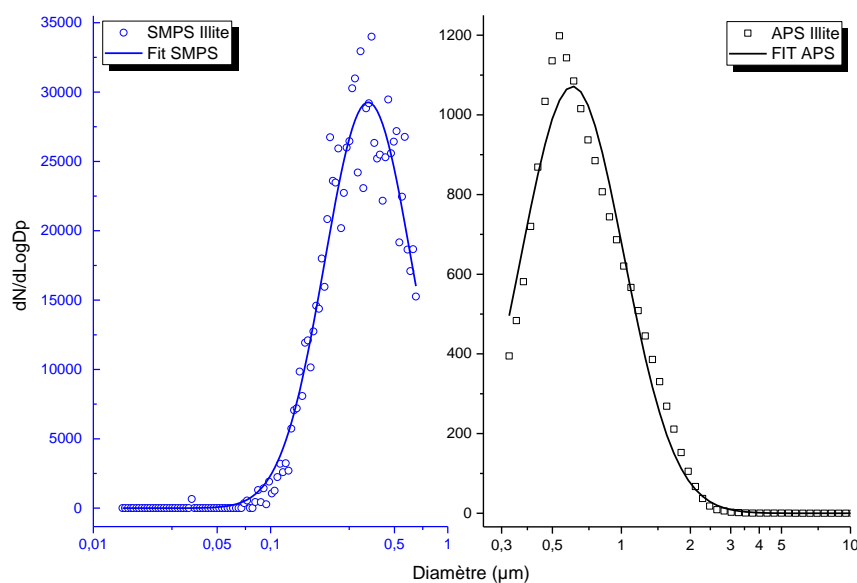


Figure 18 Représentation des distributions en taille mesurées par le SMPS et l'APS (représenté par les ronds et carrés) et leurs fonctions Log-Normal ajustées (en traits pleins)

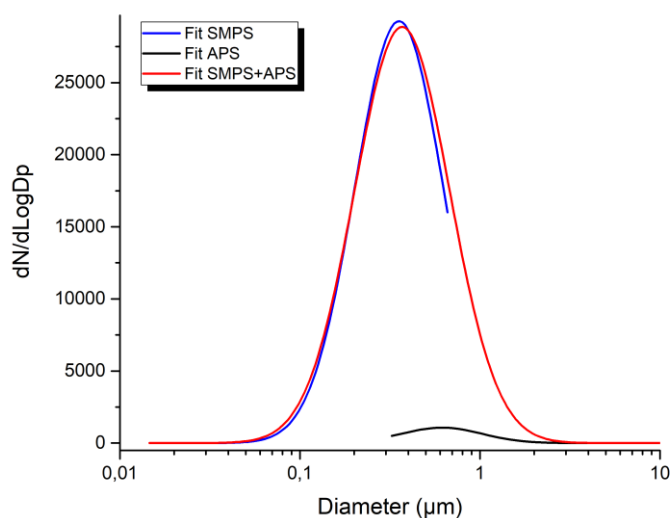


Figure 19 Représentation de la distribution Log-Normale résultante de la combinaison des deux appareils SMPS et APS (en rouge).

Distribution en taille	Concentration totale, particules.cm ⁻³ , N_t	Diamètre géométrique moyen, μm , \bar{D}	Ecart-type géométrique, σ
Loi LogN SMPS	17865	0,33	1,66
Loi LogN APS	521	0,64	1,61
Loi LogN SMPS+AMPS	18500	0,34	1,68

Tableau 3 Moments des distributions en taille ajustées par Loi Log-Normale, correspondant aux courbes de la Figure 13.

2.3 Acquisitions des spectres d'extinction

Une fois les particules remises en suspension, elles vont traverser les spectromètres infrarouge et UV-visible où leur spectre d'extinction est enregistré. Dans cette section, les deux spectromètres utilisés sont détaillés.

2.3.1 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de la **Figure 20** est celui utilisé dans cette étude est le Nicolet iS50 de Thermo Scientific équipé d'une cellule multi-passage et d'un ensemble de séparatrices et détecteurs.

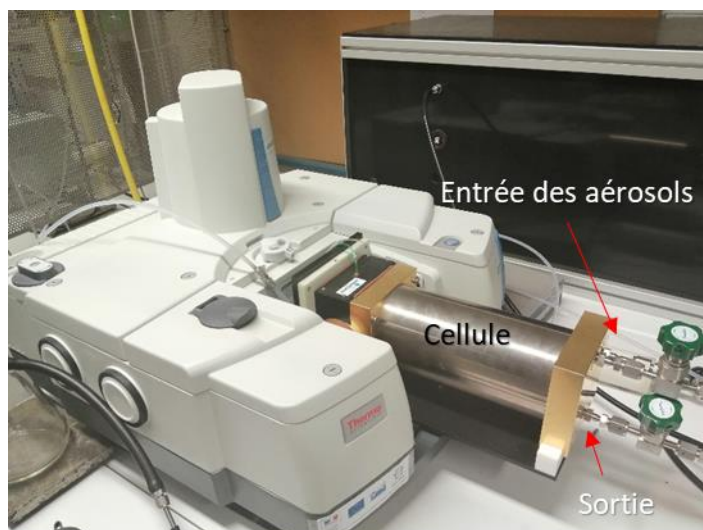


Figure 20 IRTf iS50 et sa cellule multi-passage au laboratoire PC2A

2.3.1.1 Principe

La source Infra Rouge utilisée est une source Polaris permettant de couvrir une gamme allant de l'IR moyen jusqu'à l'IR lointain. Depuis la source infrarouge, le faisceau traverse un diaphragme avec un diamètre d'ouverture variable permettant de contrôler la quantité de radiation qui traverse l'échantillon. Le spectromètre est équipé d'un interféromètre de Michelson. Celui-ci divise et recombine le faisceau IR en utilisant une séparatrice et deux miroirs, l'un fixe et l'autre mobile. Le faisceau infrarouge traverse ensuite la cellule multi-passage puis il est refocalisé sur le détecteur. Un interférogramme est enregistré, il présente l'intensité en fonction du déplacement du miroir mobile. Par une transformée de Fourier ce signal est converti en un spectre d'intensité transmise en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

Ainsi en comparant les spectres sans échantillon et ceux mesurés au travers de l'échantillon, on peut détecter les bandes IR correspondantes à l'échantillon utilisé. Le logiciel utilisé pour l'acquisition des spectres est OMINC.

2.3.1.2 Cellule multi passage

Une cellule multi-passage est installée sur l'IRTf permettant un trajet optique de 10 mètres. Le principe de la cellule est basé sur celle d'une cellule de White [7]. Le faisceau IR entre dans la cellule puis il est renvoyé entre trois miroirs de même rayon de courbure (**Figure 21**). Quarante aller-retours sont réalisés pour obtenir les 10m de trajet optique. Grâce à ce trajet plus long, il est possible d'augmenter la sensibilité de détection. Un autre avantage de cette cellule pour notre étude est son faible volume de 2L qui favorise l'homogénéité de notre échantillon de particules transportées par l'azote. La position de la cellule a été adaptée pour l'utilisation de cette étude. Celle-ci est à l'horizontal pour éviter le dépôt excessif des particules sur les miroirs.

L'entrée et la sortie du faisceau IR dans la cellule sont réalisées grâce à des fenêtres en séléniure de Zinc (ZnSe) ou en fluorure de baryum (BaF_2). L'entrée des aérosols se fait par des ouvertures le long d'une tige comme une douchette parallèlement à l'axe optique (**Figure 21**).

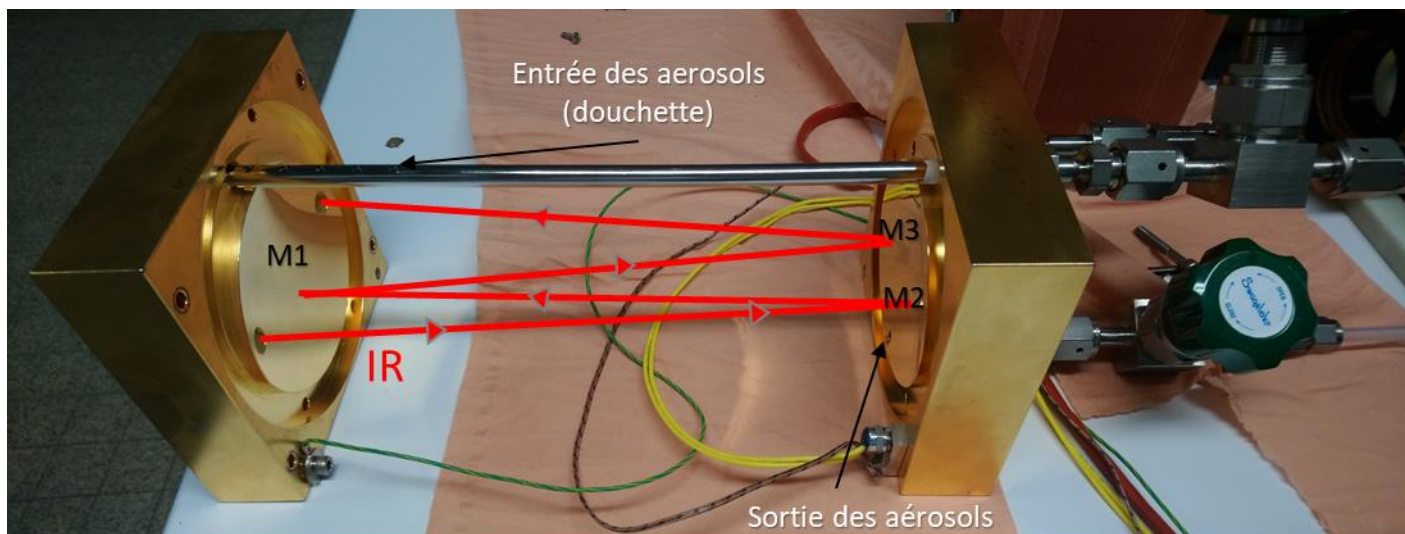


Figure 21 La cellule multi-passage ouverte du laboratoire PC2A. Mise en évidence des trois miroirs (M1, M2 et M3) et de la douche d'entrée des aérosols

2.3.1.3 Etendue de la gamme spectrale

Comme indiqué dans la section 1.4.3.2, il est important d'obtenir une gamme spectrale le plus large possible afin de minimiser l'erreur de restitution des indices liée à l'utilisation des relations de Kramers-Kronig. Avec l'IRTF plusieurs configurations sont possibles pour permettre d'enregistrer les spectres d'extinction sur des gammes de nombre d'onde différentes. Pour cela il existe une variété de détecteurs, de séparatrices et de fenêtres de la cellule qui peuvent être combinés.

Deux types de séparatrices sont utilisés dans cette étude, KBr ($350\text{-}7800\text{ cm}^{-1}$) et CaF_2 ($1200\text{-}14500\text{ cm}^{-1}$). Le changement de séparatrice est automatisé par l'option *Automatic Beamsplitter Exchanger* (ABX) du Nicolet iS50.

Le spectromètre a la possibilité d'accueillir trois détecteurs. Pour cette étude les détecteurs sélectionnés sont :

- Un détecteur DLaTGS (Sulfate de triglycine deutérée), c'est un détecteur de type pyroélectrique qui réagit aux changements de température.
- Un détecteur cryogénique MCT (Tellure de mercure-cadium) qui est connecté à un réservoir d'azote liquide car celui-ci doit être refroidi lors de son utilisation (77K). C'est un détecteur de type photoconducteur, il détecte les photons. Son utilisation permet une meilleure sensibilité et donc l'obtention d'un meilleur rapport signal sur bruit.
- Un détecteur InGaAS (Arséniure d'indium-gallium) de type photodiode qui permet des mesures dans le proche infrarouge.

Finalement le dernier paramètre qui permet de sélectionner une gamme spectrale est le choix des fenêtres de la cellule multi-passage. Le diagramme suivant (**Figure 22**) présente les gammes de nombre d'onde de chaque dispositif. Les combinaisons qui ont été utilisées sont présentées ci-dessous, D représente le détecteur choisi, S la séparatrice et F les fenêtres :

- DTGS (D) + KBr (S) + ZnSe (F)
- MCT (D) + KBr (S) + ZnSe (F)
- InGaAs (D) + CaF₂ (S) + BaF₂ (F)

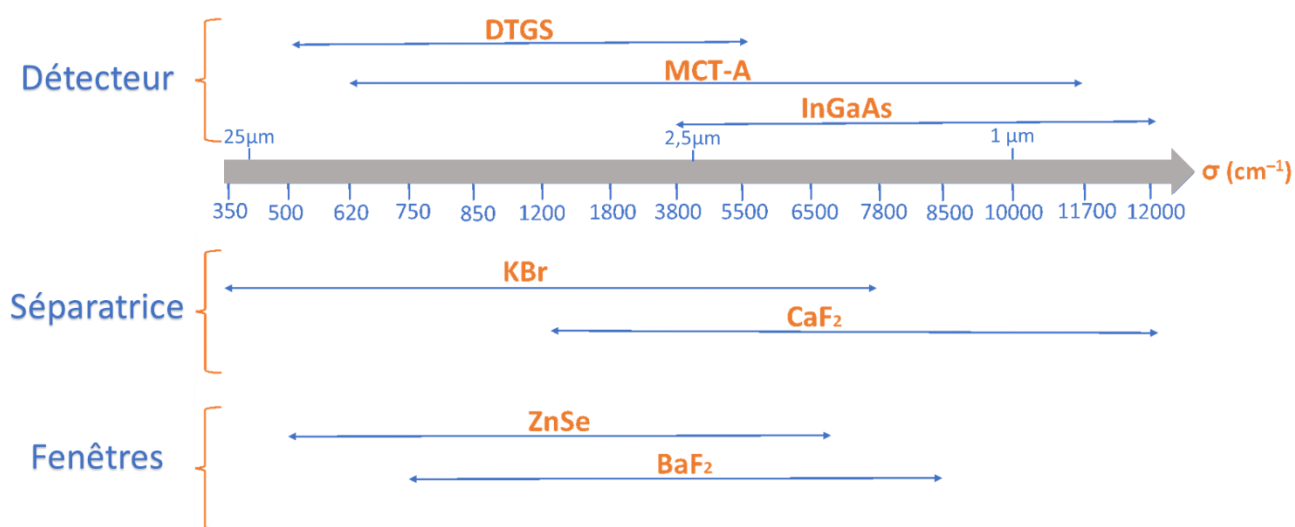


Figure 22 Gamme spectrale des détecteurs, séparatrices et fenêtres à disposition dans cette étude

L'association de ces divers composants optiques permet l'acquisition de spectres sur un domaine spectral compris entre 650 et 7500 cm^{-1} , avec une résolution spectrale pouvant aller jusqu'à 0,5 cm^{-1} qui égale la résolution des spectromètres de télédétection comme IASI.

2.3.2 UV-Vis

Dans le cadre de cette thèse, un spectromètre UV-visible-proche infrarouge est utilisé pour enregistrer l'extinction et la relier à celle mesurée par l'IRTF. Le dispositif mis en place est le même que celui déjà réalisé au PC2A lors des thèses précédentes [1][8]. Il dispose d'une cellule simple passage de 1m de trajet optique et de 48mm de diamètre. L'aérosol est injecté à 45° dans la cellule pour limiter l'accumulation de particules sur les parois internes de la cellule (**Figure 23**). Celle-ci se trouve à l'intérieur d'une boîte noire opaque afin de limiter la lumière parasite issue du laboratoire.



Figure 23 Cellule simple passage de 1 m utilisée pour la mesure de l'extinction dans l'UV-Visible

Le spectromètre est composé d'une source contenant deux lampes (DH-200-BAL), une lampe deutérium et halogène émettant respectivement entre 210 et 400 nm et entre 360 et 1500 nm. Le faisceau lumineux est transporté par une fibre optique de 200 μm de diamètre de cœur. A la sortie de la fibre se trouve un collimateur qui permet de délivrer un faisceau parallèle de 8 mm de diamètre au travers de la cellule. A l'autre extrémité le faisceau est à nouveau collimaté sur l'entrée d'une fibre optique qui est reliée au dispositif de détection Maya2000-Pro (Ocean Optics). Le détecteur 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 dans une bande spectrale comprise entre 200 et 1100 nm (ce qui correspond à 8900 et 50000 cm^{-1}). Une fente placée en entrée du dispositif, dont l'ouverture est de 25 μm , permet d'obtenir des spectres avec une résolution spectrale de 1 nm. Le logiciel d'acquisition et de traitement des spectres est Ocean View.

2.4 Protocole d'une expérience

Afin de restituer les indices complexes de réfraction des particules de Gobi et de composés purs, il est nécessaire d'enregistrer simultanément les spectres d'extinction et les distributions en taille. Un protocole expérimental précis est appliqué afin d'assurer la cohérence entre les jeux de données issus de chaque appareil ainsi que la reproductibilité des mesures. Dans cette section, chaque étape sera détaillée. Après avoir préparé l'échantillon comme décrit dans la section 2.1.1 et l'avoir introduit dans le réacteur, c'est l'étape de purge du système expérimental.

1. La purge

Une fois l'échantillon introduit dans le réacteur et le système isolé de l'atmosphère extérieure, le flux d'azote de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ est envoyé au travers du montage. Cette purge permet d'éliminer les résidus de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. L'objectif est d'obtenir une atmosphère stable et contrôlée dans le système de génération et les cellules des spectromètres. Pour le spectromètre IRTF, une purge supplémentaire de l'appareil est nécessaire. Les granulomètres et leur pompage sont mis en marche pour reproduire exactement les conditions dans lesquelles les mesures sont effectuées. La purge peut durer d'une trentaine de minutes à 2 heures. L'état de celle-ci est vérifié en regardant l'évolution de l'intensité du signal reçu par les spectromètres, une fois qu'ils sont stabilisés le processus d'enregistrement des spectres peut commencer.

Si le détecteur MCT est choisi pour faire l'acquisition des spectres IR, il faut prévoir un temps de refroidissement du détecteur à l'azote liquide. Pour le spectre UV-Visible, les lampes halogène et deutérium sont allumées 1 heure avant de faire les enregistrements et ne peuvent être laissées allumées plus de 3 heures. La stabilité de ces lampes étant variable au cours du temps, elles peuvent biaiser la valeur de l'extinction si l'intensité de la source varie durant une même expérience.

2. Préparation à la mesure sans agitation des aérosols

Un spectre de référence est enregistré pour les deux spectromètres avec leurs sources allumées et sans aérosol dans les cellules. Ce spectre est l'intensité du faisceau IR ou UV-Visible qui est reçu par le détecteur, elle est notée I_0 et sert de référence. La **Figure 24** présente ces enregistrements pour chaque détecteur.

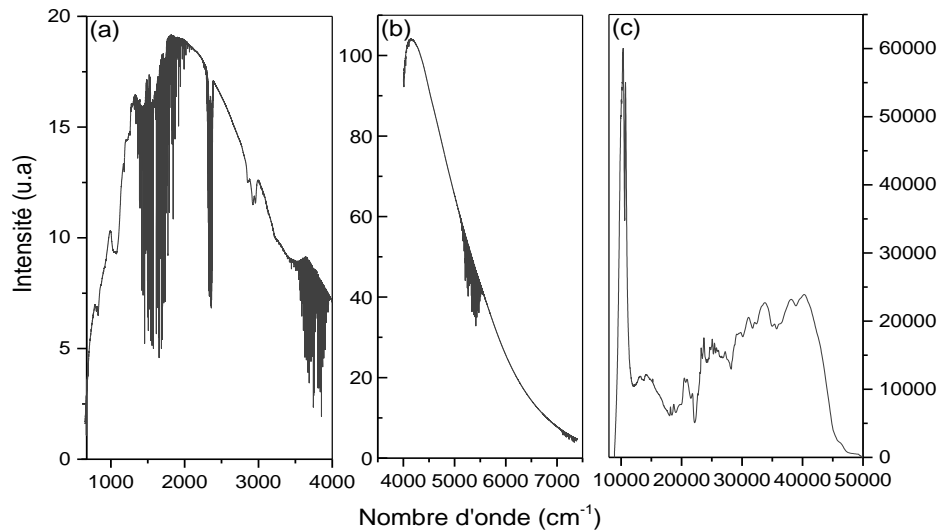


Figure 24 Exemples de spectres de référence enregistrés par (a) et (b) le spectromètre IRTF et (c) le spectromètre UV-Visible. (a) correspondant à la mesure dans l'IR thermique avec le détecteur MCT et (b) dans l'IR proche avec le détecteur InGaAs

Sur le spectre de référence de la partie IR thermique (a), la fonction de Planck et les raies d'absorption résiduelles de l'eau et du dioxyde de carbone sont visibles. Un spectre de « fond » est enregistré pour le spectromètre UV-Visible. Il est mesuré avec les lampes de la source obstruées, enregistrant ainsi le bruit de fond du détecteur et des perturbations lumineuses extérieures. Ce spectre de fond est soustrait à chaque spectre enregistré par le spectromètre UV-Visible.

3. Acquisitions de l'intensité transmise

L'intensité transmise est mesurée simultanément par les deux spectromètres, $I_{t,IRTf}$ et $I_{t,UV-Vis}$. Grâce aux enregistrements de référence $I_{0,IRTf}$ et $I_{0,UV-Vis}$ ainsi que l'intensité transmise que les détecteurs reçoivent, les extinctions peuvent être calculées selon :

$$I_{ext,IRTf} = -\log\left(\frac{I_{t,IRTf}}{I_{0,IRTf}}\right) \quad 2.17$$

$$I_{ext,UV-Vis} = -\log\left(\frac{I_{t,UV-Vis} - I_{fond}}{I_{0,UV-Vis} - I_{fond}}\right) \quad 2.18$$

Avant de mettre l'agitation en marche, des « blancs » sont enregistrés pour chaque instrument simultanément pendant 3 minutes (**Figure 25**). Les concentrations mesurées par le SMPS et l'APS sont vérifiées et doivent être nulles. L'intensité transmise ne doit pas être différente de celle des backgrounds ce qui engendre un rapport entre $\frac{I_t}{I_0}$ égal à 1 et donc une extinction nulle. Par cette manipulation on s'assure qu'il n'y ait pas de signal lorsqu'il n'y a pas de particule dans le système.

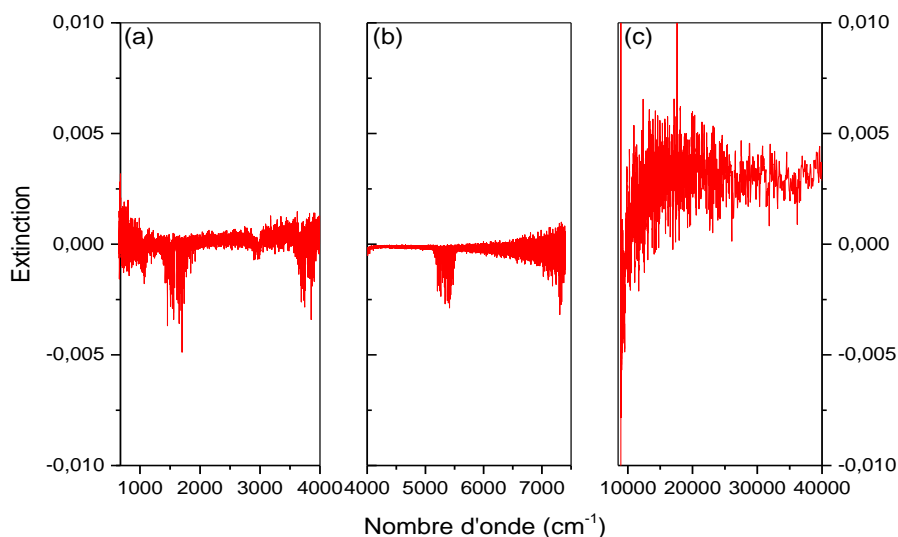


Figure 25 Exemples de spectres "blanc" sans aérosol, enregistrés par (a) et (b) le spectromètre IRTF et (c) le spectromètre UV-Visible. (a) correspondant à la mesure dans l'IR thermique avec le détecteur MCT et (b) dans l'IR proche avec le détecteur InGaAs

Le bruit peut être évalué à partir des spectres « blancs » de chaque détecteur (**Tableau 4**). L'écart-type des extinctions est calculé sur l'ensemble de la gamme spectrale de chaque détecteur. Les bandes d'absorption de la vapeur d'eau et du CO₂ sont prises en considération dans les calculs. Puis un rapport signal sur bruit est déterminé à partir des maximums d'absorption que nous obtiendrons dans le chapitre 4. Comme attendu, le détecteur InGaAs possède le meilleur rapport signal sur bruit. Celui de l'UV-visible est plus faible, mais dans cette région spectrale aucune bande fine d'absorption n'est présente ne posant ainsi pas de soucis d'identification de raie.

Détecteur	Estimateur de l'intensité du bruit	Rapport signal/bruit
MCT	$4,64 \times 10^{-4}$	189
InGaAs	$2,3 \times 10^{-4}$	380
UV-visible	$1,5 \times 10^{-3}$	97

Tableau 4 Estimation du bruit de chaque détecteur IR et UV-visible.

4. Acquisitions des spectres d'extinction et de la distribution en taille des particules

L'agitation magnétique dans le réacteur est activée afin de mettre en suspension les particules. L'aérosol est transporté dans l'ensemble du montage. L'APS et le SMPS placés en aval du dispositif expérimental, enregistrent en continu la distribution en taille permettant une visualisation instantanée. Lorsque la concentration est stabilisée, les acquisitions sont déclenchées. Il est important de trouver un équilibre entre une concentration élevée permettant d'obtenir un signal infrarouge suffisant mais en respectant une concentration suffisamment faible pour éviter la diffusion multiple (section 1.4.1.2).

Les différentes acquisitions de chaque appareil sont paramétrées au préalable. Le temps d'acquisition est de 2 minutes et 15 secondes pour chaque instrument. Il est défini suivant le temps de mesure du SMPS, le SMPS mesure sur 1 minute puis a besoin d'un temps de 15 secondes pour revenir au voltage de départ. Alors pour faire deux acquisitions, 2min15s sont nécessaires. Ce temps est un compromis qui permet d'avoir un rapport signal sur bruit des spectres d'extinction acceptable tout en conservant une concentration en particule suffisamment stable. Des variations de la concentration de l'ordre 10% sont acceptées entre deux acquisitions de 1minute.

Pour définir la région spectrale mesurée par l'IRTF, il faut sélectionner dans l'interface OMNIC les détails du banc expérimental tels que : la source, le détecteur, la séparatrice et les fenêtres de la cellule. Une représentation en direct du signal détecté est disponible depuis l'interface du logiciel, celle-ci apparaît comme un interférogramme. Plus l'intensité du signal est grande, meilleure sera la mesure. Les paramètres influant sur ce maximum d'intensité sont :

- Le gain qui détermine la valeur par laquelle le signal est électroniquement amplifié. Il est augmenté lorsque le signal reçu est faible. Le gain utilisé est de 4.
- La vitesse du miroir mobile de l'interféromètre de Michelson. Un compromis est à trouver pour déterminer cette vitesse. Si la vitesse est élevée, plus de scans d'acquisition sont possibles pour un même temps. En revanche cela rend le signal plus bruité. Le détecteur MCT ayant une forte sensibilité, il est possible d'utiliser une vitesse élevée par rapport au détecteur DTGS. Avec le détecteur DTGS la vitesse moyenne utilisée est de $0,47 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, pour le MCT c'est $1,26 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et l'InGaAs $2,53 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- L'ouverture permet d'ajuster la quantité de signal reçu. Ce paramètre est souvent utilisé pour limiter la saturation notamment pour les détecteurs très sensibles (e.g. MCT et InGaAs). L'ouverture utilisée est de 21 mm pour le DTGS et de l'ordre de 10 mm pour le MCT et l'InGaAs.

Les paramètres d'acquisition ajustables sont :

- Le nombre de scans. Le temps d'un scan est variable suivant la vitesse du miroir mobile du Michelson et la résolution spectrale choisie. Le nombre de scans sera ajusté pour avoir un temps d'acquisition de 2min15s. Plus le nombre de scan est grand plus le niveau du bruit est réduit et la sensibilité augmentée.
- La résolution spectrale en nombre d'onde (cm^{-1}) est égale à l'inverse de la différence de marche produite dans l'interférogramme. Plus elle est petite, plus il est possible de différencier deux pics proches en nombre d'onde. Dans cette étude la résolution choisie est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (associée alors à une différence de marche de 2 cm).

Concernant le spectromètre UV-Visible, les paramètres à ajuster sont le temps d'ouverture par scan et le nombre de scan. Le temps d'ouverture est ajusté pour obtenir le maximum de signal sans saturer. Un alignement des collimateurs est vérifié avant une expérience pour s'assurer que le faisceau UV-Visible traverse bien au centre des fenêtres de la cellule. La résolution du spectromètre est fixée à 1 nm. A noter que l'extinction provenant du spectromètre UV-Visible doit être multipliée par 10 pour être comparée à celle mesurée par l'IRTF car le trajet optique est seulement de 1m dans la cellule UV-Vis et 10 m dans la cellule IRTF.

Les granulomètres sont paramétrés pour recueillir deux distributions en taille sur la durée de l'expérience (2min15s) qui seront ensuite moyennées. Pour le SMPS et l'APS, les paramètres et corrections évoqués dans la section 2.2.4 sont appliqués et les débits de pompage sont vérifiés.

Il peut arriver que malgré les ajustements du spectromètre IRTF, la concentration en particules ne soit pas suffisante pour obtenir un signal IR identifiable. Pour cela des impulsions du débit de gaz porteur sont réalisés. C'est-à-dire que pendant une fraction de seconde le débit est nul et lorsque la vanne est réouverte, le débit est envoyé sous forme d'impulsion dans le réacteur, aidant ainsi les particules à se disperser.

Pour enregistrer un spectre dans l'IR thermique et dans le proche IR, il faut faire deux expériences distinctes. Car pour sélectionner la gamme spectrale entre 4000 cm^{-1} et 7500 cm^{-1} , il faut paramétrer le détecteur InGaAS et sélectionner la séparatrice adaptée mais également changer les fenêtres de la cellule IR. Pour cela la cellule doit être retirée et ouverte, ce qui engendre de refaire une purge avant les enregistrements. Afin de pouvoir associer les spectres des deux gammes spectrales IR, on veillera à ce que la concentration en nombre mesurée par le SMPS soit similaire pour les deux expériences.

5. Fin de l'expérience

Lorsque les acquisitions sont terminées, l'agitation est stoppée. Un suivi de la concentration et de l'extinction est effectué pour s'assurer de retrouver les mêmes valeurs que lors de l'enregistrement des blancs (concentration de $0 \text{ particule.cm}^{-3}$ et extinction nulle). Le flux d'azote est laissé ouvert afin de purger le système de toutes particules. Cette purge de fin peut durer environ une heure. Une fois la concentration nulle, un nouveau spectre d'extinction dans l'IR et dans l'UV-Visible est enregistré (**Figure 26**). De ce fait, si au cours de l'expérience une accumulation de particules s'est produite dans les cellules et notamment sur les miroirs et les fenêtres, celles-ci seront détectées. Ces dépôts peuvent engendrer des biais dans les spectres d'extinction de l'échantillon. En enregistrant ces spectres de fin d'expérience, la contribution d'un dépôt éventuel de particules aux spectres d'extinction, avant l'arrêt de l'agitation, peut être soustraite. Un nettoyage des cellules est à prévoir après la remise en suspension d'une forte concentration de particules.

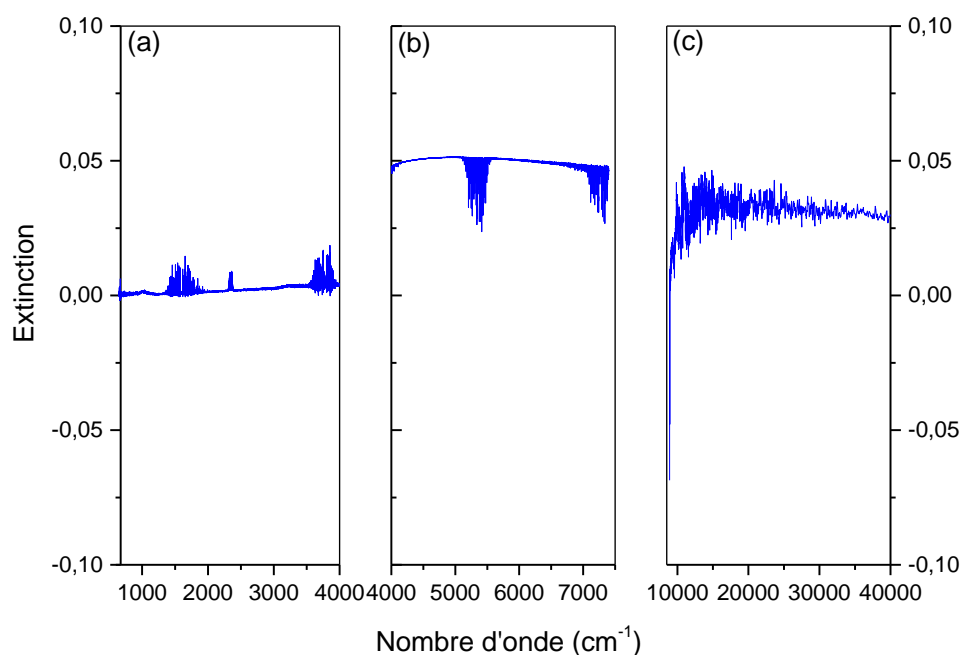


Figure 26 Exemples de spectres "fin" après l'arrêt de l'agitation des aérosol, enregistrés par (a) et (b) le spectromètre IRTF et (c) le spectromètre UV-Visible. (a) correspondant à la mesure dans l'IR thermique avec le détecteur MCT et (b) dans l'IR proche avec le détecteur InGaAs

Dans les spectres présentés ci-dessus, l'extinction ne retrouve pas exactement sa valeur initiale. Cela peut être dû comme discuté auparavant, à des dépôts mais aussi à un changement de l'atmosphère interne. Car malgré la purge et le séchage des particules, celles-ci peuvent remettre en suspension des résidus d'eau dans le système.

2.5 Conclusions

Grâce à ce dispositif expérimental, il est possible avec un même flux continu de remettre en suspension des particules, d'enregistrer ses spectres d'extinction et de mesurer sa distribution en taille. La remise en suspension a été caractérisée afin d'en comprendre les différents paramètres et de s'assurer de la stabilité dans le temps de la concentration en nombre. Un travail sur la distribution en taille a été mis en place dans le but de déterminer une fonction Log-Normale représentant la distribution granulométrique enregistrée par l'APS et le SMPS. L'utilisation de différents détecteurs infrarouges et du spectromètre UV-visible permettra de couvrir une gamme spectrale de 650 à 40000 cm^{-1} de manière quasi-continue. Le protocole expérimental détaillé sera appliqué dans les chapitres 4 et 5 sur les particules d'illite, de quartz, de calcite et de Gobi.

2.6 Références

- [1] Hubert P, Herbin H, Visez N, Pujol O, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental set-up and application to amorphous silica particles. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;200:320–7. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.037>.
- [2] Wiedensohler A, Fissan HJ. Bipolar Charge Distributions of Aerosol Particles in High-Purity Argon and Nitrogen. *Aerosol Sci Technol* 1991;14:358–64. <https://doi.org/10.1080/02786829108959498>.
- [3] TSI. Series 3080 Electrostatic Classifiers: Operation and Service Manual. TSI Inc 2009;Revision J:107.
- [4] Aitchison J, Brown JAC. *The Lognormal Distribution Function*. Cambridge, UK: 1957.
- [5] Pruppacher H. R., Klett JD. *Microphysics of clouds and precipitation*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1980.
- [6] Deguine A. *Propriétés optiques et chimiques des cendres volcaniques : mesures de laboratoire et applications à la télédétection spatiale*. Université de Lille, 2018.
- [7] White JU. Long Optical Paths of Large Apertures 1942;338:1–4.
- [8] Deguine A, Petitprez D, Clarisse L, Guðmundsson S, Outes V, Villarosa G, et al. Complex refractive index of volcanic ash aerosol in the infrared, visible, and ultraviolet. *Appl Opt* 2020;59:884. <https://doi.org/10.1364/AO.59.000884>.

Chapitre 3 : Méthodologie de restitution des indices complexes de réfraction

Dans ce chapitre, la méthodologie de restitution des indices est explicitée, celle-ci a déjà été démontrée dans les thèses précédentes. Des optimisations ont cependant été effectuées au cours de cette thèse. Le codage de l'algorithme a été fait conjointement avec Hervé Herbin et les tests ont été réalisés par moi-même.

3.1	Simulation d'un spectre d'extinction	78
3.1.1	Calcul de l'extinction	78
3.1.2	Loi Log-normale de la distribution en taille	79
3.2	Processus général d'inversion	80
3.2.1	Principe de l'inversion	80
3.2.2	Méthode d'estimation optimale	82
3.3	Méthodologie de traitement de la distribution en taille	84
3.4	Méthodologie d'inversion des indices complexes de réfraction	86
3.5	Conclusions	92
3.6	Références	94

3 Méthodologie de restitution des indices complexes de réfraction

Dans cette section, la méthodologie de restitution des indices de réfraction généralisée pour tous types de particules est présentée. Celle-ci a déjà été caractérisée par *Hubert et al.* et *Deguine et al.* [1–3] sur de particules de silice et des cendres volcaniques mais de nombreuses améliorations y ont été ajoutées pour l'optimiser et pouvoir l'appliquer à tous types d'échantillons. Les optimisations seront décrites dans cette section et dans leur contexte d'utilisation au cours du prochain chapitre.

3.1 Simulation d'un spectre d'extinction

Afin de comprendre le processus d'inversion, il est important de présenter comment l'extinction issue d'une particule peut être calculée à partir des théories de diffusion et des mesures expérimentales.

3.1.1 Calcul de l'extinction

Pour déterminer le coefficient d'extinction d'un ensemble de particules, les sections efficaces de chaque taille de particules sont calculées (comme décrit au Chapitre 1.4.2 équation 1.4). Il faut donc connaître la distribution en taille et le type de diffusion à appliquer. Dans cette étude, si les particules sont considérées sphériques alors la théorie de Mie est applicable sur l'ensemble du spectre. Cependant si celles-ci ne sont pas parfaitement sphériques alors la théorie de Rayleigh et l'optique géométrique deviennent les cas limites de la théorie de Mie et permettent de garder une continuité sur l'ensemble de la gamme spectrale. Comme le présente la **Figure 27** la majorité du spectre expérimental se situe entre 1000 et 10000 cm^{-1} où le paramètre de taille est proche de 1 pour une particule de 0,5 μm (section 1.4).

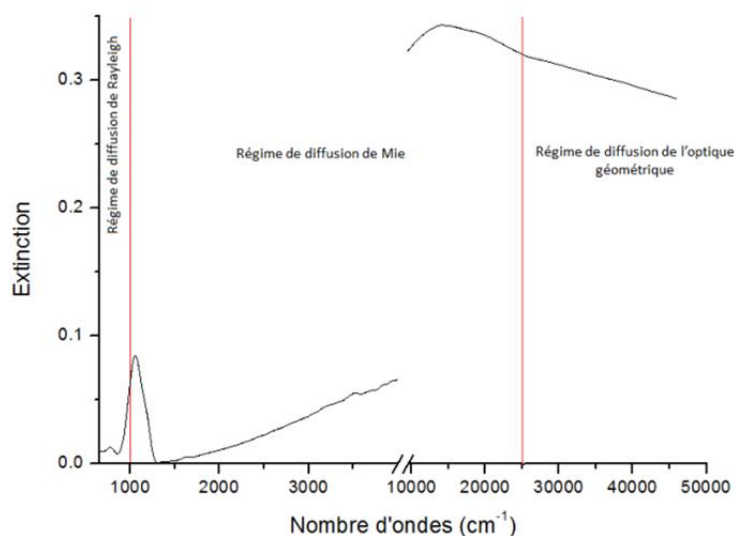


Figure 27 Illustration des régions spectrales d'application des trois régimes de diffusion suivant l'extinction enregistrée (en noir).

La théorie de Mie est alors implémentée dans l'algorithme de simulation. Comme le décrit l'équation 1.7 de la section 1.4.1.2, les indices complexes de réfraction doivent être connus afin d'appliquer l'expression de la théorie de Mie. Dans le cadre d'une première simulation, les ICR utilisés sont ceux disponibles dans la littérature mais par la suite des a priori seront déterminés pour la restitution des nouveaux ICR.

3.1.2 Loi Log-normale de la distribution en taille

La distribution en taille est une donnée importante dans le processus d'inversion car celle-ci est liée à la valeur de l'extinction. Cependant expérimentalement, de nombreuses approximations sont réalisées et détaillées au chapitre précédent (section 2.2.4). Ainsi la distribution en taille expérimentale est considérée comme un a priori mais doit subir des adaptations pour correspondre au mieux au spectre expérimental. Dans la thèse précédente, l'efficacité de comptage des particules par l'APS a été corrigée par une loi empirique, donnant plus de poids aux petites particules [3,4]. Pour éviter d'utiliser cette loi empirique, nous avons ajouté le SMPS pour mesurer les particules en dessous de 600nm. Comme décrit dans le chapitre 2, une Log-Normale nous a permis de rassembler les données APS et SMPS. Cette fonction servira d'a priori pour l'inversion.

Afin d'intégrer cette nouvelle méthodologie, une fonction Log-normale est directement utilisée dans l'algorithme. Auparavant un fichier d'entrée était appelé par la routine dans lequel chaque valeur de concentration était donnée pour chaque diamètre. Maintenant les paramètres d'entrée sont les moments de cette distribution : N_t , \overline{D} , σ_g . Les lignes de codes sont également adaptées pour produire les valeurs des diamètres. Ainsi l'algorithme génère 182 (107 identiques à celles du SMPS et 75 de l'APS) classes de taille commençant à partir d'un diamètre de 14,6nm jusqu'à 10,2 μ m et où les logarithmes de base 10 des diamètres sont régulièrement répartis.

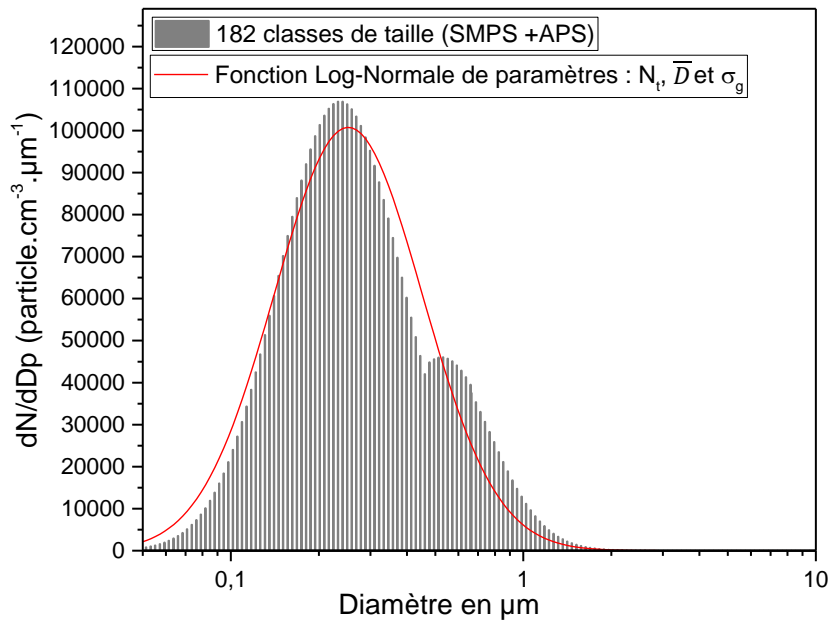


Figure 28 Création d'une fonction Log-Normale adaptés aux 182 classes de taille.

Une attention toute particulière est portée sur l'expression mathématique d'une loi Log-normale dans le logiciel Matlab. Il y a plusieurs possibilités de représentation d'une loi Log-normale, suivant la base de logarithme utilisée (voir Chapitre 2 **Figure 17**). Dans le cadre de cette étude et en accord avec la fonction induite par Matlab, la fonction choisie sera celle en $\frac{dN}{d(D)}$.

3.2 Processus général d'inversion

L'inversion dans le cadre de la télédétection spatiale contient souvent un nombre plus élevé d'inconnues que d'équations disponibles. Les résultats sont non linéaires et sous contraints. C'est ce que l'on appelle un problème mathématiquement mal posé, car il existe une multitude de solutions. Il est alors nécessaire de contraindre les possibilités à l'aide d'une connaissance a priori du résultat. Ces méthodes sont dites variationnelles et ont pour but de déterminer la meilleure estimation possible de l'état en ajustant l'a priori (valeur initiale).

3.2.1 Principe de l'inversion

L'objectif d'une méthode d'inversion est de minimiser la différence entre la mesure expérimentale et le résultat d'un modèle qui simule le résultat. Deux vecteurs sont alors définis :

- Le vecteur de mesure, noté y , contenant m quantités qui correspondent dans le cas de spectre infrarouge à la valeur de la mesure à chaque nombre d'onde. La taille de ce vecteur dépend donc de la résolution spectrale de l'instrument et de la gamme spectrale choisie.

- Le vecteur d'état, noté x , qui contient n éléments pour chaque m . Il s'agit des paramètres atmosphériques qui interviennent dans la mesure et que l'on cherche à déterminer pour chaque nombre d'onde présent dans le vecteur y .

Comme présenté dans l'article de *Herbin et al.* [2] un modèle direct puis son modèle inverse sont utilisés pour obtenir la meilleure estimation des ICR restitués par ce processus d'inversion. Le modèle inverse I décrit comment le paramètre inversé \hat{x} est obtenu à partir de la mesure :

$$\hat{x} = I(y, b) = I[F(x, b) + \epsilon, b] \quad 3.1$$

où F est le modèle direct qui lie la mesure au vecteur d'état, b les paramètres de la distribution en taille qui ne sont pas à inverser et ϵ est le bruit expérimental ou plus généralement le résidu de la différence entre le vecteur de mesure y et sa simulation.

L'étape suivante consiste à déterminer la valeur de x pour laquelle ϵ est le plus petit possible. Il revient alors à minimiser une fonction « coût », calculée de la manière suivante :

$$J(x) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n [y_i - F(x_j, b)]^2 \quad 3.2$$

De plus, il faut prendre en compte l'incertitude liée au bruit affectant la mesure. Si l'estimation de l'écart-type du bruit est connu alors la contribution de la mesure peut être pondérée au χ^2 . Cette pondération est un test statistique vérifiant l'accord entre les données expérimentales et modélisées, voir l'équation 3.3 ci-dessous. De ce fait, une mesure a d'autant plus de poids que son incertitude est faible.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n S_{\epsilon}^{-1} (y_i - F(x_j, b))^2 \quad 3.3$$

où S_{ϵ}^{-1} est l'inverse de la variance du bruit qui affecte les mesures y_i , tel que $S_{\epsilon} = E[(y - \bar{y})(y - \bar{y})^T]$, \bar{y} représente la valeur moyenne de y et, E et l'exposant T représentent les opérateurs d'espérance et transposition. Ce terme est communément appelé poids de la mesure.

Le résultat final est obtenu pour des valeurs x_j , qui minimisent la fonction χ^2 . Ainsi la dérivée de cette fonction par rapport aux paramètres recherchés devra être nulle. Les méthodes d'inversion utilisent pour cela des processus itératifs ajustant les paramètres x_j jusqu'à ce que le modèle prédise au mieux la mesure. L'incrément apporté aux paramètres recherchés, Δx est généralement supposé linéairement proportionnel à l'écart entre les données mesurées et simulées par le modèle. Même si à la fin du processus itératif un accord acceptable entre la simulation et la mesure est donné, l'hypothèse de proportionnalité linéaire peut induire des discordances spectrales. *Hubert et al.* ont

caractérisé ce processus sur le même type de mesure que dans le cadre de cette thèse (restitution des ICR à partir de données d'extinction). Ils ont établi qu'il était valide seulement dans le cas de petites particules à faible nombre d'onde [5]. C'est pourquoi une autre méthode itérative est utilisée : la Méthode d'Estimation Optimale. Cette méthode permet de prendre en compte la sensibilité de la mesure par rapport à x , sans imposer de relation de proportionnalité.

3.2.2 Méthode d'estimation optimale

Lorsque les modèles utilisés pour reproduire une mesure expérimentale sont non linéaires, ce qui est le cas de cette étude où les observations y ne suffisent pas pour obtenir une solution acceptable de x , il faut recourir à une méthode de type itérative. Afin de limiter la multiplicité de solution, il est également nécessaire de contraindre l'a priori en lui imposant une variabilité choisie préalablement. La Méthode d'Estimation Optimale (MEO) est la plus répandue pour aider l'inversion de paramètres géophysiques aussi bien en laboratoire que pour des inversions de profil de différents composés, de température ou de pression [6]. De plus, cette méthode permet de parfaitement caractériser les inversions. Une description complète de cette méthode à visée d'application atmosphérique est donnée par Clive D. Rodgers [7]. Dans ce livre, il décrit de manière exhaustive : les informations contenues dans la mesure, l'optimisation du problème inverse, les solutions et les erreurs associées. Dans ce qui suit, les bases de cette méthode sont passées en revue [8].

La MEO a pour but de trouver une solution rationnelle en régularisant au mieux les paramètres inconnus recherchés à l'aide d'une connaissance a priori de ces paramètres, qui permet de limiter la multiplicité des solutions. L'a priori est une première estimation de la mesure, celui-ci est calculé selon une simulation de l'extinction (section 0) contrainte par la mesure de la distribution en taille. Les informations transmises à la MEO sont, un vecteur a priori x_a comprenant les valeurs des ICR a priori $n_a(\widetilde{\nu})$ et $\kappa_a(\widetilde{\nu})$ et une matrice de variance-covariance a priori notée S_a .

De plus, la MEO permet :

- De quantifier la sensibilité de la mesure et de son contenu aux variations des paramètres recherchés.
- De séparer les composantes du vecteur d'état y de celles présentes dans l'a priori. Ceci permettant de quantifier le nombre d'éléments d'information indépendants présents dans la mesure.
- De calculer l'erreur due au bruit de la mesure et l'erreur de lissage de la mesure. Afin de quantifier les incertitudes à la fin de l'inversion.

Comme décrit dans la méthode d'inversion, la MEO cherche à déterminer la meilleure estimation de \hat{x} connaissant l'a priori et sa variabilité, qui va annuler la dérivée de la fonction coût. Cette recherche peut se faire par le biais d'itérations, utilisant l'équation ci-dessous :

$$\hat{x}_{i+1} = x_a + (K_i^T S_\epsilon^{-1} + S_a^{-1})^{-1} K_i^T S_\epsilon^{-1} (y - F(x_i) + K_i(x_i - x_a)) \quad 3.4$$

avec x_a et S_a , le vecteur d'état et la matrice de variance-covariance a priori. $K = \frac{\partial y_i}{\partial x_i}$ est la matrice jacobienne de la fonction de poids correspondant à la sensibilité de la mesure y_i aux paramètres x_i . S_ϵ est la matrice variance-covariance d'erreur de l'estimation par rapport à l'a priori.

Le vecteur d'état restitué \hat{x} est décrit comme ci-dessous après la MEO :

$$\hat{x} = x_a + A(x - x_a) + G(\epsilon + K_b(b - \hat{b})) \quad 3.5$$

\hat{b} représente l'approximation des paramètres de taille du modèle. K_b , la matrice jacobienne du modèle par rapport à b . A et G représentent des matrices dérivées, A est la matrice des fonctions moyennages égale à $\frac{\partial \hat{x}}{\partial x} = GK$ et G est la matrice de gain égale à $G = \frac{\partial \hat{x}}{\partial y}$.

Le processus itératif s'interrompt une fois que la convergence du Root-Mean Square (RMS) ou χ^2 est atteinte. Plus précisément lorsque l'ajustement de l'indice imaginaire κ ne permet plus de réduire suffisamment l'écart entre l'extinction mesurée et simulée. La procédure s'arrête suivant des conditions d'arrêt prédéfinies.

L'inversion est caractérisée en évaluant explicitement la relation entre le profil inversé, le profil expérimental et toutes les sources d'erreur. Il faut donc prendre en compte l'erreur sur la mesure dans l'équation de restitution de x mais aussi le fait que le modèle inverse utilise seulement une estimation de la distribution granulométrique \hat{b} alors que dans la mesure expérimentale les valeurs de distribution en taille sont exactes. Après linéarisation et réorganisation de l'équation 3.5, l'erreur totale sur les paramètres restitués en est déduite :

$$\hat{x} - x = (A - I)(x - x_a) + G_\epsilon + GK_b(b - \hat{b}) \quad 3.6$$

Chaque terme de l'équation 3.8 est lié à un type d'erreur associée à la restitution des ICR. L'erreur due au lissage est comprise dans le terme $(A - I)(x - x_a)$, l'erreur de mesure associée au bruit spectral correspond à G_ϵ et finalement $GK_b(b - \hat{b})$ qui représente l'erreur sur les paramètres non inversés qui sont ici les paramètres de la distribution en taille.

Toutes ces erreurs peuvent être caractérisées par une matrice de variance-covariance et ainsi former une matrice de variance-covariance de l'erreur total S_{Tot} qui s'écrit :

$$S_{Tot} = S_{Lissage} + S_{Mesure} + S_{Non\ inversé} \quad 3.7$$

Avec $S_{Lissage}$, S_{Mesure} et $S_{Non\ inversé}$ les matrices de variance-covariance des erreurs. $S_{Lissage}$ est l'erreur de lissage induite par l'utilisation de Kramers-Kronig qui vient lisser les valeurs alors que le modèle direct est discrétisé. S_{Mesure} est l'erreur due à la mesure dont par exemple le bruit instrumental et $S_{Non\ inversé}$, l'erreur sur les paramètres non inversés.

En conclusion, avec cette méthodologie d'inversion, il est possible de restituer des paramètres recherchés et d'en obtenir le bilan d'erreur complet. Ce processus est appliqué de façon similaire dans la section suivante afin de restituer les paramètres de taille.

3.3 Méthodologie de traitement de la distribution en taille

Théoriquement

La distribution en taille comme décrite précédemment est nécessaire pour la restitution des ICR, elle reste fixe et n'est pas inversée. Le calcul d'un spectre simulé fait appel à cette donnée que l'on considère comme sûre. Néanmoins, nous ne maîtrisons pas cette donnée alors que dans le processus d'inversion elle est définie comme exacte. Une amélioration expérimentale de la mesure de cette distribution a été faite avec l'ajout de la prise compte des plus petites particules mesurée par le SMPS (section 2.2.2). Cependant ceci ne prend pas en compte de potentielles pertes dans ou entre les spectromètres ou une correction de l'efficacité de comptage des granulomètres [4,9,10]. Ce qui reviendrait à minimiser la distribution en taille mesurée par rapport à celle liée aux spectres d'extinction. Ainsi une nouvelle méthodologie d'inversion de la distribution en taille est mise en place. A partir des données expérimentales comme a priori et la procédure d'inversion décrite dans la section précédente, la distribution en taille est optimisée pour restituer un spectre d'extinction simulé le plus proche possible de la mesure. La méthode d'estimation optimale est alors appliquée avec les matrices correspondantes :

$$x_a = N_a \quad \bar{D}_a \quad \sigma_a \quad 3.8$$

$$PS_a = S_{N_a} \quad S_{\bar{D}_a} \quad S_{\sigma_a} \quad 3.9$$

x_a est le vecteur contenant les a priori qui sont les moments de la distribution Log-normale (N la concentration, \bar{D} le diamètre moyen et σ l'écart type) provenant de la combinaison des distributions expérimentales de l'APS et de l'SMPS.

PS_a représente le vecteur associé à la variabilité que peut avoir chaque paramètre a priori de la distribution en taille. C'est-à-dire que préalablement à l'inversion, une variabilité pour N_a , \bar{D}_a et σ_a est choisie. Celle-ci est exprimée en pourcentage puis est convertie en matrice de variance-covariance. Les pourcentages de variabilité peuvent être compris entre 0 et 100%.

Pour établir l'équation de solution par itération de \hat{x} , les matrices jacobiennes sont également déterminées pour chaque moment de la distribution afin d'en évaluer leur sensibilité sur l'extinction.

$$K_{N_i} = \hat{y} / \hat{y}_{N_i} \quad K_{\bar{D}_i} = \hat{y} / \hat{y}_{\bar{D}_i} \quad K_{\sigma_i} = \hat{y} / \hat{y}_{\sigma_i}$$

où \hat{y} est le spectre calculé par la théorie de Mie et les moments N_a , \bar{D}_a et σ_a .

\hat{y}_{N_i} , $\hat{y}_{\bar{D}_i}$ et \hat{y}_{σ_i} sont également des spectres calculés mais avec un seul des paramètres de la distribution modifié par sa variabilité au cours d'une itération.

Des conditions d'arrêt de la boucle MEO sont définies et basées sur les RMS entre le spectre expérimental et celui calculé.

Cette nouvelle routine a été testée afin de vérifier sa capacité à restituer des moments de distribution Log-normale correspondant à un spectre d'extinction. Pour cela un spectre d'extinction simulé avec une distribution en taille initiale fixée est utilisé comme étant le spectre à reproduire. Ensuite les moments a priori de la distribution sont plus ou moins modifiés afin de vérifier la capacité de l'algorithme à retrouver les valeurs initiales. Il a été possible pour la MEO de restituer exactement les valeurs de la distribution en taille associée au spectre simulé pour une valeur de N a priori, éloignées de 300% de la valeur initiale, de 50% pour le diamètre moyen et de 25% pour l'écart-type.

En pratique

La première étape consiste à faire l'optimisation de la distribution en taille, en inversant les moments de celle-ci. L'algorithme d'inversion utilise les indices complexes de réfraction de la littérature sur la plage de nombre d'onde où les ICR sont utilisables, très souvent seulement après 4000 cm^{-1} et jusque 40000 cm^{-1} avec extrapolation si nécessaire.

Après traitement de la distribution en taille APS et SMPS, davantage de confiance est donnée à la valeur du diamètre médian et à l'écart-type alors que la concentration reste la variable sur laquelle le plus de variabilité peut être donnée. Pour cela les variabilités respectives des moments de la distribution sont $S_{N_a} = 100\%$, $S_{\bar{D}_a} = 10\%$ et $S_{\sigma_a} = 20\%$.

Dans le but de valider la nouvelle distribution en taille inversée, l'optique géométrique est utilisée (Equation 1.12 section 1.4.1.2). En effet pour des nombres d'onde élevés ($>25000\text{cm}^{-1}$), l'extinction suit la loi de l'optique géométrique qui est indépendante des ICR. Alors pour les grands nombres d'onde et une même distribution en taille, les spectres simulés par la théorie de Mie et par l'optique géométrique doivent tendre vers la même valeur d'extinction. La **Figure 29** est un exemple de validation de la distribution en taille inversée. Car pour une même distribution en taille, la simulation avec la théorie de Mie et des ICR de la calcite recoupe la simulation faite avec la théorie de l'optique géométrique. Non seulement la distribution en taille est vérifiée mais également le spectre expérimental utilisé dans l'inversion et qui lui est associé.

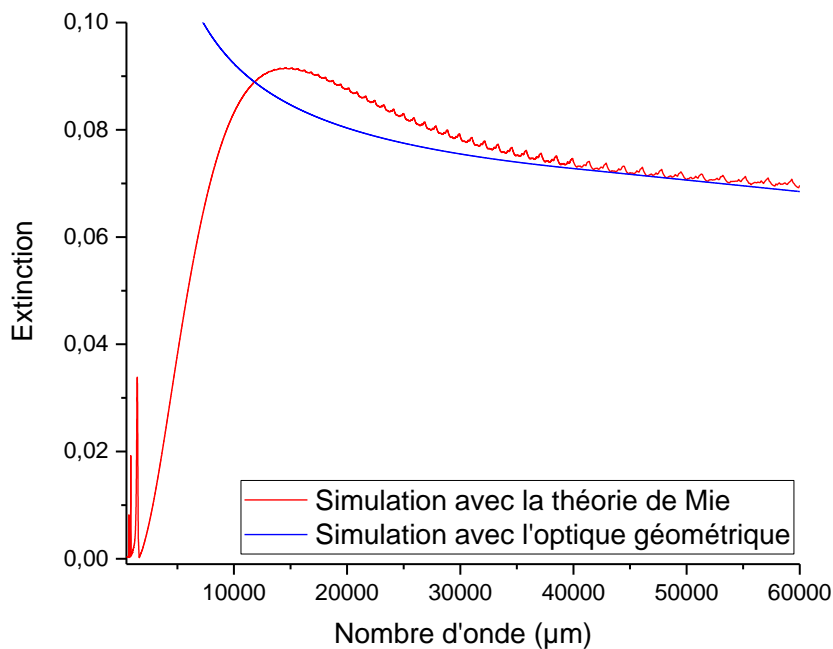


Figure 29 Spectre d'extinction simulé de particules de calcite avec des paramètres de taille de $N_t = 20000\#. \text{cm}^{-1}$, $\bar{D} = 0,5\mu\text{m}$, $\sigma_g = 1,7$. Et l'extinction associée provenant de l'optique géométrique avec les mêmes paramètres granulométriques.

3.4 Méthodologie d'inversion des indices complexes de réfraction

Ayant pris connaissance du processus d'inversion des ICR et de la distribution en taille avec la méthode d'estimation optimale, maintenant le processus global utilisé au cours de cette thèse est présenté étape par étape.

Les propriétés optiques recherchées sont les valeurs de l'indice complexe de réfraction et l'observation est la mesure expérimentale de l'extinction. En utilisant la mesure de l'extinction il est possible

d'accéder à la valeur de l'indice complexe \tilde{m} , mais celui-ci est décomposé en deux composantes, l'indice imaginaire κ et l'indice réel n dépendant du nombre d'onde (Equation 1.6 de la section 1.4.1.2). C'est ici un problème mathématique mal conditionné car il contient une seule équation, celle de l'extinction en fonction de $\tilde{m}(\tilde{\nu})$ mais il y a deux inconnues, κ et n . Dans ce cas, il est alors nécessaire d'utiliser un a priori du résultat et de le faire ensuite varier pour obtenir le meilleur résultat possible. Ici alors, le vecteur de mesure y correspond à la valeur de l'extinction à chaque nombre d'onde et le vecteur d'état, noté x , contient le couple d'inconnues n et κ , pour chaque nombre d'onde.

1. Optimisation de la distribution en taille

Des moments a priori de la distribution en taille provenant des données expérimentales sont introduits dans l'algorithme d'inversion. Une fois la minimisation entre le spectre expérimental et la simulation faite à partir des ICR de la littérature, les nouveaux moments sont restitués.

Une distribution en taille validée et correspondante au spectre d'extinction expérimental est obtenue.

2. Estimation de l'indice imaginaire a priori en utilisant la théorie de Rayleigh

La méthode d'estimation optimale a besoin d'un a priori pour pouvoir être utilisée. Ainsi on détermine une première estimation des ICR permettant de recoller au mieux le spectre mesuré. Ces ICR sont calculés par inversion et par un processus itératif linéaire liant l'incrément de l'indice imaginaire avec la différence entre les extinctions calculées et mesurées.

Cette méthode consiste à initialiser la procédure d'inversion avec une estimation de $\kappa(\tilde{\nu})$, en exploitant la relation entre la partie imaginaire et le coefficient d'absorption d'un aérosol non diffusant à partir de la théorie de Rayleigh et non en utilisant des ICR de la littérature. Les ICR de la littérature peuvent être biaisés notamment dans l'infrarouge ou alors tout simplement manquant ce qui engendrerait une extrapolation arbitraire et donc un potentiel mauvais a priori.

La théorie de Rayleigh est utilisée dans l'infrarouge de 650 à 3800 cm^{-1} , dans cette partie du spectre l'absorption est majoritaire ainsi le coefficient d'extinction est assimilé au coefficient d'absorption, $k_{ext} = k_{abs}$. De plus, si chaque interaction rayonnement-particule est considérée comme individuelle et indépendante, alors pour cette dispersion de particules, $\kappa(\tilde{\nu})$ l'indice imaginaire représente l'extinction d'un milieu homogène dispersé :

$$k_{ext}(\tilde{\nu}) = 6\pi \tilde{\nu} f_{\tilde{\nu}} L \text{Im} \left(\frac{m(\tilde{\nu})^2 - 1}{m(\tilde{\nu})^2 + 2} \right) \quad 3.10$$

Il peut donc être déduit que :

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \frac{k_{ext}(\tilde{\nu})}{6\pi \tilde{\nu} f_{\tilde{\nu}} L} \quad 3.11$$

avec $f_{\tilde{\nu}}$ la fraction volumique des particules et L la longueur du trajet optique en cm.

L'indice imaginaire est calculé sur l'ensemble de la gamme spectrale expérimentale (650-40000cm⁻¹) par la théorie de Rayleigh.

3. Estimation de la partie réelle avec Kramers-Kronig

Ayant obtenu l'estimation de la partie imaginaire, la partie réelle peut être estimée à son tour en utilisant les équations de Kramers-Kronig. Les équations de Kramers-Kronig lient les paramètres optiques $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ sous forme de deux intégrales réelles [11,12].

$$n(\tilde{\nu}) - n(\infty) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\tilde{\nu}') - 1}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \quad 3.12$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = -\frac{2\tilde{\nu}}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu}' \quad 3.13$$

Avec P la valeur principale de Cauchy, $n(\infty)$ la valeur de l'indice réel au nombre d'onde infini et $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde exprimé en cm⁻¹. Cependant des limitations de ces formules sont à considérer du fait de la présence d'intégrales sur un nombre d'onde infini. *Bachrach et Brown* [13] ont développé la Single Subtractive Kramers-Kronig relation (SSKk) afin de réduire les erreurs causées par un spectre aux nombres d'onde finis. Cette forme est basée sur la mesure d'un indice de réfraction réel de référence, que l'on appellera point d'ancrage et qui permet d'améliorer la précision de l'estimation de Kramers-Kronig. A l'équation 3.14 est soustraite la relation de Kramers-Kronig calculée au point d'ancrage, ce qui donne :

$$n(\tilde{\nu}) - n(\tilde{\nu}_0) = \frac{2(\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_0^2)}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\nu}' \kappa(\tilde{\nu}')}{(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}^2)(\tilde{\nu}'^2 - \tilde{\nu}_0^2)} d\tilde{\nu}' \quad 3.14$$

Dont $n(\tilde{\nu}_0)$ est la valeur de l'indice réel au point d'ancrage correspondant au nombre d'onde $\tilde{\nu}_0$. La forme soustraite converge de manière plus rapide que la version conventionnelle. Le point d'ancrage est une valeur connue de l'indice réel, ici c'est une valeur prise dans la littérature à un nombre d'onde choisi dans le domaine de l'UV-visible et au maximum de l'intensité du spectre d'extinction.

Comme le mentionne *Herbin et al.*, si l'intégrale de la formule de Kramers-Kronig est appliquée seulement à la gamme spectrale couverte par notre expérience alors des erreurs peuvent être induites aux limites de l'intégrale causant une restitution des ICR non conforme.

Pour contrer ces possibles discontinuités, des extrapolations de κ aux limites de la SSK sont déterminées [14,15] car les données expérimentales ne permettent pas d'avoir un nombre infini de nombre d'onde même si pour le dispositif expérimental actuel la gamme spectrale est quasiment assimilable à une gamme infinie. La limite supérieure de la fréquence sera fixée à 60000 cm^{-1} .

L'extrapolation pourra être adaptée suivant le type d'aérosols mis en suspension. De manière générale, l'indice imaginaire peut être extrapolé pour évoluer de façon constante, croissante ou décroissante en fonction du nombre d'onde et peut s'écrire [2] :

$$\kappa(\tilde{\nu}) = C\tilde{\nu}^x \text{ si l'extrapolation est constante ou croissante} \quad 3.15$$

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \frac{C}{\tilde{\nu}^x} \text{ si l'extrapolation est décroissante} \quad 3.16$$

Avec x qui correspond à la puissance de la fonction et peut prendre une valeur allant de 1 à 3.

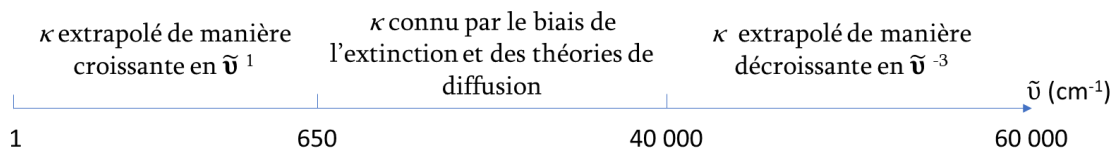


Figure 30 Représentation des extrapolations majoritairement choisies au cours d'une inversion sur l'échelle des nombres d'onde

Dans cette procédure utilisant la théorie de Rayleigh, une extrapolation de κ est également utilisée à partir du nombre d'onde où l'absorption laisse place de façon majoritaire à la diffusion (la limite de validité de la théorie de Rayleigh). Cette limite est variable suivant l'aérosol utilisé, dû à des différences de distribution en taille et des bandes caractéristiques d'absorption à des nombres d'onde différents.

Le couple d'indice complexe de réfraction a priori est estimé sur le gamme spectrale allant de 0 à 60 000 cm^{-1} par le biais de Rayleigh et la relation SSKK.

4. Calcul d'un spectre d'extinction simulé

En utilisant les a priori $n(\tilde{\nu})$ et $\kappa(\tilde{\nu})$ et de la distribution en taille inversée, il est possible de faire une simulation d'un spectre d'extinction, à partir de la théorie de Mie. (Section 0)

5. Ajustement des ICR dans l'IR

Dans cette étape les ICR sont ajustés lors d'une boucle itérative qui calcule la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé. La différence des extinctions est calculée puis est intégrée dans le calcul de l'indice imaginaire en utilisant l'équation de la théorie de Rayleigh, ce calcul est alors appelé la différence de κ . A chaque itération, cette différence de κ est ajouté à la valeur de κ pour donner un nouveau κ_{i+1} .

$$Diff \kappa(\tilde{\nu})_j = \frac{(Extinction\ expérimentale(\tilde{\nu}) - Extinction\ calculé(\tilde{\nu}))}{6\pi \tilde{\nu} f_{\tilde{\nu}} L} \quad 3.17$$

$$\kappa(\tilde{\nu})_{j+1} = \kappa(\tilde{\nu})_j + Diff \kappa(\tilde{\nu})_j \quad 3.18$$

Les extrapolations de κ faites à l'étape précédente sont maintenues à chaque itération permettant de recalculer également la partie réelle pour chaque ajustement de κ par l'équation soustraite de Kramers-Kronig. Les conditions d'arrêt de la boucle sont déterminées sur le calcul des écarts de RMS selon les équations 3.6 et 3.7. Une fois que les deux écarts sont négatifs, l'algorithme s'arrête et les ICR sont restitués.

Les ICR restitués permettent le calcul d'un spectre d'extinction le plus proche possible du spectre mesuré selon la théorie de Rayleigh.

6. Restitution finale des ICR par la MEO

La dernière étape de ce processus consiste en une méthode d'estimation optimale. Celle-ci utilise le vecteur a priori x_a contenant les ICR a priori restitués à l'étape 5 et sa matrice de variance-covariance S_a . Le spectre d'extinction expérimental et la distribution en taille optimisée sont également des données d'entrée. Les calculs de l'extinction lors des étapes précédentes ont permis d'obtenir un spectre se trouvant déjà proche de l'extinction mesurée, alors l'utilisation du point d'ancrage pour accélérer la convergence n'est plus nécessaire. C'est la forme générale de la relation de Kramers-Kronig qui est utilisée, retirant alors la contrainte du point d'ancrage tout en gardant le lien mathématique entre les parties réelles et imaginaires de l'indice.

A chaque nouvelle itération les jacobiens et la relation SSKK sont de nouveau calculés. L'inversion est basée sur les critères de convergence. Contrairement aux travaux précédents de *Hubert et al.* et *Deguine et al.* qui se basaient sur une valeur limite de RMS ou d'un nombre fini d'itération, dans cette étude les conditions sont basées sur les écarts des RMS afin de s'assurer qu'à chaque itération le RMS s'améliore et que l'on ne se retrouve pas dans un minimum local au lieu d'un minimum global.

$$\text{écart } 1_{j+1} = \frac{RMS_j - RMS_{j+1}}{RMS_j} \quad 3.19$$

$$\text{écart } 2_{j+1} = \frac{RMS_{j-1} - RMS_{j+1}}{RMS_{j-1}} \quad 3.20$$

RMS_{j+1} et RMS_{j-1} sont respectivement le RMS calculé à une itération supérieure et à une itération inférieure. Ainsi l'inversion se termine si les deux écarts deviennent inférieurs à zéro.

Cette inversion va optimiser encore un peu plus les ICR issus de la théorie de Rayleigh et ceci sur l'ensemble du spectre d'extinction. La théorie de Mie est utilisée pour simuler le spectre d'extinction. D'autres Théories ou méthodes peuvent être utilisées, comme la T-Matrix [16,17] ou la méthode basée sur une Distribution Continue d'Ellipsoïdes (CDE) [18,19]. Des ajustements concernant les théories utilisées seront effectués et détaillés dans les chapitres suivants pour chaque type de composé étudié. Enfin le bilan d'erreur complet sur la restitution des ICR et des paramètres de distribution en taille est déterminé. Chaque incertitude de ces paramètres est calculée à partir de la racine carré de la trace de ces matrices de variance-covariance.

Les incertitudes totales sur $\kappa(\bar{\nu})$ et $n(\bar{\nu})$ contiennent la somme de :

- L'incertitude de la distribution en taille, $S_{\text{non inversé}}$: contenant la somme des incertitudes de chaque moment de la distribution en taille. Chaque incertitude est calculée à partir du rapport :

$$\frac{\hat{y} - \widehat{y_{b+inc}}}{b - (b + inc)}$$

où \hat{y} le spectre d'extinction calculé avec les moments de la distribution en taille, $\widehat{y_{b+inc}}$ le spectre calculé avec la distribution en taille dont un des moments appelé ici b a été multiplié par son incertitude. b peut donc être la concentration en nombre, le diamètre médian ou l'écart-type. L'incertitude, inc qui leur est attribuée est de 1%.

- L'incertitude de lissage, S_{lissage} : elle est déterminée à partir du vecteur d'état a priori, de son incertitude établie à 1% et des matrices identité I et de moyennage A qui caractérise la sensibilité du modèle aux ICR déterminés.
- L'incertitude de mesure, S_{Mesure} : déterminée à partir du bruit dans l'infrarouge et dans l'UV-visible. Auparavant c'était le rapport signal sur bruit qui était pris en compte. Nous avons ici une autre procédure qui détermine un bruit moyen dans les deux régions spectrales comportant à la fois le bruit instrumental et l'erreur faite par notre lissage du spectre tel que :

$$\text{Bruit}(\bar{\nu}) = \frac{|\text{Spectre expérimental brut}(\bar{\nu}) - \text{Spectre expérimental lissé}(\bar{\nu})|}{2} \quad 3.21$$

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre 3, la méthodologie de restitution des indices complexes de réfraction a été présentée. Cette approche numérique a été mise en place sur des particules de silice par *Herbin et al.*, elle associe les théories de Rayleigh et Mie, la SSKK et une méthode d'estimation optimale couplée à un processus itératif. Dans l'objectif d'améliorer l'estimation des ICR, nous avons fait quelques ajustements.

Le traitement de la distribution en taille a été amélioré afin de ne plus prendre un compte une efficacité de comptage empirique. Pour cela le même principe d'inversion basé sur la méthode d'estimation optimale a été utilisé. La distribution en taille est le paramètre assumé vrai lors de la procédure de restitutions des ICR, il a donc été important de valider cette distribution en couplant un dispositif expérimental plus approfondi (SMPS et APS couplés) et une méthode de restitution des paramètres de taille. L'utilisation de l'optique est devenue systématique afin de vérifier le lien entre la distribution en taille restituée et le spectre d'extinction expérimental. L'implémentation de la distribution en taille dans la routine d'inversion a également été modifiée pour faciliter le traitement. Une fonction Log-normale est directement calculée en utilisant les valeurs des moments de la distribution en taille expérimentale (N_a , \bar{D}_a et σ_a).

La MEO a elle aussi été adaptée et optimisée. Contrairement aux précédents travaux, nous avons ajouté la vérification de l'homogénéité des ICR en calculant à nouveau à chaque itération la SSKK. Au lieu de définir comme condition d'arrêt la valeur du RMS ou sur le nombre d'itérations, nous avons défini des critères de convergence basés sur les écarts de RMS au cours des itérations. On s'assure alors que l'algorithme continue tant que le RMS s'améliore. Finalement, les différentes sources d'erreurs à l'issue de la MEO, qu'elles soient expérimentales ou numériques ont été prises en considération dans l'algorithme et notamment celle sur l'erreur du lissage que nous effectuons sur le spectre brut expérimental.

En couplant cette méthode d'inversion (**Figure 31**) au dispositif expérimental présenté au chapitre 2, il est possible de déterminer au mieux les indices complexes de réfraction sur une large gamme de nombre d'onde et avec une haute résolution spectrale. Ce principe est appliqué à des composés de sources minérales dans les chapitres suivants.

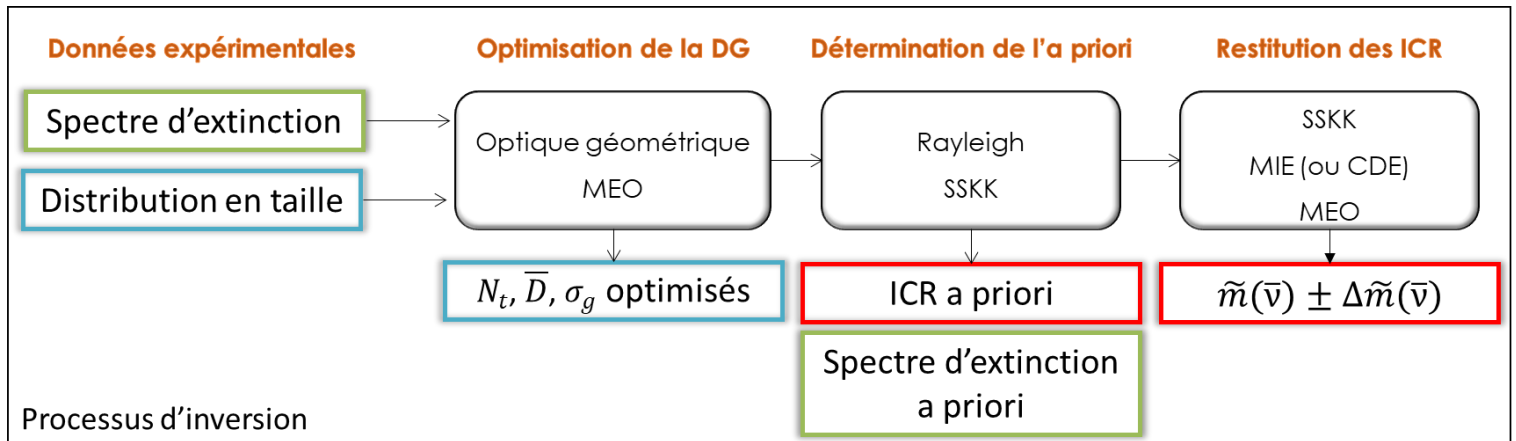


Figure 31 Représentation schématique du processus d'inversion mis en place dans cette thèse. Les encarts noirs représentent les différents outils numériques utilisés.

3.6 Références

- [1] Hubert P, Herbin H, Visez N, Pujol O, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental set-up and application to amorphous silica particles. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;200:320–7. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.037>.
- [2] Herbin H, Pujol O, Hubert P, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;200:311–9. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.005>.
- [3] Deguine A, Petitprez D, Clarisse L, Guðmundsson S, Outes V, Villarosa G, et al. Complex refractive index of volcanic ash aerosol in the infrared, visible, and ultraviolet. *Appl Opt* 2020;59:884. <https://doi.org/10.1364/AO.59.000884>.
- [4] Thornburg J, Cooper SJ, Leith D. Counting efficiency of the API Aerosizer. *J Aerosol Sci* 1999;30:479–88. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00073-1](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00073-1).
- [5] Hubert P. Spectres d’extinction de particules minérales et restitution des indices complexes de réfraction dans l’Infrarouge et l’UV-Visible. Université de Lille, 2016.
- [6] Palmer PI, Barnett JJ, Eyre JR, Healy SB. A nonlinear optimal estimation inverse method for radio occultation measurements of temperature, humidity, and surface pressure. *J Geophys Res Atmos* 2000;105:17513–26. <https://doi.org/10.1029/2000JD900151>.
- [7] Rodgers CD. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding*. vol. 2. WORLD SCIENTIFIC; 2000. <https://doi.org/10.1142/3171>.
- [8] Hervé H, Dubuisson P. *Observation infrarouge de l’atmosphère terrestre*. London: ISTE editions; 2016.
- [9] Liu W, Osmondson BL, Bischof OF, Sem GJ, Transactions SSAE, Journal S, et al. Calibration of Condensation Particle Counters Published by: SAE International Stable URL : <https://www.jstor.org/stable/44720942> Calibration of Condensation Particle Counters 2020;114:85–91.
- [10] Volckens J, Peters TM. Counting and particle transmission efficiency of the aerodynamic particle sizer. *J Aerosol Sci* 2005;36:1400–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.03.009>.
- [11] Altarelli M, Dexter DL, Nussenzveig HM, Smith DY. Superconvergence and Sum Rules for the Optical Constants. *Phys Rev B* 1972;6:4502–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4502>.

- [12] Valerio L, Saarinen JJ, Peiponen K-E, Vartiainen EM. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. vol. 110. First édit. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2005. <https://doi.org/10.1007/b138913>.
- [13] Bachrach RZ, Brown FC. Exciton-Optical Properties of TlBr and TlCl. *Phys Rev B* 1970;1:818–31. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.818>.
- [14] Tisdale RT, Glandorf DL, Tolbert MA, Toon OB. Infrared optical constants of low temperature H₂SO₄ solutions representative of stratospheric sulfate aerosols. *J Geophys Res* 1998;103:25353–70.
- [15] Biermann UM, Luo BP, Peter T. Absorption Spectra and Optical Constants of Binary and Ternary Solutions of H₂SO₄, HNO₃, and H₂O in the Mid Infrared at Atmospheric Temperatures. *J Phys Chem A* 2000;104:783–93. <https://doi.org/10.1021/jp992349i>.
- [16] Mishchenko MI, Travis LD, Mackowski DW. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1996;55:535–75. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(96\)00002-7](https://doi.org/10.1016/0022-4073(96)00002-7).
- [17] Alexander JM, Laskina O, Meland B, Young MA, Grassian VH, Kleiber PD. A combined laboratory and modeling study of the infrared extinction and visible light scattering properties of mineral dust aerosol. *J Geophys Res Atmos* 2013;118:435–52. <https://doi.org/10.1029/2012JD018751>.
- [18] Reed BE, Peters DM, McPheat R, Smith AJA, Grainger RG. Mass extinction spectra and size distribution measurements of quartz and amorphous silica aerosol at 0.33–19 μm compared to modelled extinction using Mie, CDE, and T-matrix theories. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;199:52–65. <https://doi.org/10.1016/J.JQSRT.2017.05.011>.
- [19] Hudson PK, Gibson ER, Young MA, Kleiber PD, Grassian VH. Coupled infrared extinction and size distribution measurements for several clay components of mineral dust aerosol. *J Geophys Res* 2008;113:D01201. <https://doi.org/10.1029/2007JD008791>.

Introduction aux résultats

L'ensemble de la méthodologie mise en place pour la restitution des indices complexes de réfraction a été présenté dans les chapitres précédents. Les approches expérimentales et théoriques ont été optimisées dans l'optique d'améliorer au mieux la restitution des ICR. Le choix des aérosols désertiques a été mis en avant dans le premier chapitre. L'objectif de cette thèse n'est pas seulement de restituer les meilleurs ICR possibles de l'échantillon de Gobi mais aussi de comprendre s'il est possible de faire un lien entre les propriétés optiques de l'échantillon naturel et celles des éléments qui composent l'échantillon. Pour cela les indices complexes de réfraction des composés majoritaires présents dans l'échantillon de poussières désertiques de Gobi sont restitués. Il en est de même avec les ICR de Gobi, qui seront ensuite comparés à ceux des composés purs. De nombreuses études ont besoin de connaître les propriétés optiques de leur échantillon naturel. Pour cela, elles utilisent les indices de composés bruts présents dans la littérature et les combinent suivant la composition chimique de l'échantillon étudié. Pour mélanger les ICR, des approximations des milieux effectifs décrivant l'état de mélange des particules existent. Ayant à disposition les ICR des composés bruts présents dans Gobi, les ICR de Gobi et la connaissance de la composition chimique, nous essayerons d'appliquer différentes théories présentes dans la littérature et de pouvoir valider ou non ces approches.

Dans les chapitres qui suivent, les résultats sont présentés. En premier lieu, les résultats de chaque restitution des ICR des composés purs sont détaillés individuellement. Puis dans un dernier chapitre, les résultats concernant Gobi sont analysés et discutés.

Chapitre 4 : Détermination des indices Complexes de réfraction des composés purs

Partie 1 : L'illite		100
4.1.1	Spectres d'extinction et distribution en taille	101
4.1.2	Optimisation de la distribution en taille	105
4.1.3	Application du processus d'inversion : calcul d'une extinction a priori à partir de la théorie de Rayleigh	107
4.1.4	Application de la méthode d'estimation optimale et restitution des indices complexes de réfraction	110
4.1.5	Vérification de la reproductibilité	113
4.1.6	Conclusions	116
4.1.7	Références	117
Partie 2 : Le quartz		119
4.2.1	Indices ordinaires et extraordinaires	120
4.2.2	Spectres d'extinction et distribution en taille	121
4.2.3	Calcul d'une extinction a priori à partir de Rayleigh et de la méthode <i>Continuous Distribution of Ellipsoids</i>	124
4.2.4	Restitution des indices complexes de réfraction du quartz	129
4.2.5	Conclusions	131
4.2.6	Références	133
Partie 3 : La calcite		135
4.3.1	Spectres d'extinction et distribution en taille	136
4.3.2	Applications du processus d'inversion	140
4.3.3	Restitutions des indices complexes de réfraction de la calcite	143
4.3.4	Conclusions	145
4.3.5	Références	146

4 Détermination des Indices Complexes de Réfraction des composés purs

Partie 1 : L'illite

Dans cette section, l'expérimentation et le travail d'inversion des indices complexes de réfraction de l'illite sont présentés. La sensibilité des spectres d'extinction à la distribution en taille sera mise en avant. L'ensemble du processus et sa reproductibilité seront vérifiés.

L'illite est un composé argileux de formule chimique : $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}$ et sa densité est égale à 2,8. C'est un cristal prismique, comme le mica et d'autres phyllosilicates. Elle est commune dans les sédiments, les sols et les roches sédimentaires argileuses.

Dans la littérature, quelques informations sur les ICR de l'illite sont disponibles. Cependant ces ICR restent incomplets et sont déterminés à partir de mesures sur des pastilles compressées ou avec des poudres non remises en suspension. Dans la base de données ARIA, les ICR de l'illite proviennent de *Querry et al. (1987)* [1]. Ces données ne couvrent qu'un domaine spectral dans l'infrarouge. Pour étendre les ICR sur l'ensemble de notre région spectrale, les données d'ICR issus de deux autres études sont ajoutés à partir de 4000 cm^{-1} jusqu'à 40000 cm^{-1} , ce sont ceux de *Egan et al. (1979)* et *Glotch et al. (2007)* [2,3].

La **Figure 32** regroupe les trois jeux de données des ICR de l'illite issus de la littérature.

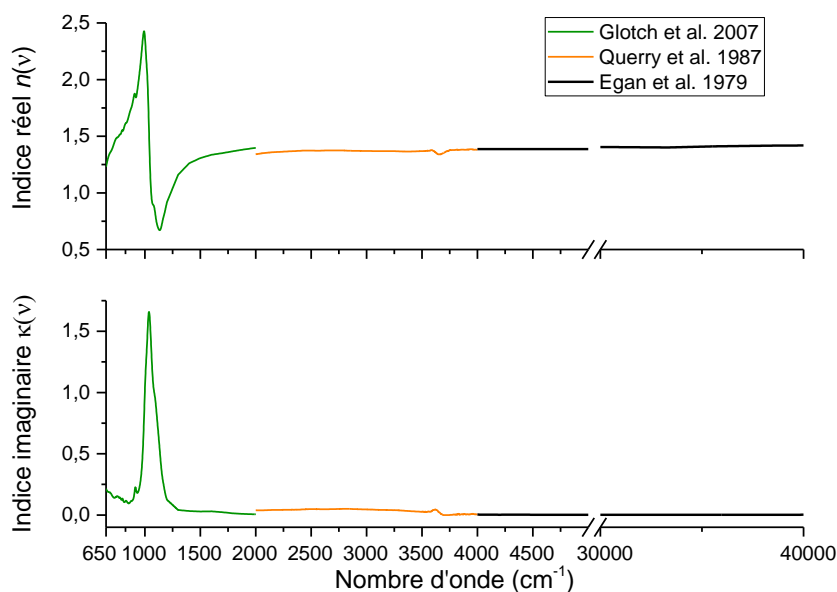


Figure 32 Indices complexes de réfraction de l'illite de 650 à 40 000 cm^{-1} en combinant trois études de la littérature.

Il est notamment possible de noter la discontinuité entre les études de *Glotch et al.* et de *Querry et al.* à 2000 cm^{-1} . A cet endroit, les ICR ne sont donc pas les mêmes pour les deux études et ne sont donc pas reliés par les relations de Kramers-Kronig. Afin de rendre ces trois jeux de données compatibles, il a fallu les ajuster entre eux en appliquant aux données de *Glotch et al.* un facteur de 0,96 pour l'indice réel et de 6,84 pour la partie imaginaire. Ce besoin de rassembler plusieurs études pour couvrir une large gamme spectrale est une raison supplémentaire de chercher à restituer un jeu d'indices pour lesquels les parties réelles et imaginaires sont homogènes et reliées par le lien de causalité de Kramers-Kronig.

4.1.1 Spectres d'extinction et distribution en taille

Les spectres d'extinction enregistrés pour les particules d'illite remise en suspension sont présentés dans la Figure 33.

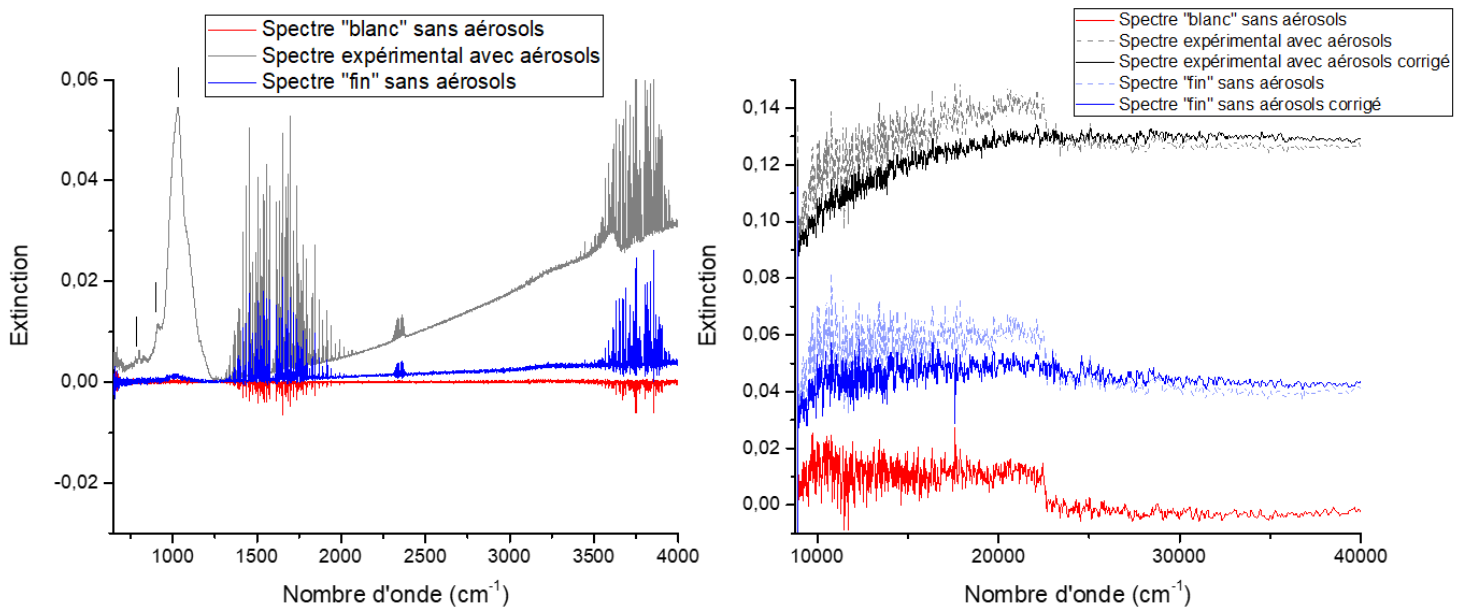


Figure 33 Spectres d'extinction de l'illite enregistrés avec l'IRTF (à gauche) et le spectromètre UV-Visible (à droite). Les spectres de Blancs au début (en rouge) et à la fin (en bleu) de l'expérience sont présentés. La position des bandes IR sont marqués par des segments.

Dans la partie infrarouge, les bandes caractéristiques de l'illite sont détaillées dans le **Tableau 5**. La bande d'absorption principale est située à 1035 cm^{-1} et correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O. On retrouve les bandes d'absorption caractéristiques de la silice amorphe, le composé élémentaire le plus important dans l'illite. La bande d'absorption à 912 cm^{-1} est une bande récurrente chez les argiles due aux élongations des groupes hydroxyles avec les atomes environnants tel que le calcium dans le cas de l'illite. Dans notre processus d'inversion, une attention toute particulière y est portée car celle-ci se trouve à la limite spectrale de l'approximation de Rayleigh. Les bandes provenant de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sont très présentes entre 1300 et 4000 cm^{-1} . Celles-ci sont dues aux impulsions du gaz porteur réalisées lors de la mise en suspension.

Sur le spectre à gauche de la **Figure 33**, l'extinction augmente avec le nombre d'onde. Cette augmentation est causée par la hausse de l'efficacité de diffusion lorsque la longueur d'onde de la lumière devient plus petite que la taille des particules (section 1.4.1.2).

La partie droite de la **Figure 33** présente l'extinction enregistrée dans la région spectrale de l'UV-visible. Le blanc effectué avant la mise en marche de l'agitation des particules, comporte une baisse soudaine de l'extinction à 22500 cm^{-1} . Cette diminution ne provient pas des aérosols étant donné que lors du blanc aucune particule n'est présente dans les cellules. Le même changement rapide de l'extinction est visible dans les extinctions enregistrées à la suite du blanc. La stabilité des lampes halogène et deutérium est certainement à l'origine de ce phénomène. Lorsqu'il a lieu, systématiquement le blanc est soustrait à l'extinction afin de corriger cette erreur. Sur la **Figure 33**, en pointillé apparaissent les spectres non corrigés et en trait plein noir et bleu, ceux corrigés par le blanc (en rouge). Contrairement à l'infrarouge, l'UV-visible présente des oscillations larges. Ces dernières sont dues aux interférences constructives et destructives entre les ondes diffractées et transmises. Dans cette région spectrale, les indices sont quasiment constants et la diffusion est prédominante. Ainsi la taille des particules affecte fortement l'extinction.

Attribution des modes de vibration	Littérature en cm^{-1}	Expérimental en cm^{-1}
$\nu(\text{Si-O})$ symétrique	800	790
$\delta(\text{Al-Al-OH})$	920	912
$\nu(\text{Si-O})$ asymétrique	1035	1030
$\nu(\text{O-H})$ groupe hydroxyle structurel	3615	3602

Tableau 5 Attribution des différents modes de vibration de l'illite. Les valeurs de la littérature proviennent de Van Olphen et Fripiat (1979) et Kitamura et al. (2020). Les valeurs expérimentales sont obtenues depuis le spectre de la Figure 33. ν correspond aux vibrations d'une élévation de la liaison et δ à des vibrations de déformation angulaire

Le spectre d'extinction enregistré avec le détecteur InGaAs dans la région de l'infrarouge proche est présenté **Figure 34** (voir section 2.3.1.3). Celui-ci, tout comme dans l'UV-visible ne présente aucune bande d'absorption mais une pente de diffusion. L'utilisation de ce spectre permet de couvrir la gamme spectrale manquante entre les spectres enregistrés à la **Figure 33**.

Sur la Figure 34, à droite, l'extinction dans le proche infrarouge permet de vérifier la continuité entre le spectre dans l'infrarouge thermique et celui dans l'UV-visible. Le spectre d'extinction provenant du détecteur MCT s'arrête à 4000 cm^{-1} où reprend exactement à cet endroit l'extinction enregistrée par l'InGaAs. Une interpolation polynomiale est effectuée entre 7500 et 8900 cm^{-1} afin de permettre la

continuité entre les spectres provenant de l'InGaAs et de l'UV-visible [4]. Les extinctions sont cohérentes entre elles et confirment que la distribution en taille des particules est la même dans les deux cellules (IR et UV).

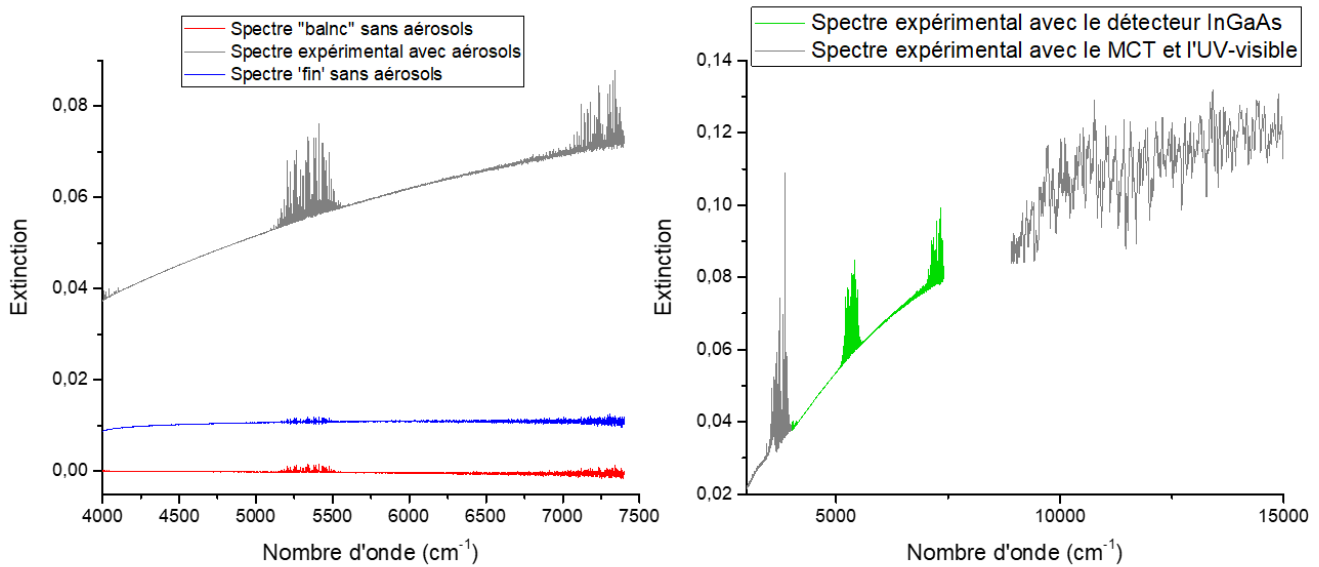


Figure 34 A gauche : Spectres d'extinction enregistrés par l'IRTF avec le détecteur InGaAs (région du proche IR). Les spectres de Blancs au début (en rouge) et à la fin (en bleu) de l'expérience sont présentés. A droite: le spectre d'extinction de l'illite enregistré avec l'InGaAs intercalé entre le spectre d'extinction IR et celui dans l'UV-visible

Pour restituer sans influence des composés gazeux et réduire le bruit instrumental, les spectres des particules étudiées sont lissés en utilisant la méthode de lissage de Savitzky-Golay [5]. Lorsqu'il y a présence de vapeur d'eau et du dioxyde de carbone au niveau d'une bande d'absorption caractéristique de l'échantillon, le lissage est tout de même possible étant donné que les raies gazeuses sont beaucoup plus fines que la bande d'absorption des particules.

A l'extrémité du trajet des aérosols, les distributions en taille sont mesurées avec l'APS et le SMPS. Celles-ci sont traitées comme décrit dans la section 2.2.4 du deuxième chapitre. Pour l'APS, le diamètre géométrique équivalent a été calculé à partir du diamètre aérodynamique et de la densité de l'illite, $d=2,8$. Les moments expérimentaux des distributions sont donnés dans le **Tableau 6** :

Distribution en taille	Concentration totale, particules.cm ⁻³ , N_t	Diamètre géométrique moyen, μm , \bar{D}	Ecart-type géométrique, σ
APS	737	0,72	1,56
SMPS	18994	0,289	1,72

Tableau 6 Moments issus des distributions en taille APS et SMPS, calculés par AIM et corrigés par la densité et le facteur de dilution

La **Figure 35** représente les distributions en taille des deux instruments, exprimées en dN/dD afin de pouvoir tracer sur une même figure, la distribution en taille et la fonction Log-Normale qui lui est associée. Les moments de chaque fonction sont disposés dans les tableaux de la **Figure 35**. La fonction obtenue après association des données SMPS et APS est tracée à la **Figure 36**. Elle sera utilisée comme première approximation de la distribution en taille correspondante à l'extinction enregistrée. En ajoutant la distribution en taille de l'APS à celle du SMPS, le diamètre moyen est décalé vers les plus grands diamètres et l'écart-type est légèrement augmenté.

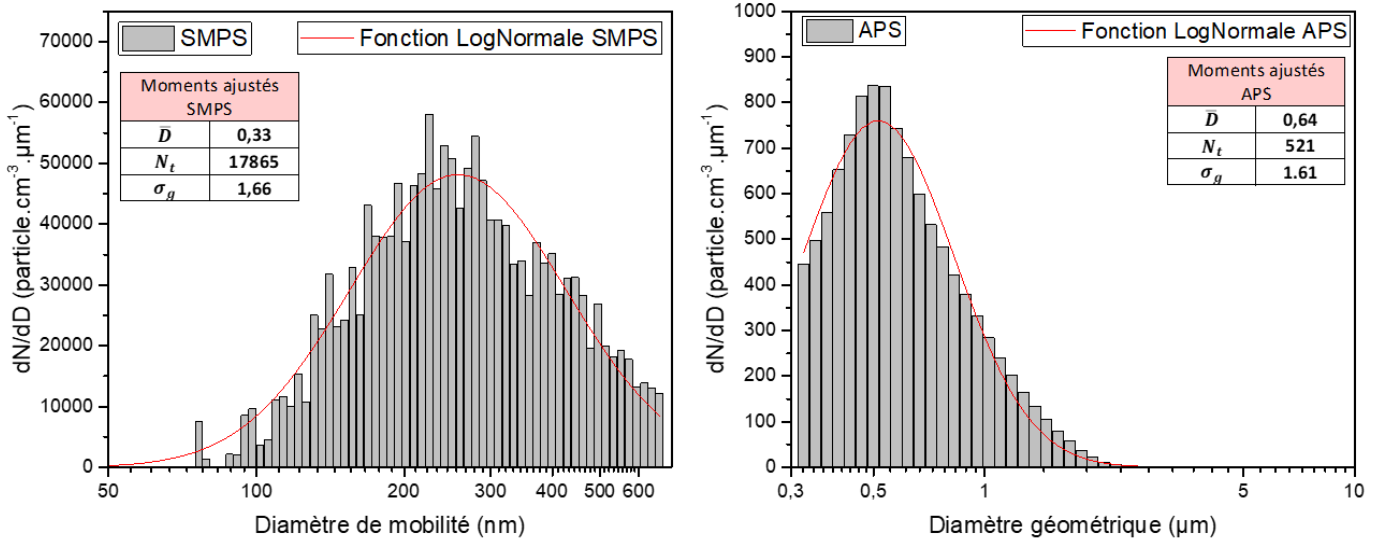


Figure 35 Distribution en taille des particules d'illite mesurées avec l'APS et le SMPS. Les fonctions Log-Normales et leurs moments associés aux deux distributions sont présentés.

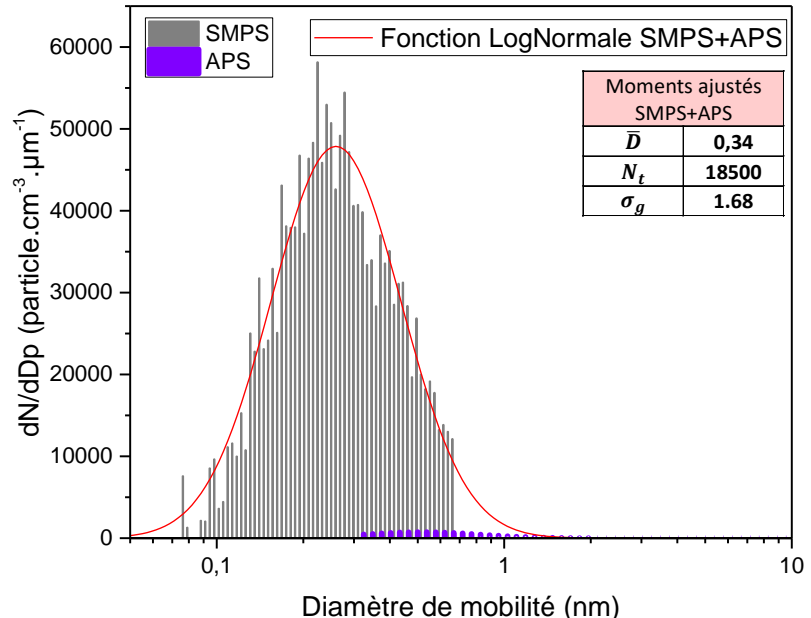


Figure 36 Fusion des données de l'APS et du SMPS en une seule loi Log-Normale (en rouge). Les moments de la distribution en taille sont présentés dans le tableau.

4.1.2 Optimisation de la distribution en taille

Comme présenté dans la **Figure 37**, la distribution en taille expérimentale ne permet pas de restituer l'extinction expérimentale de l'illite. Cela est dû aux nombreuses hypothèses faites lors du calcul de la distribution en taille telles que : l'efficacité de comptage des instruments, le facteur de forme qui considère que les particules sont sphériques et la densité que nous ne connaissons pas exactement (notamment pour les composés non industrialisés). L'étape suivante consiste alors à optimiser la distribution en taille en utilisant la méthode d'estimation optimale (MEO). Les paramètres d'entrée sont les ICR de l'illite présents dans la littérature (**Figure 32**), le spectre d'extinction expérimental et les moments de la distribution Log-Normale (SMPS et APS fusionnés). Les indices de la littérature étant très incertains dans la région spectrale de l'infrarouge, la MEO est appliquée à partir de 5700 cm^{-1} .

Une fois la MEO appliquée, le spectre d'extinction simulé avec cette nouvelle distribution en taille optimisée est obtenu. Elle permet de restituer les moments de la distribution en taille qui simulent une extinction cohérente avec le spectre expérimental. La position du maximum d'absorption dans l'UV-visible est respectée et Il est tout de même important de disposer des moments expérimentaux, ceux sont les valeurs de départ donnés dans la MEO. Comme analysée dans la section 3.3, la routine d'inversion de la distribution en taille a besoin de variabilités contraintes pour le diamètre moyen et l'écart-type. Ainsi il est important de connaître une valeur de départ suffisamment cohérente de ces deux paramètres.

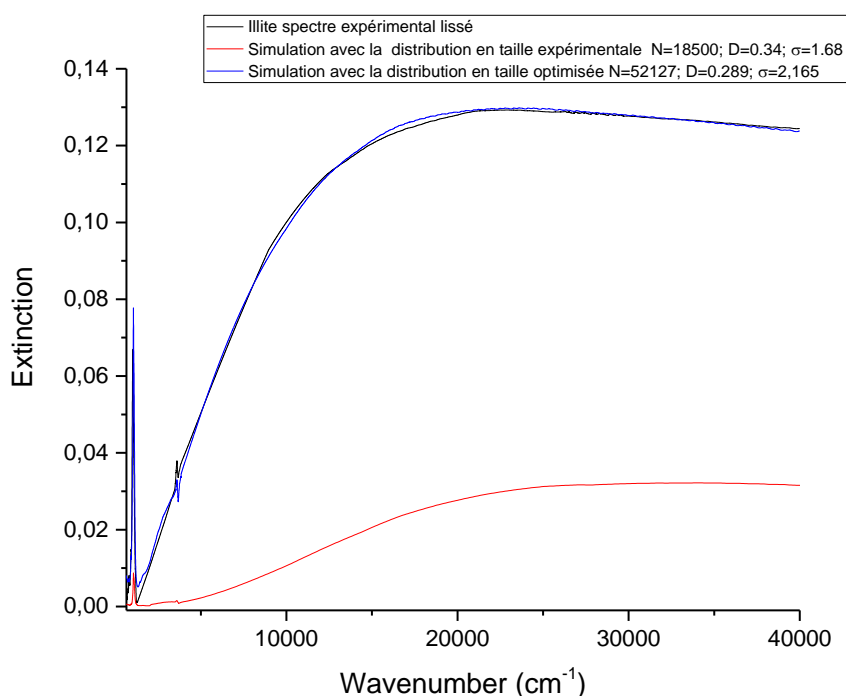


Figure 37 Simulation de l'extinction de l'illite avec la distribution en taille expérimentale (en rouge) et la distribution optimisée issue de la méthode d'estimation optimale (en bleu).

Cette nouvelle distribution en taille optimisée est vérifiée en utilisant les lois de l'optique géométrique, dépendant seulement de la distribution en taille des particules (1.4.1.2 et 3.3). Sur la **Figure 38**, l'extinction calculée avec les moments optimisés et l'optique géométrique est tangente avec l'extinction expérimentale à partir de 20000 cm^{-1} . Ce calcul permet de valider la distribution en taille optimisée, indépendamment des ICR.

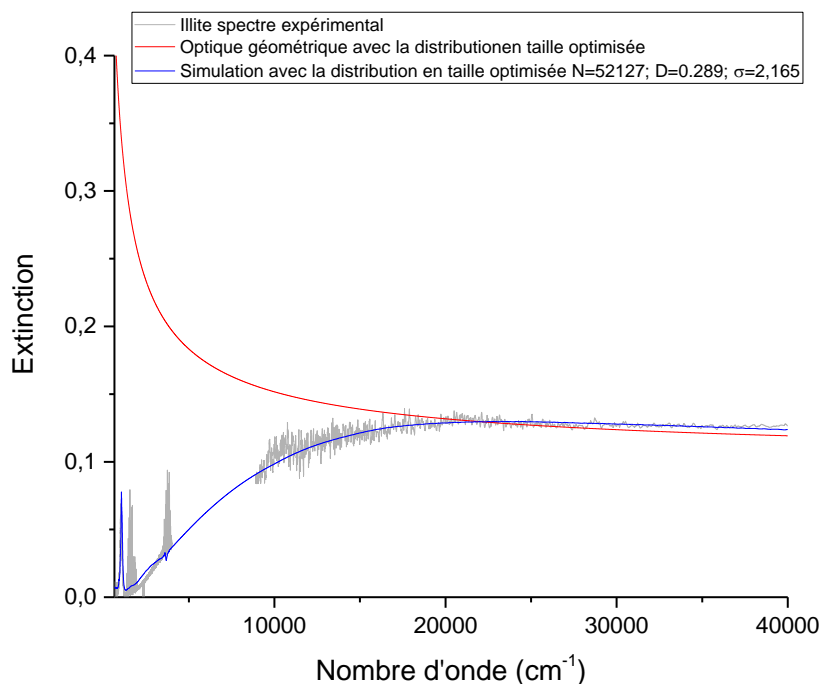


Figure 38 Vérification de la distribution en taille restituée par la MEO avec l'optique géométrique (en rouge).

La simulation faite à partir des ICR de la littérature restituée déjà à cette étape une estimation très proche de l'extinction expérimentale. Cependant, en dessous de 5700 cm^{-1} , l'extinction ne correspond pas à celle mesurée par l'IRTF (**Figure 39**). Les maximums d'absorption sont décalés vers les grands nombres d'onde et l'intensité ne correspond pas. Le pic d'absorption (1030 cm^{-1}) est significativement décalé par rapport à la fréquence calculée avec les ICR de la littérature (1059 cm^{-1}). *Steyer et al.* supposent que ceci est causé par le fait que l'absorption expérimentale présente une absorption de surface contrairement à l'absorption théorique calculée à partir d'ICR d'illite sous forme de cristal.[6] La différence d'intensité entre les pics d'absorption est souvent associée à la taille et la forme des particules [7]. Ici, la distribution en taille a été validée par l'optique géométrique, ainsi l'erreur peut provenir également des ICR utilisés. C'est pourquoi il est important d'améliorer les ICR de la littérature en appliquant la méthode d'inversion présentée dans cette thèse.

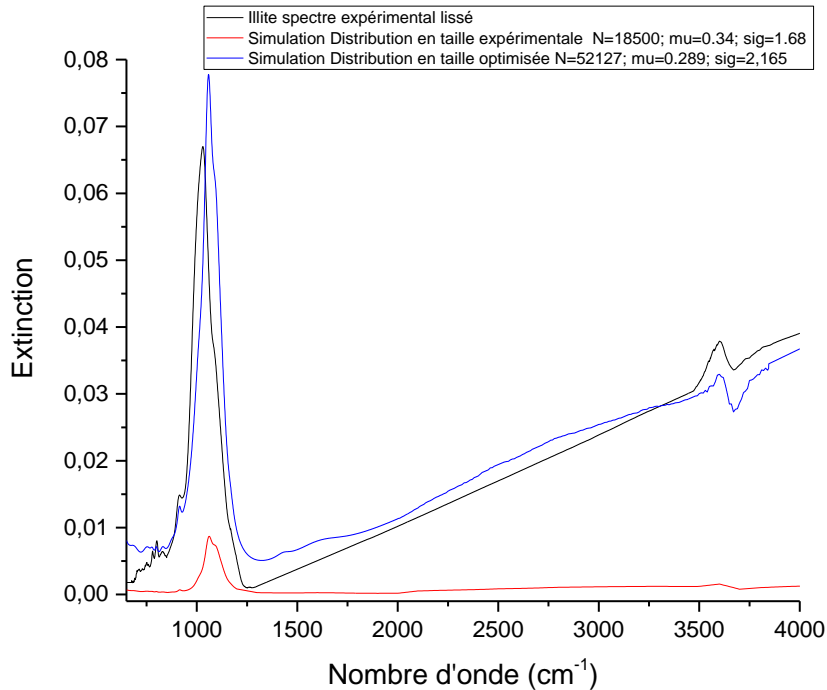


Figure 39 Simulation de l'extinction de l'illite de 650 à 4000 cm^{-1} avec la distribution en taille expérimentale (en rouge) et la distribution optimisée issue de la méthode d'estimation optimale (en bleu).

4.1.3 Application du processus d'inversion : calcul d'une extinction a priori à partir de la théorie de Rayleigh

Le spectre d'extinction de l'illite est obtenu et lissé sur une gamme spectrale allant de 650 à 40000 cm^{-1} et sa distribution en taille est optimisée. L'étape suivante consiste à restituer les indices complexes de réfraction par le biais de la forme soustraite des relations de Kramers-Kronig et des théories de diffusion. Une première estimation de la partie imaginaire est calculée à partir de la théorie de Rayleigh et l'extinction expérimentale. L'équation de diffusion de Rayleigh est appliquée de 650 à 1300 cm^{-1} qui correspond à la base du pic d'absorption principal. La partie réelle est déterminée par la relation de Kramers-Kronig et d'un point d'ancrage situé à 22000 cm^{-1} . Ensuite l'extinction simulée est calculée grâce à la théorie de Mie. Les ICR sont ajustés afin de minimiser la différence entre le spectre calculé et le spectre expérimental. La **Figure 40** révèle l'extinction calculée à l'issue de l'inversion.

L'extinction résultante est proche de l'extinction expérimentale, mais le maximum d'absorption est décalé et l'intensité est trop faible dans l'IR. La pente de diffusion semble être trop importante et ne reproduit pas la bande d'absorption située à 3602 cm^{-1} . L'ajustement étant fait seulement de 650 à 1300 cm^{-1} , la pente de diffusion n'est pas prise en compte dans le calcul de différence entre le spectre calculé et le spectre expérimental.

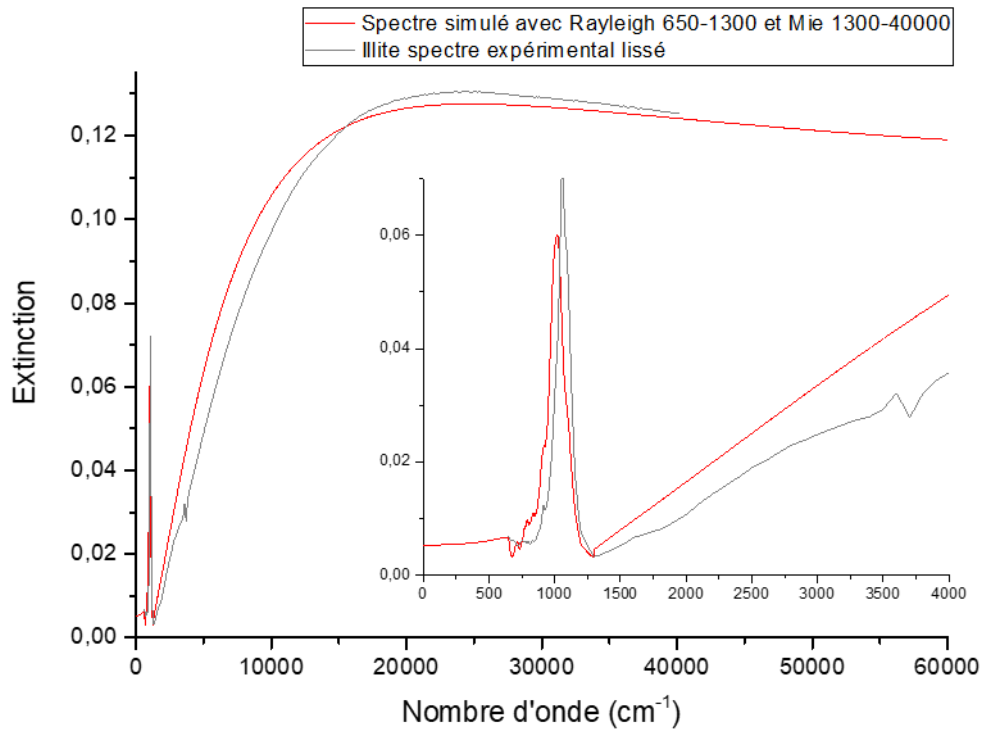


Figure 40 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental lissé de l'illite et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie de Rayleigh entre 650 et 1300 cm^{-1} et celle de Mie de 1300 à 40000 cm^{-1} .

D'après le calcul du paramètre de taille, la théorie de Rayleigh peut être appliquée jusqu'à 4000 cm^{-1} où $\alpha = 0,36 \ll 1$ (voir section 1.4.1.2). Sur la **Figure 41**, un nouveau spectre simulé issu du processus d'inversion est présenté avec cette fois-ci l'approximation de Rayleigh qui est faite jusqu'à 4000 cm^{-1} .

La simulation de la bande d'absorption principale est améliorée mais reste décalée vers les petits nombres d'onde. Dans ce cas de figure, la pente de diffusion entre en compte dans le calcul des RMS et est modifiée à chaque itération. La théorie de Rayleigh permet de calculer la partie imaginaire de la bande d'absorption à 3602 cm^{-1} mais malgré des itérations répétées (53 itérations) l'extinction expérimentale n'est pas reproduite. Dans la routine, lors du calcul de $Diff \kappa$ à chaque itération (équations 3.19 et 3.20), un frein est ajouté à l'équation. C'est-à-dire que l'estimation de cette différence par Rayleigh est multipliée par un coefficient freinant l'algorithme pour permettre de tendre vers le spectre expérimental petit à petit. Ce frein a été levé pour pouvoir accélérer la convergence notamment entre 1300 et 4000 cm^{-1} . Cette approche n'a pas permis de re-simuler l'extinction expérimentale entre 1300 et 4000 cm^{-1} . Il est compliqué de restituer l'oscillation à 3602 cm^{-1} car dans cette région il y a concurrence entre l'absorption et la diffusion.

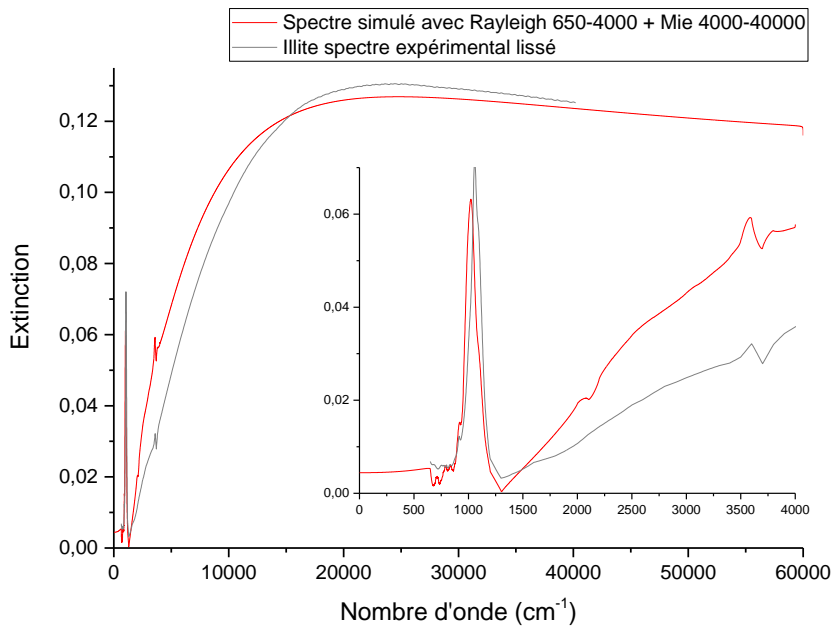


Figure 41 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental lissé de l'illite et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie de Rayleigh entre 650 et 4000 cm^{-1} et celle de Mie de 4000 à 40000 cm^{-1} .

Lors de l'optimisation de la distribution en taille, il a été montré que l'extinction entre 1300 et 4000 cm^{-1} était finalement plus proche de la courbe expérimentale que lors des inversions faites ci-dessus. De ce fait, les ICR de la littérature sont utilisés comme première estimation sur cette région spectrale à la suite de Rayleigh de 650 à 1300 cm^{-1} . La **Figure 42** présente le résultat de cette inversion. Ici l'algorithme reproduit la pente de diffusion et la forme de l'oscillation à 3602 cm^{-1} est cohérente. Cette inversion est à nouveau optimisée pour obtenir finalement le spectre d'extinction de la **Figure 43**.

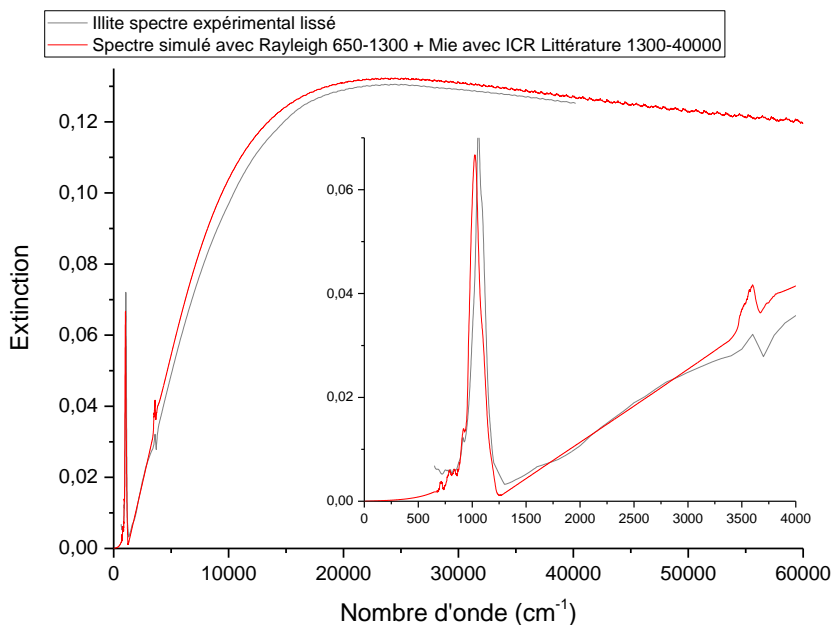


Figure 42 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental lissé de l'illite et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant les ICR de la littérature comme premier a priori entre 1300 et 40000 cm^{-1} .

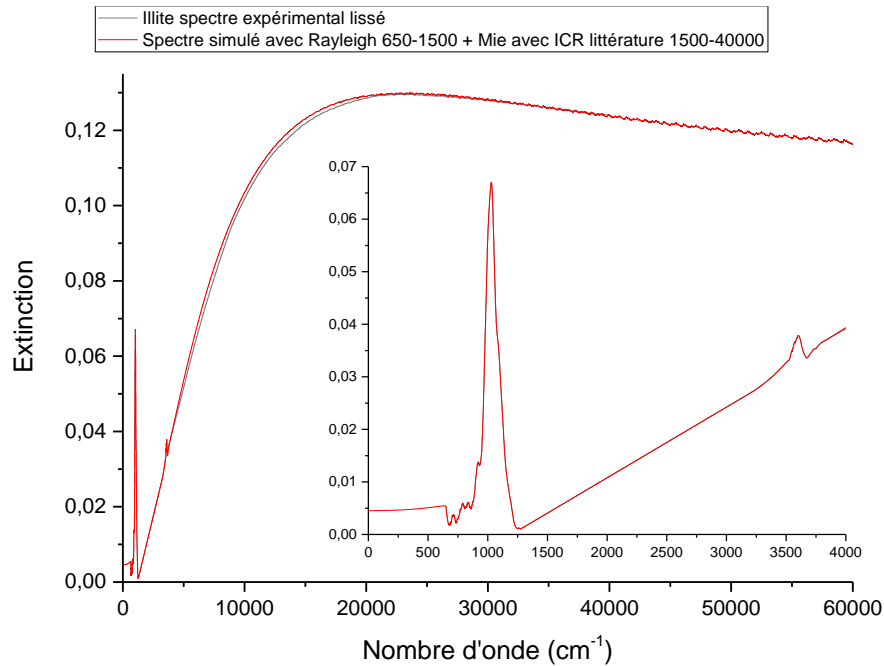


Figure 43 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental avec un nouveau lissage de l'illite et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie de Rayleigh entre 650 et 1500 cm^{-1} et les ICR de la littérature comme premier a priori entre 1500 et 40000 cm^{-1} .

Pour passer du résultat présenté dans la **Figure 42** à celui de la **Figure 43**, le lissage du spectre d'extinction a été modifié dans deux zones spectrales. Pour une extinction inférieure à 800 cm^{-1} , le lissage a été amélioré afin de garder une extinction constante. Ce biais est certainement dû aux limites de détection. La deuxième amélioration concerne la pente de diffusion entre 1500 et 3600 cm^{-1} , en effet celle-ci a été extrapolée de manière linéaire. La présence de bandes d'absorption de la vapeur d'eau et du CO_2 peut influencer l'extinction de part et autre de celles-ci. Entre 1500 et 3600 cm^{-1} , il n'y a pas de bande d'absorption provenant des particules d'illite, donc toute déformation de la pente de diffusion provient des bandes d'absorption de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone (voir **Figure 33**). De plus, la théorie de Rayleigh est appliquée jusqu'à 1500 cm^{-1} au lieu de 1300 cm^{-1} pour permettre de reproduire intégralement la bande principale d'absorption. Le spectre issu de l'inversion des ICR (**Figure 43**) reproduit quasi exactement le spectre expérimental lissé.

4.1.4 Application de la méthode d'estimation optimale et restitution des indices complexes de réfraction

Les ICR restitués précédemment par le biais de Rayleigh permettent d'obtenir un spectre simulé suffisamment proche de l'extinction expérimentale donnant accès à des ICR a priori satisfaisant. A partir de ces ICR et du spectre d'extinction expérimental, la méthode d'estimation optimale est appliquée. Le spectre simulé à la fin de la procédure MEO est montré à la **Figure 44**.

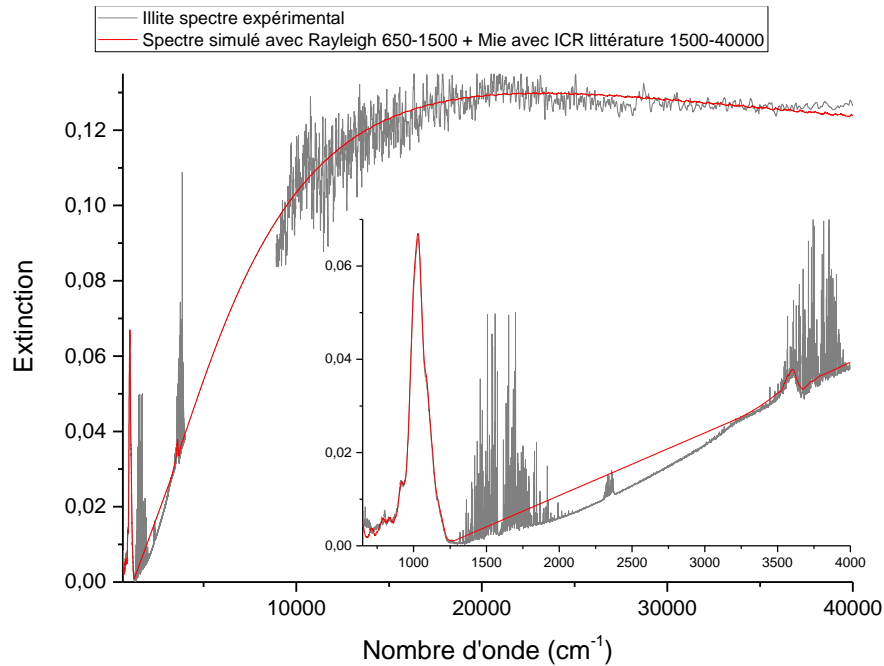


Figure 44 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental brut de l'illite et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie de Rayleigh entre 650 et 1500 cm^{-1} et les ICR de la littérature comme premier a priori entre 1500 et 40000 cm^{-1} .

Le spectre calculé à la dernière itération de la MEO est tracé **Figure 44** avec le spectre d'extinction expérimental brut comportant le bruit instrumental. L'extinction simulée reproduit parfaitement l'extinction expérimentale dans la limite du bruit. Les parties réelles et imaginaires restituées par l'ensemble de l'algorithme d'inversion sont présentés sur la **Figure 45**.

Les indices restitués de l'illite sont comparés à ceux présents dans la littérature. Dans la région du visible et de l'ultraviolet les indices sont similaires. Dans l'infrarouge, comme attendu, les ICR restitués sont décalés vers les petits nombres d'onde et la résolution est améliorée permettant d'accéder à des variations spectrales plus fines. La résolution de *Glotch et al.* est de 2 cm^{-1} alors que dans cette étude elle est de 0,5 cm^{-1} . Les valeurs maximales des ICR sont également différentes, ici ce n'est pas dû à une différence de distribution en taille ou de composition chimique, il s'agit bien d'une amélioration de ces ICR. Les ICR restitués sont ceux du matériau et donc indépendants de la distribution en taille contrairement à l'extinction.

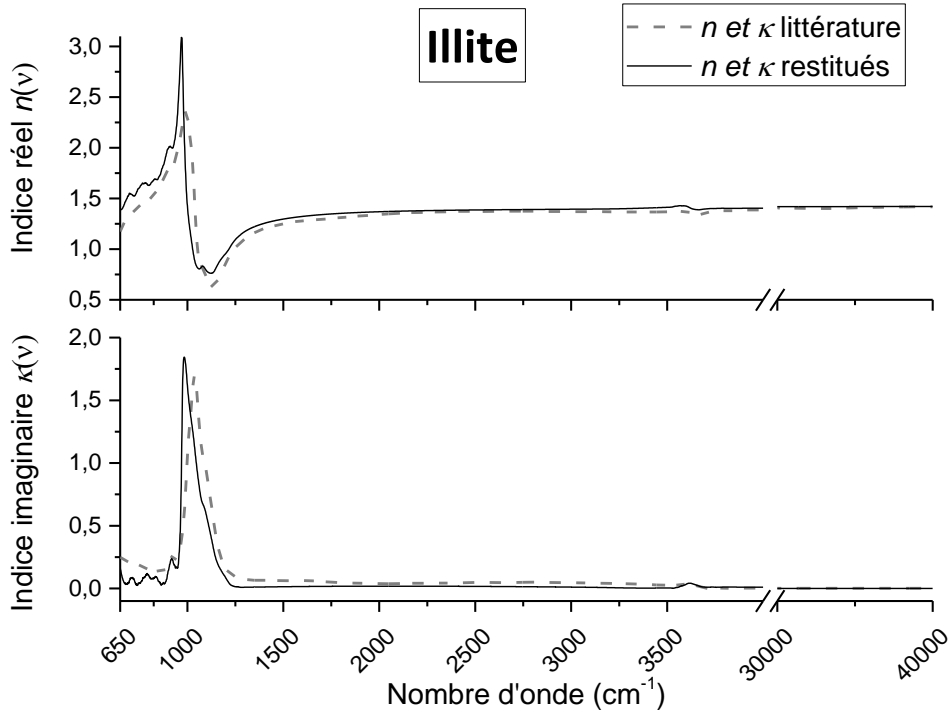


Figure 45 Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction de l'illite restitués de 650 à 40000 cm^{-1} .

Le **Tableau 7** résume les calculs d'incertitudes sur les indices de réfraction restitués.

Illite	$Ext_{exp} - Ext_{calc}$	$\Delta_{tot}n$	$\Delta_{tot}\kappa$
IR	$2,2 \times 10^{-3} \%$	2,1 %	1,1 %
NIR-Visible-UV	$5,4 \times 10^{-3} \%$	1,9 %	1,0 %

Tableau 7 Tableau récapitulatif des paramètres a priori et issus de la méthode d'estimation optimale

Dans le **Tableau 7**, la valeur de la différence entre l'extinction expérimentale et calculée correspond à la valeur moyenne de cette différence dans la région de l'IR (650 à 4000 cm^{-1}) et celle de proche infrarouge-UV-visible (4000 à 40000 cm^{-1}).

L'indice réel est restitué avec une erreur sur l'ensemble du spectre de 1,92 % et 1,02% pour l'indice imaginaire. Les détails des incertitudes déterminées par la MEO sont fournis à l'**Annexe 3**. À noter que l'incertitude liée à la distribution en taille, dont nous avons optimisé les moments, est de 1,90 % pour l'indice réel et $1,40 \times 10^{-2} \%$ pour la partie imaginaire, ceci mettant en avant le fait que notre méthodologie permette de réduire cette incertitude.

4.1.5 Vérification de la reproductibilité

On cherche à vérifier si les ICR restitués précédemment sont reproductibles et applicables à n'importe quel échantillon d'illite. Pour cela, les ICR sont utilisés pour simuler un spectre d'extinction obtenu pour une autre expérience et donc une autre distribution en taille.

Les spectres d'extinction de l'échantillon d'illite sont enregistrés dans les mêmes conditions que la procédure décrite à la section 2.4, seule la distribution en taille est différente. Les paramètres des deux distributions en taille expérimentales (combinées APS et SMPS) sont reportés dans le **Tableau 8**.

Distribution en taille	Concentration totale, particules.cm ⁻³	Diamètre géométrique moyen, μm	Ecart-type géométrique
Expérience 1	18500	0,34	1,68
Expérience 2	16380	0,33	1,65

Tableau 8 Moments de la distribution en taille de l'illite lors de deux expériences distinctes

L'expérience 1 correspond à la mesure à partir de laquelle les ICR de l'illite ont été restitués précédemment. Dans un premier temps la distribution en taille de l'expérience 2 est optimisée mais non pas à partir des ICR de la littérature mais de ceux restitués à partir de l'expérience 1 (**Figure 46**)

La distribution en taille est validée par l'optique géométrique. Les spectres d'extinction des deux expériences sont comparés **Figure 47**. La position et la forme des bandes d'absorption correspondent. On peut également noter, comme déjà discuté, que la pente de diffusion (IR) dans le cas de l'expérience 2 est moins affectée par les bandes de la vapeur d'eau et du CO₂.

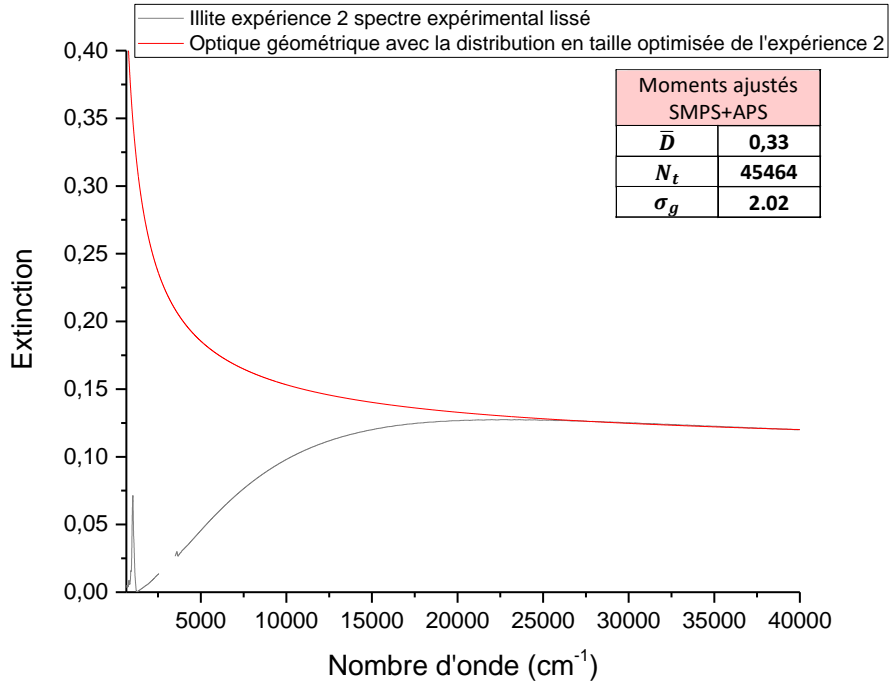


Figure 46 Vérification de la distribution en taille de l'expérience optimisée 2 par la MEO avec les ICR restitués.

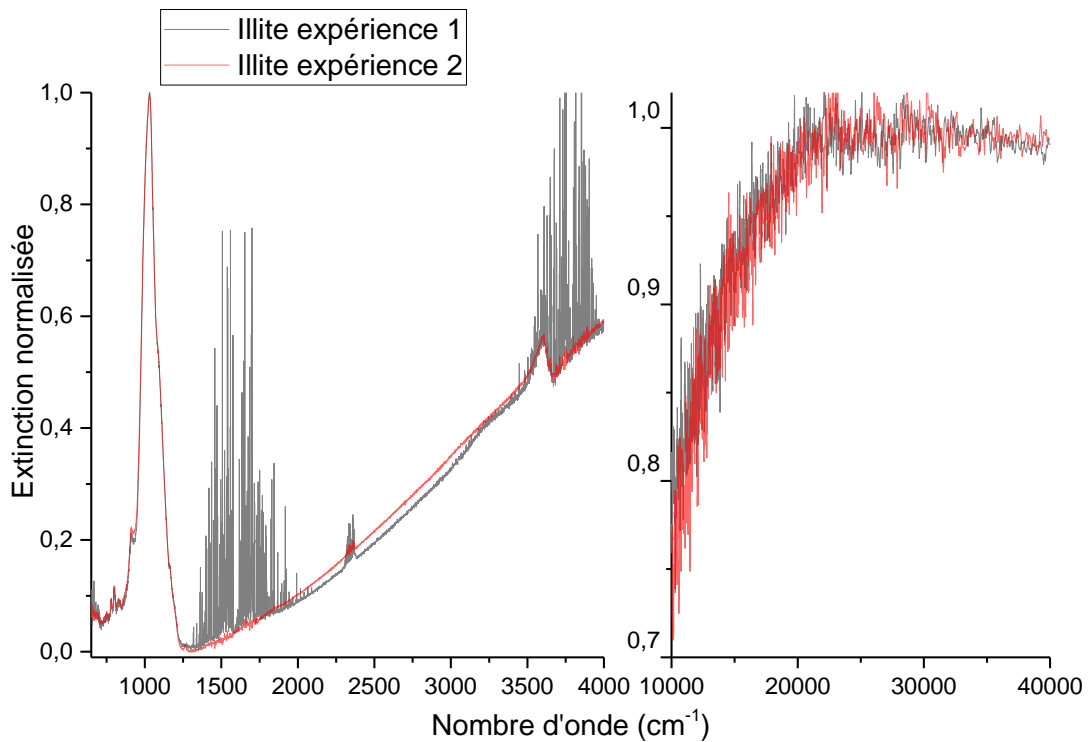


Figure 47 Spectres d'extinction de l'illite lors de deux expériences distinctes, enregistrés avec le détecteur MCT de l'IRTF (à gauche) et le spectromètre UV-Visible (à droite).

La simulation de l'expérience 2 est réalisée à partir de sa distribution en taille optimisée et les ICR de l'illite restitués. Elle est tracée avec son spectre expérimental correspondant à la **Figure 48**. La simulation reproduit très bien l'extinction expérimentale. Un zoom sur la gamme spectrale de 650 à 1300 cm^{-1} est effectué à la **Figure 49**. L'extinction ici est normalisée car il semblerait que pour l'expérience 2, la cohérence entre le spectre infrarouge et UV-visible ne soit pas validée. Pour l'expérience 2, le détecteur InGaAs n'a pas pu être utilisé. L'expérience 2 a été réalisée au cours de la thèse avant l'expérience 1, impliquant un protocole expérimental non optimisé. Ceci étant, il est tout de même possible de noter que l'extinction simulée est très proche du spectre expérimental, la forme de chaque signature spectrale est restituée. Lors de l'expérience 2, il semble que la stabilité du détecteur MCT ait varié au cours du temps ainsi l'intensité de l'extinction à la limite de détection du détecteur est potentiellement trop faible.

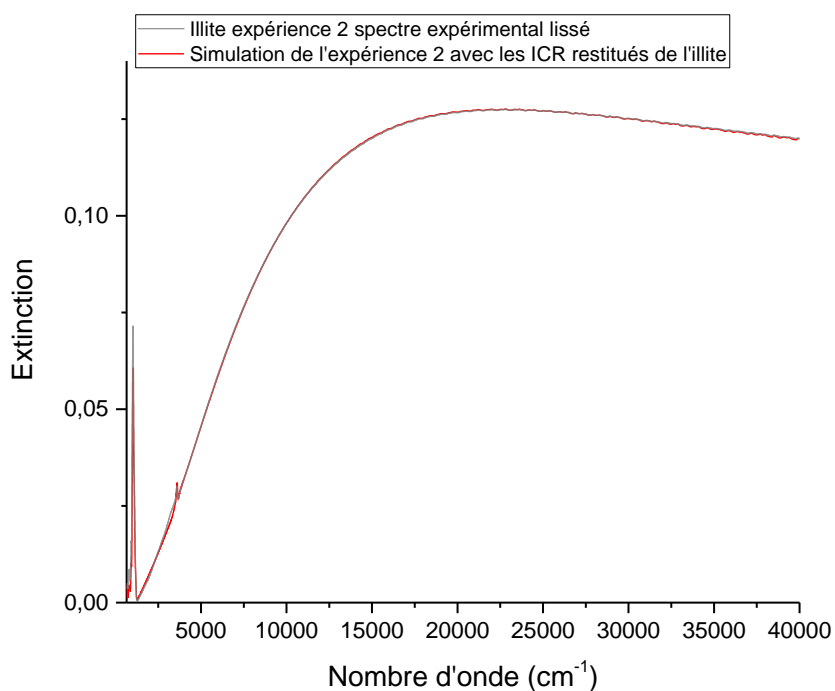


Figure 48 Comparaison du spectre d'extinction de l'expérience 2 et de la simulation obtenue avec les ICR de l'illite restitués durant cette thèse.

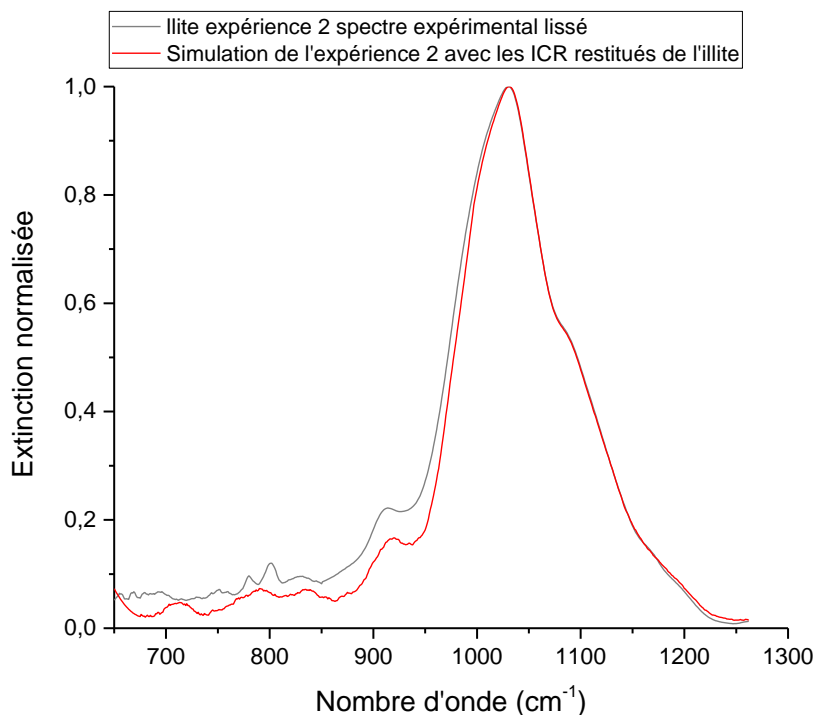


Figure 49 Comparaison dans l'infrarouge des spectres d'extinction normalisés de l'expérience 2 et de la simulation faite avec les ICR de l'illite restitués durant cette thèse.

4.1.6 Conclusions

Les spectres d'extinction des particules d'illite enregistrés sur les différentes plages spectrales sont associés afin de couvrir la gamme spectrale de 650 à 40000 cm^{-1} . La cohérence entre les spectres de l'infrarouge thermique et de l'UV-visible a été vérifiée par l'utilisation de l'infrarouge moyen (détecteur InGaAs). La distribution en taille de nos deux appareils a permis d'obtenir un bon a priori pour l'optimisation de celle-ci.

Les premiers indices complexes de réfraction de l'illite ont été obtenus grâce à l'utilisation de la théorie de Rayleigh. Les ICR ont été adaptés afin de restituer un spectre d'extinction le plus proche possible du spectre expérimental. Pour permettre de reproduire la bande d'absorption présente dans la pente de diffusion à 3602 cm^{-1} , les ICR de la littérature ont été utilisés lors de la première itération de l'algorithme d'inversion.

Finalement, la méthode d'estimation optimale a permis de restituer les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de l'illite avec une erreur de 2,18% pour n et 0,04% pour κ sur l'ensemble de la gamme spectrale. Le spectre d'extinction calculé avec la meilleure estimation des ICR, reproduit parfaitement le spectre d'extinction enregistré en laboratoire. La reproductibilité de notre processus d'enregistrement de spectre d'extinction et d'inversion des ICR a été validée.

4.1.7 Références

- [1] Query M. Optical Constants of Minerals and Other Materials from the Millimeter to the Ultraviolet. Chem Res Dev Eng Cent 1987.
- [2] Egan WG, Hilgeman TW. Optical Properties of Inhomogeneous Materials : Applications to geology, astronomy chemistry, and engineering. Academic Press; 1979.
- [3] Glotch TD, Rossman GR, Aharonson O. Mid-infrared (5-100 μm) reflectance spectra and optical constants of ten phyllosilicate minerals. Icarus 2007;192:605–22. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.07.002>.
- [4] Akima H. A new method of interpolation and smooth curve fitting. J ACM 1970;17:589–602.
- [5] Savitzky A, Golay MJE. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. Anal Chem 1964;36:1627–39. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>.
- [6] Steyer TR, Day KL, Huffman DR. Infrared Absorption by Small Amorphous Quartz Spheres. Appl Opt 1974;13:1586. <https://doi.org/10.1364/AO.13.001586>.
- [7] Ruppin R. Surface effects on optical phonons and on phonon-plasmon modes. Surf Sci 1973;34:20–32. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90184-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90184-2).

Partie 2 : Le quartz

Dans cette partie, les résultats expérimentaux et indices complexes de réfraction issus des particules de quartz sont montrés. Une attention particulière est portée sur la restitution des ICR du quartz notamment dû à son caractère biréfringent. L'utilisation de la théorie Continuous Distribution of Ellipsoid (CDE) est présentée et adaptée au processus d'inversion.

La silice peut exister sous forme cristalline ou amorphe. Le quartz fait partie d'une des formes de silice cristalline. Sa formule chimique est SiO_2 et le motif de sa structure cristalline est un tétraèdre avec l'atome de silicium au centre. Il est l'un des constituants majeurs de la partie supérieure de la croûte terrestre. L'échantillon de quartz à notre disposition provient de Sigma-Aldrich (Numéro CAS 14808-60-7, particule $< 63 \mu\text{m}$) et dispose d'une densité de 2,25.

Dans la littérature, les indices complexes du quartz sous sa forme massive ont été déterminés par *Spitzer et Kleinman* de 270cm^{-1} à 2000cm^{-1} [1,2]. Le quartz est un cristal biréfringent uniaxe. La biréfringence implique que l'indice de réfraction dépend de la direction de polarisation du faisceau lumineux par rapport à l'axe optique du matériau. Ce type de matériau possède alors deux indices : l'indice ordinaire \tilde{m}_o (direction de propagation parallèle à l'axe optique) et un indice extraordinaire \tilde{m}_e (direction de propagation perpendiculaire à l'axe optique). Les propriétés optiques du quartz sont actuellement encore un sujet fréquent d'investigation notamment dans le domaine de l'infrarouge où les indices de la littérature ne permettent pas de reproduire l'extinction expérimentale (**Figure 50**) [3]. L'objectif ici est de restituer les ICR du quartz qui permettent de restituer le spectre d'extinction enregistré.

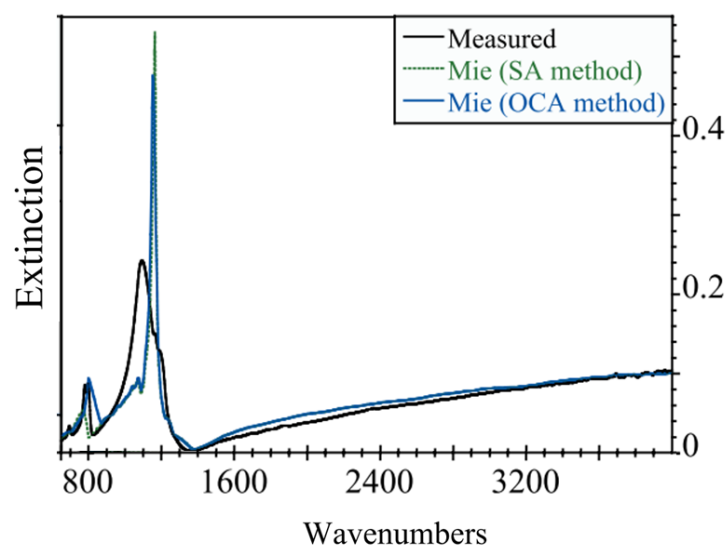


Figure 50 Comparaison entre la mesure d'extinction et la simulation par la théorie de Mie des particules de quartz [3]. SA ou OCA représentent le type de moyennage effectué pour les indices ordinaires et extraordinaires.

4.2.1 Indices ordinaires et extraordinaires

Pour procéder à des simulations, les algorithmes utilisent comme données d'entrée les indices complexes de réfraction de la littérature. Les indices ordinaires et extraordinaires que nous utilisons proviennent de *Peterson et al.* [2]. Ils sont représentés **Figure 51**. A partir de 1300 cm^{-1} , ce qui correspond à la limite de la dernière bande d'absorption du quartz, les ICR ordinaires et extraordinaires ont les mêmes valeurs. Cependant dans la région de l'infrarouge thermique, les maximums des indices ordinaires et extraordinaires à 790 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} ne sont séparés que de quelques cm^{-1} . Cette caractéristique se traduira alors dans le spectre d'extinction par un doublet des bandes d'absorption.

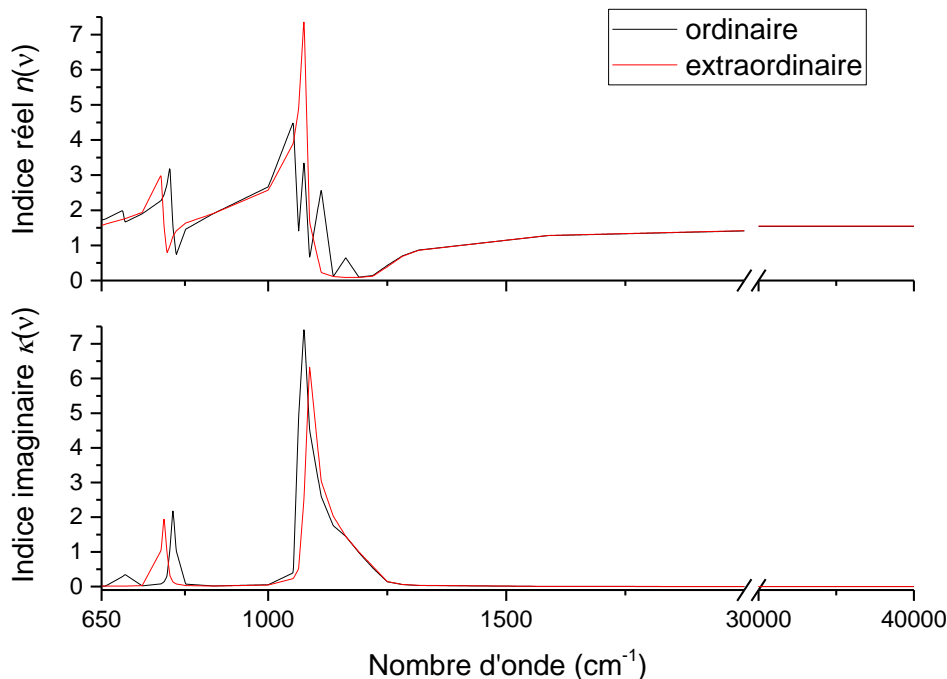


Figure 51 Parties réelles et imaginaires des indices de réfraction du quartz. Les composantes ordinaires et extraordinaires sont présentées, *Peterson et al.* [2].

Dans un repère orthonormé xyz , l'axe de propagation de l'indice ordinaire étant parallèle à l'axe optique (x), il sera polarisé perpendiculairement aux deux autres axes (y et z). L'axe de propagation de l'indice extraordinaire est perpendiculaire à l'axe optique ainsi la polarisation sera seulement selon un axe (z). Ainsi pour simplifier, il est assumé que les particules de quartz sont orientées de manière aléatoire et que la probabilité que l'onde incidente se propage dans un mode ordinaire est 2:3 et de 1:3 pour une onde se propageant selon un mode extraordinaire. Il existe deux façons de procéder pour combiner ces composantes [4]. La première consiste à appliquer les ratios 2:3 et 1:3 directement au ICR ordinaire et extraordinaire puis de calculer le spectre correspondant. La seconde méthode plus rigoureuse, applique ces ratios directement aux spectres. C'est-à-dire qu'un spectre est individuellement calculé pour le rayonnement ordinaire et pour le rayonnement extraordinaire.

Puis ils sont moyennés avec les rapports 2:3 et 1:3. Cette approche est abordée pour des études sur des cristaux. Or ici, le quartz est sous forme de particule. Nous avons besoin cependant d'utiliser cette première approximation. Dans l'algorithme de simulation et celui d'inversion de la distribution en taille, la méthode de moyennage des extinctions est appliquée pour restituer le spectre d'extinction à partir des ICR de la littérature. Par contre les ICR des particules de quartz restitués par la méthode d'estimation optimale ne seront pas découplés en indices ordinaires et extraordinaires mais représenteront l'indice d'un aérosol de quartz.

4.2.2 Spectres d'extinction et distribution en taille

Les spectres d'extinction enregistrés pour les particules de quartz remises en suspension sont présentés **Figure 52**. Les extinctions provenant des différents détecteurs de l'IRTF et de l'UV-Visible sont mises en commun sur ce graphique et permettent de valider la continuité de l'extinction sur l'ensemble du domaine spectral.

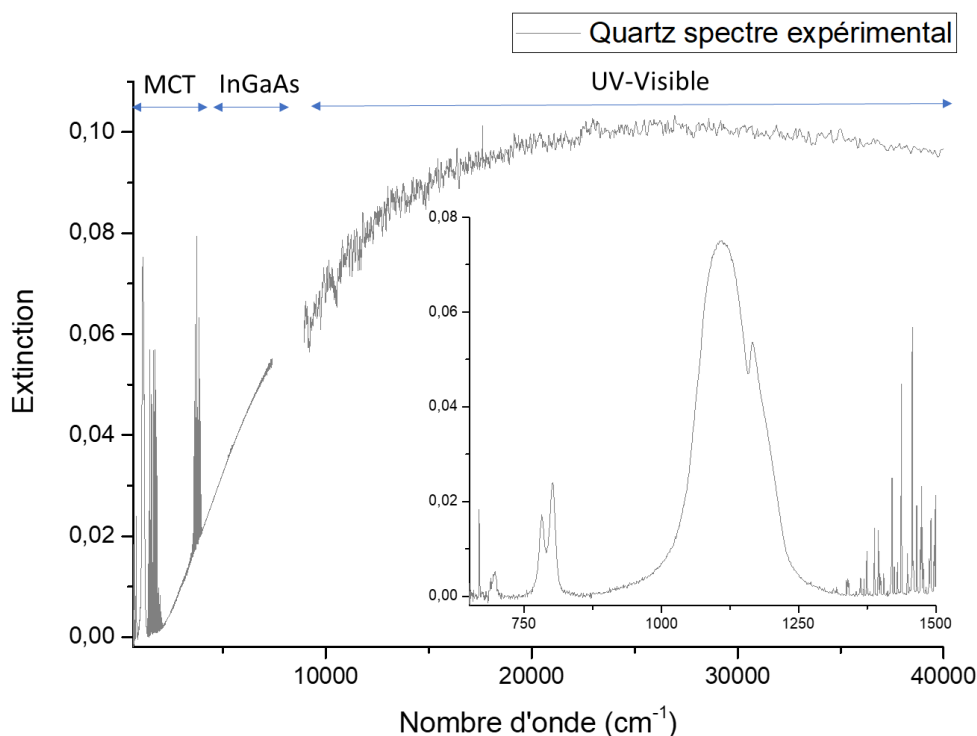


Figure 52 Spectre d'extinction des particules de quartz enregistré dans l'infrarouge thermique (détecteur MCT), le proche infrarouge (détecteur InGaAs) et l'UV-visible. Le zoom est effectué sur les bandes d'absorption du quartz.

Dans la région de l'infrarouge entre 650 et 1300 cm^{-1} , trois bandes d'absorption causées par les vibrations des liaisons silicium-oxygène sont observées. La bande d'absorption principale se situe à 1108 cm^{-1} , et est attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques des ponts Si-O-Si [5]. La bande d'absorption entre 785 et 802 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation symétriques Si-O-Si, impliquant le déplacement de l'atome d'oxygène perpendiculairement au plan dans lequel les atomes de silicium

se trouvent. Et finalement la bande à 696cm^{-1} correspond à la déformation angulaire du pont Si-O-Si. A noter que la bande d'absorption à 668cm^{-1} est attribuée au dioxyde de carbone. Les valeurs de chaque position des bandes d'absorption sont comparées dans le **Tableau 9** avec la littérature. Les positions de chaque pic déterminées sur nos spectres d'extinction sont en adéquation avec les valeurs de la littérature. Comme discuté à section 4.2, les bandes d'absorption dues au caractère cristallin anisotrope se traduisent par un dédoublement du pic, significatif du quartz. Ce phénomène n'avait pas été observé dans les travaux précédents sur la silice amorphe [6].

Attribution des modes de vibration	Littérature en cm^{-1}	Expérimental en cm^{-1}
$\delta(\text{Si-O-Si})$ symétrique	695	696
$\nu(\text{Si-O-Si})$ symétrique	785, 802	782, 802
$\nu(\text{Si-O-Si})$ asymétrique	1100, 1175	1108, 1166

Tableau 9 Attribution des différents modes de vibration du quartz. Les valeurs de la littérature proviennent de Hlavay et al. [7]. ν correspond aux vibrations d'une elongation de la liaison et δ à des vibrations de déformation angulaire.

Les moments de la distribution en taille du quartz sont indiqués dans le **Tableau 10** et les mesures du SMPS et de l'APS sont présentées sur la **Figure 53**.

Distribution en taille	Concentration totale, particules. cm^{-3}	Diamètre géométrique moyen, μm	Ecart-type géométrique
APS	2793	0,56	1,43
SMPS	9859	0,24	1,55
Loi LogN ajustée	14500	0,29	1,70
Après optimisation	94419	0,18	2,22

Tableau 10 Moments issus des distributions en taille APS et SMPS, calculés par ajustement d'une fonction Log-Normale.

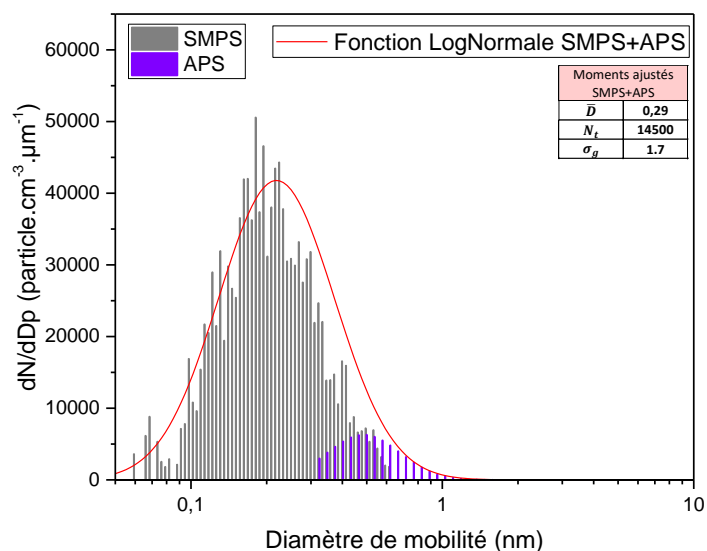


Figure 53 Distributions en taille données par le SMPS et l'APS. La fonction Log-Normale de la distribution en taille est décrite en rouge et ses moments sont inscrits dans le tableau.

Contrairement au cas de l'illite, la distribution en taille du quartz issue de l'APS a une contribution plus importante lors de la restitution de la distribution Log-Normale impliquant alors un changement de l'écart-type de la distribution, de 1,55 avec le SMPS à 1,70 et un décalage du diamètre moyen de 0,04 μm . Les moments de la distribution en taille obtenus **Figure 53** sont vérifiés par le biais de l'optique géométrique (**Figure 54**). Ces moments sont ensuite utilisés comme a priori pour l'optimisation de la distribution en taille. Les valeurs optimisées pour chaque paramètre sont disponibles dans le **Tableau 10**. Le spectre d'extinction simulé avec la théorie de Mie et à partir de cette distribution optimisée est représentée en bleu (**Figure 54**).

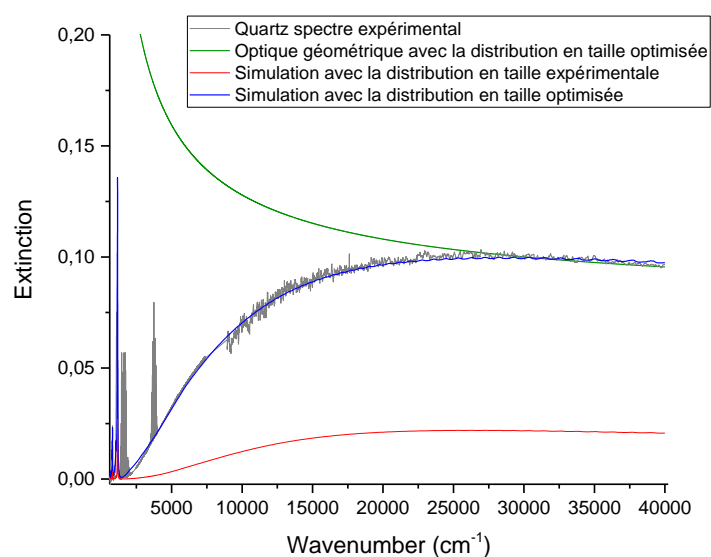


Figure 54 Simulation de l'extinction du quartz avec la distribution en taille expérimentale (en rouge). Simulation de l'extinction avec la distribution en taille optimisée en utilisant la théorie de Mie (en bleu) et l'optique géométrique (en vert). Le spectre d'extinction expérimental non lissé est représenté en gris.

La simulation issue de l'inversion de la distribution en taille, reproduit très bien l'extinction expérimentale dans la région de l'UV-visible mais aussi celle de la pente de diffusion de l'infrarouge thermique et proche. Cependant avec les ICR de la littérature utilisés, les bandes spectrales de l'infrarouge thermique (**Figure 55**) ne sont pas correctement reproduites sauf celle entre 785 et 802 cm^{-1} . La forme de la bande à environ 1150 cm^{-1} ne correspond pas à la forme attendue, ceci est certainement dû à une mauvaise approximation 2:3 et 1:3 des indices ordinaires et extraordinaires de la littérature sur cette région spectrale (**Figure 51**).

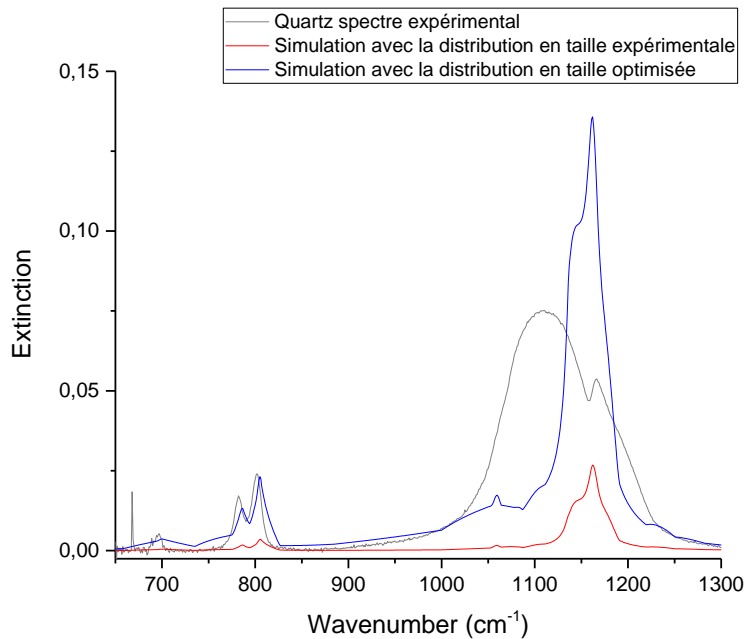


Figure 55 Simulations de l'extinction dans l'infrarouge avec les ICR de la littérature et différentes distributions en taille

Pour améliorer les ICR du quartz présents dans la littérature, la méthode d'inversion du Chapitre 3 est appliquée. Pour permettre d'utiliser la méthode d'estimation optimale, une extinction a priori est déterminée à partir de la théorie de Rayleigh et de la méthode d'approximation de l'absorption et de la diffusion d'une distribution continue d'ellipsoïdes (*Continuous Distribution of Ellipsoids* ou *CDE*).

4.2.3 Calcul d'une extinction a priori à partir de Rayleigh et de la méthode *Continuous Distribution of Ellipsoids*

Le calcul de l'extinction a priori est réalisé selon la procédure présentée à la section 3.4. La **Figure 56** présente les spectres d'extinction résultants de cette première étape. Comme attendu, l'extinction simulée à partir de 1300 cm^{-1} avec Mie reproduit très bien le spectre expérimental. Dans la région des bandes d'absorption, on peut observer qu'à chaque itération, la simulation tend vers l'extinction expérimentale mais se dégrade à 1000 cm^{-1} . C'est-à-dire qu'au cours des itérations, l'algorithme réussit à minimiser la différence entre les extinctions calculées et expérimentales entre 1000 et 1300 cm^{-1}

mais au dépend de la région spectrale entre 850 et 1000 cm^{-1} située avant le pic principal d'absorption. Le même processus est visible pour la bande située entre 785 et 802 cm^{-1} .

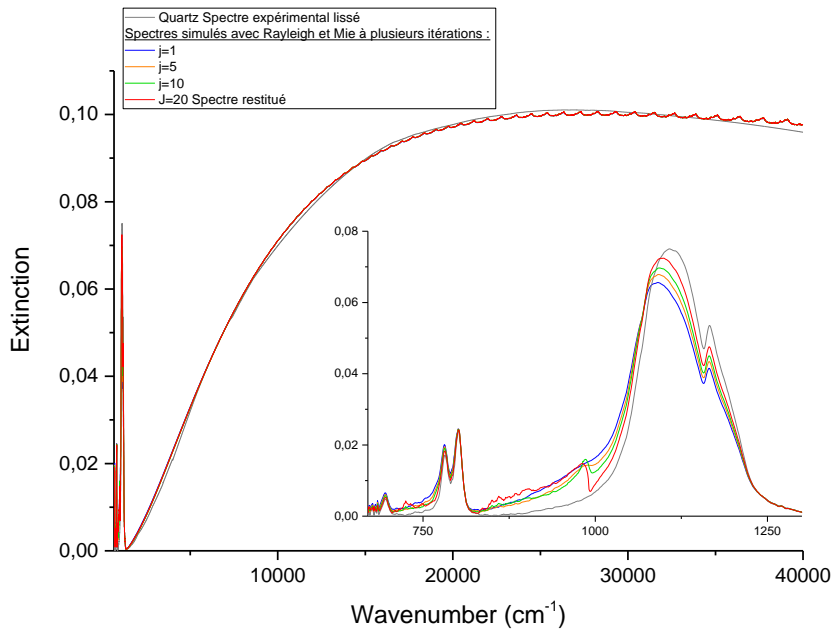


Figure 56 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental lissé du quartz et l'extinction calculé à partir de Rayleigh ($650\text{-}1300\text{cm}^{-1}$) et Mie ($1300\text{-}40000\text{cm}^{-1}$) au cours de l'inversion (de la première itération à $j=1$ jusqu'à la dernière à $j=20$).

Pour contrer ce phénomène, différents types d'extrapolations de l'extinction à basse fréquence (0 à 650 cm^{-1} , voir section 3.4 équations 3.15 et 3.16) sont testés mais sans améliorations considérables de la simulation. Le changement de point d'ancrage de la forme soustraite de Kramers-Kronig permet quant à lui d'obtenir une meilleure simulation des bandes d'absorption comme le montre la **Figure 57**.

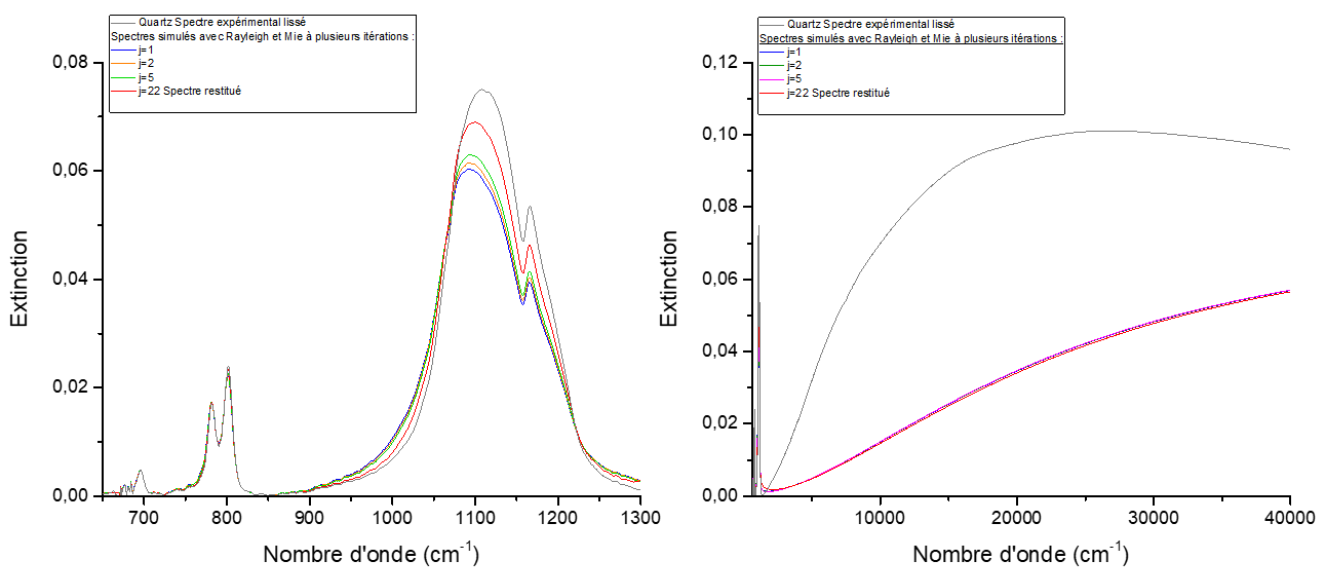


Figure 57 Comparaison entre le spectre d'extinction expérimental lissé du quartz et l'extinction calculé à partir de Rayleigh ($650\text{-}1300\text{cm}^{-1}$) et Mie ($1300\text{-}40000\text{cm}^{-1}$). Le point d'ancrage de l'indice réel se situe à 670cm^{-1} au lieu de 25000cm^{-1} .

Le point d'ancrage est à cette étape positionné à 670 cm^{-1} au lieu de 25000 cm^{-1} . Ceci permet d'obtenir sur la partie à gauche de la **Figure 57**, des simulations qui tendent vers une meilleure estimation des bandes d'absorption dans l'infrarouge. Or, en déplaçant le point d'ancrage vers les petits nombres d'onde, l'extinction calculée par Mie après 1300 cm^{-1} n'a plus l'intensité ni la forme attendue.

La théorie de Rayleigh combinée à celle de Mie est alors remise en question. De nombreuses études mettent en avant le fait que la non-sphéricité des particules puissent introduire des erreurs significatives dans la restitution de l'extinction notamment lors d'études pour la télédétection ou pour les calculs de forçage radiatif [8,9]. Dans le processus appliqué pour cette étude, les particules sont considérées sphériques. Mais selon *Bohren et Huffman* [4], si une particule de forme irrégulière est assimilée comme sphérique alors elle ne sera pas correctement modélisée notamment au niveau des bandes d'absorption de l'infrarouge [10]. Dans la région spectrale où la théorie de Rayleigh est applicable, une expression analytique simple peut être déduite pour la section efficace de l'extinction d'un ensemble de particules orientées de manière aléatoire, telle que des ellipsoïdes.

L'extinction prédite pour une distribution continue d'ellipsoïdes a été plusieurs fois utilisée pour le quartz [11–13]. Ce modèle est appelé *Rayleigh Continuous Distribution of Ellipsoids* (CDE), il est basé sur l'utilisation d'une fonction de probabilité de la forme des particules supposée correspondre à des ellipsoïdes de même volume orientées aléatoirement.

La théorie est basée sur une approche statistique qui détermine une fonction de probabilité de la forme appelée $P(L_1, L_2)$ où L_1 et L_2 sont des facteurs géométriques qui définissent la forme des ellipsoïdes [11,14]. L_1 et L_2 sont assimilés respectivement aux rapports de demi-axes a/b et b/c de l'ellipsoïde comme le présente la **Figure 58** ci-dessous.

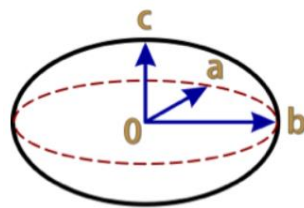


Figure 58 Représentation des trois demi-axes d'une ellipsoïde. Si a , b et c sont égaux, la forme est une sphère.

Ainsi $\langle \sigma_{abs}^{CDE} \rangle$, la section efficace de l'absorption moyenne d'un ensemble d'ellipsoïdes aléatoirement orientées et de même volume V est :

$$\langle \sigma_{abs}^{CDE} \rangle = x V \text{Im}(\bar{\beta}) \quad 4.1$$

x est égal à $2\pi/\lambda$ et $\text{Im}(\bar{\beta})$ est la partie imaginaire de la polarisabilité moyenne par unité de volume de la distribution de forme $P(L_1, L_2)$, qui est normalisée à l'unité.

Bohren et Huffman ont défini la CDE telle que $P(L_1, L_2) = 2$. Dans le cas particulier de la CDE, $\bar{\beta}$ est exprimé selon l'équation 4.3.

$$\bar{\beta} = 2 \frac{m^2}{m^2 - 1} \ln m^2 - 2 \quad 4.2$$

En utilisant les équation 4.2 et 4.3, la section efficace d'absorption moyenne est égale à :

$$\langle \sigma_{abs}^{CDE} \rangle = 2 x V \operatorname{Im} \left(\frac{m^2}{m^2 - 1} \ln m^2 \right) \quad 4.3$$

La section efficace de diffusion peut être déduite en utilisant l'équation 4.4 :

$$\langle \sigma_{dif}^{CDE} \rangle = \frac{\langle \sigma_{abs}^{CDE} \rangle}{\varphi} = \frac{x V}{\varphi} \operatorname{Im}(\bar{\beta}) = \frac{x^4 V^2 |m^2 - 1|^2}{3\pi \operatorname{Im}(m^2)} \operatorname{Im} \left(\frac{m^2}{m^2 - 1} \ln m^2 \right) \quad 4.4$$

Où $\varphi = \frac{6\pi}{x^3 V} \frac{\operatorname{Im}(m^2)}{|m^2 - 1|^2}$, la démonstration du passage entre les sections efficaces d'absorption et de diffusion est présentée par Bohren et Huffman en 1983.

La section efficace moyenne d'un ensemble de particules ellipsoïdales orientées aléatoirement est égale à la somme des sections efficaces moyennes d'absorption et de diffusion déterminées par l'équation 4.4 et 4.5. Le résultat de l'extinction du quartz obtenue par application de la CDE dans le cas de notre distribution en taille est affiché sur la **Figure 59**. Cette fois-ci, contrairement à l'inversion réalisée avec la théorie de Mie, on reproduit parfaitement les bandes d'absorption expérimentales.

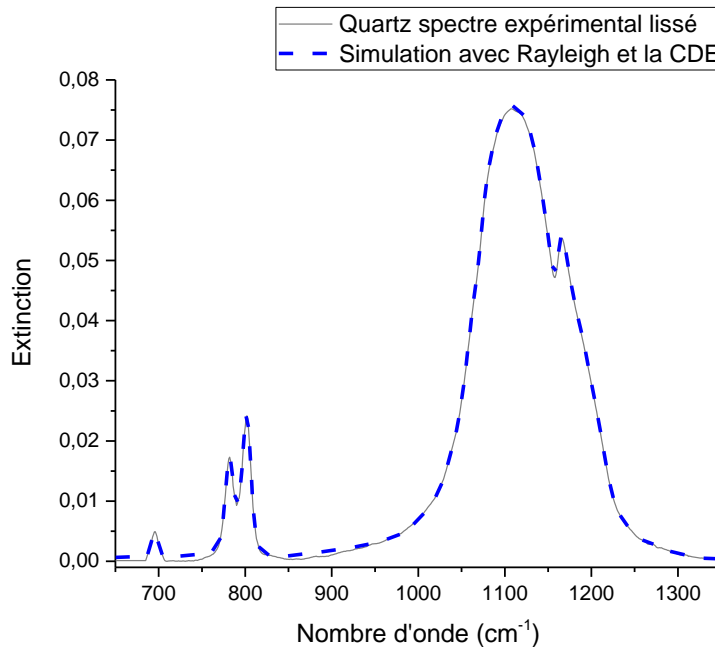


Figure 59 Comparaison entre les simulations de l'extinction issues de la théorie CDE (en bleu) et de la théorie de Mie (en rouge) par rapport au spectre expérimental de 650 à 1350 cm^{-1} .

Contrairement au spectre de *Mogili et al.* (**Figure 50**), les positions des bandes sont respectées et l'intensité de l'extinction est correcte. L'utilisation de la CDE est justifiée par le fait que les particules de quartz sont de formes irrégulières. Cependant dans le cas de l'illite, les particules ne sont pas sphériques. Des images issues du Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'illite sont disponibles dans la littérature et valident une forme non-sphérique des particules [12] et voire même dispose d'*aspect ratio* (valeur définissant la forme des particules, plus la valeur est élevée plus la forme s'éloigne d'une sphéroïde) plus important que pour les particules de quartz [15]. Pour justifier de l'utilisation de la théorie de Mie, on considère que toutes les orientations des particules sont équiprobables dans les cellules d'absorption et qu'elles peuvent être assimilées en moyenne comme des sphères. Il est donc possible de restituer des ICR simulant l'extinction expérimentale à partir de la théorie de Mie. Or pour le quartz cela n'a pas été possible. Cette différence entre l'illite et le quartz pourrait s'expliquer par le caractère uniaxe du quartz. Ce qui signifie que si le rayonnement incident n'est pas suivant le seul axe optique du quartz alors celui-ci subit une double réfraction. L'illite étant biaxe, il y a davantage de probabilité de suivre l'un des deux axes optiques. Mais ceci reste à confirmer, peut-être en comparant avec d'autres échantillons biaxes et uniaxes ou bien avec des composés amorphes.

Afin de vérifier que tout comme pour l'illite, les particules de quartz ne disposent pas d'orientation préférentielle au sein des cellules, un polariseur infrarouge est utilisé (Specac GS12000 series ZnSe substrate) et placé dans le spectromètre IRTF avant la cellule. La source IR émet un rayonnement non polarisé. Après le polariseur, le rayonnement polarisé interagit avec le quartz et l'extinction résultante sera différente si cette interaction se fait suivant la composante ordinaire ou extraordinaire de l'indice (voir section 4.2.1). Or le résultat obtenu pour l'extinction ne diffère pas de l'expérience réalisée sans polariseur. Cela signifie que dans l'ensemble de la cellule les particules sont orientées aléatoirement et donc même si le rayonnement est polarisé, il entrera en contact avec des particules orientées dans toutes les directions.

La théorie de Rayleigh d'une CDE n'est valable que lorsque le paramètre de taille est très petit devant 1 (section 1.4.1.2), c'est pourquoi cette méthode de calcul n'est applicable que jusqu'à 1300 cm^{-1} pour le quartz. Les études de la littérature sont alors souvent limitées à la région spectrale de l'infrarouge pour déterminer les ICR des composés étudiés. Ici, la CDE est combinée à la théorie de Mie pour simuler un spectre sur l'ensemble de la gamme spectrale. La **Figure 60** présente le résultat issu de la CDE (en bleu), il est possible d'observer qu'à la suite de la région où l'absorption est prédominante, l'extinction diverge totalement et n'est plus fidèle au spectre expérimental. La théorie de Mie prend alors le relais jusqu'à 40000 cm^{-1} .

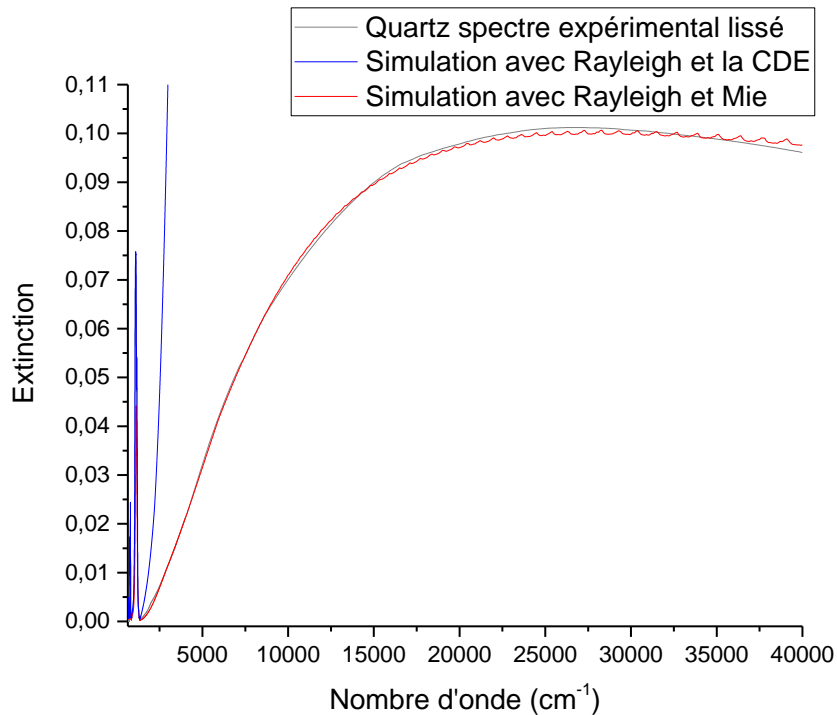


Figure 60 Comparaison entre les simulations de l'extinction issues de la théorie CDE et de la théorie de Mie par rapport au spectre expérimental de 650 à 40000 cm^{-1} .

Un a priori de l'extinction est donc disponible en combinant les ICR restitués par la CDE jusque 1300 cm^{-1} et par la théorie de Mie de 1300 à 40000 cm^{-1} .

4.2.4 Restitution des indices complexes de réfraction du quartz

La routine basée sur la méthode d'estimation optimale (MEO) est alors modifiée pour permettre de calculer de manière distincte l'extinction avec la CDE et avec la théorie de Mie. L'ajustement des ICR est effectué sur l'ensemble de la gamme spectrale (0 à 60000 cm^{-1}) afin de maintenir la validité des équations de Kramers-Kronig. La **Figure 61** révèle la meilleure estimation de l'extinction après avoir assemblé les ICR issus des deux théories. L'ensemble de l'extinction expérimentale est restitué. L'écart entre les spectres simulés et calculés de 1300 à 4000 cm^{-1} est imputable à la déformation de la pente de diffusion suite au lissage du spectre expérimental qui doit être appliqué afin de supprimer les raies intenses d'absorption de H_2O et de CO_2 .

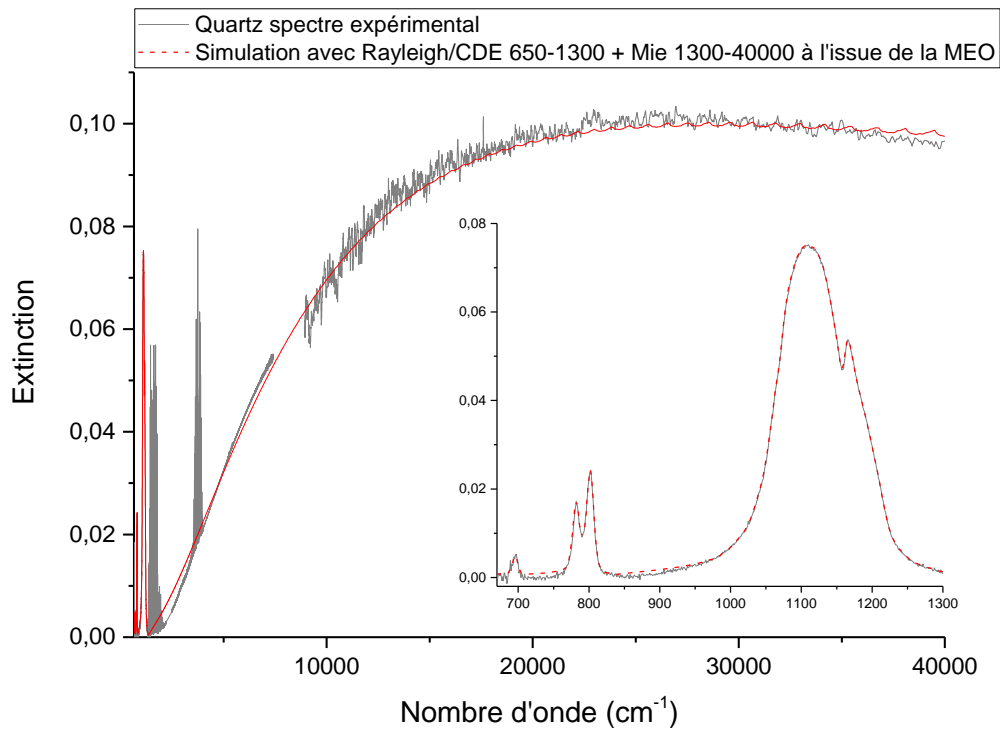


Figure 61 Comparaison à l'issue de la MEO entre le spectre d'extinction expérimental brut du quartz et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie CDE entre 650 et 1300cm-1 et la théorie de Mie de 1300 à 40000cm-1.

Les ICR restitués sont comparés **Figure 62** avec les ICR de la littérature. Les ICR obtenus présentent une meilleure résolution principalement dans la région inférieure à 900 cm^{-1} . Dans la région de l'infrarouge, les ICR restitués sont plus faibles que ceux dans la littérature. Dans l'UV-visible l'indice réel est légèrement modifié, nous obtenons à 532 nm une valeur de $n_{532\text{nm}} = 1,525$ alors que la valeur de la littérature est de $n_{\text{Peterson},532\text{nm}} = 1,368$. Les ICR présentés ici sont donc ceux du quartz sans distinction de l'indice ordinaire et extraordinaire car il a été démontré auparavant qu'aucune orientation préférentielle n'a été décelée au sein du système expérimental.

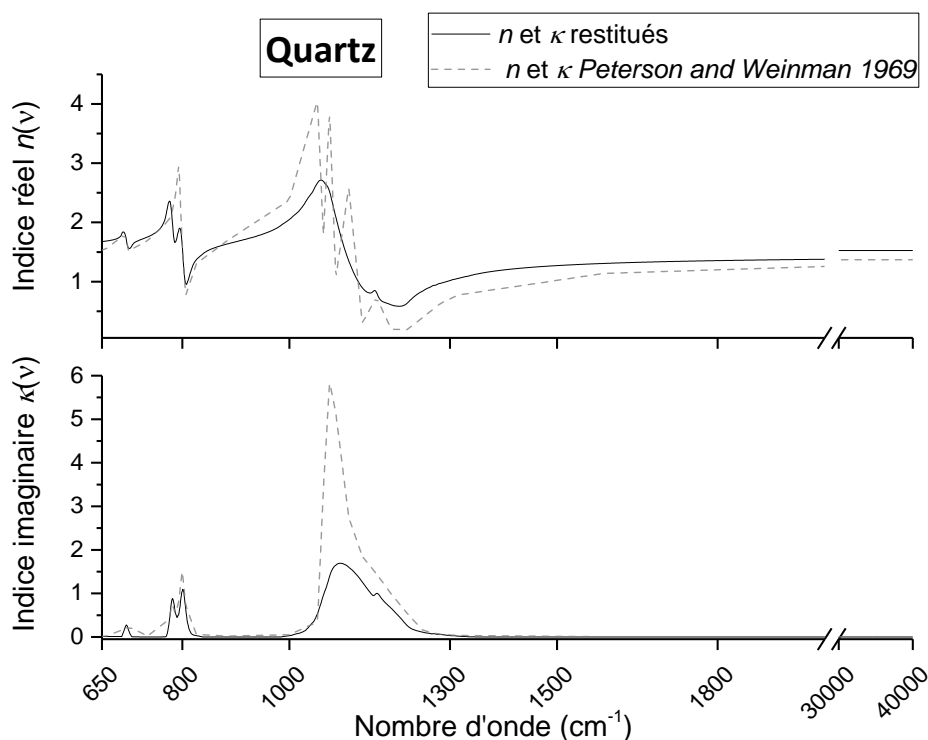


Figure 62 Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction des particules de quartz restitués de 650 à 40000 cm^{-1} .

Le **Tableau 11** rassemble les différentes incertitudes sur les indices mesurés à l'issue de la méthode d'estimation. Tout comme pour l'illite, les incertitudes sont moyennées sur l'infrarouge et l'UV-visible (**Annexe 4**).

Quartz	$Ext_{exp} - Ext_{calc}$	$\Delta_{tot}n$	$\Delta_{tot}\kappa$
IR	1,6 %	6,3 %	1,6 %
NIR-Visible-UV	2,5 %	1,6 %	1,0 %

Tableau 11 Tableau récapitulatif des paramètres issus de la méthode d'estimation optimale

4.2.5 Conclusions

Les particules de quartz font l'objet de nombreuses attentions dans la communauté scientifique de par sa forte présence dans les aérosols désertiques et la difficulté à restituer ses propriétés optiques. Au cours de cette thèse, les indices complexes de réfraction du quartz ont été obtenus. Afin d'améliorer les données de la littérature, des optimisations de notre processus d'inversion ont été faites. La biréfringence du composé a été prise en compte en considérant les indices ordinaires et extraordinaires séparément lors de la simulation de l'extinction. Suite à des difficultés de restitution d'un spectre calculé proche du spectre expérimental dans la région de l'infrarouge, la théorie de

Rayleigh a été associée à une distribution continue d'ellipsoïdes (*Continuous Distribution of Ellipsoids*). Ce nouvel algorithme a été testé et validé. Il permet d'obtenir une différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé de l'ordre de 2 % dans la région de l'infrarouge, ce qui n'a jamais été acquis dans la littérature [3]. La conclusion qui pourrait être apportée quant à l'utilisation de la CDE, est que si le composé étudié est biréfringent uniaxe alors dans ce cas la forme des particules doit être prise en compte. Car celle-ci a une influence plus importante que si le composé ne possédait pas d'anisotropie. Grâce à la méthode d'estimation optimale, les ICR du quartz sont restitués sans l'utilisation de point d'ancrage ou d'ICR de la littérature.

4.2.6 Références

- [1] Spitzer WG, Kleinman DA. Infrared Lattice Bands of Quartz. *Phys Rev* 1961;121:1324–35. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.1324>.
- [2] Peterson JT, Weinman JA. Optical properties of quartz dust particles at infrared wavelengths. *J Geophys Res* 1969;74:6947–52. <https://doi.org/10.1029/JC074i028p06947>.
- [3] Mogili PK, Yang KH, Young MA, Kleiber PD, Grassian VH. Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra. *J Geophys Res Atmos* 2007;112:1–12. <https://doi.org/10.1029/2007JD008890>.
- [4] Bohren CF, Huffman DR. Absorption and Scattering by a Sphere. *Absorpt. Scatt. Light by Small Part.*, John Wiley & Sons, Ltd; 1998, p. 82–129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527618156.ch4>.
- [5] Efimov AM. *Optical Constants of Inorganic Glasses*. St Petersburg, Russia: 1995.
- [6] Hubert P, Herbin H, Visez N, Pujol O, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental set-up and application to amorphous silica particles. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;200:320–7. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.037>.
- [7] Hlavay J, Jonas K, Elek S, Inczédy J. Characterization of the Particle Size and the Crystallinity of Certain Minerals by IR Spectrophotometry and other Instrumental Method. II. Investigations on Quartz and Feldspar. *Clays Clay Miner* 1978;26:139–43.
- [8] Haapanala P, Räisänen P, Kahnert M, Nousiainen T. Sensitivity of the shortwave radiative effect of dust on particle shape: Comparison of spheres and spheroids. *J Geophys Res Atmos* 2012;117:n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JD017216>.
- [9] Alexander JM, Laskina O, Meland B, Young MA, Grassian VH, Kleiber PD. A combined laboratory and modeling study of the infrared extinction and visible light scattering properties of mineral dust aerosol. *J Geophys Res Atmos* 2013;118:435–52. <https://doi.org/10.1029/2012JD018751>.
- [10] Bohren CF, Huffman DR. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons.; 2008.
- [11] Bohren CF, Huffman DR. *Absorption and scattering of light by small particles*. 1983.

- [12] Hudson PK, Gibson ER, Young MA, Kleiber PD, Grassian VH. Coupled infrared extinction and size distribution measurements for several clay components of mineral dust aerosol. *J Geophys Res* 2008;113:D01201. <https://doi.org/10.1029/2007JD008791>.
- [13] Reed BE, Peters DM, McPheat R, Smith AJA, Grainger RG. Mass extinction spectra and size distribution measurements of quartz and amorphous silica aerosol at 0.33–19 μm compared to modelled extinction using Mie, CDE, and T-matrix theories. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;199:52–65. <https://doi.org/10.1016/J.JQSRT.2017.05.011>.
- [14] Min M, Hovenier JW, de Koter A. Shape effects in scattering and absorption by randomly oriented particles small compared to the wavelength. *Astron Astrophys* 2003;404:35–46. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20030456>.
- [15] Veghte DP, Altaf MB, Haines JD, Freedman MA. Optical properties of non-absorbing mineral dust components and mixtures. *Aerosol Sci Technol* 2016;50:1239–52. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1225153>.

Partie 3 : La calcite

Le calcaire est une roche sédimentaire composée à plus de 50% de minéraux carbonatés dont le carbonate de calcium. Il est présent sous trois formes différentes cristallines ou amorphes : la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite est un cristal hexagonal qui est la forme la plus abondante au sein de la croûte terrestre et que l'on retrouve donc dans la composition des poussières désertiques [1]. La maille du cristal est trigonale avec un ion calcium et deux ions carbonate. La calcite est un matériau biréfringent uniaxe et dispose donc d'indices ordinaires et extraordinaires. Les ICR de la littérature utilisés pour les premières estimations de notre processus d'inversion proviennent de *Posch et al.* (2007) [2]. Ces ICR ont été déterminés par mesures de réflexion sur un prisme de calcite. Les données couvrent une gamme spectrale allant de 83 à 2000 cm^{-1} , permettant d'observer les bandes principales d'absorption

(**Figure 63**). Contrairement au quartz, les indices ordinaires et extraordinaires ont leurs maximums à des nombres d'onde totalement distincts.

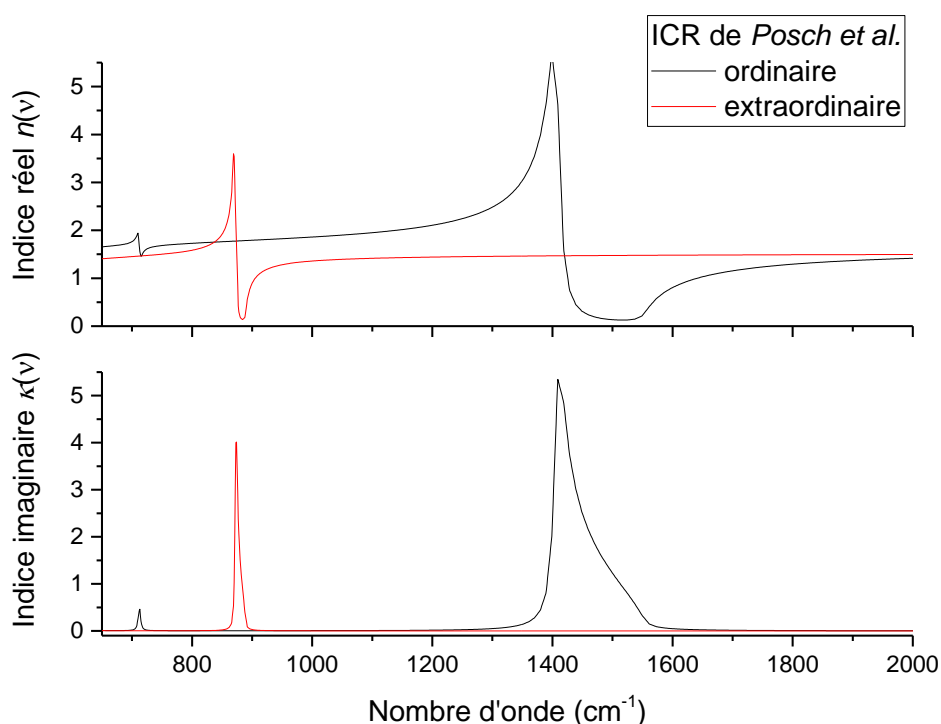


Figure 63 Parties réelles et imaginaires des indices de la calcite déterminés par Posch et al.

Dans la littérature, *Mogili et al.* [3] ont essayé de restituer la distribution en taille de la calcite à partir de mesure d'extinction dans l'infrarouge et l'UV sur des particules remises en suspension au sein d'une chambre de 151 litres [3]. Cependant en utilisant les relations de Kramers-Kronig, la théorie de Mie et

des ICR de la littérature, ils ne sont pas parvenus à restituer complètement l'extinction expérimentale de la calcite entre 650 et 2000 cm^{-1} . Ce sera donc l'objectif de cette section.

L'échantillon remis en suspension provient de Sigma-Aldrich, c'est une poudre de CaCO_3 dont la taille des particules est inférieure à $50\mu\text{m}$ (Numéro CAS 471-34-1). Sa densité est de $2,71$. Suite à l'optimisation du banc expérimental, des mesures ont été faites sur la calcite mais la remise en suspension s'est avérée compliquée, ne permettant pas d'obtenir un signal IR suffisant pour être exploité. Ainsi les données présentées dans cette partie proviennent de mesures antérieures enregistrées sans l'utilisation du détecteur InGaAs (proche-IR) et du SMPS ($D=14\text{-}661\text{nm}$).

4.3.1 Spectres d'extinction et distribution en taille

Le spectre d'extinction de la calcite est présenté **Figure 64**. Trois bandes d'absorption sont visualisables dans l'infrarouge. Elles correspondent aux élongations et aux déformations des liaisons carbonates. Le

Tableau 12 référence les positions de ces bandes en comparaison des valeurs de la littérature. L'élongation symétrique du carbonate est une bande spectrale non visible dans l'infrarouge (elle est active par spectroscopie Raman [4]). A noter également la présence d'harmoniques liées aux modes de vibration du premier ordre, dans la pente de diffusion de l'extinction, des informations que l'on cherchera à reproduire lors de la restitution des ICR de la calcite.

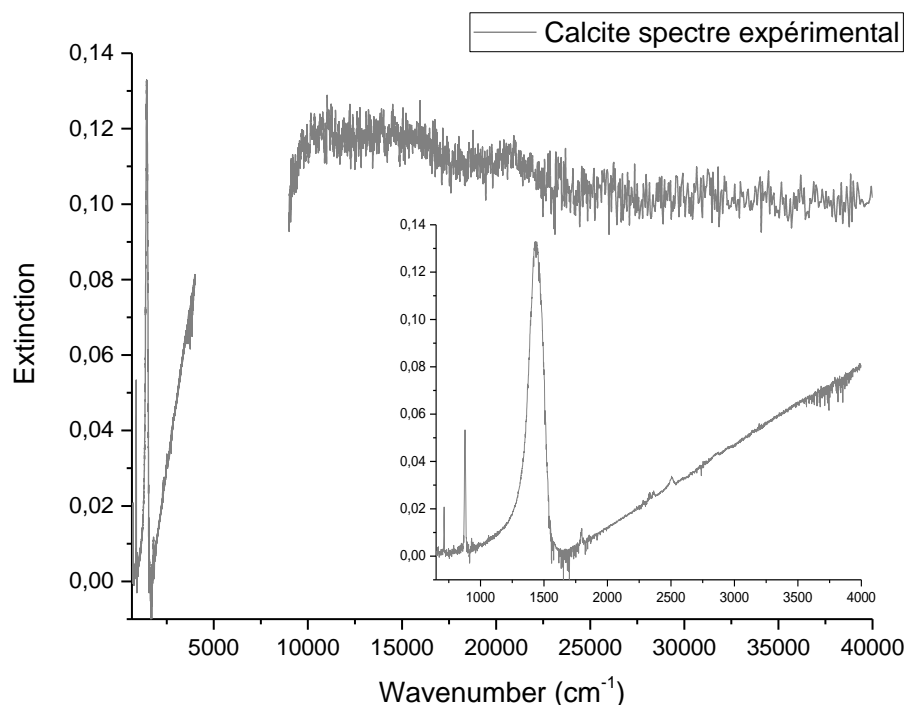


Figure 64 Spectre d'extinction de la calcite enregistré dans l'infrarouge thermique (détecteur MCT) et l'UV-visible.

Attribution des modes de vibration	Calcite expérimental en cm^{-1} cette étude	Littérature en cm^{-1} <i>Gaffey 1986</i> [5]
δ_1 (CO_3) symétrique	713	712
δ_2 (CO_3) asymétrique	878	876
ν_3 (CO_3) symétrique	-	-
ν_4 (CO_3) asymétrique	1435	1435
$\delta_1 + \nu_3$	1798	1812
$2\delta_2 + \nu_3$	2505	2545
$2\nu_4$	2853	2873

Tableau 12 Attribution des différents modes de vibration des particules de Gobi et identification des différents composés purs. ν correspond aux vibrations d'une élévation de la liaison et δ à des vibrations de déformation angulaire. Les quatre dernières lignes correspondent à des harmoniques.

La **Figure 65** identifie les bandes spectrales liées à l'indice ordinaire : $\tilde{m}_o = n_o + i\kappa_o$ et l'indice extraordinaire : $\tilde{m}_e = n_e + i\kappa_e$. Tout comme pour le quartz, les simulations et les inversions se feront séparément pour les composantes ordinaires et extraordinaires. Ensuite un mélange 2:3-1:3 est effectué sur les extinctions issues des deux composantes (voir section 4.2).

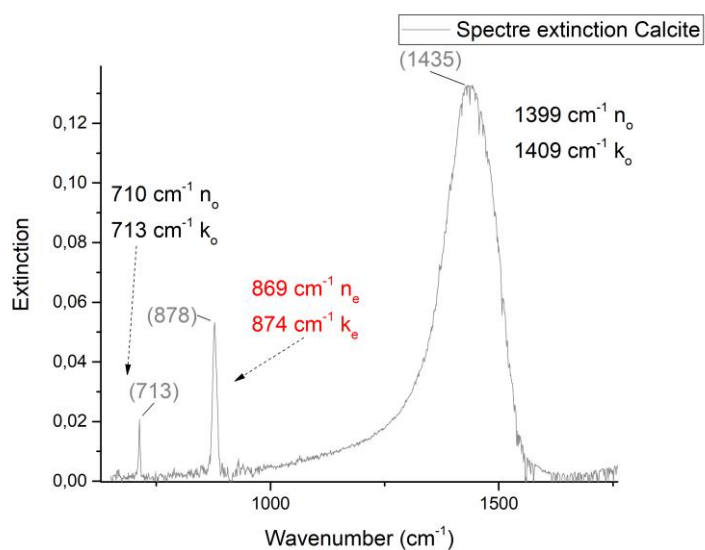


Figure 65 Identification des bandes d'absorption provenant de l'indice ordinaire et extraordinaire de la calcite. Chaque position des bandes spectrales est expliquée par l'association de la partie réelle n et imaginaire κ .

N'ayant pas à disposition le spectre du proche-IR fourni par le détecteur InGaAs, une extrapolation de l'extinction est réalisée entre 4000 et 8900 cm^{-1} . La forme de la bande UV-Visible suggère que le maximum d'absorption dans cette gamme spectrale est fortement décalé vers le visible contrairement aux données de l'illite et du quartz. Ainsi à partir d'une simulation avec le code de Mie, une extrapolation est proposée **Figure 66**.

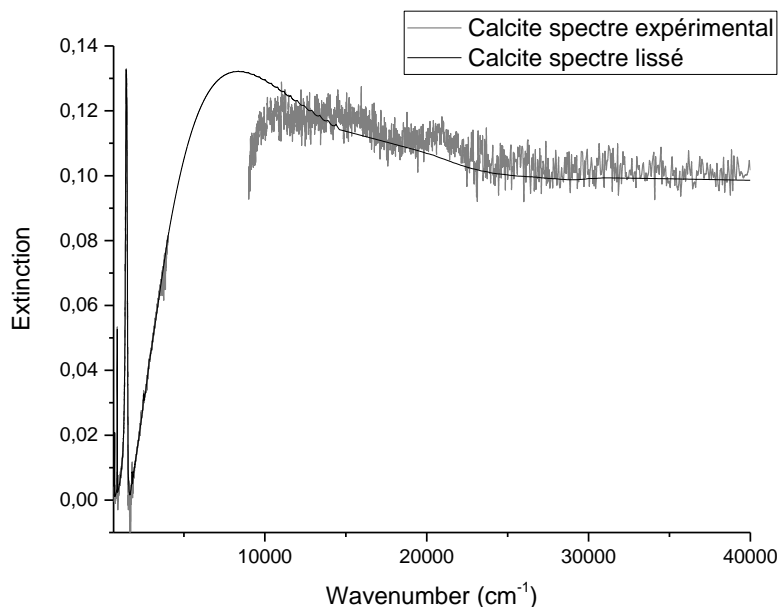


Figure 66 Lissage du spectre expérimental de la calcite avec interpolation entre 4000 et 8900 cm^{-1} .

La distribution en taille expérimentale obtenue par l'APS est tracée **Figure 67**.

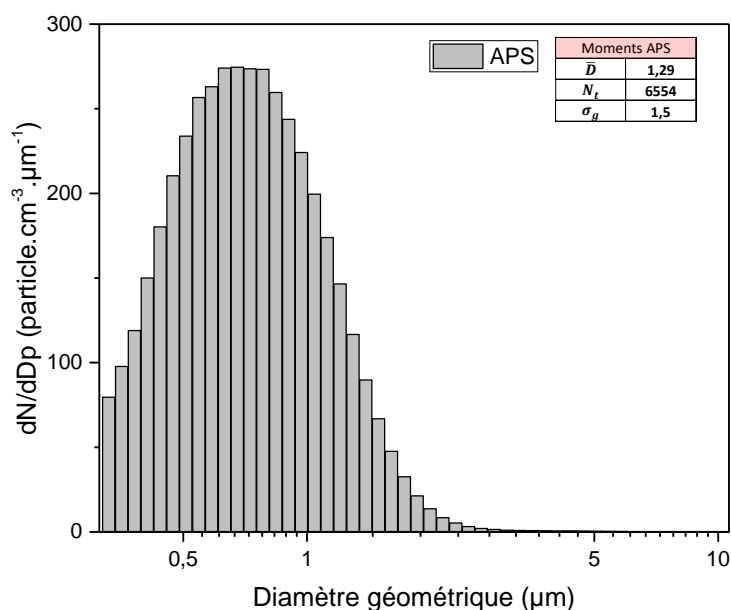


Figure 67 Distribution en taille APS associée au spectre d'extinction expérimental de la calcite.

Les moments de cette distribution sont utilisés dans l'algorithme d'inversion de la distribution en taille. Une mesure de la distribution en taille de la calcite postérieure à cette expérience est effectuée avec le SMPS donnant alors une idée de l'ensemble de la distribution en taille SMPS+APS. Les concentrations et les écart-types des deux distributions sont semblables. Ainsi la somme de ces deux enregistrements donnerait un diamètre moyen compris symétriquement entre les diamètres moyens SMPS et APS ($\bar{D} = \text{moyenne} (\overline{D_{SMPS}}, \overline{D_{APS}}) \approx 0,86 \mu\text{m}$). L'inversion de la distribution en taille permet de restituer les moments inscrits dans le **Tableau 16**. Le diamètre moyen restitué afin de correspondre au spectre expérimental est cohérent par rapport au diamètre estimé par combinaison SMPS et APS.

Distribution en taille	Concentration totale, particules.cm ⁻³ , N_t	Diamètre géométrique moyen, μm , \bar{D}	Ecart-type géométrique, σ
APS	6654	1,29	1,50
SMPS	6089	0,43	1,69
Après optimisation	8968	0,94	1,59

Tableau 13 Moments issus des distributions en taille APS, SMPS et de l'inversion de la distribution en taille.

L'inversion de la distribution en taille est effectuée entre 2000 et 40000 cm⁻¹ afin de donner une importance aussi à la pente de diffusion de l'extinction étant donné que pour l'UV-visible le maximum d'absorption a été extrapolé (région sensible au diamètre moyen, \bar{D}). La simulation obtenue après l'inversion des moments se situe **Figure 68**. L'extinction est très bien reproduite, sauf dans l'IR où l'on observe une forme non représentative de la bande à 1435 cm⁻¹ similaire à ce que *Mogili et al.* avaient obtenu [3].

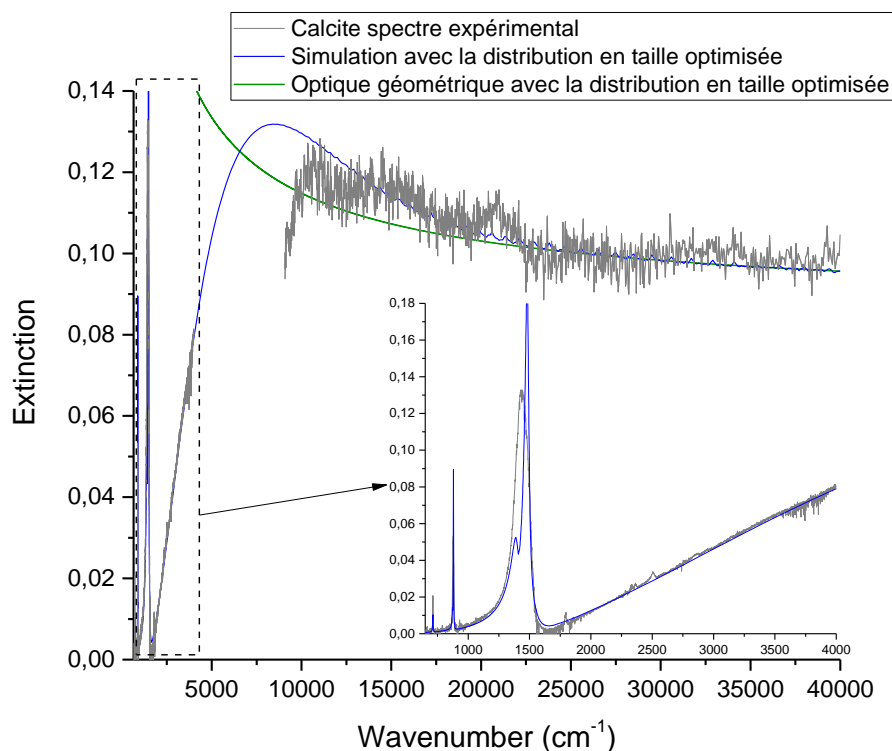


Figure 68 Simulation de l'extinction avec la distribution en taille optimisée en utilisant la théorie de Mie (en bleu) et l'optique géométrique (en vert).

4.3.2 Applications du processus d'inversion

L'objectif est d'inverser les ICR de la calcite afin de reproduire le spectre expérimental notamment dans la partie IR car nous savons que sur le domaine de l'UV-visible la théorie de Mie ne pose pas problème. Les premiers a priori sont à nouveau estimés à partir de la théorie de Rayleigh. Puis les spectres sont calculés avec soit la CDE soit avec Mie (**Figure 69**). Dans l'infrarouge, la théorie CDE permet d'obtenir une extinction la plus proche de l'expérimental. Ceci n'est pas étonnant car la calcite est également un composé biréfringent uniaxe comme le quartz. D'où le fait que dans la littérature, les inversions effectuées avec la théorie de Mie n'offrent pas la possibilité de reproduire l'extinction expérimentale.

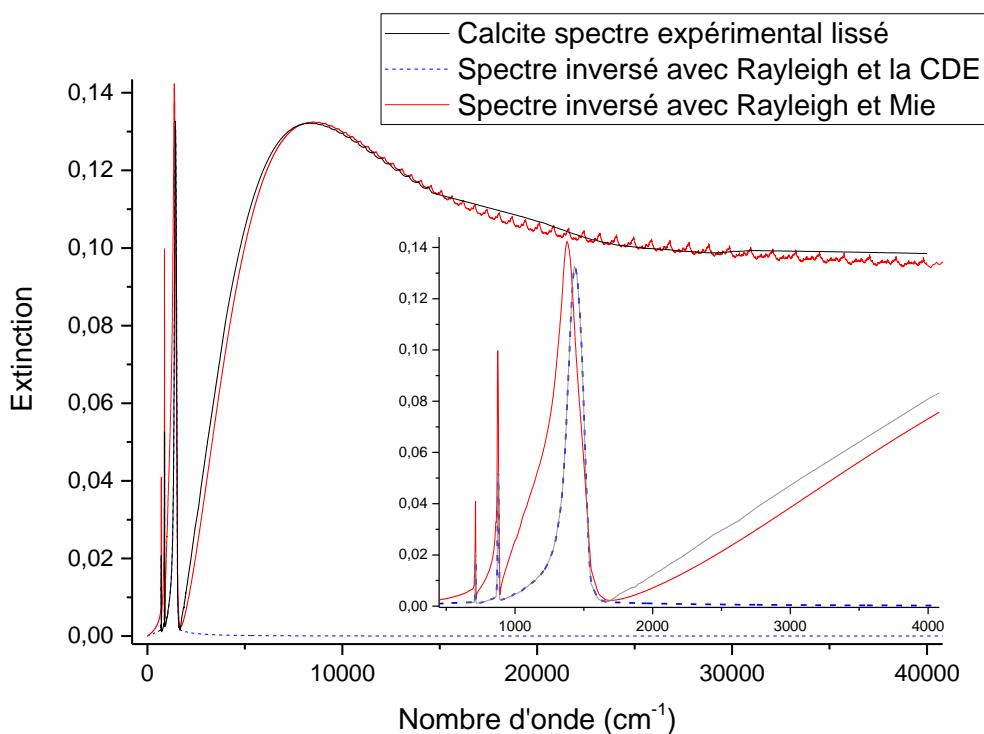


Figure 69 Comparaison entre l'extinction issues de la théorie CDE (en bleu) et de la théorie de Mie (en rouge) par rapport au spectre expérimental (en noir).

Après 1635 cm^{-1} , l'extinction calculée par la théorie de Mie peut être améliorée en corrigeant la valeur de la pente entre l'IR et l'UV-visible. Pour cela la valeur de l'indice réel au point d'ancrage (n_0 à 10000 cm^{-1}) est augmentée pas à pas jusqu'à ce que la pente de diffusion soit reproduite (**Figure 70**). La valeur de l'indice n_0 est modifiée de 0,022 sur une valeur de départ de 1,568. Le résultat calculé calque de manière tout à fait raisonnable l'extinction de la calcite dans l'infrarouge. L'optimisation dans l'inversion étant seulement de 650 à 1635 cm^{-1} , ici les harmoniques de la calcite ne sont pas reproduites. Même en modifiant cette zone d'optimisation, la théorie de Rayleigh et de Mie n'a pas permis de les restituer.

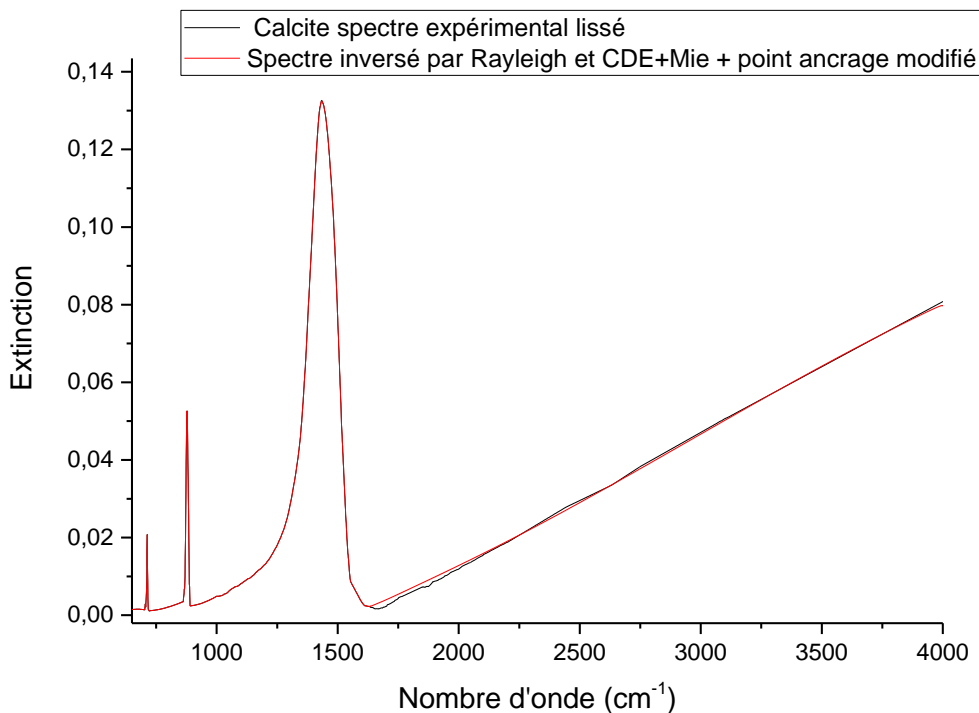


Figure 70 Spectre inversé optimisé de la calcite à partir de la théorie de Rayleigh avec la CDE et la théorie de Mie.

L'étape suivante est d'intégrer ces harmoniques, comme nous l'avons fait pour les particules d'illite et la bande à 3800 cm^{-1} située là où la diffusion est majoritaire et donc la théorie de Rayleigh est non applicable. L'extinction expérimentale est utilisée pour fournir un a priori de la forme et la position des bandes. Ensuite nous procédons à une correction de la ligne de base, pour retirer toute contribution de la diffusion par les particules. Dans le processus d'inversion, l'hypothèse de cette première étape consiste à assimiler le coefficient d'absorption au coefficient d'extinction là où Rayleigh est valide. Nous extrapolons cette hypothèse ici, car les harmoniques ne proviennent que de l'absorption du rayonnement par les particules de calcite. Ces a priori sont convertis en valeur d'indice imaginaire par le biais de l'équation de la théorie de Rayleigh (calcul de κ en fonction de $k_{ext}(\tilde{\nu})$, section 3.4 équation 3.11). Enfin ils sont intégrés à la partie imaginaire inversée. La **Figure 71** représente la correction de la ligne de base liée à la diffusion et à la conversion des valeurs d'extinction en valeurs a priori de l'indice imaginaire.

La dernière étape consiste à intégrer à la méthode d'estimation optimale ces ICR a priori issus de la CDE et de Mie, la distribution en taille et le spectre expérimental pour restituer les ICR des particules de calcite.

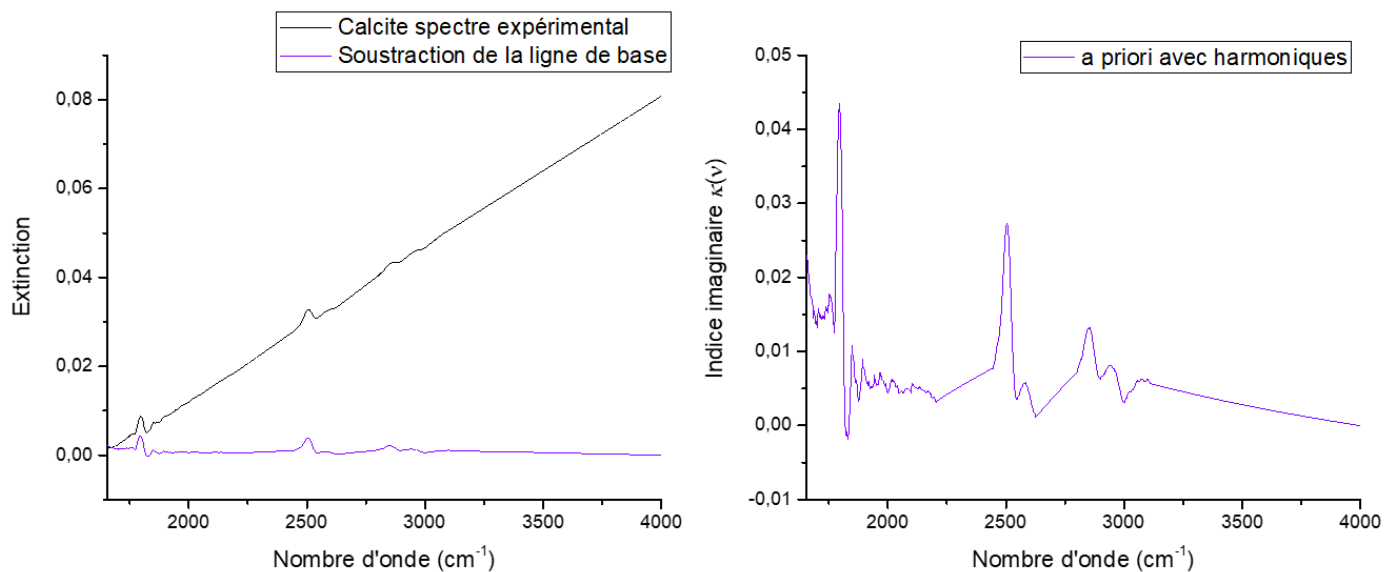


Figure 71 Création d'indice imaginaire a priori comportant les harmoniques de la calcite.

4.3.3 Restitutions des indices complexes de réfraction de la calcite

La méthode d'estimation optimale utilise la théorie de la CDE entre 650-1635 cm^{-1} et celle de Mie de 1635 à 40000 cm^{-1} . Les ICR a priori déterminés par l'étape précédente (section 4.3.2) fournissent déjà une extinction calculée suffisamment proche de l'expérimental pour que seulement deux itérations soient nécessaires à la CDE et cinq à la théorie de Mie pour obtenir un RMS de l'ordre de 0,01 (section 3.4) et le résultat de la **Figure 72**.

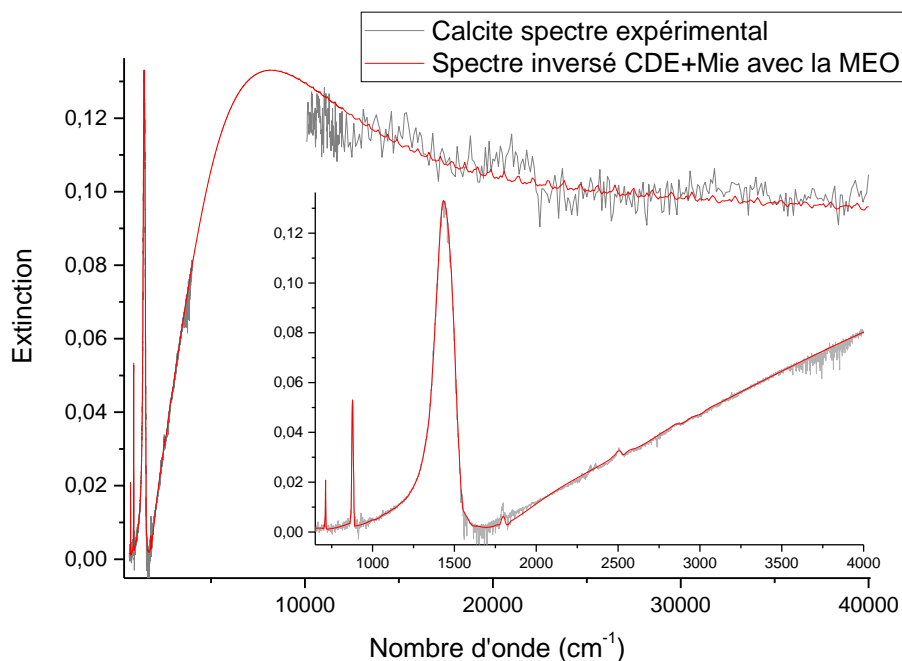


Figure 72 Comparaison à l'issue de la MEO entre le spectre d'extinction expérimental brut de particules de Gobi et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie CDE entre 650 et 1535 cm^{-1} et la théorie de Mie de 1535 à 40000 cm^{-1} .

L'extinction calculée restitue parfaitement l'extinction expérimentale des particules de calcite. Le **Figure 73** présente les ICR liés à cette restitution. Chaque signature spectrale des ICR de la littérature est reproduite. Nous fournissons des ICR globaux des particules de la calcite où les composantes ordinaires et extraordinaires sont mélangées. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir accès aux indices ordinaires et extraordinaires de la calcite lorsque ces ICR ont une application orientée sur les particules en suspension. Une focalisation est faite entre 1700 et 4000 cm^{-1} pour observer les harmoniques restituées dans les parties réelles et imaginaires, **Figure 74**.

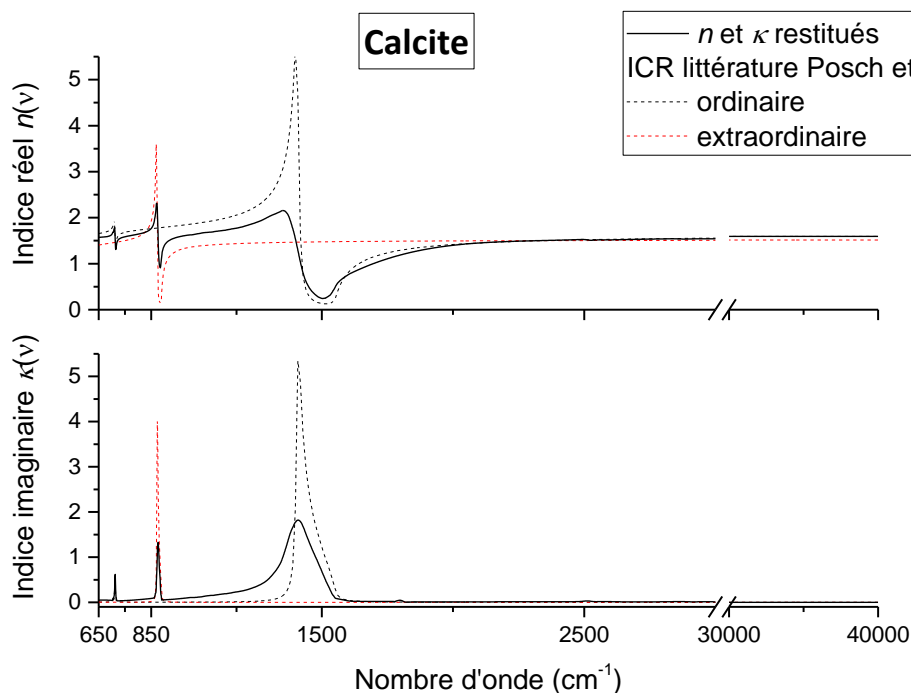


Figure 73 Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction de la calcite restituées de 650 à 40000 cm^{-1} .

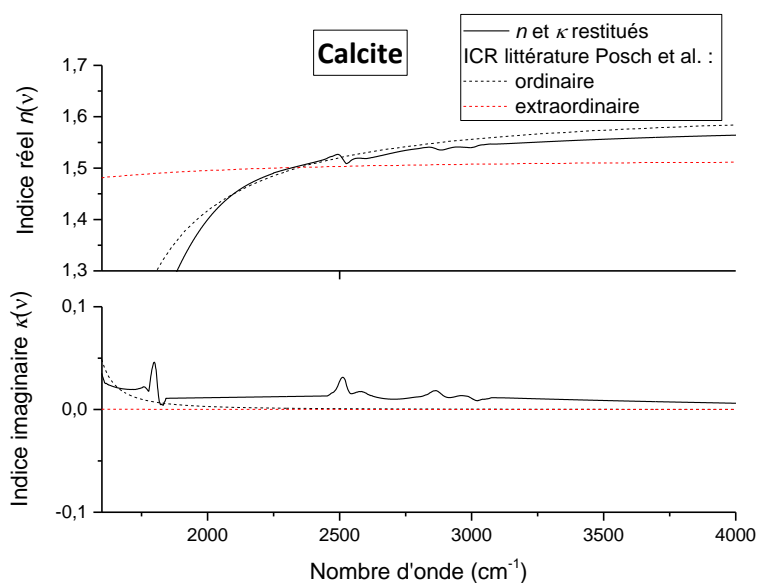


Figure 74 Zoom sur les harmoniques restitués dans les ICR de la calcite.

Les ICR ont une intensité moins forte que ceux de la littérature mais ceci peut s'expliquer par le fait que les mesures de la littérature ont été réalisées sur un cristal de calcite. Les incertitudes estimées par la méthode d'estimation optimale sont présentées dans le **Tableau 14** et un ensemble plus détaillé se trouve en **Annexe 5**.

Calcite	$Ext_{exp} - Ext_{calc}$	$\Delta_{tot}n$	$\Delta_{tot}\kappa$
IR	0,33%	1,3%	2,2%
NIR-Visible-UV	0,12%	0,55%	0,59%

Tableau 14 Incertitudes totales sur les parties réelles et imaginaires des ICR. $Ext_{exp} - Ext_{calc}$, représente la différence entre le spectre expérimental et le spectre issu du processus d'inversion

4.3.4 Conclusions

Dans cette dernière partie du Chapitre 4, la calcite a été étudiée et ses indices complexes de réfraction ont été restitués. Ces ICR contrairement à la littérature sont associés à l'extinction de la lumière par des particules de calcite remise en suspension. Une amélioration a été faite quant à la restitutions des harmoniques en plus des bandes d'absorption principales. Malgré des données expérimentales moins complètes que pour les autres composés purs, il a été possible de restituer avec une précision correcte les ICR de la calcite et ceci grâce à notre protocole d'inversion et notamment à l'inversion de la distribution en taille.

4.3.5 Références

- [1] Di Biagio C, Boucher H, Caquineau S, Chevaillier S, Cuesta J, Formenti P. 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* 2014;14:11093–116. <https://doi.org/10.5194/acp-14-11093-2014>.
- [2] Posch T, Baier A, Mutschke H, Henning T. Carbonates in Space: The Challenge of Low-Temperature Data. *Astrophys J* 2007;668:993–1000. <https://doi.org/10.1086/521390>.
- [3] Mogili PK, Yang KH, Young MA, Kleiber PD, Grassian VH. Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra. *J Geophys Res Atmos* 2007;112:1–12. <https://doi.org/10.1029/2007JD008890>.
- [4] Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J Raman Spectrosc* 2006;37:892–9. <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>.
- [5] Gaffey SJ. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 microns): calcite, aragonite, and dolomite. *Am Mineral* 1986;71:151–62.

Chapitre 5 : Détermination et interprétations des indices de réfraction des particules de Gobi

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux des particules de Gobi sont présentés et discutés. Ensuite, la procédure d'inversion impliquant les théories de Rayleigh, de la CDE et de Mie est appliquée. Les deux dernières sections sont orientées sur la comparaison des extinctions et des ICR des particules de Gobi avec ceux de l'illite, du quartz et de la calcite. L'objectif est de pouvoir identifier les composés purs présents dans l'échantillon de Gobi. Ces comparaisons se poursuivent avec l'application des théories des milieux effectifs. Enfin, des conclusions et des perspectives notamment par le biais de collaborations sont présentées.

5.1	Spectres d'extinction et distribution en taille	148
5.2	Restitution des indices complexes de réfraction des particules de Gobi	153
5.3	Comparaisons entre les composés purs et les particules de Gobi	158
5.3.1	Comparaisons des extinctions et des ICR	158
5.3.2	Combinaison des extinctions	160
5.4	Théories des milieux effectifs appliquées aux indices complexes de réfraction des particules de Gobi	161
5.4.1	Etat de mélange d'un aérosol	161
5.4.2	Volume Mixing Approximation et approximation de Bruggeman	163
5.4.3	Résultats des extinctions simulées à partir des ICR effectifs	164
5.5	Conclusions et perspectives	166
5.6	Références	169

5 Détermination et interprétations des indices de réfraction des particules de Gobi

Les détails à propos de l'échantillon étudié sont disponibles dans la section 1.2.6. Sa composition chimique a été déterminée par l'équipe de Frédéric Thévenet de l'IMT Nord-Europe [1]. Les travaux de Di Biagio et al. (2017) [2] se sont intéressés à la variabilité des indices de réfraction de particules issues de différents déserts en fonction de leur composition chimique et leur distribution en taille. Les auteurs ont notamment déterminé les ICR de particules de Gobi par le biais de mesures de spectre d'extinction et de la distribution en taille au sein d'une chambre de simulation [3]. Les ICR obtenus sont présentés sur la **Figure 75**. Ils sont disponibles seulement sur la gamme spectrale de 650 à 3333 cm^{-1} et avec une résolution de 2 cm^{-1} . Ces ICR seront adaptés dans la section suivante afin de pouvoir appliquer les processus d'optimisation de la distribution en taille et d'inversion.

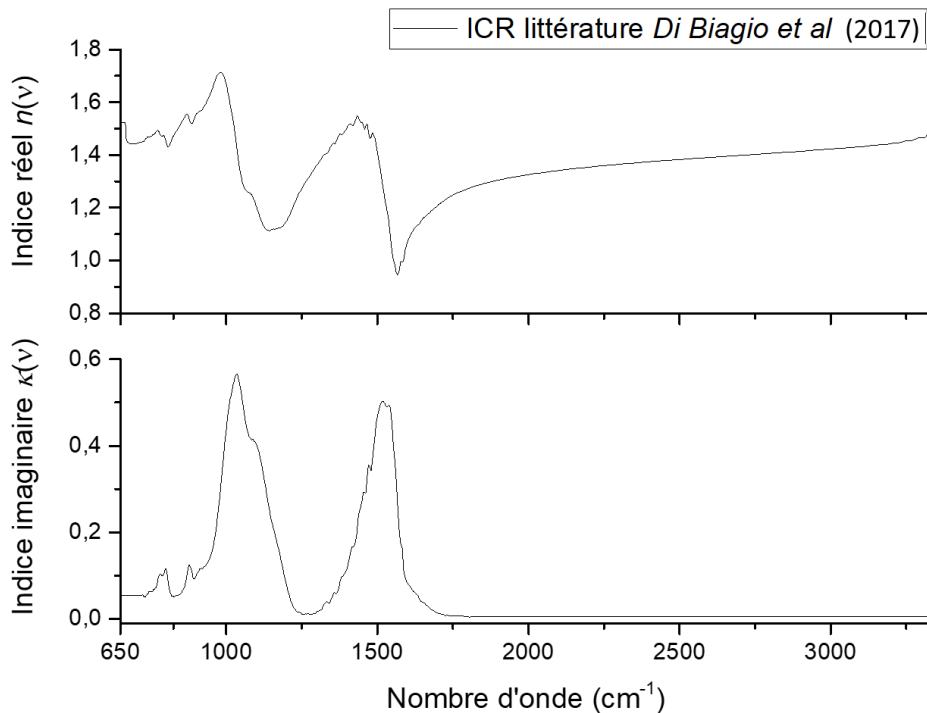


Figure 75 Indices complexes de réfraction des poussières de Gobi issus de Di Biagio et al. [3]

5.1 Spectres d'extinction et distribution en taille

La **Figure 76** présente les spectres d'extinction obtenus en laboratoire sur les particules de Gobi. A nouveau, les différents détecteurs de l'IRTF et de l'UV-visible permettent d'enregistrer les spectres de 650 à 40000 cm^{-1} . L'extinction enregistrée avec le détecteur InGaAs coïncide parfaitement à 4000 cm^{-1} avec celle mesurée par le détecteur MCT.

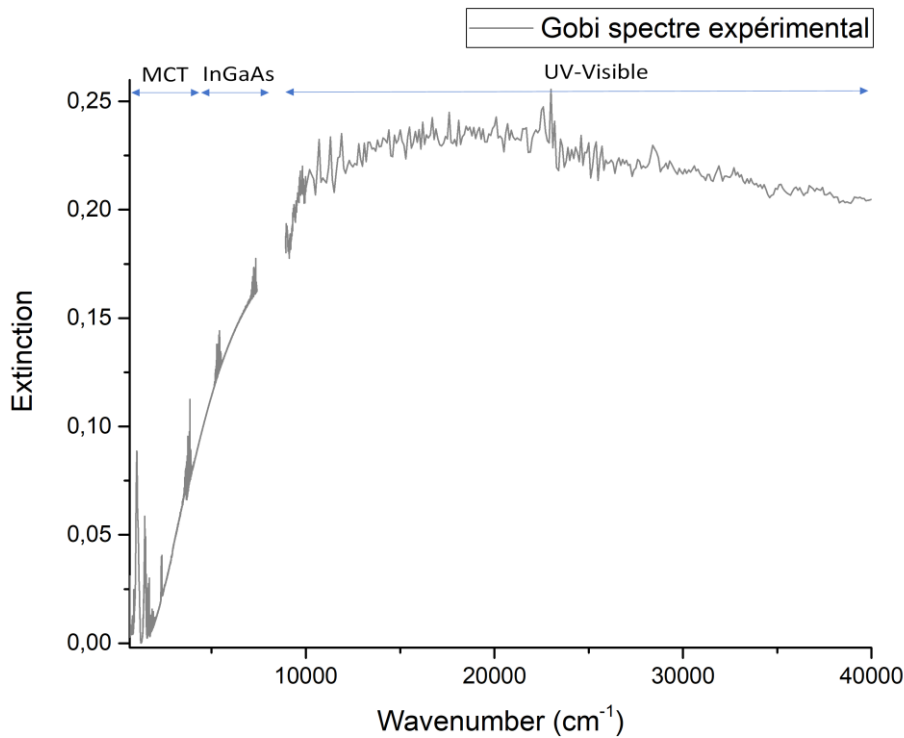


Figure 76 Spectre d'extinction des particules de Gobi enregistré dans l'infrarouge thermique (détecteur MCT), le proche infrarouge (détecteur InGaAs) et l'UV-visible.

La partie UV-visible présente, tout comme observé pour les composés purs, une seule oscillation. Un intérêt plus important est donné à la gamme spectrale de l'infrarouge. Des focalisations sur cette région et sur les bandes d'absorption sont reportées **Figure 77**.

Le spectre d'extinction de Gobi présente de nombreuses bandes d'absorption dans l'IR qui proviennent de différents composés purs. Il est possible d'identifier les bandes de vibration et de les associer à des composés minéraux. Le **Tableau 15** résume les différentes attributions de chaque bande spectrale. Les composés identifiés correspondent à l'illite, le quartz et la calcite, qui sont les trois composés majoritaires des particules de Gobi et que nous avons étudié précédemment. La bande la plus intense se situe à 1034 cm^{-1} et coïncide avec l'élongation asymétrique des liaisons O-Si-O, qui est une bande caractéristique que l'on retrouve dans l'illite. Au sein de cette bande, des signatures spectrales du quartz sont identifiables. La deuxième bande la plus intense est à 1460 cm^{-1} et peut être attribuée à la calcite. Sur la **Figure 77 (a)**, il est possible de distinguer la présence des harmoniques de la calcite telles que celles repérées précédemment lors de l'enregistrement des spectres de la calcite pure (à 1797 , 2510 , 2872 et 2976 cm^{-1}). Les raies d'absorption de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone entre 1300 et 7500 cm^{-1} sont par la suite lissées par traitement numérique.

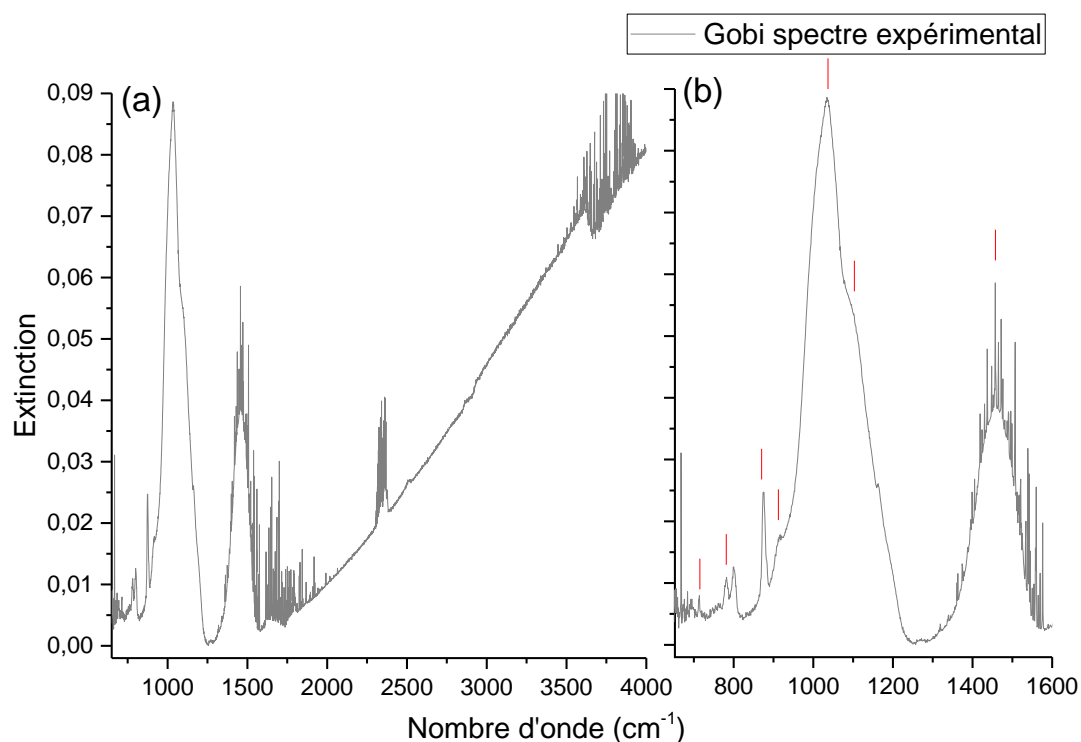


Figure 77 Zoom du spectre d'extinction des particules de Gobi. (a) correspond à la gamme spectrale de 650 à 4000 cm^{-1} et (b) à la gamme spectrale où se situent les bandes d'absorption principales.

Attribution des modes de vibration	Position de la bande en cm^{-1}	Composés minéraux
$\delta(\text{O-C-O})$ dans le plan	714	Calcite
$\nu(\text{Si-O-Si})$ symétrique	782, 800	Quartz
$\delta(\text{CO}_3)$ hors du plan	876	Calcite
$\delta(\text{Al-Al-OH})$	917	Illite
$\nu(\text{Si-O-Si})$ asymétrique	1034	Illite
$\nu(\text{Si-O-Si})$ asymétrique quartz	1100, 1163	Quartz
$\nu(\text{CO}_3)$ asymétrique	1460	Calcite
$\nu(\text{O-H})$ groupe hydroxyle structurel	3615	Illite

Tableau 15 Attribution des différents modes de vibration des particules de Gobi et identification des différents composés purs. ν correspond aux vibrations d'une élévation de la liaison et δ à des vibrations de déformation angulaire.

De la même façon que pour les composés purs, la distribution en taille est traitée afin d'obtenir les moments des fonctions Log-Normale de l'APS, du SMPS (**Tableau 16**) et de l'association des deux (**Figure 78**). Les concentrations en particules enregistrées pour l'échantillon de Gobi sont plus importantes que pour celle des composés purs notamment pour l'APS qui suit la tendance du SMPS à la jonction des deux appareils (à 0,6 μm). La prise en compte de l'APS abouti à un diamètre moyen de 0,35 μm au lieu de 0,3 μm et à un écart-type de 1,79 au lieu de 1,63. D'où l'importance de combiner encore une fois ces deux techniques de mesure afin d'obtenir un meilleur a priori de la distribution en taille.

Distribution en taille	Concentration totale, particules. cm^{-3} , N_t	Diamètre géométrique moyen, μm , \bar{D}	Ecart-type géométrique, σ
APS	26562	0,61	1,51
SMPS	34912	0,30	1,63
Loi LogN ajustée	43 874	0,35	1,79
Après optimisation	40 442	0,5	1,95

Tableau 16 Moments issus des distributions en taille APS et SMPS, calculés par ajustement d'une fonction Log-Normale.

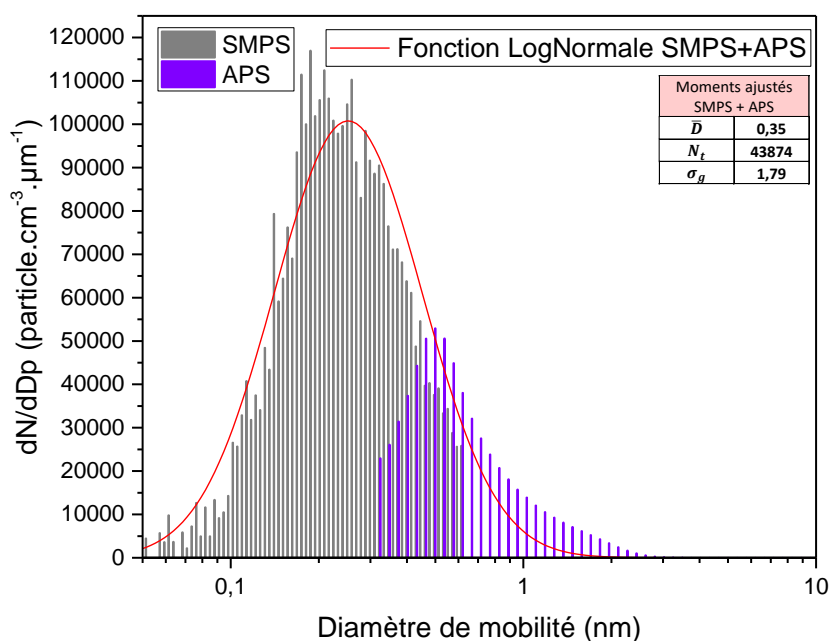


Figure 78 Distributions en taille données par le SMPS et l'APS. La fonction Log-Normale de la distribution en taille est décrite en rouge.

Afin de pouvoir optimiser la distribution en taille, les ICR de *Di Biagio et al.* doivent être extrapolés vers les grands nombres d'onde. La partie imaginaire, représentant la contribution de l'absorption, n'évolue plus là où les bandes caractéristiques ne sont plus présentes. Ainsi l'indice imaginaire est extrapolé de manière constante en utilisant la valeur κ de la littérature à 3333 cm^{-1} qui se trouve être proche de zéro. L'étape suivante consiste à déterminer une valeur de l'indice réel dans l'UV-visible afin de pouvoir ensuite interpoler entre cette valeur et celle à 3333 cm^{-1} . Pour cela, la composition chimique des particules de Gobi déterminé par l'IMT Lille-Nord-Europe est utilisée pour déterminer un mélange à 40000 cm^{-1} des indices réels des composés purs. Pour calculer la valeur de n à 40000 cm^{-1} , les valeurs de l'indice réel de l'illite, le quartz et la calcite sont pondérés par leur fraction volumique puis additionnés. Une extrapolation linéaire de n est alors effectuée entre 3000 cm^{-1} et 40000 cm^{-1} . Les valeurs de la littérature après 3000 cm^{-1} ne sont pas utilisées car elles semblent avoir une évolution non conforme à celle observée dans les ICR que nous avons restitué précédemment. En réalisant quelques simulations de spectres d'extinction avec ces nouveaux ICR, il est observé que l'allure de l'extinction entre 1700 et 2500 cm^{-1} n'est pas celle attendue, c'est pourquoi une interpolation est effectuée dans cette gamme spectrale. Lors de la première inversion à partir de ces ICR, il a été noté que les valeurs de l'indice imaginaire restituées étaient négatives dans l'IR thermique. L'hypothèse faite pour corriger ce phénomène est que si κ est forcé à devenir négatif c'est parce que l'indice réel est trop élevé. Ainsi toutes les valeurs de n de *Di Biagio et al.* entre 650 et 2500 cm^{-1} sont diminuées jusqu'à ce que les parties imaginaires ne soient plus négatives. Le résultat de toutes ces modifications est affiché **Figure 79**.

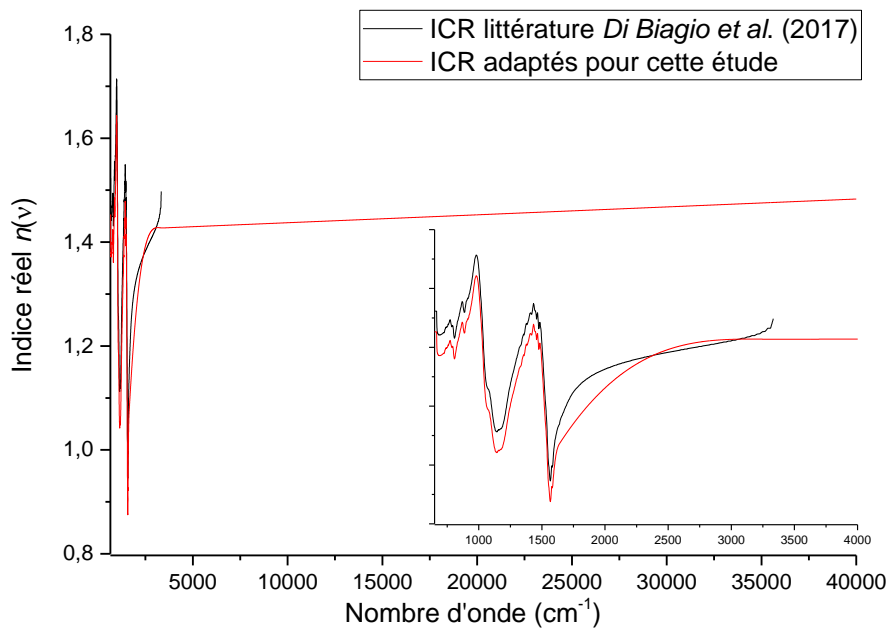


Figure 79 Modifications et étendue des ICR de la littérature pour application du processus d'inversion.

L'optimisation de la distribution en taille est réalisée avec ce nouveau jeu d'indice entre 6000 et 40000 cm^{-1} . L'extinction correspondante est tracée sur le graphique **Figure 80** et l'optique géométrique permet de valider cette nouvelle distribution en taille optimisée. L'extinction simulée reproduit fidèlement l'extinction expérimentale de l'infrarouge proche à l'UV. Lorsque l'extinction dans l'infrarouge moyen est observée, il est constaté que la pente de diffusion est suffisamment bien reproduite. Cette distribution en taille est alors validée.

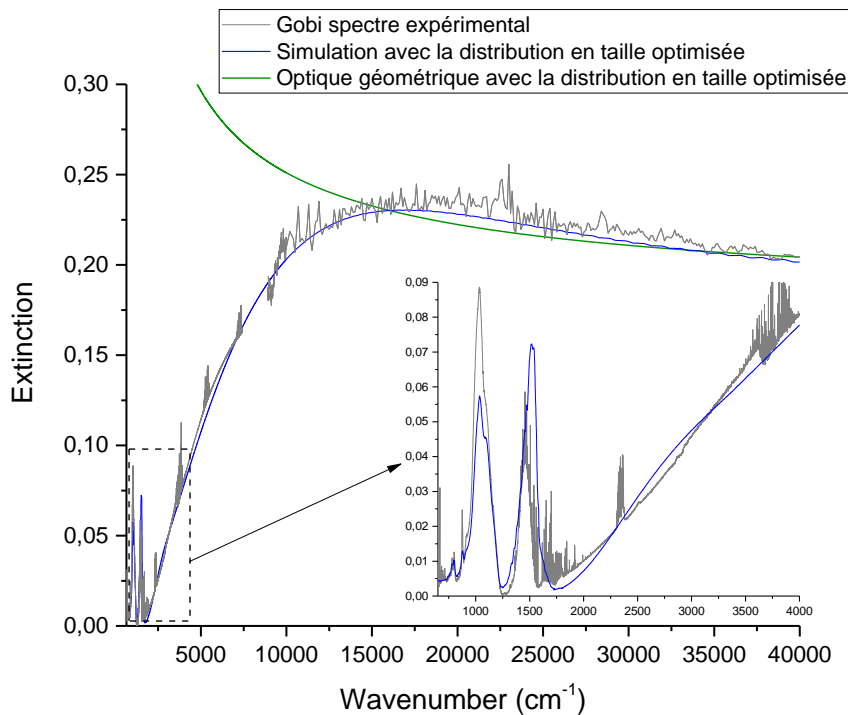


Figure 80 Simulation de l'extinction avec la distribution en taille optimisée en utilisant la théorie de Mie (en bleu) et l'optique géométrique (en vert). Le spectre d'extinction expérimental non lissé est représenté en gris.

L'extinction calculée dans l'IR thermique simule les bandes principales d'absorption mais l'intensité n'est pas reproduite et la bande caractéristique de la calcite aux alentours de 1460 cm^{-1} semble décalée vers les grands nombres d'onde. Insistant alors sur l'intérêt d'obtenir de meilleurs ICR des particules de Gobi et qui seront après inversion cohérents selon les relations de Kramers-Kronig car à ce stade n et κ ont été modifiés séparément pour produire un ensemble d'ICR.

5.2 Restitution des indices complexes de réfraction des particules de Gobi

Toujours selon la même procédure (section 3.4), les indices complexes de réfraction des particules de Gobi sont déterminés à partir d'une extinction a priori et de la méthode d'estimation optimale. L'extinction a priori est déterminée avec la théorie de Rayleigh qui est ensuite combinée à la théorie de Mie et à la CDE afin de choisir celle qui convient le mieux pour reproduire l'extinction expérimentale

dans l'infrarouge. La théorie de Rayleigh et l'ajustement sont appliqués de 650 à 1700 cm^{-1} . Les résultats sont présentés **Figure 81** et **Figure 82**. La théorie de Mie permet de restituer une extinction dans l'infrarouge bien meilleure que celle calculée à l'étape précédente avec les ICR de la littérature (voir **Figure 80**). La CDE permet quant à elle d'améliorer encore davantage la restitution de l'extinction notamment au niveau de la largeur des bandes principales à 1035 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} .

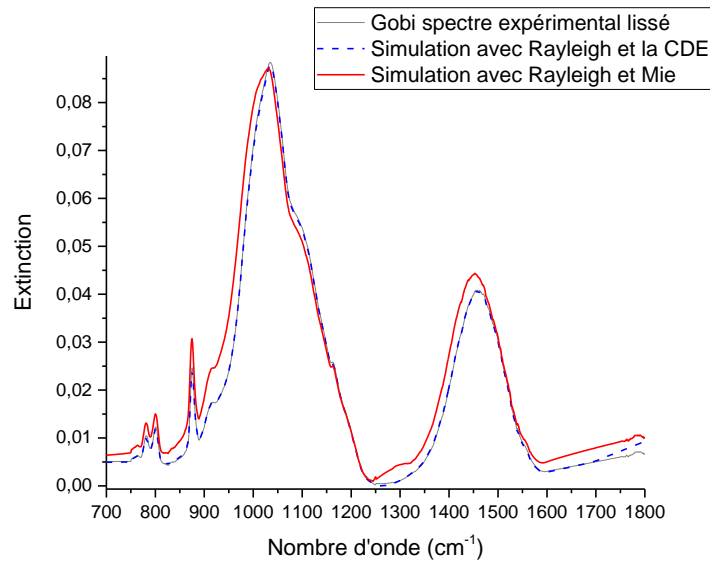


Figure 81 Comparaison entre les simulations de l'extinction issues de la théorie CDE (en bleu) et de la théorie de Mie (en rouge) par rapport au spectre expérimental (en gris) de 650 à 1700 cm^{-1} .

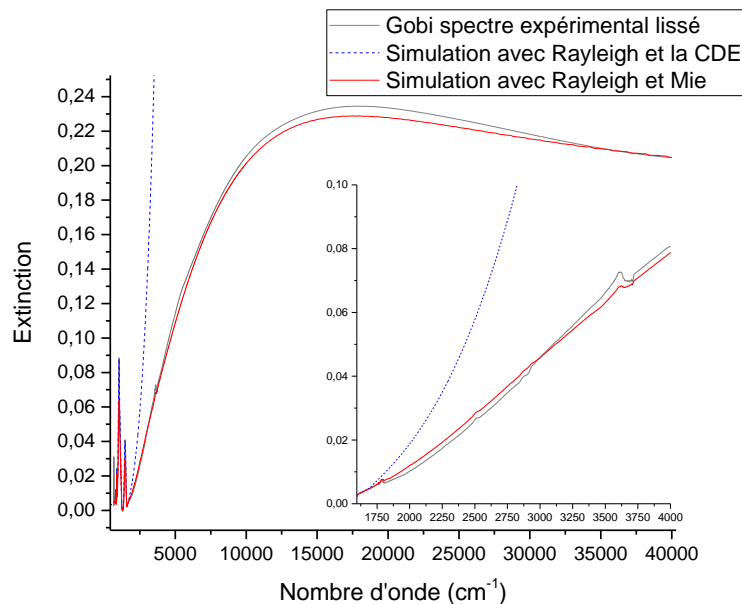


Figure 82 Comparaison entre les simulations de l'extinction issues de la théorie CDE et de la théorie de Mie par rapport au spectre expérimental de 650 à 40000 cm^{-1} .

Sur la **Figure 82**, l'extinction issue de la théorie de Mie est un très bon a priori. La pente de diffusion reproduit l'extinction obtenue par le détecteur MCT et InGaAs.

De la même manière que pour la calcite, des valeurs a priori de κ entre 1700 et 4000 cm^{-1} ont été utilisées pour permettre de restituer les harmoniques présentes également dans le spectre de Gobi. Dans l'UV-visible, le maximum d'extinction est légèrement sous-estimé mais pourra certainement être amélioré lors de l'utilisation de la MEO sur l'ensemble du spectre.

Le résultat de cette première inversion permet d'obtenir des ICR a priori des particules de Gobi suivant la CDE et suivant Mie. Les valeurs des indices réels issus de chaque théorie ne se recoupent pas à 1580 cm^{-1} (ce qui se voit également dans l'extinction **Figure 81**). Ainsi pour permettre de générer un jeu d'ICR sur toute la gamme spectrale une interpolation de n est effectuée dans la zone limite entre la CDE et Mie. Cette interpolation est réalisée en parallèle avec l'observation de simulation de l'extinction afin de reproduire au mieux le spectre expérimental. Deux cas limites sont calculés et la moyenne des deux est utilisée pour représenter les valeurs de l'indice réel (**Figure 83**).

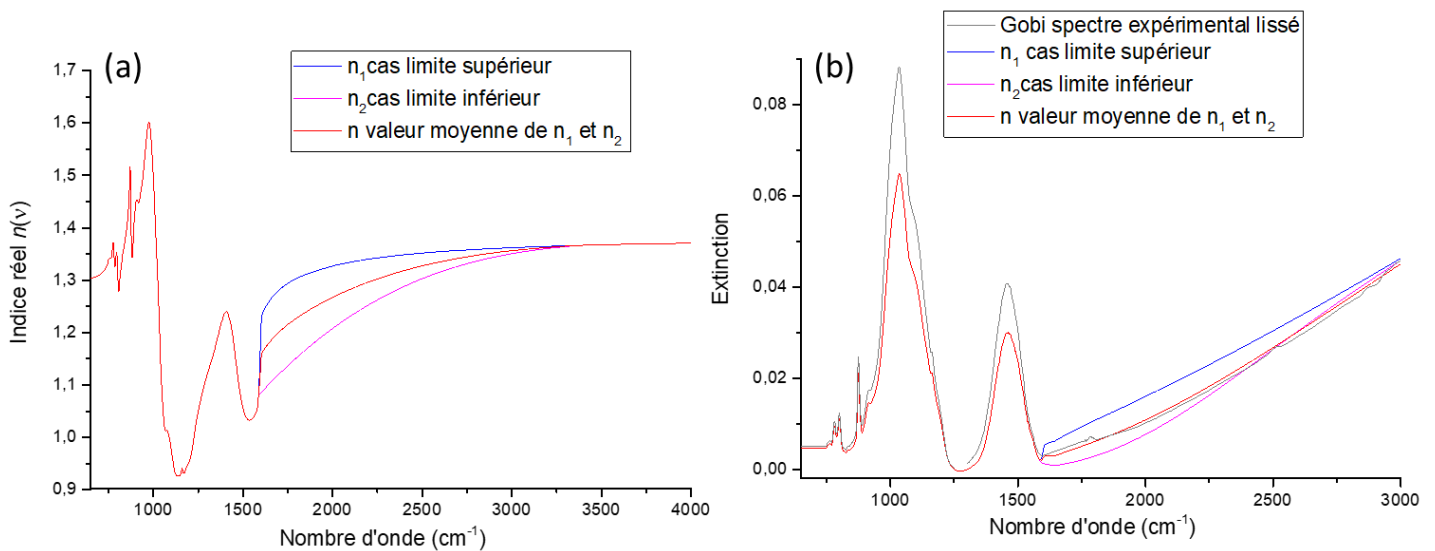


Figure 83 (a) Ajustement de l'indice réel entre la théorie de la CDE et celle de Mie. (b) Simulations avec Mie issues des différentes extrapolations de l'indice réel.

Finalement la méthode d'estimation optimale est appliquée à partir de ces ICR a priori, du spectre expérimental et de la distribution en taille optimisée. La CDE est appliquée jusqu'à 1580 cm^{-1} puis la théorie de Mie prend le relais. Le spectre d'extinction restitué par la MEO est présenté **Figure 84**. L'extinction calculée par la CDE reproduit scrupuleusement l'extinction expérimentale. La théorie de Mie permet d'obtenir également une extinction très fidèle à celle attendue. Une focalisation est proposée **Figure 85**, là où l'absorption et la diffusion se concurrencent, générant des difficultés lors des inversions. Malgré quelques dissimilitudes dans cette région spectrale, les harmoniques et l'évolution de la pente de diffusion sont reproduites. Les ICR restitués sont affichés et comparés à ceux de Di Biagio et al. **Figure 86**.

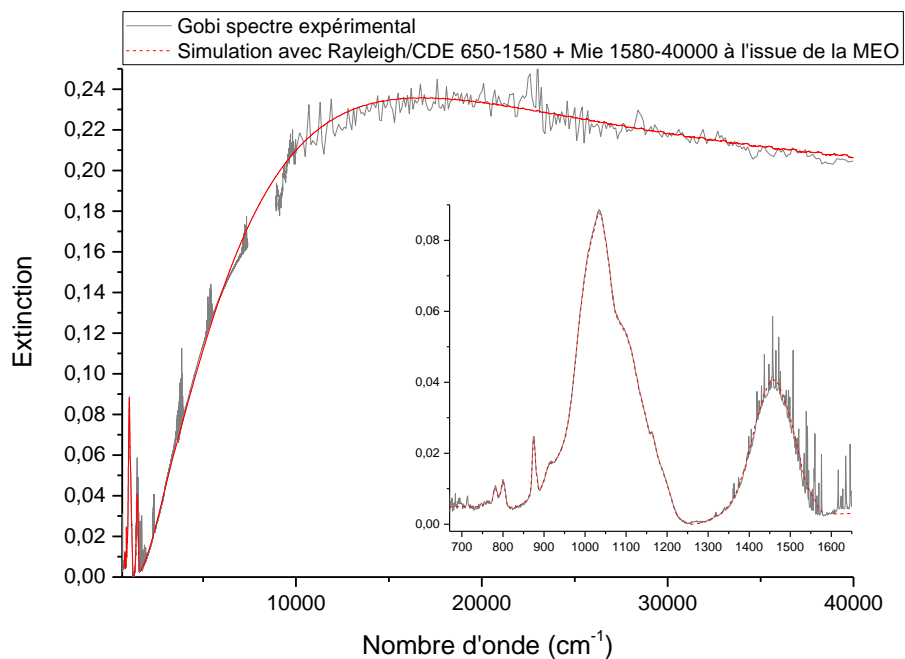


Figure 84 Comparaison à l'issue de la MEO entre le spectre d'extinction expérimental brut de particules de Gobi et l'extinction calculée à partir des ICR inversés en utilisant la théorie CDE entre 650 et 1580 cm^{-1} et la théorie de Mie de 1580 à 40000 cm^{-1} .

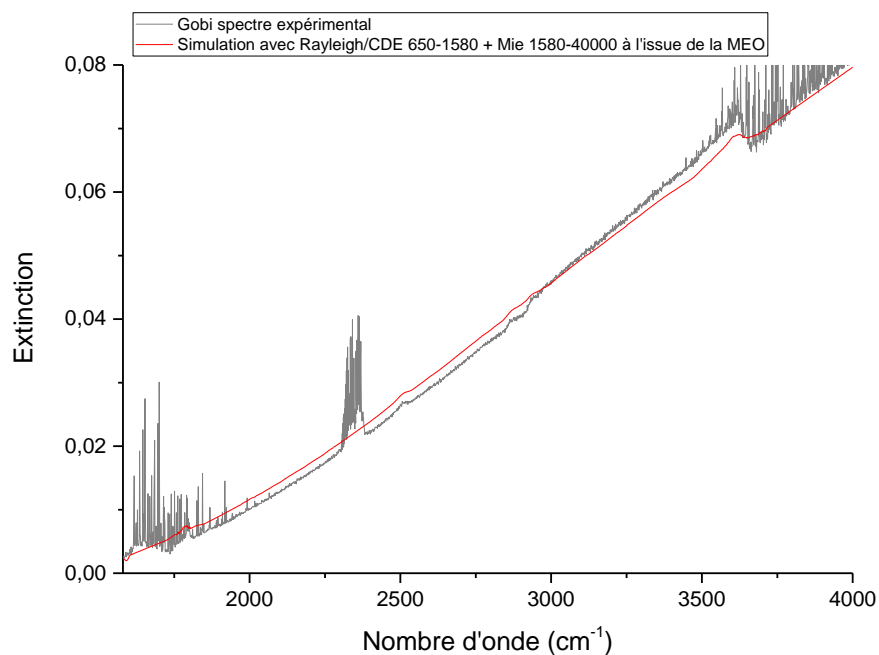


Figure 85 Mise en évidence de la restitution des harmoniques présentes dans le spectre d'extinction des particules de Gobi.

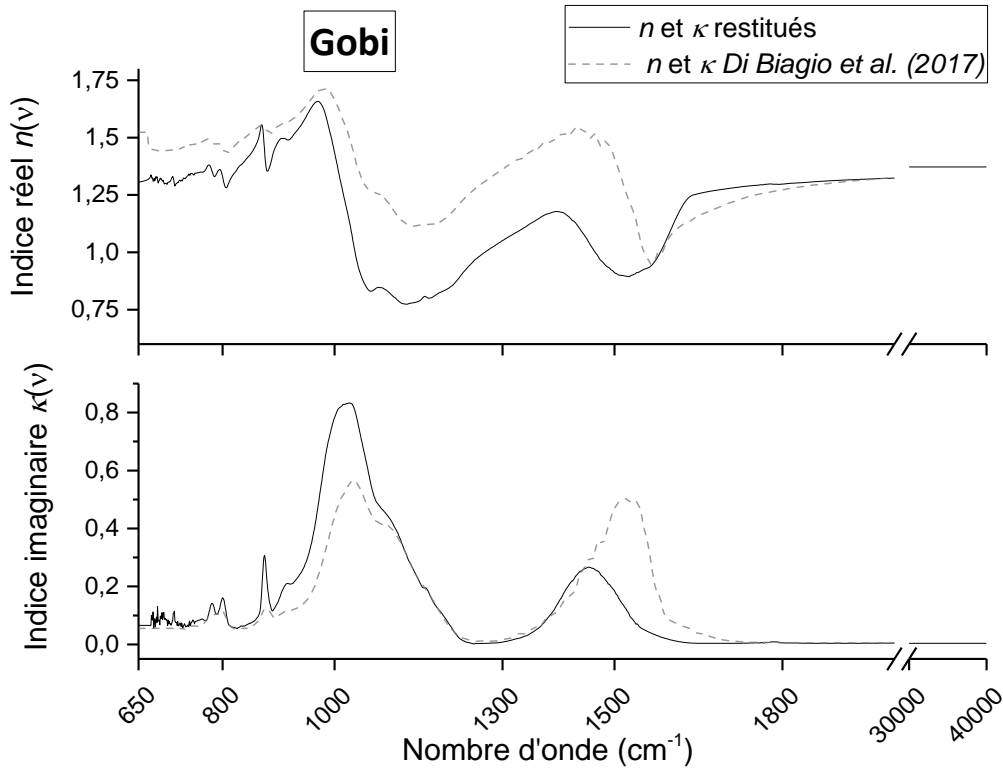


Figure 86 Parties réelles et imaginaires de l'indice complexe de réfraction des particules de Gobi restituées de 650 à 40000 cm^{-1} . Comparaison avec les ICR de la littérature.

Les ICR calculés par notre méthode d'inversion, comportent les mêmes signatures spectrales les plus intenses que celles présentes dans les indices de *Di Biagio et al.* Cependant notre méthodologie permet d'améliorer la connaissance des ICR en dessous de 900 cm^{-1} . La résolution utilisée au cours de cette thèse ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) offre la possibilité de dissocier les deux composantes ordinaires et extraordinaires à 782 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . Les ICR sont déterminés sur une gamme spectrale beaucoup plus étendue par rapport aux données de la littérature. Les harmoniques restituées représentent également une amélioration des données. Les incertitudes totales sont disponibles dans le **Tableau 17**. L'incertitude de n est la plus élevée sur l'infrarouge, ce qui correspond à la gamme spectrale où la partie réelle a priori a été le plus modifiée pour permettre de restituer des ICR cohérents et une extinction proche de l'expérimental. Les incertitudes liées à la restitution des ICR sont détaillés dans l'**annexe 6**.

Gobi	$Ext_{exp} - Ext_{calc}$	$\Delta_{tot}n$	$\Delta_{tot}\kappa$
IR	0,34 %	3,4%	0,29%
NIR-Visible-UV	0,70%	0,50%	0,52%

Tableau 17 Incertitudes totales sur les parties réelles et imaginaires des ICR. $Ext_{exp} - Ext_{calc}$, représente la différence entre le spectre expérimental et le spectre issu du processus d'inversion.

Les objectifs de la section suivante sont de pouvoir interpréter le spectre d'extinction des particules de Gobi à partir des extinctions enregistrées avec l'illite, le quartz et la calcite, puis de comprendre le poids de chaque composé pur dans les ICR de Gobi et notamment en utilisant des théories de mélange.

5.3 Comparaisons entre les composés purs et les particules de Gobi

La première étape est de comparer les spectres d'extinctions et les indices de réfraction des composés purs (Illite, quartz et calcite) avec ceux obtenus pour les particules de Gobi.

5.3.1 Comparaisons des extinctions et des ICR

La **Figure 87** rassemble les spectres des composés purs et des particules de Gobi. Chaque extinction expérimentale est normalisée à son maximum d'absorption afin de s'affranchir de la concentration en nombre de particules. Il est possible de comparer les positions des bandes d'absorption mais la largeur des pics et les pentes de diffusion ne peuvent pas être opposées les unes aux autres car celles-ci dépendent de la distribution en taille et la normalisation ne retire pas l'influence du diamètre moyen et de l'écart-type de chaque distribution sur l'extinction.

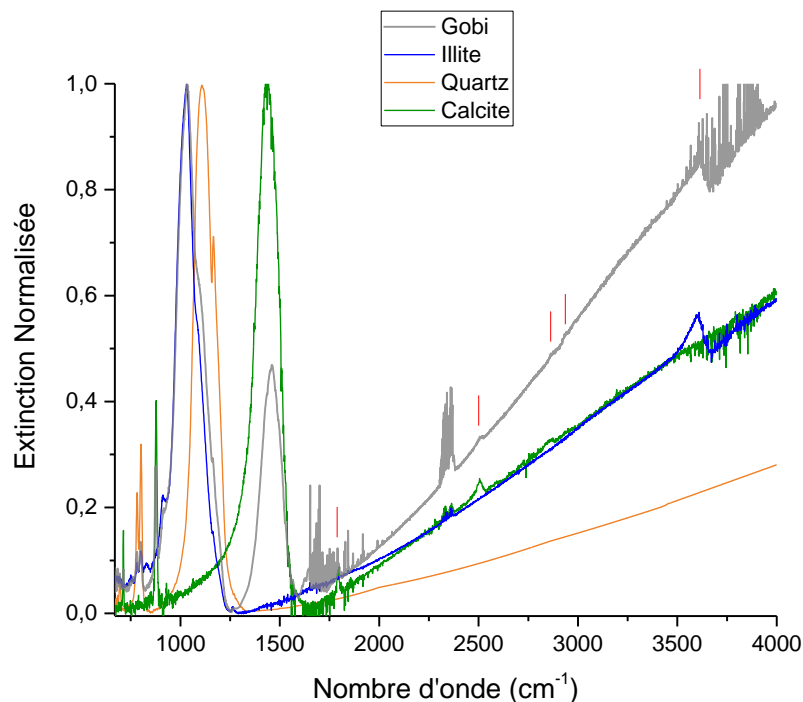


Figure 87 Comparaison des extinctions des composés purs et des particules de Gobi.

Les bandes caractéristiques de l'illite et de la calcite entre 1600 et 4000 cm^{-1} sont facilement identifiables dans le spectre d'extinction de l'échantillon de Gobi. La position de chaque bande est indiquée par un trait rouge (**Figure 87**). La bande de l'illite à 3602 cm^{-1} et les harmoniques de la calcite

sont également présentes dans le spectre de Gobi. En se focalisant sur la gamme spectrale de 650 à 1600 cm^{-1} sur **Figure 88**, il est possible de procéder de la même façon.

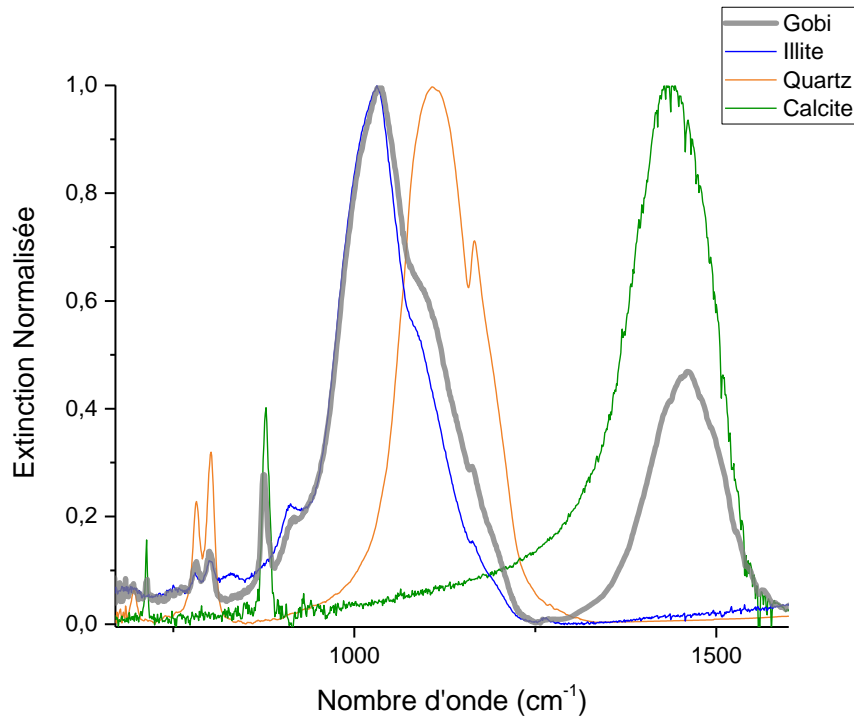


Figure 88 Identification des signatures spectrales des composés purs au sein de l'extinction des particules de Gobi.

Les deux maximums d'absorption des particules de Gobi correspondent à ceux de l'illite et de la calcite. La position de la bande dû à l'élongation asymétrique du CO_3 au sein des particules de Gobi est légèrement décalée (vers les grands nombre d'onde) par rapport à celle de la calcite pure. Une différence de cristallinité pourrait expliquer cet impact [4]. Cependant, cette bande reste assimilée à la calcite, car d'autres composés dérivés de la calcite tel que la dolomite possèdent une bande à un nombre d'onde plus petit [5]. Quant aux pics de vibration $\nu(\text{Si-O})$ et $\delta(\text{Al-Al-OH})$ de l'illite, leurs positions correspondent exactement au maximum d'absorption des particules de Gobi et à son épaulement (912 cm^{-1}). Les signatures spectrales à 1100 et 1163 cm^{-1} semblent être présentes dans l'échantillon de Gobi et dans l'illite mais celles-ci correspondent aux vibrations asymétriques Si-O du quartz (composantes ordinaires et extraordinaires, voir section 0). Lorsque les motifs Si-O sont entourés d'autres atomes comme l'aluminium dans le cas de l'illite, la force de liaison Si-O est affaiblie engendrant un décalage de la fréquence de vibration vers des nombres d'onde plus petits. C'est ainsi que la fréquence de la liaison Si-O de l'illite se trouve décalée de 70 cm^{-1} par rapport à celle du quartz. Il semblerait alors, que du quartz soit présent dans l'illite et dans les particules de Gobi. Les plus petites oscillations en dessous de 900 cm^{-1} reproduisent les bandes des composés purs et ainsi confirment la présence de l'illite, de la calcite et du quartz.

La **Figure 89** regroupe les parties réelles et imaginaires des composés purs et des particules de Gobi. De manière générale, les intensités des ICR sont plus faibles pour l'échantillon naturel de Gobi. Tout comme pour les extinctions, il est possible d'identifier les signatures spectrales de chaque espèce présente dans les ICR des particules de Gobi. La forme générale des indices est semblable à celle des ICR de l'illite, indiquant encore une fois, la présence majoritaire de l'illite dans notre échantillon.

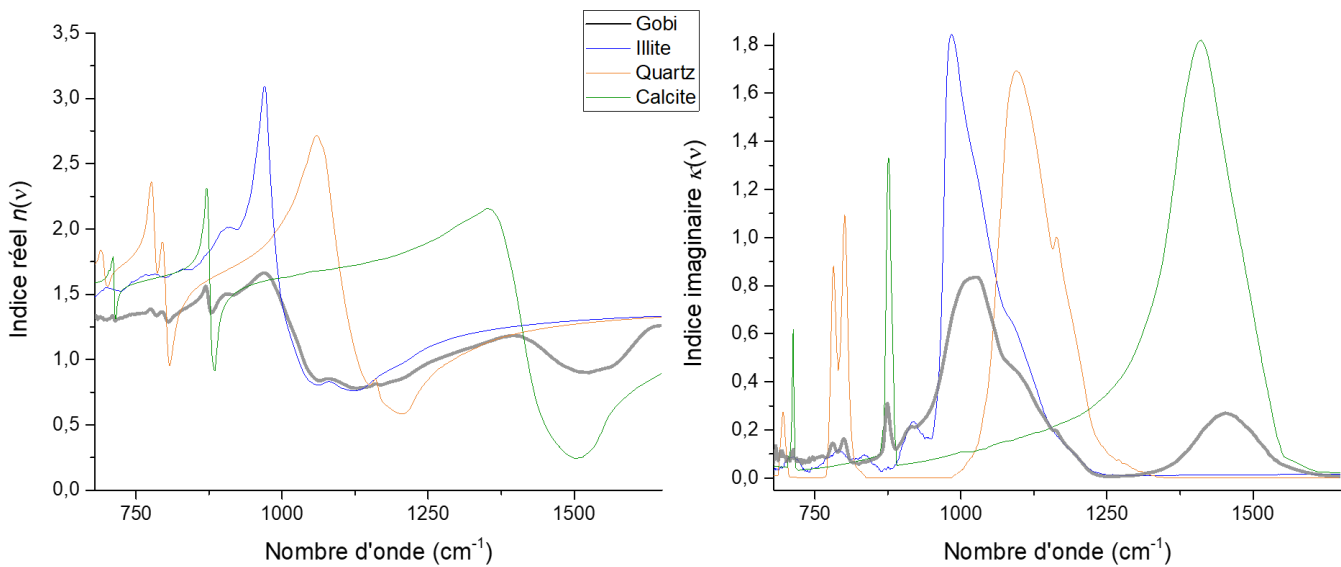


Figure 89 Identification des signatures spectrales des ICR de composé pur dans les indices réels et imaginaires des particules de Gobi.

5.3.2 Combinaison des extinctions

Avant d'appliquer des théories de mélange sur les indices de réfraction, nous avons voulu regarder s'il était possible d'additionner les extinctions des composés purs pour reproduire le plus fidèlement possible le spectre des particules de Gobi. Une combinaison linéaire des extinctions de l'illite, du quartz et de la calcite est calculée telle que :

$$Ext_{\Sigma} = a Ext_{illite} + b Ext_{quartz} + c Ext_{calcite} \quad 5.1$$

Ext_{Σ} est l'extinction résultante et Ext_x sont les extinctions normalisées des composés purs. Les facteurs a, b et c sont le poids de chaque extinction.

Les valeurs des facteurs a, b et c sont ajustées par méthode des moindres carrés appliquée entre l'extinction issue de la combinaison linéaire et celle des particules de Gobi seulement entre 670 et 1600 cm^{-1} . La **Figure 90** présente le résultat à l'issue de la minimisation. La bande d'absorption principale est complètement reproduite par les extinctions de l'illite et du quartz et de même pour les bandes en dessous de 1000 cm^{-1} . La bande de la calcite reste comme attendu légèrement décalée mais

la largeur de la bande reste similaire. Les valeurs obtenues pour les facteurs sont : $a=0,94$, $b=0,14$ et $c=0,38$. Le résidu de cette régression est de l'ordre de 4% sur l'ensemble de la gamme spectrale choisie et seulement de 2% entre 670 et 1250 cm^{-1} . On peut conclure que l'extinction de Gobi est expliquée à 96% par les extinctions provenant de l'illite, du quartz et de la calcite purs.

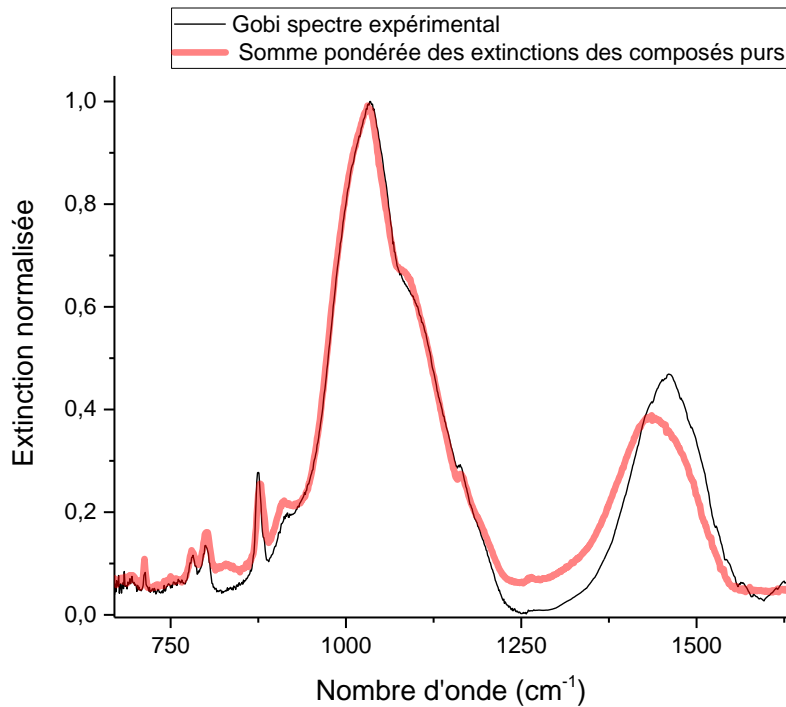


Figure 90 Combinaison linéaire des extinctions de l'illite, du quartz et de la calcite reproduisant le spectre d'extinction expérimental des particules de Gobi avec $a=0,94$, $b=0,14$ et $c=0,38$.

Afin de pouvoir en déduire une répartition potentielle de chaque espèce présente dans l'échantillon de Gobi, les facteurs sont normalisés afin que la somme de a , b et c soit égale à 1. L'équation 5.1 devient:

$$Ext_{\Sigma} = 0,64 Ext_{illite} + 0,1 Ext_{quartz} + 0,26 Ext_{calcite} \quad 5.2$$

Cette répartition des composés purs sera utilisée dans la section suivante lors de l'application des théories de mélange.

5.4 Théories des milieux effectifs appliquées aux indices complexes de réfraction des particules de Gobi

5.4.1 Etat de mélange d'un aérosol

Comme pour toutes les particules d'aérosols atmosphériques, la composition chimique des poussières désertiques est très variée et est fortement dépendante de la nature de leur source d'émission (section 1.2.4). Dans le cas des particules de Gobi, les analyses chimiques ont identifié de nombreuses

familles de composés présents sous différentes formes minéralogiques (section 1.2.6). Pour pouvoir définir comment chaque espèce chimique est répartie au sein d'une seule particule, l'état de mélange de l'aérosol est défini. Il est possible de distinguer trois grandes catégories de mélange, présentées **Figure 91** [6,7]:

- Le mélange est homogène lorsque l'ensemble des particules dispose d'une composition chimique unique à l'échelle de l'échantillon.
- Le mélange est dit externe lorsque chaque particule a une composition différente.
- Un mélange est dit interne quand différentes espèces sont réparties de manière non homogène dans le volume d'une particule.

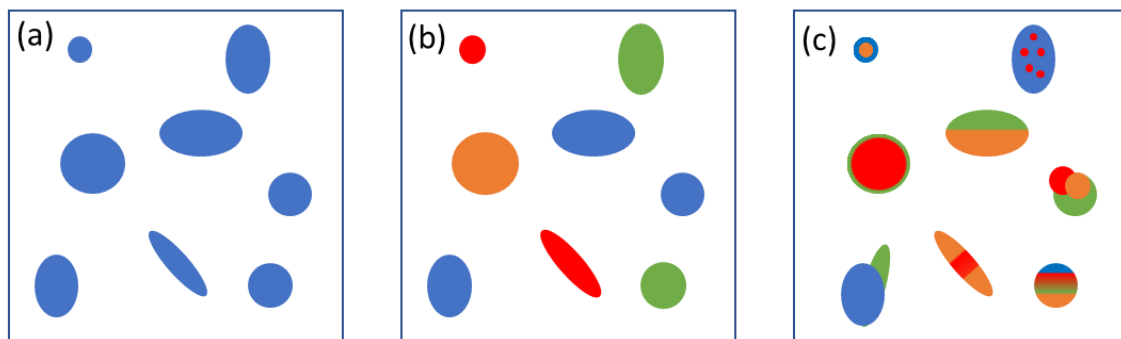


Figure 91 Représentation schématique d'un état de mélange dans un aérosol. (a) mélange homogène, (b) mélange externe et (c) mélange interne

L'observation et la compréhension des mélanges internes ou externes sont importants pour calculer les propriétés du matériau étudié, pour déterminer quelles réactions chimiques sont impliquées lors de la remise en suspension et pour comprendre les modifications physico-chimiques qui ont lieu au cours du transport atmosphérique. De nombreuses études se basent sur des hypothèses de mélanges internes pour déterminer les propriétés diélectriques ou les indices complexes de réfraction d'aérosols lorsque les ICR de l'échantillon étudié ne sont pas référencés [8–11]. Lorsque les ICR et les fractions volumiques de composés purs sont connus, il est possible de prédire les indices effectifs de réfraction du matériau par le biais de théories des milieux effectifs (*Mixing rules*). Les théories les plus utilisées pour déterminer les ICR d'aérosol disposant d'un mélange interne sont la *Volume Mixing Approximation* (VMA) et l'approximation de Bruggeman (BGA).

L'objectif est ici de tester les théories VMA et BG pour l'échantillon de particules de Gobi. Les ICR des composés purs majoritaires dans la composition chimique de Gobi déterminés au cours de cette thèse seront utilisés pour les calculs d'ICR effectifs de Gobi. Ces ICR seront ensuite comparés à ceux obtenus sur les particules de Gobi remises en suspension.

5.4.2 Volume Mixing Approximation et approximation de Bruggeman

La VMA est une méthode simple mais très répandue pour calculer les propriétés physiques et optiques d'aérosols [12,13]. Dans ce cas de figure, les particules sont homogènes et disposent de la même composition chimique interne issue de mélanges de composés purs. Les indices effectifs se calculent suivant les **Equations 5.3 et 5.4**.

$$n_{VMA}(\tilde{\nu}) = \sum f_i * n(\tilde{\nu})_i \quad 5.3$$

$$\kappa_{VMA}(\tilde{\nu}) = \sum f_i * \kappa(\tilde{\nu})_i \quad 5.4$$

Avec n_{VMA} et κ_{VMA} , les ICR effectifs, $n(\tilde{\nu})_i$ et $\kappa(\tilde{\nu})_i$ les ICR respectifs de chaque composé i ayant une fraction volumique (ou massique) f_i .

L'approximation de Bruggeman est associée à des aérosols dont les particules sont constituées de composés insolubles. Contrairement à la VMA, la BGA est appliqué à des particules non homogènes. La constante diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{eff,BGA}$ peut être déterminée suivant les constantes diélectriques des composés $\tilde{\epsilon}_i$ par l'**Equation 5.5** [14]. Et les ICR effectifs en sont déduits par les **Equations 5.6**.

$$\sum f_i \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_{eff,BGA}}{\tilde{\epsilon}_i + 2\tilde{\epsilon}_{eff,BGA}} = 0 \quad 5.5$$

$$n_{eff}^2 = 1/2 \left[\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon' \right] \text{ et } \kappa_{eff}^2 = 1/2 \left[\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon' \right] \quad 5.6$$

Avec ϵ' et ϵ'' les constantes dialectiques réelles et imaginaires.

Les deux théories sont testées avec trois compositions chimiques présentées **Figure 92**. Nous utiliserons d'une part la composition chimique publiée par l'équipe de Di Bagio et al [15] déterminée sur un échantillon de Gobi différent du nôtre. D'autre part, nous disposons de la composition chimique de l'échantillon fourni par l'IMT Nord-Europe [1] et dont nous avons restitués les ICR. Enfin nous exploiterons la répartition des composés purs que nous avons obtenu à partir de l'équation 5.2.

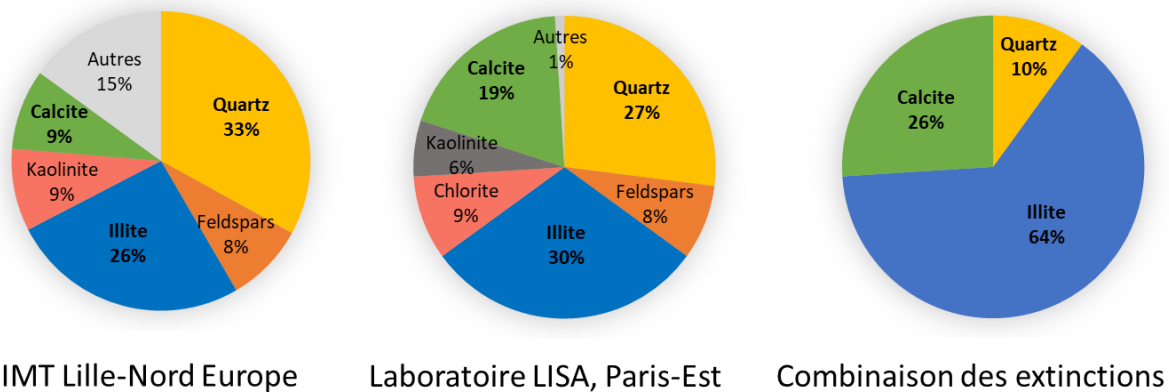


Figure 92 Composition minéralogiques des particules de Gobi de deux différentes études [1,15] et de la combinaison des extinctions faite à la section 5.3.2.

5.4.3 Résultats des extinctions simulées à partir des ICR effectifs

Des algorithmes sont codés (collaboration dans le cadre de la thèse de Perla Alalam) pour permettre de calculer les mélanges d'ICR selon la VMA et la BGA puis d'en extraire un spectre d'extinction simulé. La **Figure 93** présente les résultats obtenus avec la VMA. Le premier constat est que l'extinction dans le proche-IR est très sensible à la composition chimique. La pente de diffusion liée aux ICR du quartz est faible (**Figure 87**) comparée à celle de l'illite et de la calcite. Dans les compositions chimiques proposées par l'IMT et par le LISA, le quartz représente le tiers de la répartition des espèces, ce qui entraîne une diminution importante de la pente de diffusion dans l'extinction et donc une mauvaise estimation de l'extinction dans l'UV-visible. Cependant dans le cas de la répartition des composés obtenue par combinaison des extinctions expérimentales, l'extinction proche-IR et UV-visible est bien reproduite, même si elle reste légèrement supérieure à ce qui est attendu.

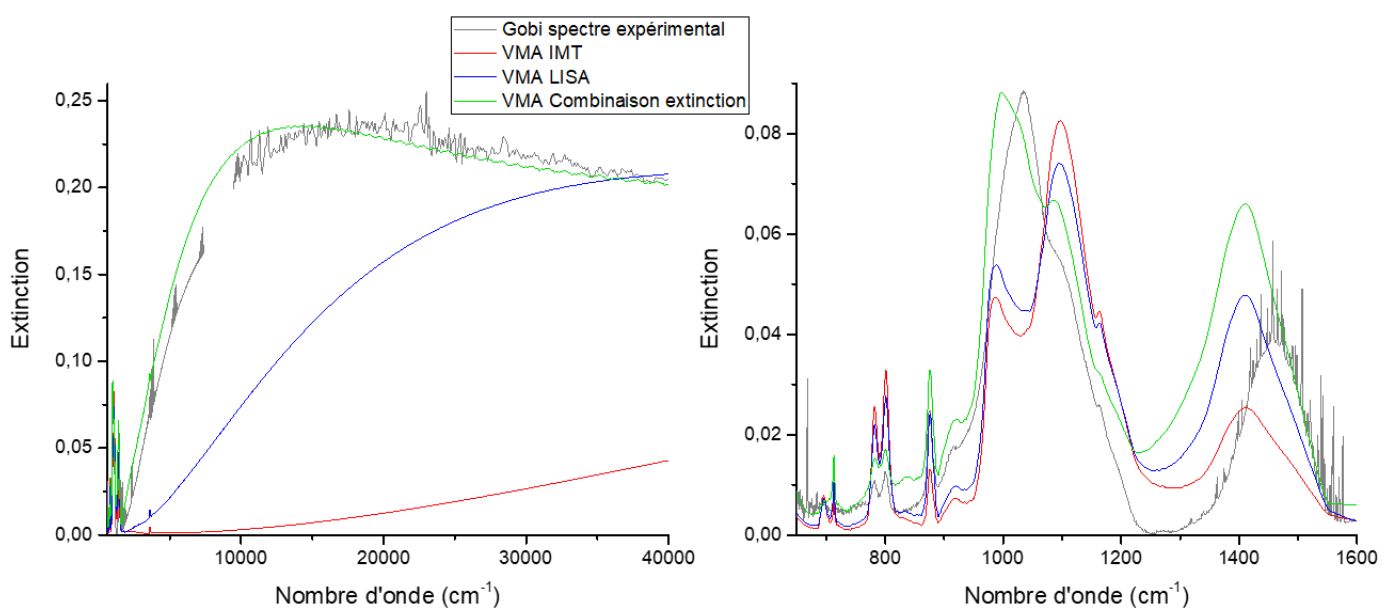


Figure 93 Simulations des spectres d'extinction à partir des ICR effectifs de la VMA avec différentes compositions chimiques.

Lorsque l'on se focalise sur la zone des bandes d'absorption, les extinctions restituent chaque signature spectrale mais le même constat concernant le quartz est répété. Le quartz semble trop présent dans les extinctions calculées avec les compositions de l'IMT et du LISA. La trop forte implication du quartz cause la présence de deux pics distincts $\nu(\text{Si-O})_{\text{illite}}$ et $\nu(\text{Si-O})_{\text{quartz}}$, alors que dans l'échantillon de Gobi l'oscillation due au quartz est intégrée dans la bande de l'illite.

La **Figure 94** expose les résultats acquis avec l'approximation de Bruggeman. Dans le proche-IR et l'UV-Visible les extinctions calculées ont une forme acceptable quelle que soit la composition chimique. Dans l'infrarouge, la bande de la calcite n'est pas simulée. Les faibles oscillations du spectre d'extinction ne représentent pas celles attendues du spectre expérimental de la calcite. En revanche en dessous de 1300cm^{-1} , les extinctions calculées présentent des bandes d'absorption. La forme de la bande de l'illite n'est pas celle attendue toutes compositions confondues. On peut noter que l'oscillation à 800cm^{-1} provenant du quartz est trop intense dans ces cas-là. Ce qui indique à nouveau la présence trop importante de l'extinction due au quartz avec ces deux compositions chimiques. Alors que pour la troisième composition chimique, l'intensité de la bande est respectée.

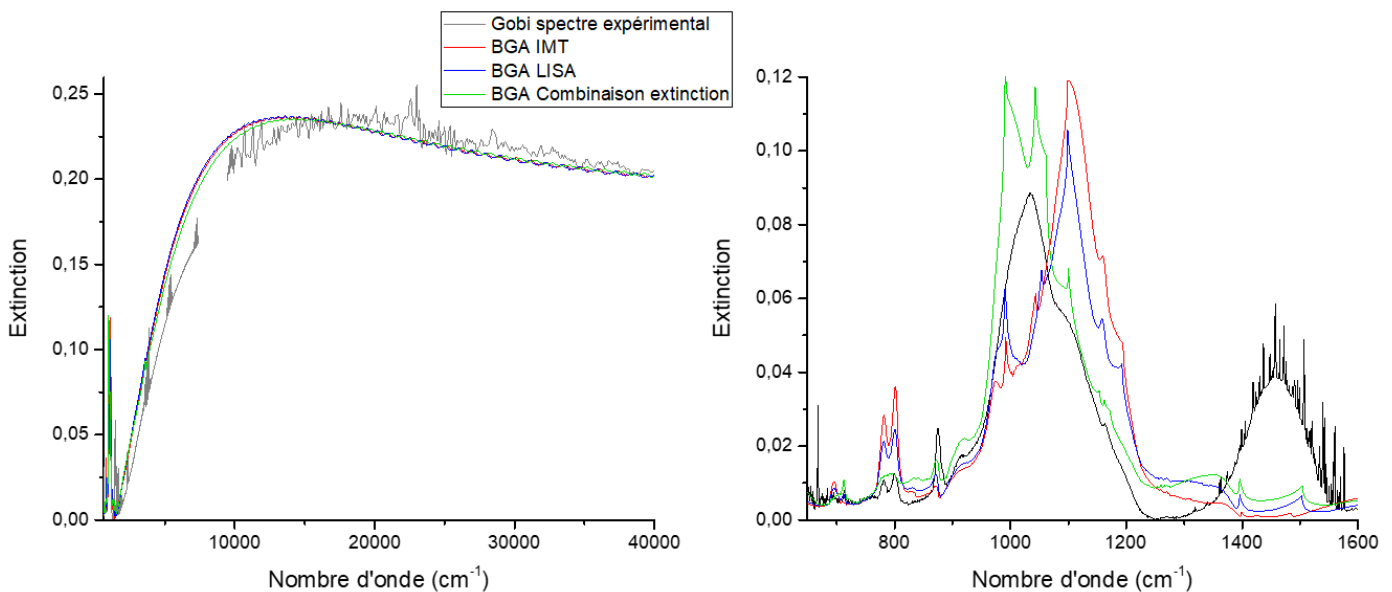


Figure 94 Simulations des spectres d'extinction à partir des ICR effectifs de la BGA avec différentes compositions chimiques.

D'après les interprétations faites sur les extinctions simulées, les compositions chimiques des particules de Gobi fournies par l'IMT et le LISA sembleraient être composées d'une quantité de quartz qui ne permet pas de reproduire le spectre d'extinction expérimental. On a alors comparé les résultats des deux approximations de mélange obtenus avec la répartition provenant de notre propre combinaison des composés purs sur la **Figure 95**. Les extinctions après 1600 cm^{-1} sont semblables, les seules différences visibles sont dans la partie infrarouge.

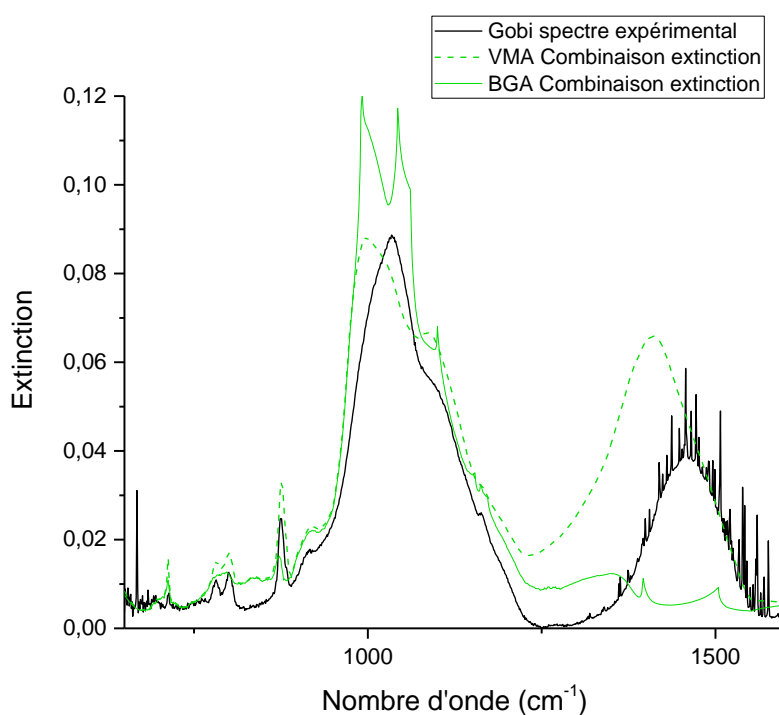


Figure 95 Comparaison des extinctions simulées à partir des deux théories de mélanges, VMA en pointillés et BGA en trait continu (composition chimique provenant de la combinaison des extinctions expérimentales) et de notre processus d'inversion.

Ces graphiques permettent de conclure que la méthode d'approximation des mélanges volumique (VMA) est applicable sur l'ensemble du domaine spectral alors que l'approximation de Bruggeman semble ne pas être applicable entre 1300 et 1700 cm^{-1} , région spectrale où l'absorption et la diffusion sont en concurrence.

5.5 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, notre dispositif expérimental a permis d'enregistrer des spectres d'extinction et la distribution en taille de particules en provenance du désert de Gobi. Dû à sa complexité chimique, l'échantillon de Gobi dispose d'un spectre d'extinction très riche en signatures spectrales dans l'infrarouge. Plusieurs bandes d'absorption sont identifiables et correspondent aux espèces majoritaires mesurées par ICP-MS et XDR dans la littérature. Les extinctions précédemment enregistrées pour ces trois composés majeurs : illite, quartz et calcite ont été combinées et offrent la possibilité de reproduire 96% du spectre expérimental de Gobi. Grâce à notre méthodologie d'inversion, les indices complexes de réfraction des particules de Gobi ont été restitués entre 650 et 40000 cm^{-1} avec des incertitudes inférieures à 4%. Ces nouveaux ICR permettent de restituer parfaitement l'extinction expérimentale des particules d'un échantillon de Gobi.

Ayant à disposition les ICR des trois espèces majoritaires présentes dans les particules de Gobi, deux approximations des milieux effectifs ont été appliquées afin de tester leur validité. La Volume Mixing

Approximation et l'approximation de Bruggeman offrent une estimation acceptable de l'extinction mais les différences entre les spectres d'extinction simulés et expérimentaux restent importantes sur certains domaines spectraux. Il est à noter que la théorie de Bruggeman n'est pas valable dans la région où l'absorption et la diffusion sont concurrentes. Ainsi la VMA semble davantage applicable dans la région de l'infrarouge et la BGA est valable sur le domaine allant de l'IR proche à l'UV-visible. Par le biais de ces règles, nous avons noté qu'il est important de connaître la composition chimique exacte des particules remises en suspension, car celle-ci est déterminante. On peut également remarquer que les deux compositions chimiques à notre disposition ne reproduisent pas une même extinction dans l'infrarouge, mettant en avant que la composition chimique et l'extinction de particules de Gobi est dépendante de l'échantillon (date de collecte, lieu, traitement effectué influent sur la composition chimique).

D'après les conclusions faites dans la dernière section de ce chapitre, la proportion du quartz pose question. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

(1) Dans la composition chimique, la proportion de quartz semble surestimée. Selon les signatures spectrales de l'illite et du quartz, il semblerait que le quartz soit présent au sein de l'illite et donc il serait difficile lors de la détermination de la composition chimique de dissocier ces deux éléments. Grâce à l'infrarouge nous pouvons les identifier car les vibrations des liaisons Si-O sont différentes dans chaque cas. Dans le cadre du projet ANR avec l'IEMN (Villeneuve d'Ascq), une récente collaboration avec le laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (ULCO - Dunkerque) a montré que sur le diffractogramme de l'illite aux Rayons-X (DRX), certains pics caractéristiques proviennent des particules de quartz.

(2) Lorsque les particules de Gobi sont remises en suspension au sein de notre système expérimental, la fraction liée au quartz est éliminée formant ainsi des particules composées majoritairement de composés argileux. Cette réduction pourrait être due à l'agitation du barreau magnétique ou au transport des particules au travers de nos différentes cellules.

Pour creuser ces deux hypothèses, des analyses DRX couplées à la microscopie électronique à rayons-X (EDX) sont en cours pour déterminer les rapports élémentaires Si/Al ou Si/Mg. En appliquant des valeurs limites à ces ratio, il serait possible de quantifier la part de silicium provenant de l'illite. La quantité de silicium restant étant alors liée au quartz seul. Ces mesures sont actuellement réalisées sur des échantillons de particules remises en suspension par notre dispositif expérimental et récoltées sur filtre.

(3) La forme de quartz présente dans les particules de Gobi peut être moins sensible optiquement par rapport au quartz pur, ce qui engendrerait une extinction très faible comparée aux autres composés (l'illite et la calcite).

Enfin d'autres théories de mélange pourraient être appliquées afin de reproduire plus fidèlement l'extinction expérimentale. Les études EDX semblent tendre vers un état de mélange où chaque particule disposerait d'une espèce majoritaire et d'inclusions d'autres composés. La théorie de Maxwell-Garnett, serait alors préférable dans ce cas (**Figure 96**). Cependant ces états de mélanges restent des approximations et ne sont que des cas idéaux. En réalité, différents types de mélanges internes et externes sont présents au sein d'un même aérosol.

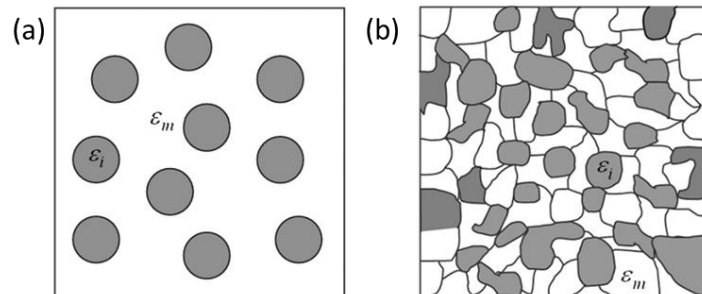


Figure 96 Schémas de représentation des mélanges de la théorie de Maxwell-Garnett (a) et de Bruggeman (b).

Pour finalement conclure, l'utilisation de théories de mélange nécessite d'identifier les composés purs et de connaître parfaitement leur répartition au sein des particules et leurs propriétés optiques. Ici nous ne pouvons donc pas conclure sur la fiabilité des théories de mélange, pour cela il faudra attendre la détermination de la composition chimique exacte de notre échantillon après remise en suspension. Nous pourrions également ajuster les fractions volumiques présentes dans les équations de la VMA et de la BGA, tout comme nous l'avons fait dans la combinaison des extinctions, ceci nous permettrait d'avoir une information complémentaire sur la répartition. Cependant, nous avons pu comparer deux théories de mélanges et déterminer leur gamme spectrale d'application. Notre méthodologie de détermination des ICR associés aux particules de Gobi reste plus fiable et permet de restituer exactement le spectre d'extinction expérimental de 650 à 40000 cm^{-1} .

5.6 Références

- [1] Romanias MN, Zeineddine MN, Gaudion V, Lun X, Thevenet F, Riffault V. Heterogeneous Interaction of Isopropanol with Natural Gobi Dust. *Environ Sci Technol* 2016;50:11714–22. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03708>.
- [2] Di Biagio C, Formenti P, Balkanski Y, Caponi L, Cazaunau M, Panguì E, et al. Global scale variability of the mineral dust long-wave refractive index: A new dataset of in situ measurements for climate modeling and remote sensing. *Atmos Chem Phys* 2017;17:1901–29. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1901-2017>.
- [3] Di Biagio C, Formenti P, Balkanski Y, Caponi L, Cazaunau M, Panguì E, et al. Global scale variability of the mineral dust long-wave refractive index: a new dataset of in situ measurements for climate modeling and remote sensing. *Atmos Chem Phys* 2017;17:1901–29. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1901-2017>.
- [4] Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J Raman Spectrosc* 2006;37:892–9. <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>.
- [5] Posch T, Baier A, Mutschke H, Henning T. Carbonates in Space: The Challenge of Low-Temperature Data. *Astrophys J* 2007;668:993–1000. <https://doi.org/10.1086/521390>.
- [6] Riemer N, Ault AP, West M, Craig RL, Curtis JH. Aerosol Mixing State: Measurements, Modeling, and Impacts. *Rev Geophys* 2019;57:187–249. <https://doi.org/10.1029/2018RG000615>.
- [7] Ruan LM, Wang XY, Qi H, Wang SG. Experimental investigation on optical constants of aerosol particles. *J Aerosol Sci* 2011;42:759–70. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.07.001>.
- [8] Formenti P, Caquineau S, Desboeufs K, Klaver A, Chevaillier S, Journet E, et al. Mapping the physico-chemical properties of mineral dust in western Africa: Mineralogical composition. *Atmos Chem Phys* 2014;14:10663–86. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10663-2014>.
- [9] Baldo C, Formenti P, Nowak S, Chevaillier S, Cazaunau M, Panguì E, et al. Distinct chemical and mineralogical composition of Icelandic dust compared to northern African and Asian dust. *Atmos Chem Phys* 2020;20:13521–39. <https://doi.org/10.5194/acp-20-13521-2020>.
- [10] Kandler K, Schütz L, Deutscher C, Ebert M, Hofmann H, Jäckel S, et al. size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006. *Tellus, Ser B Chem Phys Meteorol* 2009;61:32–50. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00385.x>.

- [11] Hansell RA, Reid JS, Tsay SC, Roush TL, Kalashnikova O V. A sensitivity study on the effects of particle chemistry, asphericity and size on the mass extinction efficiency of mineral dust in the earth's atmosphere: From the near to thermal IR. *Atmos Chem Phys* 2011;11:1527–47. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1527-2011>.
- [12] DeCarlo PF, Slowik JG, Worsnop DR, Davidovits P, Jimenez & JL. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Sci Technol* 2004;38:1185–205. <https://doi.org/10.1080/027868290903907>.
- [13] Li Z, Gu X, Wang L, Li D, Xie Y, Li K, et al. Aerosol physical and chemical properties retrieved from ground-based remote sensing measurements during heavy haze days in Beijing winter. *Atmos Chem Phys* 2013;13:10171–83. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10171-2013>.
- [14] Bohren CF, Huffman DR. Absorption and scattering of light by small particles. 1983.
- [15] Di Biagio C, Formenti P, Balkanski Y, Caponi L, Cazaunau M, Pangui E, et al. Global scale variability of the mineral dust long-wave refractive index: A new dataset of in situ measurements for climate modeling and remote sensing. *Atmos Chem Phys* 2017;17:1901–29. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1901-2017>.

Conclusion générale et Perspectives

Notre atmosphère contient des espèces gazeuses mais aussi des particules. Ces particules proviennent de différentes sources et notamment des déserts. Elles ont été largement étudiées depuis ces dernières années afin de pouvoir quantifier leurs impacts radiatifs sur l'équilibre thermique de la Terre, leurs impacts sur le climat et leurs impacts sanitaires et sociétaux. Des progrès considérables dans la connaissance de leurs modes de formation, de dispersion ainsi que sur leurs impacts ont été réalisés mais de nombreuses questions restent toujours ouvertes. La télédétection permet aujourd'hui l'observation des aérosols de façon quantitative. Pour comprendre encore mieux ces observations, une parfaite connaissance des propriétés optiques des aérosols est nécessaire. Dans cet objectif, nous avons au cours de cette thèse apporté des nouvelles connaissances sur les indices complexes de réfraction des particules atmosphériques.

Pour répondre à notre premier objectif, nous avons réalisé de nouvelles configurations de notre banc expérimental. L'obtention d'un nouveau détecteur, sensible à la région de l'infrarouge moyen a permis de couvrir la gamme spectrale entre l'IR thermique et l'UV-visible et ainsi d'enregistrer de manière quasi continue des spectres d'extinction entre 650 et 40000 cm^{-1} . De plus, nous avons pu vérifier la cohérence expérimentale entre les deux spectromètres IRTF et UV-visible. Un meilleur rapport signal sur bruit a été obtenu grâce au détecteur MCT, offrant alors la possibilité de détecter des signatures spectrales non restituées dans les spectres d'extinction et les ICR de la littérature. L'extension de la gamme spectrale est une donnée importante dans notre processus d'inversion car nous utilisons l'intégrale SSKK qui est définie sur une plage de nombre d'onde de zéro à l'infini. Cette contrainte entre n et κ a d'ailleurs été intégrée dans la méthode d'estimation optimale. Les conditions d'arrêts de la boucle d'optimisation ne sont désormais plus basées sur un nombre fixe d'itérations ou une valeur limite de RMS mais sur une différence de RMS, vérifiant qu'entre l'itération $j-1$ et $j+1$ le RMS diminue toujours. Les résultats donnent ainsi la meilleure estimation des ICR. L'estimation des incertitudes a elle aussi été modifiée en prenant en compte en plus du bruit, l'erreur du lissage du spectre expérimental que nous réalisons en début de procédure.

Un des points forts de notre travail est l'obtention d'une distribution en taille cohérente avec notre spectre d'extinction. Pour cela, deux granulomètres ont été placés en parallèle, mesurant des diamètres de particules allant de 14 nm à 20 μm . Une loi Log-Normale a été établie pour représenter ces distributions en taille, comportant tout de même des hypothèses sur la densité et le facteur de forme. Cette distribution en taille a été optimisée grâce au processus d'inversion et à la méthode d'estimation optimale. A partir, du spectre expérimental et des moments de la distribution granulométrique a priori, l'algorithme cherche à reproduire le spectre expérimental en effectuant des variations préalablement définies des moments de la distribution en taille. Cette méthodologie utilise les ICR de la littérature sur la gamme de l'UV-visible. Afin de s'assurer que les paramètres restitués

sont correctement associés au spectre expérimental, l'optique géométrique (étant complètement indépendante des ICR) est utilisée. Grâce à ces moments optimisés et la théorie de Rayleigh, les ICR a priori obtenus sont de très bonne qualité et peuvent ensuite être introduits dans la méthode d'estimation optimale.

Le second objectif correspondait à l'enregistrement de données en laboratoire sur des particules en suspension représentatives des aérosols. La reproductibilité de ces données a été validée pour un même échantillon, le seul paramètre pouvant influencer la non-reproductibilité étant l'évolution de l'échantillon au cours du temps. Mais le protocole expérimental mis en place au cours de cette thèse reste applicable à différents types d'échantillons. Trois espèces pures et un composé naturel ont été étudiés et l'obtention des résultats a permis de répondre à notre troisième objectif. En effet, les ICR de particules d'illite, de quartz, de calcite et de Gobi ont été déterminés de 650 à 40000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 0,5 cm^{-1} . De plus, l'ensemble des incertitudes ont été prises en compte et sont évaluées à la fin du processus. La méthode de restitution tout comme la remise en suspension ont été minutieusement adaptées pour chaque composé. Il nous a fallu créer des ICR a priori pour optimiser la distribution en taille lorsque les ICR de la littérature n'étaient pas disponibles. Nous avons été confrontés à des bandes d'absorption localisées dans la pente de diffusion. C'est pourquoi les limites de la théorie de Rayleigh ont été étendues jusque 4000 cm^{-1} . Cependant, pour restituer au mieux le spectre expérimental, nous avons nous même créé des indices imaginaires reproduisant ces signatures spectrales. Finalement, la dernière adaptation du processus d'inversion a été apportée au niveau du choix de la théorie utilisée pour calculer un spectre d'extinction. Dans la littérature, la restitution des paramètres optiques de particules de quartz est encore un sujet sensible. Malgré l'utilisation de plusieurs théories, les études ne parviennent pas à reproduire le spectre expérimental. En couplant une meilleure estimation a priori des ICR et la théorie CDE, nous avons réussi à reproduire fidèlement le spectre des particules de quartz. Ce choix de théorie a été programmé au sein de nos algorithmes pour le calcul de l'extinction sur la gamme comprenant les bandes d'absorption. Nous avons dû utiliser cette théorie au lieu de la théorie de Mie pour les particules de quartz, de calcite et de Gobi. Des hypothèses ont été formulées quant au fait que la non sphéricité des particules doit être prise en compte quand le composé est biréfringent uniaxe.

Le dernier axe de cette thèse porte sur le possible lien entre propriétés optiques et composition chimique. Le spectre d'extinction des particules de Gobi est intéressant par le fait que celui-ci possède de multiples bandes d'absorption provenant de différentes espèces. Nous avons identifié chaque bande comme appartenant aux trois composés majoritaires de Gobi. Une combinaison linéaire des extinctions expérimentales de l'illite, le quartz et la calcite, a permis de reproduire à 96% le spectre d'extinction des particules de Gobi. Le même constat est observé pour les ICR, chaque variation

spectrale des indices réels et imaginaires des poussières de Gobi est identifiable à celle des composés purs. Suite à cela nous avons voulu tester si les théories de mélange couramment présentées dans la littérature et souvent utilisées pour estimer les indices de réfraction effectifs de composés naturels, permettaient de reproduire les ICR de Gobi que nous avons déterminé. Nous avons alors appliqué la Volume Mixing Approximation et la Bruggeman Approximation à nos ICR de composés purs. Nous avons pu montrer que la VMA est davantage applicable dans la région entre 650 à 1700 cm^{-1} alors que la BGA restitue mieux les ICR entre 1700 et 40000 cm^{-1} . Deux compositions chimiques différentes de particules de Gobi ont été utilisées pour calculer les indices effectifs. Les résultats mettent en avant le fait que les ICR du composé naturel dépendent fortement de la composition chimique et que deux échantillons du désert de Gobi ne disposent peut-être pas de la même répartition entre chaque espèce pure. Nous n'avons pas pu réellement conclure sur la validation des théories de mélange car nous ne sommes pas certains que la composition chimique de départ de notre échantillon de Gobi soit représentative de celle-ci à l'issue de la remise en suspension dans notre système. Pour cela des études plus approfondies sur la composition chimique d'échantillons prélevés sur des filtres en aval de notre dispositif sont en cours au LPCA de Dunkerque (ULCO). Nous pourrions également procéder à l'inverse et utiliser les ICR restitués et les théories de mélange pour remonter aux fractions volumiques de chaque composé par ajustement des extinctions. Nous aurions alors peut-être une meilleure idée de la répartition des espèces chimiques au sein de notre échantillon de Gobi remis en suspension.

L'étude réalisée au LPCA et l'IEMN dans le cadre de la thèse de Jeyan Bichon, donnera également accès aux paramètres de formes des particules de Gobi et de ses trois composés purs. Ces informations pourraient permettre d'élucider pourquoi la CDE a dû être utilisée pour certains de nos composés (quartz et calcite). Ainsi que de comprendre s'il y a une réelle différence de forme, entre l'illite et le quartz par exemple. Si ce n'est pas le cas il serait judicieux de s'intéresser davantage aux principes de polarisation de matériaux biréfringents.

Dans cette même optique, notre projet se poursuit et de nouvelles perspectives s'ouvrent. Au laboratoire PC2A, un nouveau dispositif complémentaire à l'IRTF actuel est arrivé. C'est une nouvelle cellule multi passage qui combinée à des nouvelles fenêtres (SiO_2 polyéthylène), une nouvelle séparatrice (*solide substrate*) et un autre détecteur (DLaTGS/PolyEthylène) permettra d'enregistrer des spectres d'extinction de 700 à 50 cm^{-1} . L'infrarouge lointain est un domaine spectral peu exploité dans la recherche d'indice complexe de réfraction. Cependant pour certains composés, il existe des signatures spectrales plus intenses dans cette région que dans le moyen infrarouge, notamment pour la kaolinite et la dolomite (*Querry et al. 1987*).

Nous avons choisi l'étude de l'échantillon de Gobi et trois de ces composés mais comme discuté au chapitre 5, quelques pourcentages de l'extinction de Gobi ne sont pas expliqués par l'illite, le quartz et la calcite. La kaolinite est le quatrième composé le plus présent dans les particules de Gobi. Il serait donc intéressant de restituer les ICR de la kaolinite et de les ajouter à la comparaison des ICR entre les espèces pures avec ceux de Gobi. Tout comme le fait que notre procédure pourrait être appliquée à d'autres échantillons désertiques. Au cours de ma thèse, nous avons commencé à regarder les extinctions sur des particules en suspension provenant des déserts de Mbour (Sénégal) et d'Australie, de *China Dust* et d'*Arizona Test Dust*. Sans certitudes de la possible validité des théories de mélange, les ICR de déserts de différentes compositions chimiques pourraient être restitués et utilisés dans les bases de données afin de représenter des grands types de désert (différents selon leur localisation et/ou composition chimique).

Les spectres d'extinction et les ICR que nous avons restitué dans le cadre de cette thèse seront mis à disposition de la communauté scientifique. Ceux-ci s'intégreront notamment aux analyses des données satellitaires, leur offrant des ICR homogènes sur une large gamme spectrale et correspondant à des particules en suspension et non plus à des matériaux massifs. D'ailleurs mes spectres d'extinctions ont déjà servi dans le cadre de la thèse de Perla Alalam au LOA. Elle a pu repérer dans l'observation de l'atmosphère (résidu sans contribution gazeuse) faite par le spectromètre embarqué IASI, les signatures spectrales présentent dans le spectre d'extinction expérimental de Gobi (**Figure 97**). Une fois les bandes de vibration identifiées, il est alors possible de suivre l'évolution de ces bandes au sein de l'observation spectrale de IASI au-dessus du désert de Gobi. Elle a ainsi pu suivre les signatures spectrales de chaque espèce pure en fonction des données spatio-temporelles. Cette analyse est une nouvelle information essentielle pour comprendre comment les particules de Gobi évoluent après remise en suspension. Une combinaison linéaire des extinctions expérimentales de l'illite, le quartz et la calcite est réalisée afin de reproduire le résidu spectral des particules observé par IASI à un point donné au-dessus du désert. La **Figure 98** présente les coefficients de chaque composé dans l'équation de combinaison linéaire en fonction de la localisation. On peut alors observer que par exemple le quartz représente 35% de l'extinction à (120°E ; 45°N) mais qu'à (90°E ; 43°N) il ne représente plus que 25%.

Ces travaux font l'objet d'une publication en cours de soumission dans le journal *Remote Sensing-MPI* et l'étape suivante est d'utiliser directement les indices complexes de réfraction que nous avons restitué. Ceci indique à nouveau l'intérêt fort de nos travaux au sein de la communauté scientifique qui cherche à mieux quantifier les aérosols atmosphériques.

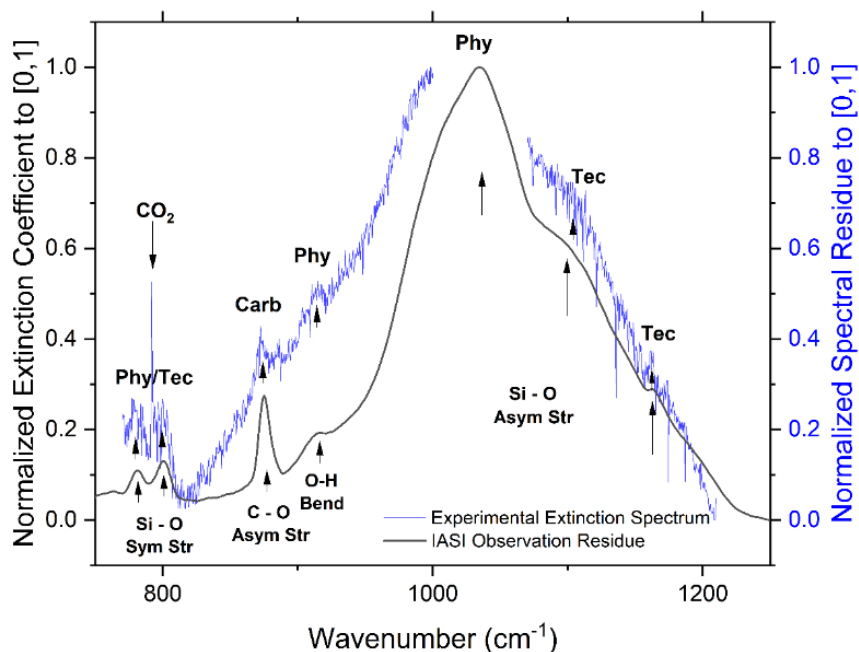


Figure 97 Interprétations de l'observation satellitaire faite par IASI à partir du spectre d'extinction expérimental de Gobi enregistré au PC2A. L'identification des modes de vibration est repérée par des flèches. Tec correspond à bande de vibration du quartz, Phy à celle de l'illite et Carb pour celle de la calcite. (Thèse Perla Alam)

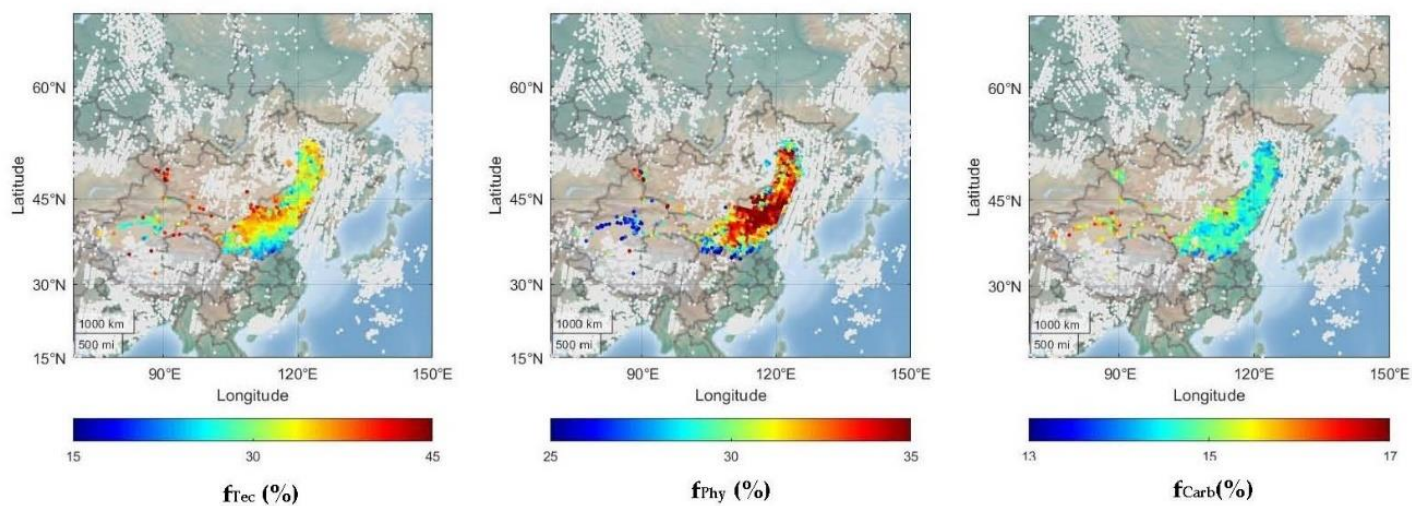


Figure 98 Fraction des extinctions des trois composés purs (en %) au sein de l'observation spectrale des particules de Gobi par le spectromètre IASI (Thèse de Perla Alam). f (%) représente les fractions de chaque composé, Tec correspond au coefficient du quartz, Phy à celui de l'illite et Carb pour la calcite.

Annexes

Annexes

Annexe 1 Diamètres médians en fonction de la fraction de la concentration totale de particules transportant de -6 à +6 charges élémentaires.

Particle Diameter Midpoint, nm	Mobility Midpoint cm ² /V-s	Fraction of Total Particle Concentration That Carries This Number (-6 to +6) of Charges												
		-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
2.21	4.216E-01	0	0	0	0	0	0.0091	0.98268	0.0082	0	0	0	0	0
2.55	3.164E-01	0	0	0	0	0	0.0105	0.98007	0.0094	0	0	0	0	0
2.94	2.375E-01	0	0	0	0	0	0.0123	0.97691	0.0108	0	0	0	0	0
3.40	1.783E-01	0	0	0	0	0	0.0144	0.9731	0.0125	0	0	0	0	0
3.92	1.339E-01	0	0	0	0	0	0.0169	0.9685	0.0146	0	0	0	0	0
4.53	1.005E-01	0	0	0	0	0	0.0200	0.96297	0.0170	0	0	0	0	0
5.23	7.553E-02	0	0	0	0	0	0.0237	0.95634	0.0199	0	0	0	0	0
6.04	5.675E-02	0	0	0	0	0	0.0282	0.94842	0.0234	0	0	0	0	0
6.98	4.265E-02	0	0	0	0	0	0.0335	0.939	0.0275	0	0	0	0	0
8.06	3.207E-02	0	0	0	0	0	0.0398	0.92787	0.0323	0	0	0	0	0
9.31	2.412E-02	0	0	0	0	0	0.0472	0.9148	0.0380	0	0	0	0	0
10.75	1.815E-02	0	0	0	0	0	0.0559	0.89958	0.0445	0	0	0	0	0
12.41	1.367E-02	0	0	0	0	0	0.0659	0.88202	0.0520	0	0	0	0	0
14.33	1.030E-02	0	0	0	0	0	0.0774	0.86198	0.0606	0	0	0	0	0
16.55	7.767E-03	0	0	0	0	0	0.0903	0.83938	0.0703	0	0	0	0	0
19.11	5.862E-03	0	0	0	0	0	0.1047	0.81425	0.0810	0	0	0	0	0
22.07	4.429E-03	0	0	0	0	0.0004	0.1205	0.78618	0.0926	0.0002	0	0	0	0
25.48	3.351E-03	0	0	0	0	0.0008	0.1375	0.75588	0.1054	0.0004	0	0	0	0
29.43	2.539E-03	0	0	0	0	0.0015	0.1554	0.72334	0.1188	0.0009	0	0	0	0
33.98	1.927E-03	0	0	0	0	0.0029	0.1739	0.68883	0.1327	0.0017	0	0	0	0
39.24	1.465E-03	0	0	0	0	0.0051	0.1926	0.65272	0.1467	0.0029	0	0	0	0
45.32	1.116E-03	0	0	0	0	0.0084	0.2109	0.61545	0.1605	0.0048	0	0	0	0
52.33	8.532E-04	0	0	0	0	0.0131	0.2282	0.57755	0.1737	0.0075	0	0	0	0
60.43	6.539E-04	0	0	0	0	0.0195	0.2440	0.53969	0.1857	0.0111	0	0	0	0
69.78	5.030E-04	0	0	0	0	0.0278	0.2576	0.5026	0.1963	0.0157	0	0	0	0
80.58	3.885E-04	0	0	0	0.0012	0.0379	0.2686	0.46539	0.2050	0.0213	0.0005	0	0	0
93.06	3.014E-04	0	0	0	0.0026	0.0497	0.2786	0.4304	0.2115	0.0280	0.0012	0	0	0
107.46	2.350E-04	0	0	0.0001	0.0051	0.0628	0.2812	0.39728	0.2155	0.0356	0.0023	0	0	0
124.09	1.843E-04	0	0	0.0004	0.0091	0.0787	0.2825	0.36632	0.2169	0.0439	0.0041	0.0001	0	0
143.30	1.454E-04	0	0	0.0010	0.0146	0.0909	0.2804	0.33774	0.2158	0.0525	0.0066	0.0004	0	0
165.48	1.154E-04	0	0.0001	0.0023	0.0220	0.1047	0.2751	0.31172	0.2122	0.0612	0.0099	0.0008	0	0
191.10	9.227E-05	0	0.0003	0.0044	0.0309	0.1174	0.2671	0.28841	0.2065	0.0694	0.0139	0.0015	0.0001	0
220.67	7.428E-05	0.0001	0.0009	0.0077	0.0411	0.1285	0.2568	0.26786	0.1989	0.0768	0.0185	0.0026	0.0002	0
254.83	6.021E-05	0.0002	0.0019	0.0125	0.0522	0.1376	0.2448	0.25006	0.1896	0.0829	0.0234	0.0043	0.0005	0
294.27	4.914E-05	0.0005	0.0037	0.0187	0.0634	0.1443	0.2316	0.23483	0.1797	0.0873	0.0284	0.0064	0.0010	0.0001
339.82	4.036E-05	0.0012	0.0066	0.0262	0.0742	0.1486	0.2178	0.22184	0.1690	0.0901	0.0333	0.0090	0.0017	0.0002
392.42	3.336E-05	0.0025	0.0108	0.0348	0.0842	0.1505	0.2039	0.21058	0.1581	0.0910	0.0378	0.0120	0.0026	0.0005
453.16	2.772E-05	0.0046	0.0162	0.0440	0.0929	0.1503	0.1904	0.20035	0.1474	0.0903	0.0417	0.0151	0.0043	0.0009
523.30	2.315E-05	0.0079	0.0229	0.0534	0.1001	0.1481	0.1777	0.19035	0.1372	0.0883	0.0449	0.0183	0.0060	0.0016
604.30	1.941E-05	0.0123	0.0305	0.0623	0.1056	0.1445	0.1661	0.1797	0.1276	0.0854	0.0474	0.0214	0.0080	0.0025
697.83	1.634E-05	0.0180	0.0386	0.0705	0.1093	0.1398	0.1560	0.16748	0.1194	0.0821	0.0490	0.0242	0.0102	0.0036
805.84	1.380E-05	0.0246	0.0469	0.0775	0.1113	0.1345	0.1475	0.15282	0.1121	0.0789	0.0499	0.0266	0.0123	0.0050
930.57	1.169E-05	0.0319	0.0547	0.0831	0.1117	0.1289	0.1410	0.13491	0.1063	0.0763	0.0501	0.0286	0.0144	0.0064

Table B-1
Midpoint Mobilities, Midpoint Particle Diameters, and Fraction of Total Particle Concentration that Carries -6 to +6 Elementary Charges as a Function of Mobility

Annexe 2 Calculs statistiques utilisés par AIM

Statistic/Weight	Number	Surface Area	Volume	Mass
Concentration	$n = \frac{c}{tQ} \frac{\phi}{\eta}$	$s = \pi D_p^2 n$	$v = \frac{\pi D_p^3 n}{6}$	$m = \rho v$
Total Concentration	$N = \sum_l^u n$	$S = \sum_l^u s$	$V = \sum_l^u v$	$M = \sum_l^u m$
Mode	$D_p(n_{\max})$	$D_p(s_{\max})$	$D_p(v_{\max})$	$D_p(m_{\max})$
Median (\tilde{x})	$D_p(N / 2)$	$D_p(S / 2)$	$D_p(V / 2)$	$D_p(M / 2)$
Mean (\bar{x})	$\frac{\sum_l^u n D_p}{N}$	$\frac{\sum_l^u s D_p}{S}$	$\frac{\sum_l^u v D_p}{V}$	$\frac{\sum_l^u m D_p}{M}$
Geometric Mean (\bar{x}_g)	$\exp \left[\frac{\sum_l^u n \ln D_p}{N} \right]$	substitute s, v, m and S, V, M in place of n and N for other weightings		
Geometric Standard Deviation (σ_g)	$\exp \left[\frac{\sum_l^u n [\ln D_p - \ln \bar{x}_g]^2}{N} \right]^{1/2}$	substitute s, v, m and S, V, M in place of n and N for other weightings		

Annexe 3 ILLITE : Résumé des incertitudes sur les parties réelles et imaginaires calculées à la fin du processus d'inversion.

Incertitudes	De 650-1300cm ⁻¹	De 1300 à 40000cm ⁻¹
$Ext_{exp} - Ext_{calc}$ (%)	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$
$\Delta_{tot}n$ (%)	2,1	1,9
$\Delta_{tot}\kappa$ (%)	1,1	1,0
$\Delta_{DG}n$ (%)	2,0	1,9
$\Delta_{DG}\kappa$ (%)	$9,4 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-5}$
$\Delta_{liss}n$ (%)	$7,1 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$
$\Delta_{liss}\kappa$ (%)	$9,9 \times 10^{-3}$	1,0
$\Delta_{mes}n$ (%)	$2,6 \times 10^{-2}$	2.3×10^{-2}
$\Delta_{mes}\kappa$ (%)	$6,4 \times 10^{-2}$	4.9×10^{-3}
$\Delta n_{apriori}$ (%)	$2,6 \times 10^{-2}$	2.3×10^{-2}
$\Delta \kappa_{apriori}$ (%)	$9,9 \times 10^{-1}$	1,0

$Ext_{exp} - Ext_{calc}$ est la différence entre le spectre d'extinction expérimental et le spectre calculé à l'issue de la MEO.

Δ_{DG} est l'incertitude des ICR liée à la distribution granulométrique.

Δ_{liss} est l'incertitude des ICR liée à l'erreur de lissage.

Δ_{mes} est l'incertitude des ICR liée à la mesure.

Δ_{tot} est la somme des incertitudes Δ_{DG} , Δ_{liss} et Δ_{mes} .

$\Delta n_{apriori}$ et $\Delta \kappa_{apriori}$ sont les incertitudes limites des ICR a priori déterminés à partir de Rayleigh.

Annexe 4 QUARTZ : Résumé des incertitudes sur les parties réelles et imaginaires calculées à la fin du processus d'inversion.

Incertitudes	De 650-1300cm ⁻¹	De 1300 à 40000cm ⁻¹
$Ext_{exp} - Ext_{calc}$ (%)	1,6	2,5
$\Delta_{tot}n$ (%)	6,3	2,5
$\Delta_{tot}\kappa$ (%)	1,6	1,0
$\Delta_{DG}n$ (%)	6,0	2,4
$\Delta_{DG}\kappa$ (%)	$6,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-6}$
$\Delta_{liss}n$ (%)	$1,1 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-4}$
$\Delta_{liss}\kappa$ (%)	$9,1 \times 10^{-1}$	1,0
$\Delta_{mes}n$ (%)	$1,9 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$
$\Delta_{mes}\kappa$ (%)	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\Delta n_{apriori}$ (%)	$1,9 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$
$\Delta \kappa_{apriori}$ (%)	$9,5 \times 10^{-1}$	1,0

Annexe 5 CALCITE : Résumé des incertitudes sur les parties réelles et imaginaires calculées à la fin du processus d'inversion.

Incertitudes	De 650-1600cm ⁻¹	De 1600 à 40000cm ⁻¹
$Ext_{exp} - Ext_{calc}$ (%)	$3,3 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$
$\Delta_{tot}n$ (%)	1,3	$5,5 \times 10^{-1}$
$\Delta_{tot}\kappa$ (%)	2,2	$5,9 \times 10^{-1}$
$\Delta_{DG}n$ (%)	$2,3 \times 10^{-1}$	$7,2 \times 10^{-3}$
$\Delta_{DG}\kappa$ (%)	1,0	$1,8 \times 10^{-1}$
$\Delta_{liss}n$ (%)	1,0	1,1
$\Delta_{liss}\kappa$ (%)	$9,3 \times 10^{-1}$	$9,7 \times 10^{-1}$
$\Delta_{mes}n$ (%)	$3,9 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-5}$
$\Delta_{mes}\kappa$ (%)	$2,3 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-2}$
$\Delta n_{apriori}$ (%)	$1,1 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-3}$
$\Delta \kappa_{apriori}$ (%)	$9,8 \times 10^{-1}$	$9,8 \times 10^{-1}$

Annexes

Annexe 6 GOBI : Résumé des incertitudes sur les parties réelles et imaginaires calculées à la fin du processus d'inversion.

Incertitudes	De 650-1600cm ⁻¹	De 1600 à 40000cm ⁻¹
$Ext_{exp} - Ext_{calc}$ (%)	3,4 x10 ⁻¹	7,0 x10 ⁻¹
$\Delta_{tot}n$ (%)	3,4	5,0 x10 ⁻¹
$\Delta_{tot}\kappa$ (%)	2,9	5,2 x10 ⁻¹
$\Delta_{DG}n$ (%)	2,1	6,9 x10 ⁻³
$\Delta_{DG}\kappa$ (%)	1,9	2,7 x10 ⁻²
$\Delta_{liss}n$ (%)	1,21	1,0
$\Delta_{liss}\kappa$ (%)	7,5 x10 ⁻¹	1,0
$\Delta_{mes}n$ (%)	4,2 x10 ⁻²	1,6 x10 ⁻⁵
$\Delta_{mes}\kappa$ (%)	2,9 x10 ⁻¹	1,5 x10 ⁻²
$\Delta n_{apriori}$ (%)	1.9 x10 ⁻²	3,2 x10 ⁻³
$\Delta \kappa_{apriori}$ (%)	8,8 x10 ⁻¹	1,0

Optical properties of Gobi dust and its pure compounds: experimental extinction spectra and complex refractive indices determination.

Abstract

Spectrometers are powerful instruments, especially when used from satellites to detect atmospheric aerosols at a global scale and with high spectral resolution. However, to fully exploit their capabilities and be able to link the optical properties, chemical composition, and mass concentration of aerosols, it is essential to have access to the complex refractive indices (CRI) of these particles. The CRI of a natural aerosol source can be retrieved from measurements performed directly from the natural sample or by applying some effective medium approximation using the CRI of the pure compounds present in the particles. But in that case, it is necessary to know the mass fraction of each chemical species and also their CRI. In the literature, CRI databases of numerous compounds exist. But several limitations are encountered because the measurements are carried out over limited wavelength ranges and by reflectance on bulk materials or pressed pellets that do not represent aerosols.

This thesis is dedicated to the study of the optical properties of particles collected in the Gobi Desert. The objective is to determine the CRI of the natural sample of the Gobi and its main compounds (illite, calcite, and quartz). The particles in powder form are resuspended and driven through a continuous flow to an infrared and a UV-visible spectrometer to record extinction spectra and then to particle sizers. The recorded extinction spectra are associated with an inversion algorithm combining different theories as Rayleigh, Continuous Distribution of Ellipsoid (CDE), and Mie. Through the single-subtractive relation of Kramers-Kronig and an optimal estimation method, the optical constants n and κ are retrieved and can be implemented in the CRI databases.

Finally, comparisons between the Gobi CRI retrieved by our methodology and those calculated by the mixing theories will be presented.

Propriétés optiques des poussières désertiques de Gobi et de ses composés purs : spectres d'extinction expérimentaux et détermination des indices complexes de réfraction.

Résumé

Les spectromètres embarqués sur plateforme satellitaire sont capables de détecter les aérosols atmosphériques à l'échelle globale et à haute résolution spectrale. Cependant, pour exploiter pleinement leurs capacités et pouvoir relier les propriétés optiques, la composition chimique et la concentration en masse des aérosols, il est essentiel d'avoir accès aux indices complexes de réfraction (ICR) de ces particules. Les ICR d'un aérosol de source naturelle peuvent être calculés directement à partir de l'échantillon naturel ou bien en appliquant les théories des milieux effectifs utilisant les ICR des composés purs présents dans les particules. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître la fraction massique de chaque espèce chimique et leurs ICR. Dans la littérature, des bases de données recensent les ICR de nombreux composés. Cependant la détermination de ces ICR est réalisée sur des plages de longueurs d'onde limitées et par réflectance sur des matériaux massifs ou des pastilles compressées, non représentatifs de particules en suspension, ce qui limite la fiabilité de certains jeux d'indices.

Cette thèse se consacre à l'étude des propriétés optiques de particules prélevées dans le désert de Gobi. L'objectif est de déterminer les ICR de l'échantillon naturel de Gobi et de ses principaux composés (illite, calcite et quartz). Les particules sous forme de poudre sont remises en suspension et entraînées au travers d'un flux continu vers des spectromètres infrarouge et UV-visible pour enregistrer les spectres d'extinction puis vers des granulomètres afin d'obtenir leur distribution en taille. Les données expérimentales sont associées à un algorithme d'inversion combinant différentes théories de diffusion optique : Rayleigh, Continuous Distribution of Ellipsoid (CDE) et Mie. Par le biais, de la forme soustraite des relations de Kramers-Kronig et une méthode d'estimation optimale, les constantes optiques n et κ sont restituées et pourront améliorer les bases de données d'ICR.

Enfin, des comparaisons entre les ICR de Gobi restitués par notre méthodologie et ceux calculés par les théories de mélanges seront présentés.