

***ÉCOLE DOCTORALE MATHÉMATIQUES,
INFORMATIQUE, PHYSIQUE THÉORIQUE ET
INGÉNIERIE DES SYSTÈMES***

Laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des
Systèmes, Mécanique et Énergétique (PRISME)

THÈSE présentée par :

Abdelbassit BOUALEM

Soutenue le : **06 décembre 2016**

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

Discipline / Spécialité : **Traitement du Signal**

**Estimation de distribution de tailles de particules par
techniques d'inférence bayésienne**

THÈSE dirigée par :

Philippe RAVIER
Meryem JABLOUN

MCF – HDR, Université d'Orléans
MCF, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Pierre-Olivier AMBLARD
Gérard GRÉHAN

DR-CNRS, Université de Grenoble
DR-CNRS, Université de Rouen

JURY :

Ali MOHAMMAD-DJAFARI
Pierre-Olivier AMBLARD
Gérard GRÉHAN
Marie NAIMM
Philippe RAVIER
Meryem JABLOUN

DR-CNRS, Université de Paris Sud, Président du jury
DR-CNRS, Université de Grenoble
DR-CNRS, Université de Rouen
Dr., Compagnie CILAS
MCF-HDR, Université d'Orléans
MCF, Université d'Orléans

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, monsieur Philippe Ravier, ainsi que mon encadrante, madame Meryem Jabloun, pour m'avoir accueilli dans l'équipe signal du laboratoire PRISME de l'université d'Orléans. Je les remercie aussi pour leur encadrement, leur soutien scientifique et humain, leur disponibilité et leur encouragement tout au long de cette thèse. J'ai bien appréciée leur sympathie mais aussi leur esprit critique qui a contribué à améliorer la qualité de ce travail.

Je tiens aussi à remercier monsieur Alain Jalocha et madame Marie Naiim, de la compagnie CILAS, avec qui nous avons entretenu une collaboration régulière dans le cadre du projet Nano+. Je les remercie pour leur intérêt porté à ce travail et pour leurs remarques et conseils constructives dans l'avancement de ce projet.

Je voudrais exprimer toute mes remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont fait l'honneur d'être membres du jury. Je remercie tout d'abord le professeur Ali Mohammad-Djafari, qui l'a présidé. Je tiens à remercier aussi les professeurs Pierre-Olivier Amblard et Gérard Gréhan, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également la docteure Marie Naiim pour avoir acceptée de participer à ce jury.

Je remercie aussi plus généralement l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai partagé ces années de recherche. Je pense à tous les membres des équipes signal et image du laboratoire PRISME à Polytech'Orléans pour leur accueil chaleureux et la bonne ambiance générale. Je pense aussi aux thésards et anciens thésards, Mohammed, Abdelouahab, Osama, Dung, Thien, Waël, Fouad, Mohammed, Qadri, Djamel et Kamel, ... avec qui j'ai partagé des bons moments.

Je veux adresser tous mes remerciements aux membres de ma famille, parents, frères et sœurs, pour leurs encouragements et leur soutien à distance. Mes pensées vont particulièrement à ma mère qui s'est toujours sacrifiée pour mon éducation et à toutes les personnes qui m'ont porté jusqu'ici.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Granulométrie	5
1.1 Qu'est-ce qu'une particule ?	7
1.2 Importance de la granulométrie des particules	7
1.3 Distribution de tailles des particules	8
1.3.1 Représentation graphique de la DTP	9
1.3.2 Paramètres statistiques	10
1.3.3 Classification des DTPs	10
1.4 Méthodes de la granulométrie	11
1.4.1 Méthodes directes	11
1.4.2 Méthodes indirectes	11
1.5 Granulométrie optique	13
1.5.1 Interaction de la lumière avec les particules	13
1.5.2 Diffusion statique de la lumière	17
1.5.3 Diffusion dynamique de la lumière	18
1.6 Conclusions	24
2 État de l'art des méthodes d'analyse des données de la DLS	25
2.1 Introduction	27
2.2 Analyse mono-angulaire des données de la DLS	28
2.2.1 Méthode des cumulants	28
2.2.2 Méthode des moindres carrés non-négative régularisée	30
2.2.3 Algorithme CONTIN	32
2.2.4 Méthode de maximum d'entropie	33
2.2.5 Méthode de décomposition en valeurs singulières tronquée	33
2.2.6 Méthodes d'inférence bayésienne	34
2.3 Analyse multi-angulaire des données de la DLS	36
2.3.1 Estimation de la DTP à partir des mesures des FACs	36
2.3.2 Estimation de la DTP à partir des estimations des diamètres moyens harmoniques en intensité	40
2.3.3 Choix des angles de diffusion	41
2.4 Conclusion et approches proposées	42

3	Estimation de la DTP par un modèle « free-form »	45
3.1	Positionnement du problème	47
3.2	Méthode régularisée des moindres carrés non-linéaires	48
3.3	Méthode d'inférence bayésienne	48
3.3.1	Fonction de vraisemblance	49
3.3.2	Densités de probabilité <i>a priori</i>	50
3.3.3	Inférence sur la DTP	51
3.4	Échantillonnage de la densité <i>a posteriori</i>	52
3.4.1	Principe des méthodes MCMC de simulation	52
3.4.2	Algorithme MG-MCMC proposé	54
3.4.3	Paramétrage de l'algorithme MG-MCMC proposé	56
3.4.4	Méthode d'évaluation de la convergence	56
3.5	Résultats et discussions	58
3.5.1	Examen de convergence de l'algorithme MG-MCMC	60
3.5.2	Analyse de performances	61
3.6	Conclusions	72
4	Estimation de la DTP par un mélange de distributions normales	73
4.1	Introduction	75
4.2	Positionnement du problème	75
4.3	Estimation du modèle de mélange gaussien par une approche d'inférence bayésienne	76
4.3.1	Calcul de la densité de probabilité <i>a posteriori</i>	77
4.3.2	Inférence sur les paramètres du modèle GMM	79
4.3.3	Échantillonnage de la densité de probabilité <i>a posteriori</i>	80
4.4	Résultats et discussions	84
4.4.1	Convergence de l'algorithme RJMCMC	85
4.4.2	Analyse de performances	86
4.5	Bornes de Camér-Rao sur l'estimation des paramètres du modèle GMM	95
4.5.1	Calcul des BCRs	95
4.5.2	Analyse des BCRs en fonction des angles de mesure	97
4.5.3	Comparaison des BCRs avec des estimées dans le cas de simulations monomodales	100
4.6	Conclusions	102
5	Analyse des données expérimentales	105
5.1	Introduction	107
5.2	Instrument de mesure	108
5.3	Échantillons testés	109
5.4	Résultats d'analyse	110
5.4.1	Particules de tailles certifiées	110
5.4.2	Particules de tailles non certifiées	120
5.5	Conclusions	123
	Conclusions et perspectives	125

Annexes	133
A	133
A.1 Fonctions d’amplitude de diffusion de Mie	133
B	137
B.1 Marginalisation de la densité <i>a posteriori</i>	137
B.2 Calcul de la matrice de Fisher	137
C	141
C.1 Estimation du facteur instrumental β	141
C.2 Correction de l’angle due à la réfraction	141
C.3 Résultats auxiliaires d’analyse de données expérimentales	142

Liste d'abréviations

BCR	Borne de Cramér-Rao
CV	Coefficient de variation
DLS	Diffusion dynamique de lumière (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DTP	Distribution de tailles des particules
EQM	Erreur quadratique moyenne
FAC	Fonction d'auto-corrélation
FFM	Modèle de forme libre (<i>Free-Form Model</i>)
GMM	Modèle de mélanges gaussiens (<i>Gaussian Mixture Model</i>)
IP	Indice de polydispersité
ISO	Organisation internationale de normalisation (<i>International Organization for Standardization</i>)
MAP	Maximum <i>a posteriori</i>
MCMC	Monte-Carlo par chaînes de Markov
MCR-L	Méthode des moindres carrés régularisée linéaire
MCR-NL	Méthode des moindres carrés régularisée non linéaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
MG-MCMC	Algorithme MCMC de Metropolis-dans-Gibbs
MIB-DMH	Méthode d'inférence bayésienne appliquée aux diamètres moyens harmoniques en intensité
MIB-FFM	Méthode d'inférence bayésienne pour le modèle FFM
MIB-GMM	Méthode d'inférence bayésienne pour le modèle GMM
MIF	Matrice d'information de Fisher
MMSE	Erreur quadratique moyenne minimale (<i>Minimum Mean Squared Error</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NNLS	Moindres carrés non négatifs (<i>Non-negative Least Squares</i>)
PCS	Spectroscopie par corrélation de photons (<i>Photon Correlation Spectroscopy</i>)

RJCMC	Algorithme MCMC à sauts réversibles (<i>Reversible Jump MCMC</i>)
RMSE	Racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (<i>Root Mean Squared Error</i>)
SLS	Diffusion statique de lumière (<i>Static Light Scattering</i>)
SVD	Décomposition en valeurs singulières (<i>Singular value decomposition</i>)

Introduction

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet Nano+ « caractérisation avancée des nano-particules ». Nano+ est un projet collaboratif entre plusieurs laboratoires de recherche (PRISME, GREMI de l'université d'Orléans) et entreprises (CILAS-Orléans, SOREC-Romorantin). Il vise à développer des technologies pour la caractérisation de la taille des poudres et des nano-poudres. Ces technologies seront intégrées dans la conception de nouveaux instruments de la granulométrie des particules en voie liquide ou en voie sèche. Le lancement de ce projet a été motivé par la croissance en besoins des industriels en termes de mesure de taille des particules suite aux nouvelles réglementations fixées par le Grenelle de l'environnement. Ces réglementations exigent des industriels une déclaration annuelle des composantes nanoparticulaires des substances mises sur le marché ainsi que l'étiquetage des produits contenant des nanoparticules. Ces mesures ont pour objectifs la traçabilité des substances nanoparticulaires dans les processus de production et le besoin d'informer le public sur la présence de ces substances. En voie liquide comme en voie sèche, le besoin est d'avoir une mesure de tailles de particules avec une meilleure résolution (pour distinguer des populations de particules ayant des tailles différentes) sur une dynamique large (pour couvrir les nanoparticules et les agglomérats).

En voie liquide, la technique de la diffusion dynamique de lumière (*Dynamic Light Scattering* (DLS)) est la technique standard la plus utilisée pour mesurer la taille des particules submicroniques ou nanométriques dispersées dans une suspension diluée. Cette technique est fondée sur l'analyse des fluctuations, dans le temps, de l'intensité de la lumière diffusée par les particules en suspension [Cum13, Pec85, Xu00]. Ces fluctuations sont causées par les mouvements browniens¹ des particules. L'outil utilisé pour analyser ces fluctuations est la fonction d'auto-corrélation (FAC) temporelle de l'intensité mesurée selon un angle d'observation.

Le problème traité dans cette thèse est l'estimation de la distribution de tailles des particules (DTP) à partir des données de la DLS. Le problème d'estimation de la DTP à partir des mesures de la FAC d'intensité d'un seul angle peut s'exprimer comme un problème inverse² linéaire. Cependant, ce problème inverse est connu d'être mal posé³ [Xu00]. Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème inverse. Il demeure néanmoins plusieurs problèmes

1. Le mouvement brownien a été découvert en 1827 par le botaniste Robert Brown. Le mouvement brownien est le mouvement irrégulier aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les molécules du fluide environnant.

2. Un problème inverse consiste à déterminer les causes d'un phénomène à partir des observations expérimentales de ses effets.

3. Un problème bien posé, au sens de Hadamard, a les propriétés suivantes : la solution du problème existe, elle est unique, et elle est stable. Le problème est mal posé si une ou plusieurs de ces propriétés ne sont pas satisfaites.

majeurs, avec deux verrous principalement identifiés : une mauvaise robustesse des méthodes qui ne garantit pas la répétabilité des résultats obtenus à partir de différentes mesures effectuées sur un même échantillon, et une faible capacité à séparer les composantes lorsque l'échantillon est constitué d'un mélange de particules de tailles moyennes différentes (échantillon multimodal).

Des améliorations substantielles peuvent être obtenues grâce à la diversité angulaire qu'il est possible d'exploiter dans la phase d'acquisition des données et grâce au développement de méthodes dédiées au cas multi-angulaire. Sur le plan expérimental, la DLS multi-angles consiste à analyser simultanément les FACs acquises à plusieurs angles de diffusion. Plusieurs auteurs ont montré que cette approche permettait d'améliorer l'estimation, avec une meilleure robustesse et une meilleure résolution [CS87, WUL⁺94, BT95]. Sur le plan méthodologique, le cas mono-angulaire se résume à une résolution de problème inverse linéaire qui, dans le cas multi-angulaire, peut rester linéaire. Cependant, cela nécessite un coût expérimental important avec des mesures préliminaires pour des raisons de calibration. Il est possible d'éliminer cette étape de calibration mais cela rend le problème fortement non linéaire. Pour le résoudre, nous proposons d'utiliser des techniques d'inférence bayésienne qui sont privilégiées pour la résolution des problèmes inverses non linéaires.

Les techniques bayésiennes sont largement utilisées pour résoudre les problèmes inverses mal posés dans différents domaines de la science. Plus de 200 références d'articles sur l'application des méthodes bayésiennes à l'analyse des données issues de la chimie (microbiologie, chromatographie, spectrométrie de masse, ...) ont été référencées dans [HA09]. Les techniques d'inférence bayésiennes sont aussi appliquées pour résoudre les problèmes inverses d'estimation des distributions de tailles des nanoparticules magnétiques à partir des mesures de magnétisation d'un ferrofluide [LSL⁺09] ou des agrégats de suie à partir des mesures multi-angles de la diffusion statique de la lumière [BDL⁺11a, BDL⁺11b]. Ces techniques ont été récemment appliquées pour résoudre le problème inverse d'estimation de la DTP à partir des données de la DLS [Iqb00, NA11, CVGO11]. Nous proposons, dans le cadre bayésien, de nouvelles méthodes de résolution fondées sur deux approches : une approche paramétrique et une approche non paramétrique. Ces méthodes seront développées, validées et testées tout au long de ce manuscrit.

Le document est organisé comme suit.

Dans le premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur la granulométrie, ses domaines d'application et les différentes méthodes utilisées. Un grand intérêt sera porté aux méthodes optiques fondées sur la diffusion de la lumière et la diffusion dynamique de la lumière en particulier. Le principe de cette dernière technique sera présenté en détail et le problème de l'estimation de la distribution de tailles des particules sera posé.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de la littérature utilisées pour résoudre le problème inverse d'estimation de la DTP à partir des mesures des FACs. Nous présentons, tout d'abord, les méthodes d'analyse de la FAC n'exploitant qu'un seul angle de diffusion et par la suite les méthodes d'analyse simultanée des FACs exploitant plusieurs angles de diffusion (DLS multi-angles) en précisant les avantages et limitations de chacune de ces méthodes.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une approche non paramétrique qui a donné

lieu à deux méthodes, l'une déterministe et l'autre bayésienne. Dans le quatrième chapitre, nous présentons la méthode paramétrique. Nous modélisons la DTP multimodale par un mélange de distributions gaussiennes et les paramètres de ce modèle seront estimés en utilisant une approche d'inférence bayésienne.

Pour chacun des troisième et quatrième chapitres, les méthodes proposées sont validées sur des données simulées de la DLS multi-angles et leurs performances sont comparées à celles des méthodes proposées dans la littérature.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats d'analyse des données expérimentales. Des échantillons de particules sphériques avec des tailles certifiées ou non certifiées sont testés. Des mélanges de ces échantillons sont également testés. La répétabilité des résultats d'estimation de la DTP par les méthodes que nous proposons est comparée à celle des méthodes intégrées actuellement dans les instruments commerciaux ou proposées dans la littérature.

Chapitre 1

Granulométrie

Résumé

Dans ce premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur la granulométrie, ses domaines d'application et les différentes méthodes utilisées. Un grand intérêt sera porté sur les méthodes optiques fondées sur la diffusion de la lumière et la diffusion dynamique de la lumière en particulier. Le principe de cette dernière technique sera présenté en détail et le problème de l'estimation de la distribution de tailles des particules sera posé.

Sommaire

1.1	Qu'est-ce qu'une particule ?	7
1.2	Importance de la granulométrie des particules	7
1.3	Distribution de tailles des particules	8
1.3.1	Représentation graphique de la DTP	9
1.3.2	Paramètres statistiques	10
1.3.3	Classification des DTPs	10
1.4	Méthodes de la granulométrie	11
1.4.1	Méthodes directes	11
1.4.2	Méthodes indirectes	11
1.5	Granulométrie optique	13
1.5.1	Interaction de la lumière avec les particules	13
1.5.2	Diffusion statique de la lumière	17
1.5.3	Diffusion dynamique de la lumière	18
1.6	Conclusions	24

1.1 Qu'est-ce qu'une particule ?

Même si nous n'y prêtons guère attention, les particules sont omniprésentes dans notre vie quotidienne. Elles apparaissent dans une grande majorité de produits que nous utilisons chaque jour tels que les poudres (café, sucre, farine, épices,...), les produits cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les produits pour la construction (ciments, plâtres,...) et les polluants atmosphériques. L'existence de la matière particulaire est presque universelle : poudres, sables, argiles, limons, smog, fumée, cendres, pigments de peinture, latex, minéraux.

Littéralement, une particule est définie comme une très petite partie, parcelle d'une chose matérielle (Larousse). Selon la norme ISO 22412 [fSI08], la NIST (*National Institute of Standards and Technology*) définit une particule par l'affirmation suivante : toute phase condensée tridimensionnelle discontinue dans un système dispersé peut généralement être considérée comme une particule ; par exemple, des gouttelettes dans une émulsion ou des matières solides dispersées dans un liquide [HF01]. Une particule peut être une macromolécule (une molécule ayant une masse moléculaire relativement élevée) ou un ensemble de molécules, naturelles ou synthétiques, organiques ou inorganiques. Plus généralement, les particules peuvent être tout simplement des morceaux minuscules d'un matériau en vrac, comme par exemple les oxydes métalliques, les sucres ou les poudres pharmaceutiques.

Les particules se trouvent généralement dispersées dans un autre milieu. On peut distinguer différents modes de dispersion selon les phases physiques des particules et du milieu environnant. Les modes les plus répandus sont : les poudres sèches, les suspensions colloïdales (particules solides dispersées dans un milieu liquide), les aérosols (des gouttelettes ou des particules solides en dispersion dans une phase gazeuse) et les émulsions (particules d'un liquide dispersées dans un autre milieu liquide). Les dispersions des particules en mode liquide ou gazeux suscitent plus d'intérêt chez les scientifiques et les industriels [Xu00].

1.2 Importance de la granulométrie des particules

Les particules peuvent être analysées ou caractérisées. L'analyse des particules consiste à déterminer les propriétés de la matière qui les composent (composition élémentaire, structure moléculaire ou cristalline, etc.). Ceci peut s'effectuer par spectroscopie de masse, cristallographie aux rayons X ou micro-spectrophotométrie infrarouge. La caractérisation des particules consiste quant à elle à mesurer les propriétés géométriques des particules individuelles (forme, structure de surface et distribution de tailles). Elle revêt un intérêt tout particulier car le comportement d'un système de particules et plusieurs de ses paramètres physiques dépendent fortement des propriétés géométriques des particules, notamment de la distribution de tailles des particules (DTP). La stabilité des émulsions, la viscosité et les caractéristiques d'écoulement, l'activité chimique d'un système de particules et la vitesse de réaction sont des exemples de propriétés qui dépendent de la DTP [Xu00, Lan03]. La granulométrie a pour objet la mesure de la DTP.

La caractérisation de la taille des particules est un outil indispensable dans plusieurs domaines scientifiques et industriels. La granulométrie est appliquée dans plusieurs secteurs de la science telles que les sciences de la terre et de l'environnement (géologie, pédologie, météorologie),

les sciences des matériaux, les nanotechnologies et les plasmas. Une analyse granulométrique est souvent nécessaire pour comprendre quelques phénomènes. En géologie, la granulométrie permet de préciser les conditions de sédimentation. En pédologie, elle offre une définition quantitative de la texture. L'étude de la granulométrie des gouttes de pluie permet de mieux comprendre les phénomènes météorologiques et de calibrer les radars météorologiques. La caractérisation d'aérosols et des suies de combustion sont nécessaires pour les mesures environnementales.

Il existe un domaine vaste d'applications des particules dans le secteur industriel. Citons quelques exemples d'industries qui produisent ou manipulent des particules :

- l'industrie pharmaceutique,
- l'industrie des produits cosmétiques et de soins personnels,
- l'industrie des peintures et des pigments,
- l'industrie des matériaux de construction (ciments, céramiques, ...),
- l'industrie des produits alimentaires,
- l'industrie des textiles,
- et l'industrie des polymères.

Une analyse granulométrique est souvent une tâche nécessaire dans les procédés de fabrication et de contrôle de qualité de ces productions industrielles. Le contrôle de la DTP permet d'adapter des paramètres industriels critiques : par exemple, la brillance et le pouvoir couvrant d'une peinture sont affectés par la présence de quelques grosses particules et par la fraction totale des petites particules, respectivement. La résistance des céramiques est un paramètre qui dépend de la DTP. La DTP détermine aussi l'arôme de la poudre de cacao, le taux d'hydratation et la résistance d'un ciment, les taux d'absorption des produits pharmaceutiques et les apparences des cosmétiques [Xu00]. La granulométrie est aussi nécessaire pour répondre à des besoins normatifs ou pour respecter la réglementation imposée par le Grenelle de l'environnement qui exige la traçabilité et l'étiquetage des produits contenant des nanoparticules par les industriels.

1.3 Distribution de tailles des particules

Les particules d'un système ont rarement une taille unique. La variation de la taille des particules est représentée sous forme d'une distribution. La DTP est une fonction qui représente la variation des fréquences relatives d'une quantité, typiquement le nombre, la surface ou volume, de particules présentes dans l'échantillon selon leurs tailles. La DTP est la représentation des résultats expérimentaux de l'analyse granulométrique. L'échantillon de particules sur lequel on fait la mesure est supposé représentatif de l'ensemble de la matière particulaire [All97a, Xu00].

La DTP peut être pondérée en nombre, en surface, en volume ou masse, ou en intensité selon la propriété mesurée par la technique utilisée pour la granulométrie. La DTP en nombre représente le nombre relatif des particules en fonction de leurs tailles et la DTP en intensité représente l'intensité relative de la lumière diffusée par les particules. Une DTP avec une certaine pondération peut être convertie en une DTP avec une autre pondération sous certaines hypothèses, sur la forme des particules par exemple. La DTP en masse et celle en volume sont égales si toutes les particules de l'échantillon ont la même masse volumique.

1.3.1 Représentation graphique de la DTP

En pratique, la DTP, notée $f(D)$, est déterminée pour des classes de tailles $\{D_i, i = 1, \dots, N\}$. Ces valeurs sont prédéterminées ou fixées par le manipulateur selon la technique de mesure utilisée. Les valeurs D_i peuvent être espacées linéairement ou logarithmiquement selon la largeur de la gamme et la résolution souhaitée. La DTP peut être représentée sous forme d'un histogramme [Les84]. Dans ce cas, la DTP est représentée par une série successive de colonnes rectangulaires. Chaque colonne est centrée autour d'une valeur D_i , avec une largeur ΔD_i et une hauteur $f(D_i)$. La surface de chaque colonne, $f(D_i)\Delta D_i$, représente le pourcentage en nombre ou en volume, selon la pondération de la DTP, des particules dont les tailles sont comprises dans l'intervalle $[D_i - \frac{\Delta D_i}{2}, D_i + \frac{\Delta D_i}{2}]$. L'histogramme est normalisé par sommation des hauteurs de ces colonnes à 100 %.

La DTP peut être aussi représentée par une courbe continue en interpolant les points $(D_i, f(D_i))$ par des lignes droites. Dans ce cas, la DTP est normalisée de telle sorte que l'aire délimitée par la courbe corresponde à 1 (ou 100 %). Dans la présentation des résultats de la granulométrie, il est commode de représenter aussi la distribution cumulative $F(D)$. Rappelons que la relation entre la distribution cumulative $F(D)$ et la DTP sous forme différentielle $f(D)$ est exprimée par :

$$F(D_i) = \int_0^{D_i} f(D) dD. \quad (1.1)$$

La figure 1.1 illustre un exemple d'une DTP représentée sous formes d'un histogramme et d'une courbe continue. Dans ce travail, nous représenterons les DTPs sous forme de courbes continues.

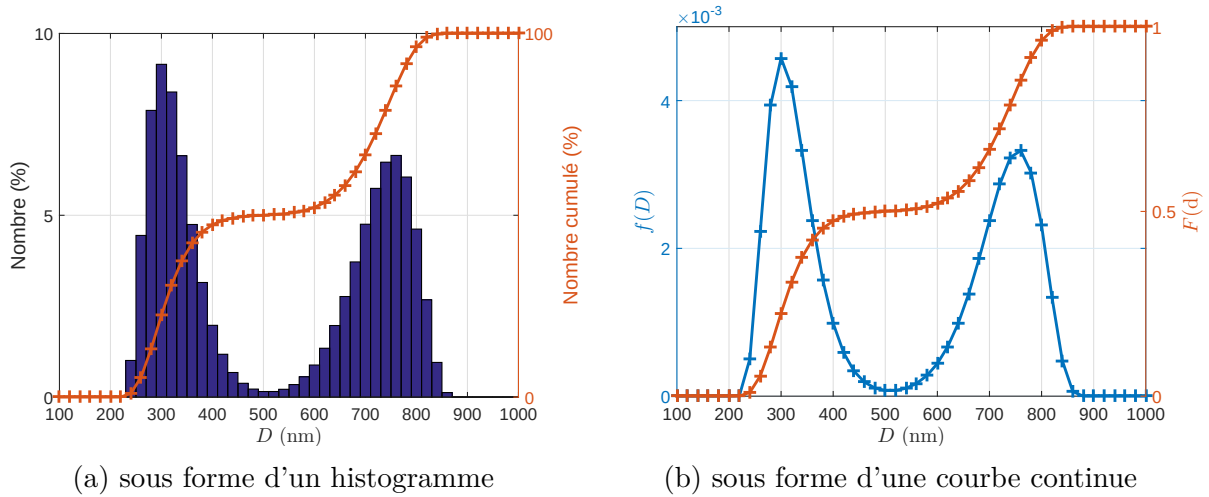


FIGURE 1.1 – Représentation graphique de la DTP.

Dans la plupart des systèmes réels de particules, en raison du nombre presque infini de particules dans l'échantillon, la DTP peut être considérée comme une fonction continue qui a des variations lisses. En pratique, il est d'usage d'utiliser une loi de distribution pour décrire la forme de la DTP. Il s'agit des fonctions analytiques caractérisées par quelques paramètres. Les distributions les plus utilisées sont la distribution normale, log-normale, la distribution de

Rosin-Rammler et la distribution de Johnson's S_B [All97a, Xu00].

1.3.2 Paramètres statistiques

Plusieurs paramètres statistiques peuvent être extraits à partir de la DTP tels que le mode, la médiane, la moyenne et la variance ou l'écart type [fSI14, All97a, Xu00] :

- le mode correspond au pic de la distribution, c'est-à-dire la valeur de taille pour laquelle la DTP est maximale ;
- la médiane ou la taille D_{50} est la taille pour laquelle la fonction cumulative est égale à 50 % ; de même, on définit les tailles D_{10} et D_{90} par les valeurs de taille pour lesquelles la fonction cumulative est égale à 10 % et 90 % respectivement ;
- la moyenne de la DTP se calcule par l'expression suivante :

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^N D_i f(D_i) \Delta D_i}{\sum_{i=1}^N f(D_i) \Delta D_i}. \quad (1.2)$$

La moyenne, tout comme le mode et la médiane, dépend de la pondération de la DTP. En général, on définit des diamètres moyens à partir de la DTP en nombre par la relation suivante :

$$\bar{D}_{p,q} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N D_i^p f(D_i) \Delta D_i}{\sum_{i=1}^N D_i^q f(D_i) \Delta D_i} \right]^{\frac{1}{p-q}}, \quad (1.3)$$

où $f(D_i)$ est la DTP en nombre. $\bar{D}_{1,0}$ est le diamètre moyen en nombre, $\bar{D}_{2,1}$ est le diamètre moyen en longueur, $\bar{D}_{3,2}$ est le diamètre moyen en surface et $\bar{D}_{4,3}$ est le diamètre moyen en volume. La relation (1.3) est utilisée pour comparer les diamètres moyens mesurés par différentes techniques de granulométrie.

- L'écart-type quant à lui mesure la largeur de la distribution autour de sa moyenne. L'écart-type est la racine carrée de la variance de la DTP, σ^2 , définie par :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2 f(D_i) \Delta D_i}{\sum_{i=1}^N f(D_i) \Delta D_i}. \quad (1.4)$$

Le rapport entre l'écart-type et le diamètre moyen définit le coefficient de variation (CV).

1.3.3 Classification des DTPs

Les DTPs peuvent être classées selon :

- le nombre de pics (modes) : la DTP peut être monomodale lorsqu'elle présente un seul pic (un seul mode au maximum) ou multimodale lorsqu'elle présente plusieurs pics ou modes représentant un mélange de particules de distributions monomodales ;

- le coefficient de variation : la DTP est dite monodisperse si toutes les particules ont des tailles suffisamment proches, en formant une distribution étroite autour de sa moyenne. La DTP est dite polydisperse si son écart-type est relativement important. Selon la NIST [HF01], une DTP peut être considérée comme étant monodisperse si 90 % de la surface délimitée par la DTP se situe dans l'intervalle donné par la taille moyenne ± 5 % de sa valeur. Dans le cas contraire, la DTP est considérée comme étant polydisperse. Pour une distribution normale, 90 % de la distribution correspond à l'intervalle donné par sa moyenne $\pm 1,645 \sigma$. Donc, une DTP est polydisperse si son CV > 3 %.

1.4 Méthodes de la granulométrie

La caractérisation des particules fait aujourd'hui appel à un champ très vaste de technologies. Nous limiterons notre présentation à celles utilisées pour la mesure de la DTP. Il existe plusieurs méthodes qui ont été développées pour la granulométrie des particules dans la gamme allant du nanomètre au millimètre [All97a, All97b, Ber94, Xu00]. Chaque méthode permet la mesure de taille sur une gamme bien déterminée. Ces méthodes peuvent être classées en deux familles : les méthodes directes et les méthodes indirectes.

1.4.1 Méthodes directes

Les méthodes directes permettent de mesurer directement la taille des particules à partir d'une capture d'images prises par un microscope. La taille est récupérée en utilisant un programme de traitement d'images. Nous citons les exemples de méthodes de microscopie :

- la microscopie optique (3 μm - 100 μm),
- la microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy*) (50 nm - 200 μm),
- la microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*) (1 nm - 5 μm).

Ces méthodes permettent aussi de fournir des informations sur la forme des particules, la morphologie et la porosité de leur surface. La taille des particules peut être donc décrite par deux dimensions (projections horizontale et verticale, périmètre, surface de projection). Cependant, le nombre de particules que ces méthodes permettent d'analyser est très limité. L'échantillon de particules étudiées risque de ne pas être représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Ces méthodes nécessitent un processus de calibration [Xu00].

1.4.2 Méthodes indirectes

Les méthodes indirectes permettent de mesurer une grandeur physique qui dépend de la taille des particules. Ces méthodes sont basées sur l'exploitation des phénomènes physiques tels que la sédimentation des particules dans une suspension ou l'interaction des particules avec des ondes lumineuses ou acoustiques. Leur principe consiste à déterminer le diamètre d'une particule sphérique qui pourrait produire la même valeur de la grandeur physique (la vitesse de sédimentation par exemple) produite par la particule réelle de forme quelconque. On parle donc

du diamètre d'une sphère équivalente. Selon son principe physique, une méthode peut mesurer un rayon de giration, un rayon hydrodynamique ou un diamètre d'une sphère équivalente en volume ou en surface.

La taille (le diamètre) des particules peut être déterminée à partir d'un signal mesuré pour une seule particule, un ensemble de particules ayant la même taille ou un ensemble de particules ayant des tailles différentes dans l'échantillon au cours de chaque mesure. On peut distinguer trois catégories des méthodes indirectes : les méthodes de comptage, les méthodes séparatives et les méthodes d'ensemble [Xu00].

1.4.2.1 Méthodes de comptage

Ces méthodes permettent de compter les particules en suspension et mesurer leurs tailles en même temps. Les particules passent à travers une ouverture lorsque le liquide est aspiré. Dans chaque mesure, un signal provenant d'une seule particule est détecté. Le signal mesuré est converti en taille par une relation directe. Deux méthodes typiques sont utilisées : le compteur Coulter (méthode de la zone de détection électrique) ($0,4\ \mu\text{m}$ - $1200\ \mu\text{m}$) [Cou53, Lin92] et le compteur optique des particules ($50\ \text{nm}$ - $1\ \text{mm}$) [WL76]. Dans la méthode de Coulter, le signal est provoqué par une modification du champ électrique établi au travers d'un orifice par lequel le fluide contenant les particules est aspiré. La méthode de Coulter permet de compter et mesurer la taille des particules avec une très haute résolution et une meilleure reproductibilité. Les limites de ces méthodes sont le bouchage, la confusion et le temps de mesure.

1.4.2.2 Méthodes séparatives

Ces méthodes comportent un mécanisme de séparation qui permet de fractionner un échantillon de particules en composants séparés selon une certaine propriété de la matière (la taille par exemple) avant la mesure. Les tailles des particules de chaque fraction séparée appartiennent à une classe bien déterminée. La mesure consiste à déterminer le pourcentage en nombre ou en volume des particules constituant chaque classe séparée. Les méthodes suivantes sont quelques exemples des méthodes de séparation [Xu00] :

- le tamisage ($5\ \mu\text{m}$ - $10\ \text{cm}$),
- la chromatographie d'exclusion stérique (*Size Exclusion Chromatography*) ($1\ \text{nm}$ - $0,5\ \mu\text{m}$),
- la chromatographie hydrodynamique ($20\ \text{nm}$ - $50\ \mu\text{m}$),
- le fractionnement par Couplage Flux-Force (*Field Flow Fractionation*) ($1\ \text{nm}$ - $500\ \mu\text{m}$).

Bien que ces méthodes soient très résolutives, elles ont les inconvénients de la destruction de l'échantillon, un temps de mesure long et de la faible gamme mesurable.

1.4.2.3 Méthodes d'ensemble

Dans ces méthodes, un signal, résultant généralement de l'interaction d'une onde avec les particules, est détecté à partir de toutes les particules de différentes tailles. Un mécanisme de séparation n'est pas nécessaire. Par contre, un processus d'estimation de la DTP à partir du

signal détecté, impliquant souvent une modélisation mathématique du phénomène physique, doit être utilisé. Les méthodes suivantes sont quelques exemples des méthodes d'ensemble [Xu00] :

- la méthode de sédimentation (0,05 μm - 100 μm),
- la méthode de centrifugation (0,1 μm - 20 μm),
- l'analyse d'image holographique (0,3 μm - 1000 μm),
- la spectroscopie d'extinction acoustique (0,01 μm - 1000 μm),
- la diffraction laser (0,01 μm - 5 mm),
- la spectroscopie par corrélation de photons (0,1 nm - 10 μm).

Les méthodes d'ensemble offrent l'avantage de fournir une mesure rapide et non intrusive. Leur inconvénient majeur est la faible résolution. Les limites dans les gammes de tailles mesurables pour chaque méthode sont données à titre indicatif. Un descriptif plus détaillé de ces méthodes est donné dans le chapitre 1 du livre [Xu00].

1.5 Granulométrie optique

Au cours des dernières décennies, les méthodes basées sur la diffusion de la lumière sont devenues courantes pour la granulométrie. Ces méthodes ont considérablement progressé grâce aux avancées technologiques marquées dans les lasers, la micro-électronique et les composants optiques (lentilles, fibres optiques, . . .). Plusieurs nouveaux instruments plus robustes et faciles à manipuler sont commercialisés par plusieurs fabricants tels que [CILAS](#), [LS Instruments](#), [PHOTOCOR](#), [WYATT](#) et [Malvern](#).

Dans un granulomètre laser, un faisceau monochromatique cohérent éclaire les particules en suspension dans une cellule. La lumière diffusée par les particules est détectée par un photodétecteur qui peut être un photomultiplicateur ou une photodiode. Les mesures de la diffusion de la lumière sont utilisées pour estimer la taille des particules. Avant de détailler les principes des méthodes optiques de la granulométrie, nous allons revoir comment la lumière interagit avec les particules.

1.5.1 Interaction de la lumière avec les particules

Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau d'une lumière incidente, cette lumière peut être déviée et/ou absorbée en fonction de sa longueur d'onde et des propriétés optiques des particules. Pour les particules de grande taille devant la longueur d'onde, la déviation de la lumière est décrite par les phénomènes de la réflexion, la réfraction et la diffraction. Le schéma de la figure 1.2 illustre l'interaction de la lumière avec une particule isolée, d'une grande taille. À cause de la nature ondulatoire de la lumière, ces phénomènes ne sont pas distinguables pour les particules de taille de l'ordre de la longueur d'onde ou plus petite [BH83, Jon99, Web00]. On parle généralement de la diffusion de la lumière. L'absorption de la lumière est très forte pour de nombreux matériaux dans des zones limites du spectre de la lumière, ce qui réduit considérablement l'intensité de la lumière diffusée. C'est pour cela que la plupart des mesures de la diffusion de la lumière sont réalisées dans le spectre visible (entre 400 nm et 800 nm) [Xu00].

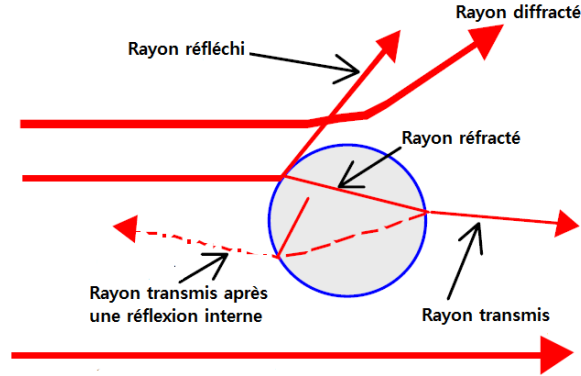


FIGURE 1.2 – Interaction de la lumière avec une particule [Web00].

Il existe plusieurs théories qui ont été élaborées pour décrire le phénomène de diffusion de la lumière par une particule [BH83, Jon99, Xu00]. L'optique géométrique, décrite par les lois de Snell-Descartes, peut tout à fait être utilisée pour décrire l'interaction de la lumière avec les particules de grandes tailles devant la longueur d'onde. La diffusion de la lumière par les particules, dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde, peut être calculée à l'aide du modèle de Rayleigh qui décrit la réponse d'un dipôle¹ simple à une onde électromagnétique. Pour les particules de taille intermédiaire, dont les dimensions sont typiquement comprises entre quelques dizaines de nanomètres et quelques centaines de microns, des théories et des approximations plus sophistiquées peuvent être utilisées. Ces théories ont été développées en tenant compte de la nature électromagnétique ondulatoire de la lumière régie par les lois de Maxwell. Voici une liste de théories et approximations avec leurs conditions d'application selon le paramètre de taille $x = \pi D/\lambda$ où D est le diamètre de la particule et λ est la longueur d'onde, et le rapport, $m = n_p/n_m$, d'indices de réfraction de la particule et du milieu environnant [Jon99] :

- la diffusion de Rayleigh ($x \ll 1$ et $x|m - 1| \ll 1$),
- l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans ($|m - 1| \ll 1$ et $x|m - 1| \ll 1$),
- l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin,
- la diffraction de Fraunhofer ($x \gg 1$ et $|m - 1| \gg 1$),
- la diffusion anormale ou diffusion résonante ($x \gg 1$ et $|m - 1| \ll 1$),
- l'optique géométrique ($x \gg 1$ et $x|m - 1| \gg 1$),
- la théorie de Lorenz-Mie.

La théorie la plus utilisée est la théorie de Lorenz-Mie développée, indépendamment, par L. Lorenz [Lor90] et par G. Mie [Mie08]. Il s'agit en fait de la solution rigoureuse du problème de la diffusion de la lumière par une particule sphérique, non magnétique, homogène, isotrope et éclairée par une onde électromagnétique plane [BH83]. Cette théorie n'a pas de limitations, ni en terme de gamme de tailles ni en terme d'indice de réfraction des particules. Par ailleurs, d'autres théories ont été développées pour la diffusion de la lumière par des particules de formes géométriques symétriques telles que des cylindres ou des sphéroïdes [BH83].

1. Le dipôle électrostatique est une entité constituée de deux charges. Il peut être induit par un champ électromagnétique, par déformation du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule par exemple.

Pour les particules ayant une forme arbitraire ou une non-homogénéité optique, une solution analytique exacte n'existe pas. Dans ce cas, une modélisation purement numérique fondée sur une discrétisation de temps et de l'espace sont utilisées. Dans ce cadre, plusieurs méthodes numériques ont été développées. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la méthode des conditions aux limites étendues (ou la méthode de la matrice T) [BH90], la méthode des différences finies dans le domaine temporel (*the finite-difference time domain*) utilisant des grilles pour résoudre numériquement les équations de Maxwell [Yee66] et la méthode d'approximation dipolaire discrète (*the discrete dipole approximation*) qui consiste à décomposer une particule en petites dipôles [DF94].

L'intensité de la lumière diffusée par les particules dépend de leurs propriétés optiques et du milieu environnant, de leurs dimensions, de leurs masses, de la concentration de l'échantillon, de l'angle de diffusion et de la distance entre les particules et le détecteur. On définit l'angle de diffusion comme étant l'angle compris entre la direction de l'observation (détecteur) et l'axe de la lumière incidente dans le plan horizontal. Pour une particule sphérique, le motif angulaire de la diffusion est symétrique par rapport à l'axe de la lumière incidente. Ce motif est caractérisé par l'existence des minima et des maxima dont les positions dépendent de la taille et des propriétés optiques de la particule. Indépendamment de sa taille, le maximum global de l'intensité de la lumière diffusée par une particule correspond à l'angle de diffusion zéro degré [Jon99, Xu00].

À partir du diagramme de diffusion de la lumière par une particule sphérique en fonction de son diamètre et de l'angle de diffusion (voir des illustrations sur la figure 1.3), des tendances sur la variation de l'intensité peuvent être observées. Aux petits angles, l'intensité diffusée par des grosses particules est plus forte que celle diffusée par des petites particules pour le même angle de diffusion. Cette règle n'est cependant plus applicable lorsque l'angle augmente. En effet, si l'intensité diminue peu en fonction de l'angle lorsque les diamètres sont faibles, elle tend à fortement se réduire avec l'angle pour des grosses particules, avec l'apparition d'une non-monotonie de la courbe, à partir d'une taille limite (entre 300 nm et 400 nm pour la figure 1.3). Cette non-monotonie se traduit par la présence de minima locaux d'intensité à certains angles. Pour les particules dont la taille est inférieure à 50 nm (zone de Rayleigh), l'intensité de diffusion est beaucoup moins dépendante de l'angle et la diffusion devient quasi-isotrope [Jon99, Xu00]. Ce sont ces caractéristiques qui rendent utile l'utilisation des mesures de l'intensité de la lumière diffusée pour remonter à la connaissance de la taille des particules.

Toutes ces théories sont établies pour la diffusion de la lumière par une seule particule dont la position est fixe dans le volume de diffusion. Le volume de diffusion est le volume défini par l'intersection entre le faisceau de la lumière incidente et le cône de détection. Expérimentalement, sauf pour la méthode de comptage optique, le volume de diffusion contient un nombre important de particules. La lumière détectée est donc diffusée non pas par une seule particule mais par l'ensemble des particules présentes dans le volume de diffusion. Si la concentration des particules en suspension est élevée, les particules se trouvent très proches les unes des autres. Dans ce cas de figure, plusieurs phénomènes peuvent se produire tels que des interactions physiques entre les particules, la diffusion multiple de la lumière et la polarisation mutuelle de la lumière. Dans le cas de la diffusion multiple, la lumière diffusée par une particule devient incidente pour une autre particule et ainsi de suite. La lumière détectée est donc l'interférence entre la lumière diffusée et rediffusée par les particules. Par conséquent, l'estimation de la taille des particules à

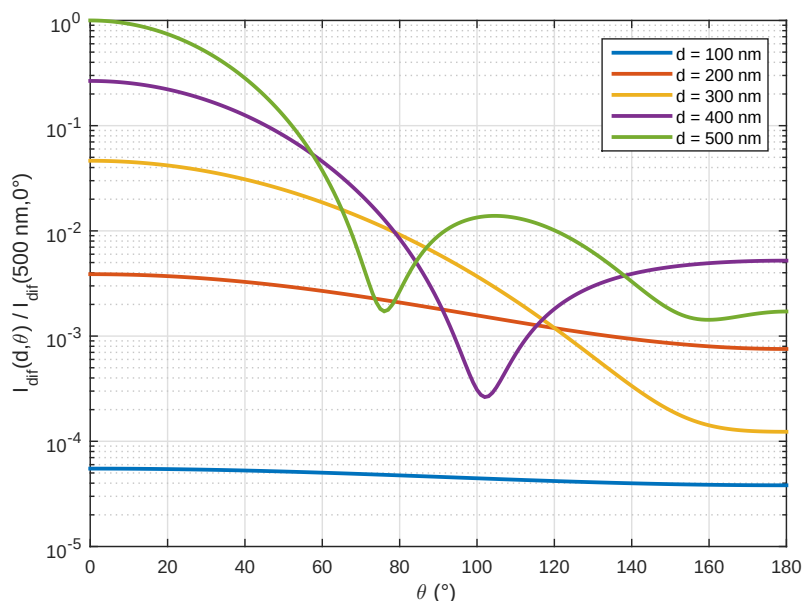


FIGURE 1.3 – Diagrammes angulaires d'intensité de diffusion de la lumière par une particule sphérique de latex de polystyrène, calculés pour différents diamètres, la lumière étant polarisée verticalement avec $\lambda_0 = 638$ nm.

partir des mesures de l'intensité diffusée devient une tâche complexe [Xu00].

Pour réduire les effets de ces phénomènes, la plupart des méthodes de la granulométrie optique sont dédiées pour la mesure de tailles des particules dans des suspensions suffisamment diluées. Dans ce cas de figure, le nombre de particules dans le volume de diffusion est faible et la distance entre les particules est suffisamment grande. Le phénomène de la diffusion multiple peut être alors négligé. Étant donné que la distance entre le détecteur et les particules est très grande par rapport à la dimension des particules, l'angle de diffusion peut être considéré comme étant le même pour toutes les particules et les différences des phases peuvent être négligées. Dès lors, l'intensité de la lumière diffusée par l'ensemble des particules dans le volume de diffusion peut être traitée comme la somme des intensités de la lumière diffusée par chaque particule.

Il existe plusieurs méthodes pour la granulométrie optique des particules, chacune reposant sur un principe essentiel : la dépendance angulaire de l'intensité diffusée, l'analyse de ses fluctuations dans le temps ou l'analyse de la phase de la lumière diffusée [Web00, Xu00]. Ces principes ont donné naissance à plusieurs techniques :

- la technique de comptage optique des particules,
- la technique de la diffusion statique de la lumière,
- la technique de la diffusion dynamique de la lumière,
- la turbidimétrie,
- l'anémométrie à Phase Doppler,
- la technique de la diffusion électrophorétique de la lumière (mesure du potentiel zêta),
- la spectroscopie par diffusion d'onde.

Dans ce manuscrit, nous présentons seulement les deux méthodes les plus utilisées, la méthode de diffusion statique de la lumière et la méthode de la diffusion dynamique de la lumière. Un état de l'art sur les autres méthodes est donné dans [Xu00].

1.5.2 Diffusion statique de la lumière

La technique de la diffusion statique de la lumière (*Static Light Scattering* (SLS)) permet de mesurer la taille des particules sur une large gamme, de quelques nanomètres à quelques millimètres. Les particules peuvent être un aérosol ou une matière solide dispersée dans un liquide ou un gaz. Cette technique est connue aussi sous le nom de la technique de la diffusion élastique de la lumière (*Elastic Light Scattering*) parce que la longueur d'onde n'est pas modifiée par le processus de diffusion. Cette technique est particulièrement intéressante de par sa large gamme de tailles mesurables, la haute reproductibilité de ses résultats et sa rapidité de mesure. Plusieurs instruments sont commercialisés par différents fabricants tel que le granulomètre LASER 1190, commercialisé par CILAS, qui permet d'estimer des tailles allant de $0,04\text{ }\mu\text{m}$ à $2500\text{ }\mu\text{m}$.

Il existe plusieurs architectures d'instruments de la SLS [Xu15]. Le granulomètre à diffraction Laser (cf. figure 1.4) utilise un écran de détection composé d'un ensemble de détecteurs disposés sous forme d'anneaux. D'autres granulomètres à diffraction laser utilisent un ensemble de photodétecteurs fixés aux petits angles de diffusion. Ce type d'instrument est conçu pour mesurer la taille des grosses particules puisque ces particules diffusent principalement la lumière aux petits angles. Un granulomètre SLS (cf. figure 1.5) permet de mesurer l'intensité diffusée sur une large gamme angulaire, typiquement de 0° à 180° . Pour cela, le détecteur est porté sur un goniomètre qui permet de varier l'angle de diffusion. Un schéma comportant plusieurs détecteurs fixés à différents angles peut être également utilisé. Les données de mesure sont traitées par une unité de calcul pour en extraire l'information sur la DTP.

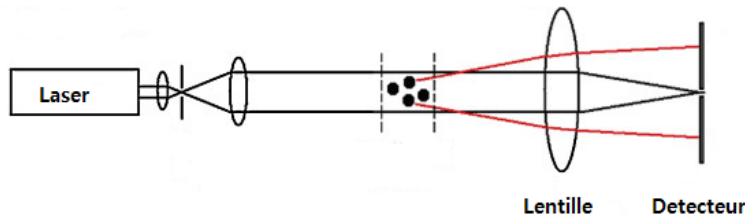


FIGURE 1.4 – Un instrument typique d'un granulomètre à Diffraction Laser [Xu15].

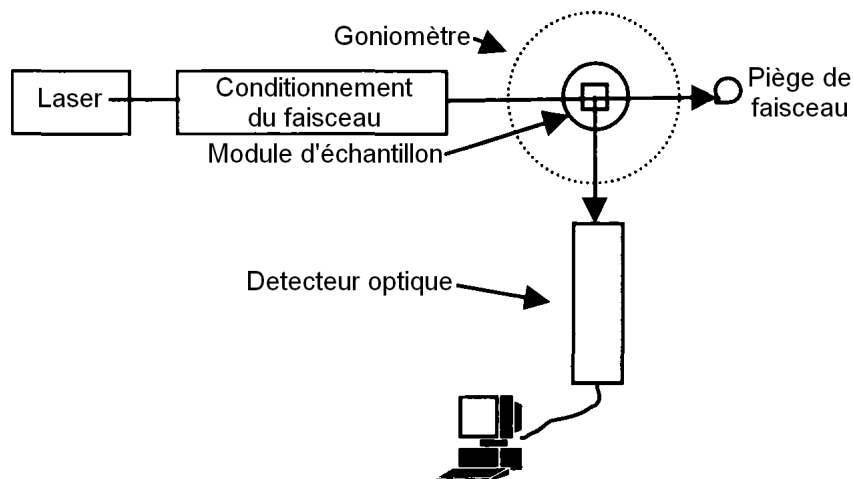


FIGURE 1.5 – Un instrument typique de la technique de la SLS [Xu00].

La technique de la SLS exploite la variation de l'intensité de la lumière diffusée par les particules en fonction de l'angle de diffusion. Les mesures se font dans le plan horizontal correspondant à l'angle d'azimut $\varphi = 90^\circ$. Pour un échantillon polydisperse, l'intensité totale, $I(\theta)$, diffusée par toutes les particules selon un angle de diffusion, θ , est la somme des intensités de la lumière diffusée, selon le même angle, par chacune des particules présentes dans le volume de diffusion. L'intensité totale de la diffusion peut être exprimée comme suit [Xu00, GH88] :

$$I(\theta) = A \int_{D_{min}}^{D_{max}} i(\theta, D) f(D) dD, \quad (1.5)$$

où $f(D)$ est la DTP pondérée en nombre que l'on cherche à déterminer. En faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques, la taille d'une particule est représentée par son diamètre D . D_{min} et D_{max} représentent respectivement le diamètre minimum et le diamètre maximum de la DTP. $i(\theta, D)$ représente l'intensité de la lumière diffusée par une seule particule de diamètre D selon l'angle de diffusion θ . Si les particules sont homogènes, $i(\theta, D)$ peut être calculé en utilisant la théorie de Mie. A est un facteur de calibrage qui dépend de la géométrie de l'instrument utilisé.

La détermination de la DTP à partir de la mesure de l'intensité de diffusion en fonction de l'angle implique l'inversion de l'équation intégrale (1.5). L'estimation de la DTP à partir des données expérimentales est un problème inverse mal posé [TA77]. Pour résoudre numériquement ce problème inverse, l'équation intégrale (1.5) est discrétisée. Une plage de diamètres est subdivisée en un ensemble de classes de diamètres $\{D_n, n = 1, \dots, N\}$. Avec cette formulation, on détermine quelques points de la DTP, $f_n = f(D_n)$. Les mesures de l'intensité sont effectuées à M différents angles θ_m ($m = 1, \dots, M$). L'équation (1.5) dans sa forme discrète s'exprime par :

$$I(\theta_m) = A \sum_{n=1}^N i(\theta_m, D_n) f_n \Delta_n, \quad (1.6)$$

où Δ_n est la largeur de la classe d'indice n . Pour déterminer les points sélectionnés de la DTP, il faut résoudre le système de M équations avec N variables inconnues. Ce système peut être écrit sous format matriciel comme suit :

$$\mathbf{I} = \mathbf{K} \mathbf{f}, \quad (1.7)$$

où $\mathbf{I} = [I(\theta_1), \dots, I(\theta_M)]^T$ est le vecteur des mesures de l'intensité de la lumière diffusée à différents angles de diffusion. $\mathbf{f} = [f_1, \dots, f_N]^T$ est le vecteur des points de la DTP qu'il s'agit d'estimer. Le symbole T désigne l'opérateur de la transposée. $\mathbf{K}$ est une matrice de dimension $M \times N$ dont les éléments sont donnés par $K_{m,n} = A i(\theta_m, D_n) \Delta_n$. La matrice $\mathbf{K}$ est mal conditionnée, ce qui rend l'inversion directe de l'équation matricielle (1.7) impossible. Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème inverse. Puisque nous ne traitons pas ce problème dans cette thèse, ces méthodes ne seront pas présentées et nous dirigeons le lecteur intéressé par ces méthodes vers les références [Xu00, TA77, GH88, Wee92, KBR91, Mro92, FDGJ92, Hod01, RA06].

1.5.3 Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de mesurer la taille des particules, dispersées dans une suspension diluée, dont la taille peut varier de quelques nanomètres à

quelques micromètres. Cette technique est connue sous deux autres appellations : la spectroscopie par corrélation de photons (*Photon Correlation Spectroscopy* (PCS)) ou la diffusion quasi-élastique de la lumière (*Quasi-Elastic Light Scattering*). Cette technique, développée originalement pour l'étude de la dynamique des macromolécules en solution [Fin93], est devenue très courante pour mesurer la taille des particules du fait qu'elle est non-invasive, qu'elle fournit rapidement des estimations absolues et qu'elle ne nécessite pas de calibration. Il existe une littérature abondante qui décrit le principe et les applications de la technique DLS [Cum13, Pec85, Bro93, Fin93, Tsc06, BP00, Xu00]. Des normes internationales ont été établies afin de fournir les procédures nécessaires pour permettre la détermination correcte de la taille des particules, par exemples l'ISO 13321 [fSI96] pour la détermination par la PCS de la taille des particules dans une suspension de faible concentration et l'ISO 22412 [fSI08] pour la détermination par la DLS de la taille des particules propice à une large gamme de concentrations. Plusieurs instruments sont commercialisés par différentes compagnies telles que CILAS.

Le schéma d'un instrument typique de la DLS (cf. figure 1.6) comporte une cellule contenant l'échantillon de particules dispersées dans un liquide. La cellule est fixée sur un porte-échantillons qui intègre des systèmes de contrôle de la température et de la stabilité mécanique de la solution. Les particules de l'échantillon sont éclairées par un faisceau de lumière cohérente (laser) d'intensité constante. Dans une direction donnée, l'intensité de la lumière diffusée est mesurée par un photodétecteur. Dans certains instruments, le photodétecteur est porté sur un goniomètre pour permettre de faire varier l'angle d'observation. L'instrument comporte un ensemble d'éléments optiques (lentilles, ouvertures, ...) pour le conditionnement du faisceau de la lumière incidente et la collecte de la lumière diffusée. La section de la cellule contenant l'échantillon peut prendre différentes formes (ronde, carrée, ...). Dans le cas d'utilisation d'une cellule carrée, la lumière diffusée par les particules se réfracte lorsque elle traverse les parois de la cellule. L'angle de diffusion est différent de l'angle de détection (l'angle entre le détecteur et l'axe de la lumière incidente). L'avantage de l'utilisation d'une cellule ronde est qu'il n'y a pas de réfraction par les parois de la cellule et ainsi l'angle de diffusion est le même que l'angle de détection.

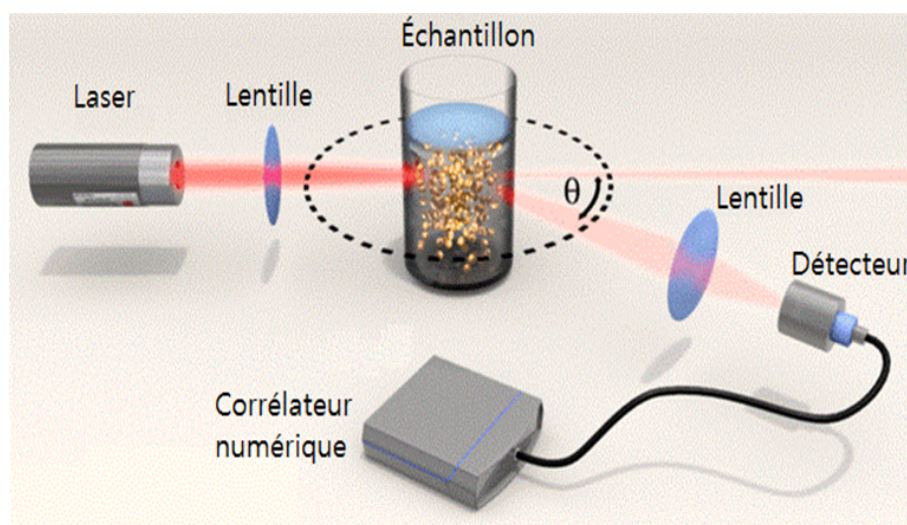


FIGURE 1.6 – Un instrument typique de la technique de la DLS (source : LS Instruments).

La technique de la DLS est fondée sur l'analyse des fluctuations dans le temps de l'intensité de la lumière diffusée par les particules. Ces fluctuations de l'intensité sont causées par les changements incessants des positions relatives des particules soumises à des mouvements aléatoires de translation et de rotation. Ces mouvements sont essentiellement des mouvements browniens. Les mouvements browniens dépendent de la viscosité du milieu environnant, de sa température et de la taille des particules [Ein56]. Les distances parcourues par les ondes diffusées par les particules vers le détecteur varient avec le temps en fonction des mouvements des particules. La phase de la lumière diffusée par chaque particule varie aussi avec le temps. En raison de l'interférence des ondes diffusées par les particules, l'intensité totale fluctue dans le temps. La figure 1.7 illustre des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par des particules de petites tailles et de grandes tailles. À cause des mouvements des particules, la fréquence de la lumière diffusée est légèrement différente de celle de la lumière incidente. La différence de fréquence varie de quelques Hz à quelques centaines de Hz. C'est pour cette raison que la diffusion de la lumière dans ces conditions est appelée quasi-élastique.

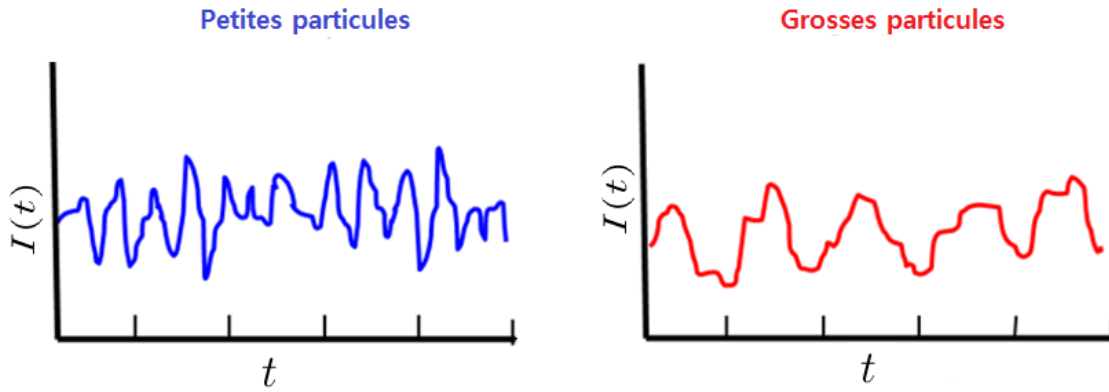


FIGURE 1.7 – Illustration des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par des particules de petites et de grandes tailles [HRV14].

L'analyse des variations de l'intensité de la lumière diffusée peut fournir des informations sur les mouvements des particules. Certaines caractéristiques des particules, telle que leur taille, peuvent être ainsi révélées. L'analyse des fluctuations peut être faite selon deux schémas possibles : analyse des fonctions de corrélation ou analyse de la densité spectrale de puissance de l'intensité [BP00, Xu00]. La DLS combinée avec l'analyse des fonctions de corrélation est souvent désignée par la spectroscopie de corrélation de photons. Deux fonctions de corrélation peuvent être utilisées : la fonction d'auto-corrélation (FAC) entre le signal de l'intensité mesurée et le signal lui-même ou la fonction d'inter-corrélation entre le signal mesuré et un signal de référence. L'analyse des fluctuations de l'intensité par la FAC est le schéma le plus utilisé.

La FAC peut être calculée soit pour la résultante du champ électrique des ondes électromagnétiques diffusées par les particules, soit pour l'intensité de la lumière mesurée par le photodétecteur. La FAC du champ électrique, notée $G_{\theta}^{(1)}(\tau)$, est appelée FAC du premier ordre et la FAC de l'intensité, notée $G_{\theta}^{(2)}(\tau)$, est appelée FAC du second ordre. Les deux FACs sont exprimées par :

$$G_{\theta}^{(1)}(\tau) = \langle E(t, \theta) E^*(t + \tau, \theta) \rangle, \quad (1.8)$$

et

$$G_{\theta}^{(2)}(\tau) = \langle I(t, \theta) I(t + \tau, \theta) \rangle, \quad (1.9)$$

où t est le temps et τ est le retard. $E(t, \theta)$ est l'amplitude du champ électrique et $I(t, \theta)$ est l'intensité de la lumière diffusée selon l'angle θ . $\langle \cdot \rangle$ indique une moyenne dans le temps.

La FAC $G_{\theta}^{(2)}(\tau)$ est calculée directement en utilisant un corrélateur numérique. Elle prend la valeur maximale $\langle I(\theta, t)^2 \rangle$ pour un retard τ nul. Elle décroît au fur et à mesure que le retard τ augmente parce que les deux signaux $I(t, \theta)$ et $I(t + \tau, \theta)$ deviennent de moins en moins corrélés. Pour un retard très grand ($\tau \rightarrow \infty$), ces deux signaux deviennent non corrélés et la FAC de l'intensité se stabilise à la valeur $\langle I(\theta, t) \rangle^2$ appelée ligne de base de la FAC. $\langle I(\theta, t) \rangle$ est la valeur moyenne de l'intensité diffusée selon l'angle θ . Les deux FACs sont normalisées comme suit :

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(t, \theta) E^*(t + \tau, \theta) \rangle}{\langle E(t, \theta) E^*(t, \theta) \rangle}, \quad (1.10)$$

et

$$g_{\theta}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(\theta, t) I(\theta, t + \tau) \rangle}{\langle I(\theta, t) \rangle^2}. \quad (1.11)$$

La résultante du champ électrique des ondes électromagnétiques diffusées par les particules en mouvement brownien peut être modélisée comme une variable aléatoire qui suit une loi gaussienne [Tsc06, Xu00]. La FAC normalisée de l'intensité, $g_{\theta}^{(2)}(\tau)$, est liée à la FAC normalisée du champ électrique, $g_{\theta}^{(1)}(\tau)$, par la relation de Siegert [Sie43] :

$$g_{\theta}^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g_{\theta}^{(1)}(\tau)|^2, \quad (1.12)$$

où β (< 1) est un facteur instrumental qui dépend de la géométrie de l'instrument.

Pour un échantillon monomodal et monodisperse de particules, la FAC $g_{\theta}^{(1)}(\tau)$ décroît exponentiellement avec le retard τ . Cette fonction exponentielle a un taux de décroissance Γ et elle est exprimée par :

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau). \quad (1.13)$$

Le taux de décroissance est lié aux mouvements browniens des particules. Ces mouvements sont caractérisés par deux coefficients de diffusion, de translation et de rotation. Pour les particules sphériques, les mouvements de rotation sont indiscernables et n'ont pas d'effet sur la diffusion de la lumière. Le coefficient de diffusion des particules sphériques est égal donc au coefficient de translation. La relation entre le taux de décroissance Γ et le coefficient de diffusion translationnelle, D_T est donnée par :

$$\Gamma = D_T q^2, \quad (1.14)$$

où q est le module du vecteur de diffusion à l'angle θ . Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ où $\vec{k}_d$ est le vecteur d'onde de la lumière diffusée et $\vec{k}_i$ est le vecteur d'onde de la lumière incidente. Le module du vecteur de diffusion est donné par [Sch87] :

$$q = \frac{4\pi n_m}{\lambda_0} \sin(\theta/2), \quad (1.15)$$

où n_m est l'indice de réfraction du milieu de dispersion et λ_0 est la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide. Dans le cas d'une suspension diluée, le coefficient de diffusion

de translation, D_T , est directement lié au diamètre hydrodynamique² des particules, D , par l'équation de Stokes-Einstein [Ein05] :

$$D_T = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}, \quad (1.16)$$

où k_B , T et η sont respectivement la constante de Boltzmann, la température absolue de l'échantillon et la viscosité du milieu de dispersion.

Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au diamètre hydrodynamique des particules. Comme il est illustré sur les figures 1.7 et 1.8, plus les particules sont de petites tailles, plus leurs mouvements sont rapides et plus la FAC décroît rapidement. En revanche, plus la taille des particules augmente, plus leurs mouvements deviennent lents et plus la FAC décroît lentement. Dans ce dernier cas, un temps de mesure plus long est nécessaire afin de calculer la FAC pour des retards larges. Il faut aussi noter que les mêmes mouvements de particules d'une taille donnée sont perçus différemment selon l'angle d'observation. Sur l'intervalle $[0, \pi]$, plus l'angle d'observation devient large, plus la FAC décroît rapidement (voir l'exemple dans la figure 1.9). Cette diversité angulaire peut être exploitée pour obtenir plus d'information sur l'échantillon de particules étudié et ainsi améliorer les résultats de l'analyse.

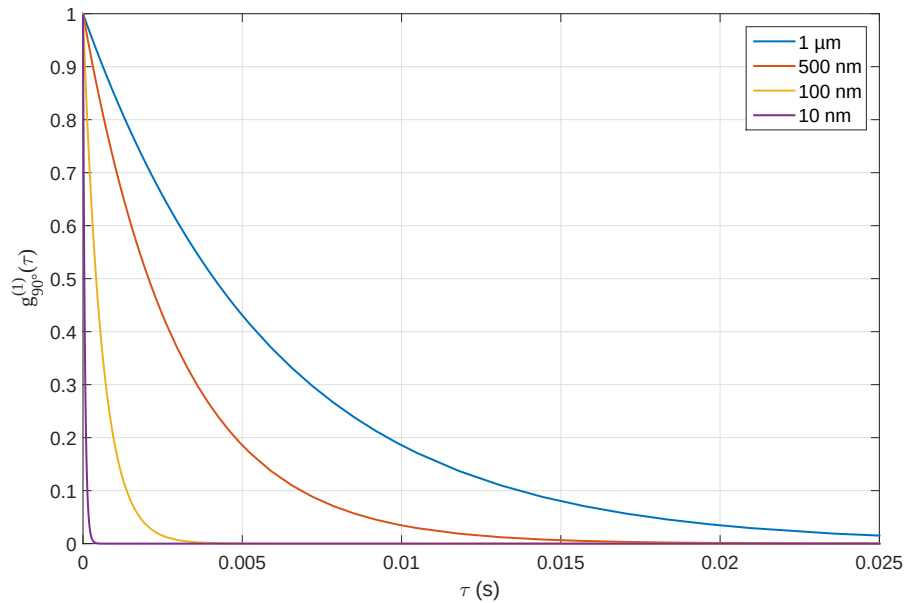


FIGURE 1.8 – FACs, observées à l'angle $\theta = 90^\circ$, pour des suspensions de particules monodisperses de latex de différentes tailles : 10 nm, 100 nm, 500 nm et 1 μm .

Pour un échantillon polydisperse, chaque particule contribue avec sa propre fonction exponentielle. La FAC peut être représentée par une sommation de fonctions exponentielles, de différents taux de décroissance, pondérées par une distribution. La FAC s'exprime par :

$$g_\theta^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (1.17)$$

2. Si une particule se déplace dans un milieu liquide, une fine couche électrique en zone de dipôle adhère sur sa surface. Le diamètre hydrodynamique est le diamètre d'une sphère qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule. La sphère considérée contient la particule entourée par la couche fine, ce qui entraîne une surestimation par rapport à une mesure de taille par microscopie.

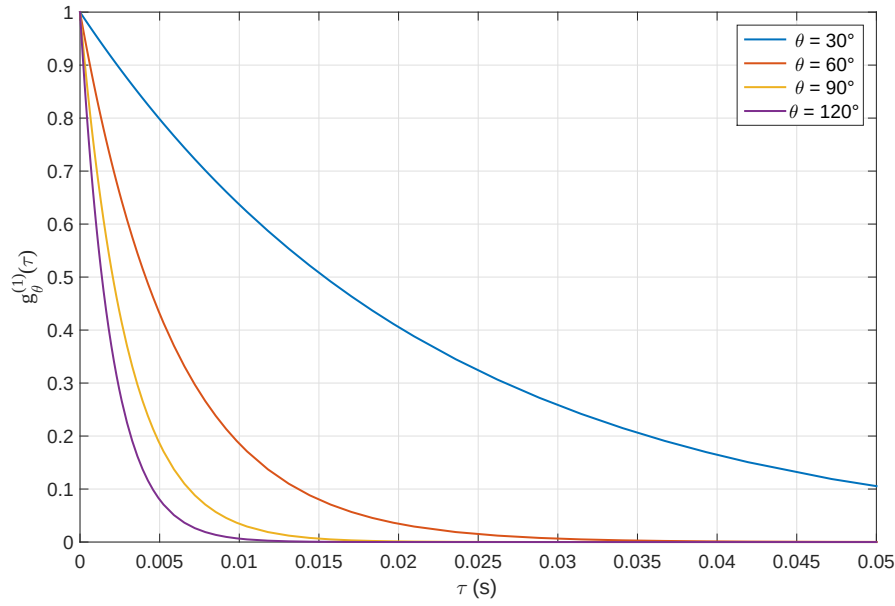


FIGURE 1.9 – FACs, observés à différents angles de diffusion 30° , 60° , 90° et 120° , pour des suspensions de particules monodisperses de latex de taille 500 nm.

avec

$$\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1, \quad (1.18)$$

où $G(\Gamma)$ est la distribution des taux de décroissance. Cette distribution est pondérée en intensité, c'est-à-dire que $G(\Gamma)d\Gamma$ représente la fraction de l'intensité totale diffusée, en moyenne, par les particules qui contribuent chacune avec une fonction exponentielle d'un taux de décroissance Γ .

Pour les particules dont la forme est non sphérique, chaque taux de décroissance est lié au moins à deux coefficients de diffusion et il est difficile, dans ce cas, d'établir une relation directe entre la distribution des taux de décroissance et la DTP. Pour les particules sphériques, la relation entre la distribution des taux de décroissance et la DTP pondérée en intensité, que l'on note $q_\theta(D)$, est donnée par :

$$q_\theta(D)dD = -G(\Gamma)d\Gamma. \quad (1.19)$$

En utilisant les relations (1.14), (1.15) et (1.16), la FAC s'exprime en fonction de la DTP $q_\theta(D)$, pour des particules sphériques, comme suit [PF06] :

$$g_\theta^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty q_\theta(D) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D}\tau\right) dD, \quad (1.20)$$

avec

$$\int_0^\infty q_\theta(D) dD = 1, \quad (1.21)$$

et

$$\Gamma_0(\theta) = \frac{16\pi n_m^2 \sin^2(\theta/2) k_B T}{3\lambda_0^2 \eta}. \quad (1.22)$$

La DTP $q_\theta(D)$ est pondérée en intensité c'est-à-dire que $q_\theta(D)dD$ représente la fraction de l'intensité diffusée, en moyenne, par les particules du même diamètre hydrodynamique D . Il faut noter qu'une DTP pondérée en intensité dépend de l'angle d'observation.

Retrouver la DTP à partir des mesures de la FAC est l'objectif de la dernière étape dans la chaîne de granulométrie des particules par la technique de DLS. Ceci consiste à inverser l'équation intégrale (1.20). Une fois que la DTP est déterminée, plusieurs informations sur l'échantillon telles que les modes, la taille moyenne et l'écart-type de la distribution peuvent être obtenues.

1.6 Conclusions

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la granulométrie des particules. Chaque méthode permet d'obtenir une information de taille propre au phénomène physique exploité et sur une gamme limitée. Les méthodes fondées sur l'exploitation du phénomène de la diffusion de la lumière par les particules ont évolué très vite au cours des dernières décennies et elles sont devenues très utilisées dans différents domaines. Le but du projet Nano+ est de développer des instruments de caractérisation en taille de nano-particules. La méthode de la diffusion dynamique de la lumière permet la mesure de tailles des particules dans cette gamme. Cette méthode standardisée a connu un grand succès grâce aux avantages qu'elle offre par rapport à d'autres méthodes. Toutefois, l'estimation de la DTP à partir des données issues de la diffusion dynamique de la lumière nécessite la résolution d'un problème inverse que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

État de l'art des méthodes d'analyse des données de la DLS

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de la littérature utilisées pour résoudre le problème inverse d'estimation de la DTP à partir des mesures des FACs issues de la DLS. Nous abordons, tout d'abord, les méthodes d'analyse de la FAC issue d'un seul angle de diffusion et par la suite les méthodes d'analyse simultanée des FACs issues de plusieurs angles de diffusion (DLS multi-angles) en précisant les avantages et limitations de chacune de ces méthodes.

Sommaire

2.1	Introduction	27
2.2	Analyse mono-angulaire des données de la DLS	28
2.2.1	Méthode des cumulants	28
2.2.2	Méthode des moindres carrés non-négative régularisée	30
2.2.3	Algorithme CONTIN	32
2.2.4	Méthode de maximum d’entropie	33
2.2.5	Méthode de décomposition en valeurs singulières tronquée	33
2.2.6	Méthodes d’inférence bayésienne	34
2.3	Analyse multi-angulaire des données de la DLS	36
2.3.1	Estimation de la DTP à partir des mesures des FACs	36
2.3.2	Estimation de la DTP à partir des estimations des diamètres moyens harmoniques en intensité	40
2.3.3	Choix des angles de diffusion	41
2.4	Conclusion et approches proposées	42

2.1 Introduction

Un instrument DLS fournit des mesures de la FAC temporelle de l'intensité de la lumière diffusée à l'angle d'observation θ . La FAC $g_\theta^{(2)}(\tau)$ est calculée par le corrélateur numérique pour des retards fixes $\{\tau_m, m = 1, \dots, M\}$. À partir de ces mesures, la FAC de premier ordre $g_\theta^{(1)}(\tau)$ est calculée en utilisant la relation de Siegret (1.12). Ces mesures sont exploitées afin d'estimer la distribution granulométrique. La distribution des taux de décroissance $G(\Gamma)$ est déterminée à partir de l'équation (1.17). Si la forme des particules est sphérique, la distribution obtenue $G(\Gamma)$ peut être convertie en distribution de tailles de particules. Cette dernière peut être déterminée directement à partir de l'équation (1.20). Pour les particules de forme non sphérique, seule la distribution des taux de décroissance peut être déterminée.

La DTP peut être estimée à partir des mesures de la FAC par deux approches. La première approche consiste à déterminer la moyenne et quelques moments de la distribution des taux de décroissance sans estimer sa forme complète [Kop72]. La deuxième approche consiste à discrétiser le problème inverse. On estime donc un histogramme ou une distribution discrète représentée par un nombre fini de points (bins). Pour cela, une plage sélectionnée de la variable Γ est divisée en un ensemble discret de points fixes $\{\Gamma_n, n = 1, \dots, N\}$. La version discrète de l'équation (1.17) s'écrit comme suit :

$$g_\theta^{(1)}(\tau_m) = \sum_{n=1}^N G(\Gamma_n) \exp(-\Gamma_n \tau_m) \Delta \Gamma_n, \quad \text{pour } m = 1, \dots, M. \quad (2.1)$$

De même, la DTP est déterminée pour des classes de diamètres fixes $\{D_n, n = 1, \dots, N\}$. L'équation (1.20) dans le cas discret s'écrit comme suit :

$$g_\theta^{(1)}(\tau_m) = \sum_{n=1}^N q_\theta(D_n) \exp(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D_n} \tau_m) \Delta D_n, \quad \text{pour } m = 1, \dots, M. \quad (2.2)$$

La distribution discrète de taux de croissance ou de tailles des particules est estimée par la résolution de système d'équations (2.1) ou (2.2). Ce problème est un problème inverse mal posé [Xu00]. La solution de ce type de problèmes, si elle existe, peut ne pas être unique ou peut ne pas avoir une signification physique. La solution qui assure le meilleur ajustement aux données peut ne pas correspondre à la solution exacte. De plus, une petite quantité de bruit présente dans les données mesurées peut conduire à des variations dramatiques dans la solution. C'est le cas des mesures de la FAC qui sont généralement contaminées par le bruit de différentes sources ou distordues à cause des conditions expérimentales telles qu'un mauvais conditionnement de la lumière incidente [Sch83, Sch90, Koj91, RD93, YZL08].

Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème inverse. Les premières méthodes proposées analysent des mesures de la FAC issues d'un seul angle de diffusion. Cependant, ces méthodes présentent certaines limitations comme on va le voir au cours de ce chapitre. Pour y faire face, de nouvelles méthodes permettant d'analyser simultanément des FACs issues de plusieurs angles ont été proposées. Dans la suite, nous présenterons les principales méthodes proposées dans les deux cas d'analyse mono et multi-angulaire des données de la DLS.

2.2 Analyse mono-angulaire des données de la DLS

Les principales méthodes proposées pour estimer la distribution des taux de décroissance ou la DTP à partir des mesures de la FAC à un seul angle sont : la méthode des cumulants [Kop72], la méthode des moindres carrés non-négative régularisée [MGH85, Pro82a], la méthode du maximum d'entropie [LLD86, NC89] et la méthode de décomposition en valeurs singulières [FDGDVL89]. Dans ce qui suit, nous présentons brièvement ces méthodes.

2.2.1 Méthode des cumulants

La méthode des cumulants [Kop72] est parmi les premières méthodes proposées pour l'analyse des données de la DLS. Elle est la plus couramment utilisée et la seule méthode recommandée par la norme ISO 22412. Elle permet de caractériser la distribution des taux de décroissance par le calcul de ses moments. Son principe est basé sur le formalisme statistique de la fonction génératrice des cumulants. Le taux de décroissance Γ est considéré comme une variable aléatoire dont la densité de probabilité est la distribution des taux de décroissance $G(\Gamma)$. La FAC $g_\theta^{(1)}(\tau)$ s'écrit donc comme une fonction exponentielle d'un polynôme dont les coefficients sont proportionnels aux cumulants de la distribution $G(\Gamma)$.

La FAC $g_\theta^{(1)}(\tau)$, exprimée sous la forme de l'équation (1.17), correspond à la fonction génératrice des moments¹ $M_\Gamma(-\tau)$ de la variable aléatoire Γ . Par conséquent, le logarithme népérien de la FAC $g_\theta^{(1)}(\tau)$ correspond à la fonction génératrice des cumulants² $\mathcal{K}_\Gamma(-\tau)$:

$$\ln(g_\theta^{(1)}(\tau)) = \mathcal{K}_\Gamma(-\tau) = \ln(\mathbb{E}[\exp(-\Gamma\tau)]), \quad (2.3)$$

où $\mathbb{E}[\cdot]$ est l'espérance mathématique. La fonction $\mathcal{K}_\Gamma(-\tau)$ est exprimée en série de MacLaurin (l'équivalent de la série de Taylor de la fonction $\mathcal{K}_\Gamma(-\tau)$ au voisinage de $\tau = 0$) comme suit :

$$\mathcal{K}_\Gamma(-\tau) = \sum_{j=1}^{\infty} \kappa_j \frac{(-\tau)^j}{j!}, \quad (2.4)$$

où κ_j est le cumulant³ d'ordre j de la distribution $G(\Gamma)$. Les quatre premiers cumulants sont $\kappa_1 = \bar{\Gamma}$, $\kappa_2 = \mu_2$, $\kappa_3 = \mu_3$ et $\kappa_4 = \mu_4 - 3\mu_2^2$. $\bar{\Gamma}$ et μ_j sont, respectivement, la moyenne et le moment centré d'ordre j de la distribution $G(\Gamma)$ définis par :

$$\bar{\Gamma} = \int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma, \quad (2.5)$$

et

$$\mu_j = \int_0^{\infty} (\Gamma - \bar{\Gamma})^j G(\Gamma) d\Gamma. \quad (2.6)$$

1. La fonction génératrice des moments d'une variable aléatoire X est définie par :

$M_X(t) = \mathbb{E}[\exp(tX)], \forall t \in \mathbb{R}.$

2. La fonction génératrice des cumulants d'une variable aléatoire X est définie par :

$\mathcal{K}_X(t) = \ln(\mathbb{E}[\exp(tX)]), \forall t \in \mathbb{R}.$

3. Le cumulant d'ordre j d'une variable aléatoire X est défini par : $\kappa_j = \frac{d^j \mathcal{K}_X(t)}{dt^j} |_{t=0}.$

La FAC s'exprime en fonction des cumulants, en utilisant les relations (2.3) et (2.4), par :

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau) = \exp(-\bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 + \frac{1}{4!}(\mu_4 - 3\mu_2^2)\tau^4 - \dots). \quad (2.7)$$

Cette relation fait apparaître une liaison directe entre la FAC $g_{\theta}^{(1)}(\tau)$ et les moments de la distribution des taux de décroissance. En pratique, le polynôme de la fonction exponentielle est tronqué à l'ordre 2 ou 3. Ainsi, la moyenne et quelques moments d'ordre inférieur de la distribution $G(\Gamma)$ peuvent être estimés en ajustant, par la méthode des moindres carrés linéaire par exemple, le logarithme de la FAC $g_{\theta}^{(1)}(\tau)$ mesurée avec un polynôme d'ordre fini. Une mesure de la largeur relative de la distribution peut être déterminée en calculant un indice de polydispersité (IP) défini par le rapport de la variance μ_2 au carré de la moyenne $\bar{\Gamma}$.

Toutefois, l'ajustement du logarithme de la FAC $g_{\theta}^{(1)}(\tau)$ mesurée doit se faire sur des retards faibles ou proche de 0. Des résultats instables peuvent être obtenus si l'estimation est faite en utilisant des données correspondant aux retards larges [Fri01]. Cette méthode est reformulée en termes des moments de la distribution $G(\Gamma)$ dans [Fri01]. L'idée est de développer la fonction $\exp(-\Gamma\tau)$, dans l'équation (1.17), en série de Taylor autour de la valeur moyenne $\bar{\Gamma}$ en considérant Γ comme la variable de cette fonction. Ceci permet d'exprimer la FAC $g_{\theta}^{(1)}(\tau)$ en fonction des moments centrés de la distribution $G(\Gamma)$ comme suit :

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau) = \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \left[1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \frac{\mu_4}{4!}\tau^4 - \dots \right], \quad (2.8)$$

et la FAC d'intensité $g_{\theta}^{(2)}(\tau)$ s'exprime comme suit :

$$g_{\theta}^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp(-2\bar{\Gamma}\tau) \left[1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \frac{\mu_4}{4!}\tau^4 - \dots \right]^2, \quad (2.9)$$

Cette expression est valide pour toute valeur de τ . Elle permet d'estimer simultanément les moments de la distribution $G(\Gamma)$ et le facteur instrumental β par un ajustement non linéaire de la FAC d'intensité mesurée en tronquant l'expression à l'ordre 2. Il est montré [HK06, MCP15] qu'un ajustement non linéaire des données de la mesure de la FAC en utilisant une des équations (2.8) ou (2.9) permet d'avoir des résultats plus robustes comparé à un ajustement linéaire du logarithme de la FAC $g_{\theta}^{(2)}(\tau)$ avec l'expression donnée par l'équation (2.7).

La méthode des cumulants permet d'obtenir une moyenne, pondérée en intensité, du coefficient de diffusion des particules. En se basant sur la relation (1.14), cette moyenne est proportionnelle à la moyenne de la distribution des taux de décroissance $\bar{\Gamma}$:

$$\bar{D}_T = \frac{\bar{\Gamma}}{q^2}. \quad (2.10)$$

Dans le cas des particules sphériques, la moyenne $\bar{D}_T$ est proportionnelle à la moyenne de l'inverse du diamètre hydrodynamique. Une valeur moyenne harmonique de diamètre hydrodynamique des particules peut être déterminée en s'appuyant sur les relations (1.14) à (1.16) comme suit :

$$\bar{D}_{pcs}(\theta) = \frac{1}{\left(\frac{1}{\bar{D}}\right)} = \frac{k_B T}{3\pi\eta\bar{D}_T} = \frac{\Gamma_0(\theta)}{\bar{\Gamma}}. \quad (2.11)$$

Ce diamètre moyen harmonique, appelé aussi "taille moyenne Z" (*Z-average*), est pondéré en intensité et il dépend de l'angle d'observation. Il est différent du diamètre moyen de la DTP en

intensité. Les deux valeurs sont égales seulement dans le cas d'une distribution monomodale, monodisperse et très étroite. Si la DTP pondérée en intensité $q_\theta(D_n)$ est connu, le diamètre moyen harmonique, noté $\overline{D}_{pcs}(\theta)$, est déterminé comme suit [fSI08] :

$$\overline{D}_{pcs}(\theta) = \frac{\sum_{n=1}^N q_\theta(D_n) \Delta D_n}{\sum_{n=1}^N (1/D_n) q_\theta(D_n) \Delta D_n}. \quad (2.12)$$

La méthode des cumulants donne une estimation robuste de la moyenne de la distribution des taux de décroissance et donc du diamètre moyen harmonique en intensité. Les moments d'ordre supérieur ou égal à 2 sont très sensibles au bruit. Cette sensibilité augmente avec l'ordre du moment. Cependant, cette méthode n'est valide que dans les cas où la distribution est monomodale avec un $IP \leq 0.6$ [HK06, MCP15] et elle ne peut pas être utilisée pour extraire de l'information sur les distributions multimodales.

2.2.2 Méthode des moindres carrés non-négative régularisée

Si on s'intéresse aux détails de la distribution, la DTP doit être reconstruite avec la totalité de sa forme. Cela peut se faire en estimant une DTP discrète par l'inversion de l'équation (2.2). Le système formé des M équations s'écrit sous forme matricielle comme suit :

$$\mathbf{g}_\theta^{(1)} = \mathbf{A} \mathbf{q}_\theta, \quad (2.13)$$

où $\mathbf{g}_\theta^{(1)} = [g_\theta^{(1)}(\tau_1), \dots, g_\theta^{(1)}(\tau_M)]^\top$ et $\mathbf{q}_\theta = [q_\theta(D_1), \dots, q_\theta(D_N)]^\top$. Les éléments de la matrice $\mathbf{A}$ ($M \times N$) sont donnés par :

$$\mathbf{A}_{m,n} = \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D_n} \tau_m\right) \Delta D_n. \quad (2.14)$$

Cette matrice est mal conditionnée et par conséquent le problème d'inversion de l'équation (2.13) pour obtenir la DTP est difficile à résoudre.

La méthode des moindres carrés est une méthode classique très utilisée pour résoudre les problèmes inverses [LH74, TA77]. Elle permet de reformuler le problème inverse sous la forme de la minimisation d'une fonctionnelle d'erreur entre les mesures réelles et les mesures synthétiques (c'est-à-dire la solution du problème direct). Pour la DLS, elle permet de résoudre le problème inverse linéaire, donnée par le système (2.13), sous la contrainte de la non-négativité de la solution [MGH85]. Cette contrainte est efficace pour éliminer les solutions irréalistes physiquement. La solution par la méthode des moindres carrés non-négative est exprimée par :

$$\hat{\mathbf{q}}_\theta = \arg \min_{\mathbf{q}_\theta \geq \mathbf{0}} \left\{ \left\| \mathbf{g}_\theta^{(1)} - \mathbf{A} \mathbf{q}_\theta \right\|_2^2 \right\}. \quad (2.15)$$

Cette solution peut être obtenue en utilisant l'algorithme fourni par Charles L. Lawson et Richard J. Hanson [LH74] (lien vers le programme NNLS codé en langage Fortran : <http://www.netlib.org/lawson-hanson/all>). D'autres méthodes, telles qu'une méthode de descente du gradient, peuvent être également utilisées. La solution obtenue par la méthode des moindres carrés est souvent instable et fortement sensible au bruit.

Pour avoir une solution plus stable, un schéma de régularisation doit être utilisé. La régularisation de Tikhonov [TA77] est une méthode très utilisée pour résoudre les problèmes inverses.

Dans ce schéma, un terme de régularisation en forme quadratique est introduit dans la minimisation pour privilégier une solution dotée de propriétés qui semblent pertinentes et éliminer les autres solutions. La solution en utilisant la régularisation de Tikhonov s'exprime par :

$$\hat{\mathbf{q}}_\theta = \arg \min_{\mathbf{q}_\theta \geq \mathbf{0}} \left\{ \left\| \mathbf{g}_\theta^{(1)} - \mathbf{A}\mathbf{q}_\theta \right\|_2^2 + \gamma^2 \left\| \mathbf{R}\mathbf{q}_\theta \right\|_2^2 \right\}, \quad (2.16)$$

où $\mathbf{R}$ est une matrice de régularisation. $\|\cdot\|_2$ désigne la norme 2 (la norme euclidienne). La matrice de régularisation est choisie selon la propriété qu'on veut privilégier. La matrice d'identité $\mathbf{I}_N$ ou une matrice de tailles $P \times N$ représentant une approximation discrète de l'opérateur de dérivation d'ordre $(N - P)$ peuvent être utilisées comme des matrices de régularisation. La matrice d'approximation discrète de la dérivée première, de tailles $(N - 1) \times N$, est :

$$\mathbf{L}_1 = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \vdots & \ddots & \vdots & & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.17)$$

et la matrice d'approximation discrète de la dérivée seconde, de tailles $(N - 2) \times N$, est :

$$\mathbf{L}_2 = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \vdots & \ddots & \vdots & & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

γ est un paramètre permettant de contrôler le poids de la contrainte de régularisation pour avoir un compromis entre la précision et la stabilité de la solution. Ce paramètre peut être fixé en utilisant la méthode de la courbe en "L" [HO93, Han99] ou la technique de validation croisée généralisée [GHW79]. La méthode de courbe en "L" est une méthode graphique qui consiste à tracer, en échelle log-log, la norme 2 de la solution régularisée ($\|\mathbf{R}\hat{\mathbf{q}}_\theta\|_2$) en fonction de la norme 2 du résidu correspondant ($\|\mathbf{g}_\theta^{(1)} - \mathbf{A}\hat{\mathbf{q}}_\theta\|_2$), et cela pour différentes valeurs du paramètre de régularisation γ . Ce tracé prend généralement la forme de la lettre capitale "L". Le paramètre de régularisation γ optimal est la valeur correspondante au coin de la lettre L (voir l'illustration dans la figure 2.1).

La solution décrite par l'équation (2.16) peut être obtenue en utilisant un ensemble d'outils de régularisation (codés en Matlab) pour l'analyse et la résolution des problèmes inverses discrets mal posés [Han94, Han07]. Ce paquet de programmes développés par Per C. Hansen est disponible sur le domaine public (<http://www2.compute.dtu.dk/~pcha/Regutools/index.html>). La solution peut être également obtenue en utilisant une méthode d'optimisation [ZSW⁺11, ZL12]. La méthode des moindres carrés non-négative régularisée est une méthode rapide qui donne des résultats satisfaisants pour des distributions monomodales.

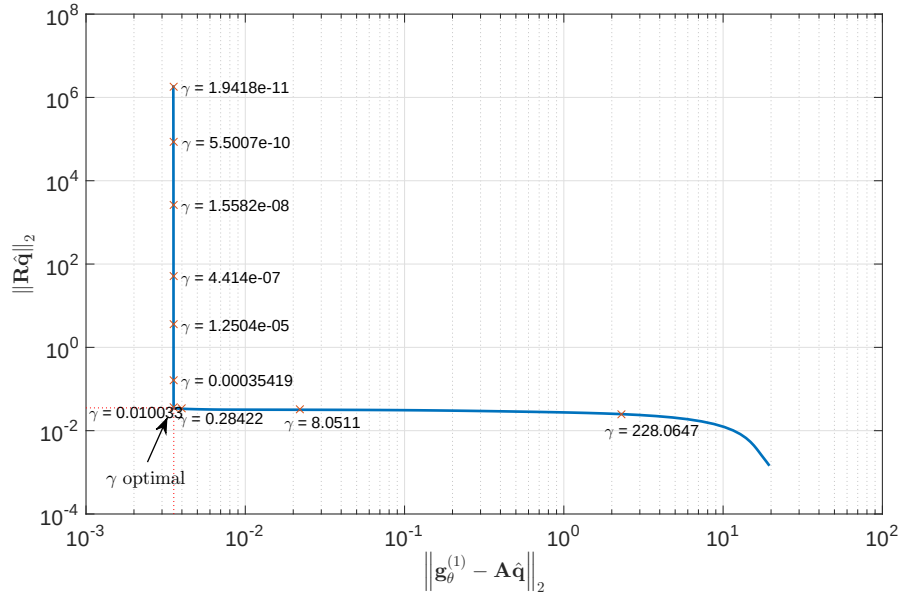


FIGURE 2.1 – Illustration de l'utilisation de la courbe en "L" pour déterminer graphiquement une valeur optimale du paramètre de régularisation γ .

2.2.3 Algorithme CONTIN

L'algorithme CONTIN [Pro79, Pro82a] est le plus utilisé pour estimer une distribution discrète à partir des mesures de la FAC d'un seul angle. CONTIN [Pro82b] est un programme (un paquet de plus de 60 sous-programmes : <http://s-provencher.com/pages/contin.shtml>) développé par Stephen W. Provencher pour l'inversion des données représentées par des équations linéaires algébriques ou intégrales (problèmes inverses linéaires). CONTIN peut être utilisé pour résoudre différents problèmes inverses tels que l'inversion de la transformée de Fourier et de Laplace, l'estimation de la structure secondaire de molécules biologiques à partir du dichroïsme circulaire, ou l'estimation de la DTP à partir des mesures de la DLS. La routine CONTIN est souvent intégrée dans le logiciel de traitement de données fourni avec un instrument DLS.

CONTIN est basé sur la méthode non-négative régularisée des moindres carrés pondérés par les incertitudes sur les données. Il permet de combiner, à travers une régularisation adéquate, l'information *a priori* absolue exprimée par la non-négativité de la solution avec l'information *a priori* statistique exprimée par la moyenne et la covariance de la solution, ou avec le principe de parcimonie. La solution s'exprime par :

$$\hat{\mathbf{q}}_\theta = \arg \min_{\mathbf{q}_\theta \geq \mathbf{0}} \left\{ \left\| \Sigma^{-1/2} (\mathbf{g}_\theta^{(1)} - \mathbf{A} \mathbf{q}_\theta) \right\|_2^2 + \gamma^2 \left\| \mathbf{r} - \mathbf{R} \mathbf{q}_\theta \right\|_2^2 \right\}, \quad (2.19)$$

où Σ est la matrice de covariance des incertitudes sur les données. CONTIN permet à l'utilisateur de spécifier le régularisateur ($\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$). Si, par exemple, l'utilisateur dispose d'information *a priori* sur la moyenne $\bar{\mathbf{q}}_\theta$ et la matrice de covariance $\Sigma_{\mathbf{q}_\theta}$ de la solution, le régularisateur est adapté à cette information en posant $\mathbf{R} = \Sigma_{\mathbf{q}_\theta}^{-1/2}$ et $\mathbf{r} = \mathbf{R} \bar{\mathbf{q}}_\theta$. Si cette information est insuffisante, la parcimonie est utilisée pour sélectionner la solution simple. La parcimonie consiste à choisir, parmi toutes les solutions possibles, la solution la plus lisse avec un nombre minimum de pics. Pour cela, CONTIN utilise l'opérateur de dérivée seconde pour la matrice $\mathbf{R}$ et fixe $\mathbf{r} = \mathbf{0}$.

CONTIN calcule la solution à travers une série de transformations orthogonales et des changements de variables pour arriver à un problème de régression d'arête. La méthode de calcul est décrite dans [Pro82a]. Il choisit automatiquement le paramètre de régularisation γ à la base d'un test de Fisher et une région de confiance.

CONTIN donne des résultats satisfaisants pour des distributions monomodales ou multimodales avec un rapport de modes supérieur ou égal à 2 si les mesures de la FAC sont de bonne qualité. Cependant, CONTIN est sensible au bruit. Si la FAC est relativement bruitée, CONTIN estime une distribution plus large que la distribution attendue si celle-ci est monomodale, ou il estime une distribution avec une faible résolution si la distribution est multimodale.

2.2.4 Méthode de maximum d'entropie

Une régularisation non linéaire par maximisation de l'entropie peut être également utilisée pour améliorer le conditionnement du problème inverse [LLD86, NC89, LB91, SWWC92]. L'entropie est une mesure de la quantité d'information contenue ou délivrée par une source d'information (la DTP dans notre cas). Le principe de cette méthode consiste à choisir, parmi toutes les solutions possibles de la minimisation de la fonction des moindres carrés (2.15), celle qui maximise l'entropie de Shannon-Jaynes définie par :

$$S = \sum_{n=1}^N \left(p_n - h_n - p_n \log \left(\frac{p_n}{h_n} \right) \right), \quad (2.20)$$

où $p_n = q_\theta(D_n)\Delta D_j$ et $\{h_n\}$ représente un modèle *a priori* sur la DTP.

Le choix de l'entropie comme régularisateur se justifie par l'objectivité de cette méthode : la solution est imposée uniquement par les données, et non par une régularisation. Cette méthode a tendance à lisser la solution. Cependant, il est montré par expérience que la régularisation avec un opérateur de dérivée seconde est plus utile pour lisser la distribution et plus efficace pour supprimer les pics isolés [Pro82a] comparé à la méthode de maximum d'entropie.

2.2.5 Méthode de décomposition en valeurs singulières tronquée

La décomposition en valeurs singulières (SVD) est un outil important de factorisation des matrices rectangulaires. La matrice $\mathbf{A}$ ($M \times N$) peut être décomposée en valeurs singulières⁴ sous la forme suivante :

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{\Sigma} \mathbf{V}^T = \sum_{j=1}^J \sigma_j \mathbf{u}_j \mathbf{v}_j^T, \quad (2.21)$$

avec $J = \min\{M, N\}$. $\mathbf{\Sigma}$ est une matrice ($M \times N$) diagonale rectangulaire qui contient les valeurs singulières de la matrice $\mathbf{A}$, σ_j , rangées par ordre décroissant. Les deux matrices $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_M)$, de taille $M \times M$, et $\mathbf{V} = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$, de tailles $N \times N$, sont des matrices unitaires qui contiennent, respectivement, les vecteurs singuliers à gauche et à droite.

4. On appelle valeur singulière de la matrice $\mathbf{A}$ dans $\mathbb{R}^{M \times N}$ tout réel positif σ tel qu'il existe un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ dans $\mathbb{R}^M$ et un vecteur unitaire $\mathbf{v}$ dans $\mathbb{R}^N$ vérifiant : $\mathbf{A}\mathbf{v} = \sigma\mathbf{u}$ et $\mathbf{A}^T\mathbf{u} = \sigma\mathbf{v}$. Les vecteurs $\mathbf{u}$ et $\mathbf{v}$ sont appelés vecteur singulier à gauche et vecteur singulier à droite pour σ , respectivement.

Pour un problème mal posé, les valeurs singulières de la matrice $\mathbf{A}$ décroissent graduellement jusqu'à zéro. Le nombre de valeurs singulières infiniment petites est grand. Le rapport des deux valeurs singulières non nulles, la plus grande et la plus petite, est très grand. L'existence des valeurs singulières très petites signifie qu'il existe certaines combinaisons linéaires entre les vecteurs colonnes de la matrice $\mathbf{A}$ et donc une déficience de rang. De plus, une augmentation des dimensions de la matrice $\mathbf{A}$ va augmenter le nombre des petites valeurs singulières et la matrice $\mathbf{A}$ devient très mal conditionnée.

La solution du problème d'inversion de l'équation (2.13) par la décomposition SVD de la matrice $\mathbf{A}$, en ignorant la contrainte de la non-négativité, est donnée par :

$$\hat{\mathbf{q}}_\theta = \sum_{j=1}^J \frac{\mathbf{u}_j^\top \mathbf{g}_\theta^{(1)}}{\sigma_j} \mathbf{v}_j. \quad (2.22)$$

En revanche, les problèmes mal posés ont la caractéristique suivante : les vecteurs singuliers deviennent de plus en plus oscillants (ils ont tendance à avoir plus de changements de signe dans leurs éléments) à mesure que la valeur singulière correspondante diminue. La solution obtenue est donc très instable. Le bruit des mesures est fortement amplifié dans la solution par les valeurs singulières infiniment petites. Cela conduit à une grande sensibilité de la solution aux perturbations. Pour stabiliser la solution, cet effet doit être amorti en éliminant ces petites valeurs singulières. C'est le principe de la méthode de la SVD tronquée [Han87, FDGDVL89, ZSL⁺10]. Elle consiste à approximer la matrice $\mathbf{A}$ par une matrice bien conditionnée, $\mathbf{A}^{(k)}$, de rang k ($\leq$ rang de $\mathbf{A}$) en tronquant la série donnée par (2.21) à k :

$$\mathbf{A}^{(k)} = \sum_{j=1}^k \sigma_j \mathbf{u}_j \mathbf{v}_j^\top. \quad (2.23)$$

La solution par cette méthode s'exprime, sous la contrainte de la non-négativité, par :

$$\hat{\mathbf{q}}_\theta = \arg \min_{\mathbf{q} \geq \mathbf{0}} \left\{ \left\| \mathbf{g}_\theta^{(1)} - \mathbf{A}^{(k)} \mathbf{q}_\theta \right\|_2^2 \right\}. \quad (2.24)$$

où k est choisi pour avoir un équilibre entre la précision et la stabilité de la solution en utilisant la méthode de la courbe en forme L par exemple.

2.2.6 Méthodes d'inférence bayésienne

L'approche d'inférence bayésienne assimile les variables inconnues à des variables aléatoires en leur associant des densités de probabilité [RC04]. Ainsi, l'information disponible *a priori* sur ces quantités est proprement prise en compte sous forme d'une densité de probabilité appelée densité *a priori*. L'inférence bayésienne permet aussi la mise en œuvre du principe de vraisemblance en tenant compte des incertitudes sur les données. La solution du problème inverse se résume dans la densité de probabilité conjointe des variables d'intérêt conditionnellement aux observations (données ou mesures). Cette densité appelée densité de probabilité *a posteriori* est obtenue en utilisant la règle de Bayes. Cette règle permet de relier, à une constante de normalisation près, la densité *a posteriori* à la fonction de vraisemblance et les densités *a priori* [RC04]. Divers estimateurs, tels que le maximum *a posteriori* (MAP) ou la moyenne *a posteriori* (notée couramment MMSE (*Minimum Mean Squared Error*)), peuvent être calculés à partir de la densité de probabilité *a posteriori*.

Les techniques d'inférence bayésienne ont été récemment appliquées pour résoudre le problème inverse d'estimation de la DTP à partir des données de la DLS [Iqb00, NA11]. Dans [Iqb00], on propose de convertir la transformée de Laplace décrite par l'équation (1.17) en une équation intégrale de convolution en utilisant quelques changements de variables. Le problème de déconvolution est ensuite résolu par une méthode de régularisation de Tikhonov dont le paramètre de régularisation est déterminé par une approche d'inférence bayésienne. Dans [NA11], une méthode d'apprentissage bayésien en utilisant un modèle bayésien hiérarchique avec des hyper-paramètres est proposée pour inverser le système d'équations linéaires (2.1) ou (2.2). Le bruit des données est modélisé par une loi gaussienne de moyenne nulle et de variance σ^2 . La fonction de vraisemblance s'exprime donc comme suit :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} | \mathbf{q}_\theta, \sigma^2) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{M}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} - \mathbf{A}\mathbf{q}_\theta)^\top(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} - \mathbf{A}\mathbf{q}_\theta)\right), \quad (2.25)$$

où $\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)}$ est le vecteur de mesures de la FAC de premier ordre. Une loi gaussienne, conjuguée à la fonction de vraisemblance, est utilisée comme une densité *a priori* pour la DTP :

$$p(\mathbf{q}_\theta | \boldsymbol{\alpha}) = (2\pi)^{-\frac{N}{2}} |\boldsymbol{\alpha}|^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{q}_\theta^\top \boldsymbol{\alpha} \mathbf{q}_\theta\right), \quad (2.26)$$

où $\boldsymbol{\alpha} = \text{diag}(\alpha_1, \dots, \alpha_N)$ et chaque α_i contrôle le poids de l'information *a priori* de l'amplitude associée $q_\theta(D_i)$. La variance du bruit et la matrice $\boldsymbol{\alpha}$ sont des hyper-paramètres auxquels on peut attribuer des densités de probabilité *a priori*. La densité de probabilité *a posteriori* de la DTP inconnue conditionnellement aux observations $\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)}$ et aux hyper-paramètres $\boldsymbol{\alpha}$ et σ^2 peut s'écrire en utilisant la règle de Bayes comme suit :

$$p(\mathbf{q}_\theta | \tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)}, \boldsymbol{\alpha}, \sigma^2) = \frac{p(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} | \mathbf{q}_\theta, \sigma^2) p(\mathbf{q}_\theta | \boldsymbol{\alpha})}{p(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} | \boldsymbol{\alpha}, \sigma^2)}, \quad (2.27)$$

où $p(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} | \boldsymbol{\alpha}, \sigma^2)$ est une fonction de normalisation dont l'expression, obtenue en marginalisant la densité *a posteriori* par rapport à $\mathbf{q}_\theta$, est :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)} | \boldsymbol{\alpha}, \sigma^2) = (2\pi)^{-\frac{M}{2}} |\mathbf{C}|^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)})^\top \mathbf{C}^{-1} \tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)}\right), \quad (2.28)$$

où $\mathbf{C} = \sigma^2 \mathbf{I}_M + \mathbf{A}\boldsymbol{\alpha}^{-1}\mathbf{A}^\top$. La densité *a posteriori* résultante est une loi gaussienne :

$$p(\mathbf{q}_\theta | \tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)}, \boldsymbol{\alpha}, \sigma^2) = (2\pi)^{-\frac{N}{2}} |\boldsymbol{\Sigma}|^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{q}_\theta - \boldsymbol{\mu})^\top \boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\mathbf{q}_\theta - \boldsymbol{\mu})\right), \quad (2.29)$$

où $\boldsymbol{\Sigma} = (\sigma^{-2}\mathbf{A}^\top\mathbf{A} + \boldsymbol{\alpha})^{-1}$ et $\boldsymbol{\mu} = \sigma^{-2}\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{A}^\top\tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)}$. L'estimation de la DTP est donnée par la moyenne de cette densité gaussienne : $\hat{\mathbf{q}}_\theta = \boldsymbol{\mu}$. Les hyper-paramètres sont estimés par une méthode itérative en maximisant leur densité *a posteriori* conjointe $p(\boldsymbol{\alpha}, \sigma^2 | \tilde{\mathbf{g}}_\theta^{(1)})$. Cette densité est obtenue par la règle de Bayes en attribuant des densités *a priori* uniformes sur des échelles logarithmiques aux hyper-paramètres $\boldsymbol{\alpha}$ et σ^2 .

La densité de probabilité *a priori* utilisée, dans cette méthode, est gaussienne d'une matrice de covariances diagonale, ce qui suppose que les composantes de la DTP sont indépendantes et non corrélées. La solution obtenue par cette méthode n'est pas lisse, ce qui ne reflète pas proprement une DTP réelle. Pour surmonter ce problème, il est possible de combiner les résultats d'estimation de la DTP avec différentes configurations des classes de diamètres [NA11].

2.3 Analyse multi-angulaire des données de la DLS

Les méthodes d'analyse de la FAC à un seul angle, présentées auparavant, donnent des résultats satisfaisants dans le cas d'estimation d'une DTP monomodale. Leur limitation majeure est la faible résolution. Il est difficile de séparer les modes (populations) d'une distribution multimodale. Ceci est dû à la nature physique du problème. Dans le cas d'une distribution polydispense ou multimodale avec des populations de particules de tailles différentes, il arrive que l'intensité de la lumière diffusée par les particules d'une taille particulière soit très faible par rapport à celle diffusée par d'autres particules. La distribution de taille reconstruite à un seul angle pourra être ainsi distordue avec des modes écrasés. C'est le cas par exemple d'un mélange de particules de latex polystyrène de deux tailles 200 nm et 400 nm avec des fractions égales en nombre. Si la mesure de la DLS s'effectue à l'angle de 20° où la lumière diffusée par les particules de taille 400 nm est très dominante (60 fois plus forte, voir la figure 1.3), la population des particules de taille 200 nm peut ne pas être détectée.

Les mesures multi-angles de la FAC permettent de fournir plus d'information sur l'échantillon de particules étudié et d'améliorer le conditionnement du problème inverse. Elle permet d'avoir une estimation plus robuste (peu sensible au niveau du bruit) de la DTP par rapport à une analyse mono-angle de la FAC. Elle permet aussi d'améliorer considérablement la résolution et la répétabilité (réduire la variabilité des résultats obtenus à partir de plusieurs mesures répétées sur un même échantillon) [CS87, FdGD⁺92, WUL⁺94, BT95, PS96, VGGM03].

Deux approches peuvent être utilisées pour analyser les mesures de la DLS multi-angles : estimer directement la DTP à partir des mesures des FACs ou estimer la DTP à partir des diamètres moyens harmoniques en intensité estimés à partir de ces FACs en utilisant la méthode des cumulants. Les deux approches nécessitent l'utilisation d'un modèle de diffusion de la lumière en fonction de l'angle, la taille des particules et leur indice de réfraction.

2.3.1 Estimation de la DTP à partir des mesures des FACs

Il s'agit d'estimer une ou plusieurs DTPs à partir des FACs mesurées à plusieurs angles de diffusion $\{\theta_r, r = 1, \dots, R\}$, c'est-à-dire inverser le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} g_{\theta_1}^{(1)}(\tau_m) &= \sum_{n=1}^N q_{\theta_1}(D_n) \exp(-\Gamma_0(\theta_1)\tau_m/D_n)\Delta D_n, \quad m = 1, \dots, M_1, \\ &\vdots \\ g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_m) &= \sum_{n=1}^N q_{\theta_r}(D_n) \exp(-\Gamma_0(\theta_r)\tau_m/D_n)\Delta D_n, \quad m = 1, \dots, M_r, \\ &\vdots \\ g_{\theta_R}^{(1)}(\tau_m) &= \sum_{n=1}^N q_{\theta_R}(D_n) \exp(-\Gamma_0(\theta_R)\tau_m/D_n)\Delta D_n, \quad m = 1, \dots, M_R. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Une DTP en intensité peut être estimée à chaque angle de diffusion séparément en utilisant une des méthodes décrites précédemment. Étant donné que la DTP en intensité dépend de l'angle de diffusion, les DTPs estimées aux différents angles de mesure sont ainsi différentes. Ces différences seront très remarquables si la DTP est polydispense ou multimodale. Ces DTPs doivent être converties en DTPs en nombre ou en volume, qui ne dépendent pas de l'angle, pour

pouvoir les comparer. Ici se pose donc la problématique d'une représentation en nombre ou en volume qui doit être choisie pour la suite de document. Nous privilégions une représentation en nombre car son affichage est plus favorable qu'une représentation en volume pour des tailles de particules du domaine nanométrique (verrou identifié dans le projet Nano+). Par exemple, ce mode de représentation permet de mieux faire ressortir un mélange constitué de particules de petite taille avec des particules de taille plus importante.

En utilisant un modèle approprié de diffusion de lumière, la DTP $q_\theta(D_n)$, pondérée en intensité à un angle θ , peut être liée à la DTP $f(D_n)$, pondérée en nombre, comme suit :

$$q_\theta(D_n) = \frac{f(D_n)S(D_n, \theta)}{\sum_{j=1}^N f(D_j)S(D_j, \theta)\Delta D_j}, \quad (2.31)$$

où $S(D, \theta)$ est un facteur de conversion nombre-intensité. L'intensité de la lumière, $I_d^{(1)}(D, \theta)$, diffusée par une seule particule de taille D est donnée par :

$$I_d^{(1)}(D, \theta) = \frac{I_i}{k_i^2 r^2} S(D, \theta), \quad (2.32)$$

où I_i est l'intensité de la lumière incidente. k_i est le module du vecteur d'onde de la lumière incidente et r est la distance entre le détecteur et les particules. $S(D, \theta)$ dépend aussi de la longueur d'onde de la lumière incidente λ_0 et les indices de réfraction des particules n_p et du milieu environnant n_m . Le facteur $S(D, \theta)$ peut être calculé en utilisant la théorie de Mie (voir l'annexe A). De même, la DTP pondérée en intensité peut être convertie en une DTP pondérée en nombre par la relation suivante :

$$f(D_n) = \frac{q_\theta(D_n)/S(D_n, \theta)}{\sum_{j=1}^N q_\theta(D_j)\Delta D_j/S(D_j, \theta)}, \quad (2.33)$$

tout en conservant la normalisation de la DTP, c'est-à-dire $\sum_{n=1}^N f(D_n)\Delta D_n = 1$.

Les DTPs en nombre converties à partir des DTPs en intensité estimées à plusieurs angles peuvent être comparées. Cependant, cette conversion n'est pas toujours efficace. Elle dégrade la qualité de la DTP en nombre en amplifiant les erreurs de l'estimation de la DTP en intensité. De plus, elle ne permet pas de retrouver les modes manqués en premier temps dans la reconstruction de la DTP en intensité à cause d'une diffusion extrêmement faible de la lumière par les particules de ces modes à l'angle d'observation. Sans connaissance préalable de la vraie DTP, il est difficile d'interpréter les résultats et de prédire laquelle des DTPs converties est la plus correcte ou la plus précise. L'analyse séparée des mesures multi-angulaires de la FAC n'est pas d'une grande utilité. Alternativement, une analyse globale semble être plus efficace [BT95, VGGM03]. Il s'agit d'inverser simultanément les FACs de tous les angles pour estimer une seule DTP en nombre ou en volume. Ceci est possible en exprimant les FACs en fonction de la DTP en nombre $f(D_n)$ à

l'aide de la relation (2.31), ce qui donne :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{g}_{\theta_1}^{(1)}(\tau_m) &= \frac{1}{h(\theta_1)} \sum_{n=1}^N f(D_n) S(D_n, \theta_1) \exp(-\Gamma_0(\theta_1) \tau_m / D_n) \Delta D_n, \quad m = 1, \dots, M_1, \\
 &\vdots \\
 \mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)}(\tau_m) &= \frac{1}{h(\theta_r)} \sum_{n=1}^N f(D_n) S(D_n, \theta_r) \exp(-\Gamma_0(\theta_r) \tau_m / D_n) \Delta D_n, \quad m = 1, \dots, M_r, \\
 &\vdots \\
 \mathbf{g}_{\theta_R}^{(1)}(\tau_m) &= \frac{1}{h(\theta_R)} \sum_{n=1}^N f(D_n) S(D_n, \theta_R) \exp(-\Gamma_0(\theta_R) \tau_m / D_n) \Delta D_n, \quad m = 1, \dots, M_R,
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

où $h(\theta)$ est un facteur de normalisation donné par :

$$h(\theta) = \sum_{n=1}^N f(D_n) S(D_n, \theta) \Delta D_n. \tag{2.35}$$

Pour estimer la DTP en nombre $f(D_n)$, il faut résoudre le système exprimé sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_{\theta_1}^{(1)} \\ \vdots \\ \mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)} \\ \vdots \\ \mathbf{g}_{\theta_R}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{h(\theta_1)} \mathbf{A}(\theta_1) \mathbf{S}(\theta_1) \\ \vdots \\ \frac{1}{h(\theta_r)} \mathbf{A}(\theta_r) \mathbf{S}(\theta_r) \\ \vdots \\ \frac{1}{h(\theta_R)} \mathbf{A}(\theta_R) \mathbf{S}(\theta_R) \end{pmatrix} \mathbf{f}, \tag{2.36}$$

où $\mathbf{f} = [f(D_1), \dots, f(D_N)]^\top$ est le vecteur des points de la DTP à estimer. Les éléments de la matrice $\mathbf{A}(\theta_r)$ de taille $(M_r \times N)$ sont donnés par l'expression (2.14), et $\mathbf{S}(\theta_r)$ est une matrice diagonale $(N \times N)$ dont les éléments diagonaux sont $\mathbf{S}_{n,n}(\theta_r) = S(\theta_r, D_n)$.

Pour résoudre ce problème sous une forme linéaire il faut déterminer *a priori* les facteurs de calibration $h(\theta_r)$. Une solution consiste à exploiter les mesures de l'intensité moyenne en fonction de l'angle (mesurées par la technique de la SLS) [FdGD⁺92, WUL⁺94, BT95] qui est proportionnelle au facteur de calibration : $\langle I(\theta) \rangle \propto h(\theta)$. Le système (2.36) peut s'écrire donc comme suit :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_{\theta_1}^{(1)} \\ \vdots \\ \mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)} \\ \vdots \\ \mathbf{g}_{\theta_R}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\langle I(\theta_1) \rangle}{\langle I(\theta_1) \rangle} \mathbf{A}(\theta_1) \mathbf{S}(\theta_1) \\ \vdots \\ \frac{\langle I(\theta_r) \rangle}{\langle I(\theta_r) \rangle} \mathbf{A}(\theta_r) \mathbf{S}(\theta_r) \\ \vdots \\ \frac{\langle I(\theta_R) \rangle}{\langle I(\theta_R) \rangle} \mathbf{A}(\theta_R) \mathbf{S}(\theta_R) \end{pmatrix} \mathbf{f}^* = \mathbf{T} \mathbf{f}^*, \tag{2.37}$$

où $\mathbf{f}^* = \frac{1}{\langle I(\theta_1) \rangle} \mathbf{f}$. Ce système linéaire peut être résolu en utilisant la méthode des moindres carrés non-négative régularisée [CVOG12]. La solution, par cette méthode, s'exprime par :

$$\hat{\mathbf{f}}^* = \arg \min_{\mathbf{f}^* \geq 0} \left\{ \left\| \tilde{\mathbf{g}}^{(1)} - \mathbf{T} \mathbf{f}^* \right\|_2^2 + \gamma^2 \left\| \mathbf{L}_2 \mathbf{f}^* \right\|_2^2 \right\}, \tag{2.38}$$

où $\tilde{\mathbf{g}}^{(1)} = [\tilde{\mathbf{g}}_1^{(1)\top}, \dots, \tilde{\mathbf{g}}_R^{(1)\top}]^\top$ est le vecteur des mesures des FACs de premier ordre. Cette solution peut être obtenue par la routine NNLS [LH74] en déterminant le facteur γ par la méthode de

la courbe en "L" [Han99]. L'estimation de la DTP $\hat{f}$ est obtenue par la normalisation de $\hat{f}^*$. La méthode des moindres carrés linéaires régularisée sera désignée dans la suite par MCR-L.

La méthode MCR-L donne de meilleurs résultats si les données de la SLS sont de haute qualité. En pratique, ces mesures expérimentales sont contaminées par le bruit et la propagation de ces erreurs dans la procédure d'inversion cause une dégradation de la qualité d'estimation de la DTP [VGGM03, LST⁺12]. La figure 2.2 illustre une comparaison des résultats d'estimation, par la méthode MCR-L, d'une DTP bimodale des particules de latex polystyrène en faisant varier le nombre d'angles. Les données de la DLS sont simulées à 1 seul angle (90°), 2 angles (60° et 90°), 3 angles (60°, 90° et 120°) ou 5 angles (de 60° à 120° avec un pas de 15°). Ces résultats sont obtenus sans bruit sur les mesures de la SLS. L'analyse des données d'un seul ou deux angles ne permet pas de séparer les deux populations donnant une mauvaise résolution. L'analyse des données de 3 angles ou plus permet de retrouver deux populations bien distinctes. Ces résultats sont obtenus avec les valeurs théoriques des intensités moyennes. La figure 2.3 illustre l'impact d'erreurs de mesure des intensités moyennes sur l'estimation de la DTP bimodale à partir des données de 5 angles. Ces résultats sont obtenus sur des données simulées en ajoutant des bruits aux valeurs théoriques des intensités moyennes. Plus l'erreur sur les mesures d'intensités moyennes augmente, moins la DTP estimée sera précise.

Pour éviter d'utiliser les mesures expérimentales de la SLS, une approche adaptative peut être utilisée [BAT96, VGGM03, LST⁺12]. Celle-ci consiste à estimer, dans un premier temps, une DTP à partir d'une FAC d'un seul angle (ce qui ne nécessite pas de facteur de pondération) ou à partir de toutes les FACs en utilisant des facteurs de pondération unitaires. Les facteurs $h(\theta_r)$ déterminés à partir de la DTP estimée dans l'itération précédente sont utilisés pour ré-estimer à nouveau la DTP. Cette opération est répétée jusqu'à la convergence de la solution. Une solution plus précise peut être trouvée sans la nécessité d'introduire les mesures de la SLS.

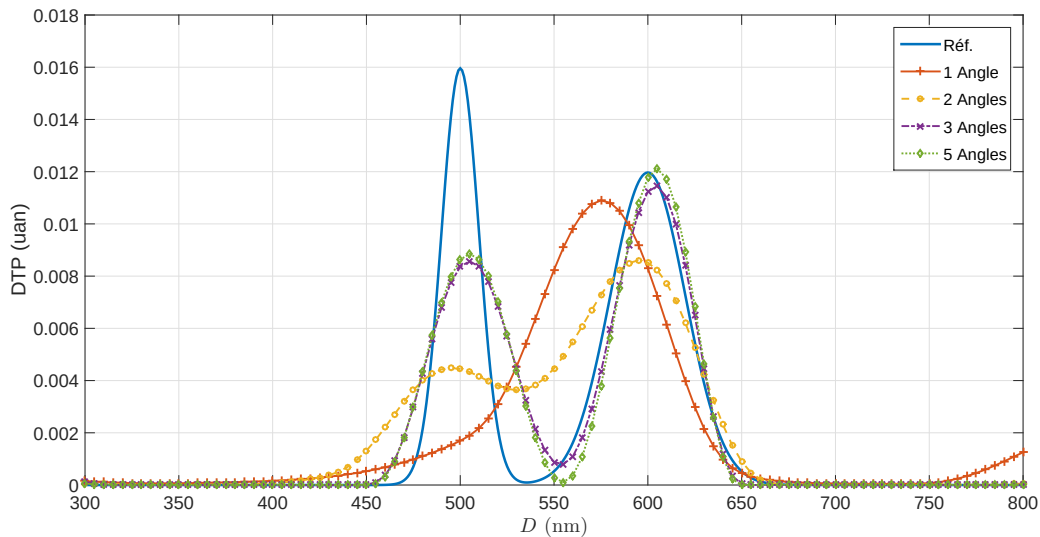


FIGURE 2.2 – Comparaison des estimations d'une DTP bimodale obtenues par la méthode MCR-L à partir des données de la DLS multiangle d'un seul angle (90°), 2 angles (60° et 90°), 3 angles (60°, 90° et 120°) ou 5 angles (de 60° à 120° avec un pas de 15°).

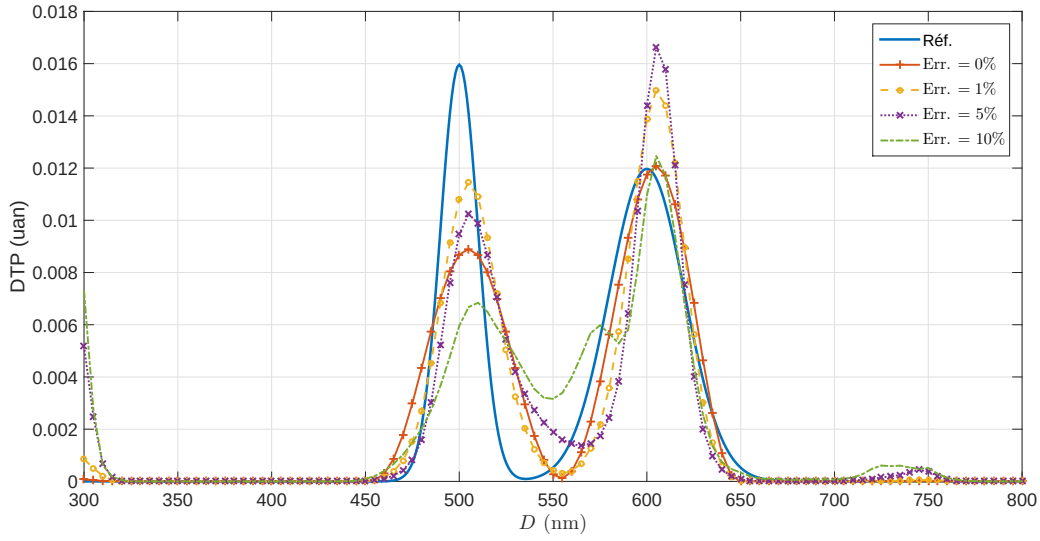


FIGURE 2.3 – Illustration d'impact des erreurs de mesure des intensités moyennes sur l'estimation d'une DTP bimodale par la méthode MCR-L à partir des données de 5 angles.

2.3.2 Estimation de la DTP à partir des estimations des diamètres moyens harmoniques en intensité

Le diamètre moyen harmonique en intensité peut être calculé à partir de la DTP en nombre, $f(D)$, par la relation suivante :

$$\bar{D}_{pcs}(\theta) = \frac{\sum_{n=1}^N f(D_n) S(D_n, \theta) \Delta D_n}{\sum_{n=1}^N (1/D_n) f(D_n) S(D_n, \theta) \Delta D_n}. \quad (2.39)$$

Ce diamètre moyen harmonique peut être estimé par la méthode des cumulants (présentée dans la section 2.2.1) qui donne une estimation robuste au bruit. Les diamètres moyens harmoniques estimés à plusieurs angles de diffusion peuvent être utilisés comme des données pour estimer la DTP en nombre, en inversant le système d'équations (2.39) formulées aux angles de mesure. Ce problème inverse non linéaire peut être résolu en utilisant des algorithmes d'optimisation tels que l'algorithme de réseaux de neurones [GSC⁺09] ou l'algorithme génétique [CVG10].

Récemment, Clementi *et al.* [CVGO11, CVOG12] ont proposé une méthode d'inversion numérique fondée sur l'approche d'inférence bayésienne. Il s'agit d'estimer un vecteur de points de la DTP $\mathbf{f}$ à partir du vecteur, $\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} = [\tilde{D}_{pcs}(\theta_1), \dots, \tilde{D}_{pcs}(\theta_R)]^T$, regroupant les estimations des diamètres moyens harmoniques obtenues par la méthode des cumulants. Dans l'approche d'inférence bayésienne, la solution du problème inverse se résume dans la densité de probabilité *a posteriori* de la DTP conditionnellement aux estimations des diamètres moyens harmoniques. Cette densité *a posteriori* peut s'écrire en utilisant la règle de Bayes comme suit :

$$p(\mathbf{f} | \tilde{\mathbf{D}}_{pcs}) = \frac{p(\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} | \mathbf{f}) p(\mathbf{f})}{p(\tilde{\mathbf{D}}_{pcs})}, \quad (2.40)$$

où $p(\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} | \mathbf{f})$ est la fonction de vraisemblance et $p(\mathbf{f})$ est la densité *a priori* qui exprime l'information disponible *a priori* sur la DTP. $p(\tilde{\mathbf{D}}_{pcs})$ est une constante de normalisation. Les

incertitudes sur l'estimation des diamètres moyens harmoniques sont supposées être distribuées selon une loi gaussienne d'une moyenne nulle et une matrice de covariances $\mathbf{C}$. La fonction de vraisemblance est donnée par :

$$p(\tilde{\mathbf{D}}|\mathbf{f}_{pcs}) = c_1 \exp \left(-\frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} - \overline{\mathbf{D}}_{pcs}(\mathbf{f}))^\top \mathbf{C}^{-1} (\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} - \overline{\mathbf{D}}_{pcs}(\mathbf{f})) \right), \quad (2.41)$$

où $\overline{\mathbf{D}}_{pcs}(\mathbf{f}) = [\overline{D}_{pcs}(\theta_1, \mathbf{f}), \dots, \overline{D}_{pcs}(\theta_R, \mathbf{f})]^\top$ et $\overline{D}_{pcs}(\theta, \mathbf{f})$ est calculé pour une DTP donnée, $\mathbf{f}$, en utilisant la relation (2.39).

La positivité de la DTP est utilisée comme information *a priori*. De plus, un critère pour avoir une solution raisonnablement lisse est imposé par la minimisation de la norme de la dérivée seconde de la DTP. Ces *a priori* sont exprimés sous forme d'une densité de probabilité gaussienne tronquée comme suit :

$$p(\mathbf{f}) = \begin{cases} c_2 \exp \left(-\frac{1}{2} \gamma^2 \|\mathbf{L}_2 \mathbf{f}\|_2^2 \right) & \text{si } \mathbf{f} \geq 0, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (2.42)$$

où la matrice $\mathbf{L}_2$ représente l'opérateur de la dérivée seconde et γ est un paramètre pour contrôler le poids de la régularisation.

Au final, la densité *a posteriori* s'exprime comme suit :

$$p(\mathbf{f}|\tilde{\mathbf{D}}_{pcs}) = \begin{cases} c \exp \left(-\frac{1}{2} \left[(\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} - \overline{\mathbf{D}}_{pcs}(\mathbf{f}))^\top \mathbf{C}^{-1} (\tilde{\mathbf{D}}_{pcs} - \overline{\mathbf{D}}_{pcs}(\mathbf{f})) + \gamma^2 \|\mathbf{L}_2 \mathbf{f}\|_2^2 \right] \right) & \text{si } \mathbf{f} \geq 0, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.43)$$

où c_1 , c_2 et c sont des constantes de normalisation avec $c = c_1 c_2 / p(\tilde{\mathbf{D}}_{pcs})$. La DTP est estimée à partir de cette densité *a posteriori* en la maximisant pour obtenir l'estimateur MAP ou en calculant sa moyenne pour avoir l'estimateur MMSE.

Cette approche donne généralement de bons résultats dans le cas d'une DTP monomodale. Dans le cas des DTPs multimodales, les erreurs d'estimation des diamètres moyens harmoniques par la méthode des cumulants deviennent importantes. Par conséquent, l'inversion de ces diamètres moyens donne des résultats erronés à cause de la propagation d'erreurs d'estimation des diamètres moyens dans le processus d'inversion. De plus, le problème d'estimation de la DTP à partir des diamètres moyens harmoniques est un problème sous-déterminé du fait que l'on a, en général, un nombre d'inconnues (N) très supérieur au nombre d'équations (R). La quantité d'informations que l'on peut extraire à partir de ces diamètres moyens déterminés seulement à quelques angles est donc limitée. L'augmentation du nombre d'angles n'est pas une solution favorable parce qu'elle implique un temps de mesure plus long (dans le cas d'un instrument avec un seul détecteur tournant) ou un coût de fabrication plus élevé (dans le cas d'un instrument avec plusieurs détecteurs fixes). Dans la suite, nous ferons référence à cette méthode par MIB-DHM.

2.3.3 Choix des angles de diffusion

Le choix du nombre et des valeurs des angles de mesure dans une analyse simultanée des données de la DLS peut jouer un rôle important dans la qualité d'estimation de la DTP, l'optimum

étant difficile à trouver. L’analyse des données acquises à peu d’angles peut ne pas apporter une amélioration significative dans l’estimation de la DTP. À l’opposé, un grand nombre d’angles nécessite une taille mémoire importante pour la sauvegarde des données, un temps plus long pour les traiter, ou peut conduire à une redondance de l’information.

Trouver une configuration optimale (nombre et valeurs) des angles de mesure est un problème qui n’est pas encore résolu. Jusqu’à présent, la réponse à cette question a été formulée plutôt de façon empirique et intuitive. En s’appuyant sur l’étude des résultats d’estimation d’une DTP bimodale avec différentes configurations d’angles, Bryant *et al.* [BT95] suggèrent de choisir au minimum 5 angles dans une gamme la plus large possible. De Vos *et al.* [DVDF96] ont fait une étude numérique plus sophistiquée pour déterminer un choix optimal des angles de mesure. Le rang de la matrice de transfert $\mathbf{T}$ (donnée dans la relation (2.37)) est utilisé comme une mesure quantitative pour évaluer le conditionnement de l’inversion des données. Le rang d’une matrice est déterminé par le nombre de ses valeurs singulières non nulles. Plus le conditionnement de la matrice est mauvais, plus le rapport entre son rang estimé et son rang plein est faible. L’étude montre qu’une inversion de données de la DLS à partir d’un seul angle en vue d’obtenir une DTP en nombre ou en volume est un problème moins bien conditionné qu’une inversion de ces données en vue d’obtenir une DTP en intensité. L’analyse simultanée des données de la DLS à trois angles ou plus améliore considérablement le conditionnement du problème inverse d’estimation d’une DTP en nombre ou en volume. Dans la gamme (10 - 1000 nm), l’étude conclut que l’utilisation d’une configuration de 6 à 11 angles de diffusion dans la gamme 50 - 150° est un choix optimal.

2.4 Conclusion et approches proposées

La difficulté majeure dans la caractérisation des tailles des particules par la technique de la DLS réside dans l’analyse des données. Ceci implique la résolution d’un problème inverse mal posé. La qualité de la DTP obtenue est déterminée par la méthode d’inversion utilisée. Les méthodes d’analyse de données de la DLS issues d’un seul angle fonctionnent bien pour une DTP monomodale. Cependant, ces méthodes sont très sensibles au bruit ce qui implique une très mauvaise répétabilité des résultats d’estimation de la DTP d’un même échantillon lorsque l’on répète les mesures plusieurs fois. Leur limitation majeure est la faible résolution. La meilleure résolution peut être obtenue pour une DTP bimodale avec un rapport des positions des modes de 1:2 ou plus [Xu00]. La DLS multi-angles, qui consiste à analyser simultanément les FACs acquises à plusieurs angles de diffusion, permet d’améliorer le conditionnement du problème inverse. La DLS multi-angles fournit une estimation de la DTP plus robuste que n’importe quelle méthode mono-angle, avec une meilleure résolution. Cependant, cette approche utilise les mesures de la SLS pour linéariser le problème inverse. Ces mesures sont des sources d’erreurs qui peuvent dégrader la qualité d’estimation.

En réponse à toutes ces problèmes, nous proposons un nouveau mode de résolution pour estimer la DTP à partir des données multi-angles de la DLS. Nous inversons simultanément les FACs de second ordre acquises à plusieurs angles pour estimer une DTP pondérée en nombre. Cette technique nécessite l’utilisation d’un modèle de diffusion de la lumière par les particules. Nous supposons que les particules sont sphériques et leur indice de réfraction est connu. Nous utilisons la théorie de Mie pour calculer l’intensité de diffusion. L’amélioration majeure pro-

vient du fait que nous n'utilisons pas les mesures de la SLS pour pondérer les FACs aux différents angles (pondération $1/h(\theta_r)$ dans l'équation (2.36) avec $h(\theta_r)$ proportionnel à l'intensité moyenne SLS). En effet, le bruit présent sur les mesures SLS vient dégrader la qualité de l'estimation de ce facteur donc de la DTP comme illustré sur la figure 2.3. Alternativement, nous remplaçons les coefficients de pondération $h(\theta)$ par leurs expressions analytiques en fonction de la DTP (la relation (2.35) dans la relation (2.34)). Ceci rend le problème inverse fortement non linéaire. Pour le résoudre, nous proposons d'utiliser des techniques d'inférence bayésienne. Ces techniques offrent l'avantage de pouvoir calculer différents estimateurs via des méthodes de simulation Monte-Carlo par chaînes de Markov. Ces techniques sont efficaces pour converger vers l'extremum global dans un problème d'optimisation de grande dimension contrairement aux méthodes déterministes d'optimisation. Les contraintes liées à leur application pratique dans un passé proche (complexité, temps de calcul, ...) ne représentent plus d'obstacle grâce à la rapidité des machines de calcul actuelles et leurs capacités qui ne cessent de progresser.

Nous proposons, sur cette base, deux approches de résolution : une approche non paramétrique détaillée dans le chapitre 3 et une approche paramétrique dans le chapitre 4.

Chapitre 3

Estimation de la DTP par un modèle « free-form »

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons une approche non paramétrique, utilisant un modèle free-form (FFM), qui a donné lieu à deux méthodes. Ici, aucune hypothèse n'est imposée sur la forme de la DTP. La première méthode proposée résout le problème inverse sous sa forme non-linéaire par la méthode des moindres carrés régularisée. La solution est obtenue en utilisant un algorithme d'optimisation déterministe. La deuxième méthode proposée estime la DTP par une approche d'inférence bayésienne. L'estimation est résolue par un algorithme d'échantillonnage MCMC. La convergence de cet algorithme est examinée en utilisant une méthode de simulation fondée sur la divergence de Kullback-Leibler. Les deux méthodes sont validées sur des données simulées de la DLS multi-angles. Leurs performances sont comparées à celles des méthodes proposées dans la littérature.

Sommaire

3.1	Positionnement du problème	47
3.2	Méthode régularisée des moindres carrés non-linéaires	48
3.3	Méthode d'inférence bayésienne	48
3.3.1	Fonction de vraisemblance	49
3.3.2	Densités de probabilité <i>a priori</i>	50
3.3.3	Inférence sur la DTP	51
3.4	Échantillonnage de la densité <i>a posteriori</i>	52
3.4.1	Principe des méthodes MCMC de simulation	52
3.4.2	Algorithme MG-MCMC proposé	54
3.4.3	Paramétrage de l'algorithme MG-MCMC proposé	56
3.4.4	Méthode d'évaluation de la convergence	56
3.5	Résultats et discussions	58
3.5.1	Examen de convergence de l'algorithme MG-MCMC	60
3.5.2	Analyse de performances	61
3.6	Conclusions	72

3.1 Positionnement du problème

D'un point de vue expérimental, les données traitées, à l'entrée du problème inverse d'estimation de la DTP, sont des mesures de FAC $g_{\theta}^{(2)}(\tau)$ multi-angles. Chaque mesure est une moyenne de FACs successives indépendantes issues du corrélateur (détail en chapitre 5). Le bruit de mesure résultant des FACs d'intensité peut alors être considéré de nature gaussienne. Les bruits de mesure aux différents canaux de retard sont corrélés en pratique. Plusieurs auteurs ont abordé ce sujet [YZL08, RD93, Koj91, Sch90]. Cependant, nous considérerons, dans un premier temps pour ce travail de thèse, que ces bruits sont blancs, non corrélés, indépendants et identiquement distribués (i.i.d) selon une loi gaussienne centrée de variance ς_r^2 qui dépend seulement de l'angle θ_r .

Nous proposons donc de modéliser la FAC $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$ de l'intensité mesurée à l'angle θ_r comme une FAC sans bruit (idéale) $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$ contaminée par un bruit gaussien additif $e_r(\tau_m)$ selon :

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{\theta_1}^{(2)}(\tau_m) &= g_{\theta_1}^{(2)}(\tau_m) + e_1(\tau_m), \quad \text{pour } m = 1, \dots, M_1, \\ &\vdots \\ \tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) &= g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) + e_r(\tau_m), \quad \text{pour } m = 1, \dots, M_r, \\ &\vdots \\ \tilde{g}_{\theta_R}^{(2)}(\tau_m) &= g_{\theta_R}^{(2)}(\tau_m) + e_R(\tau_m), \quad \text{pour } m = 1, \dots, M_R, \end{aligned} \quad (3.1)$$

où les FACs sont considérées aux retards $\{\tau_m, m = 1, \dots, M_r\}$, M_r étant le nombre total des points de mesure à l'angle θ_r , avec R étant le nombre total des angles de mesure.

La FAC sans bruit $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$ est liée à la DTP discrète $f(D_n)$, pondérée en nombre, par le modèle mathématique suivant :

$$g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) = 1 + \beta(\theta_r) \left(\frac{1}{h(\theta_r)} \sum_{i=1}^N f(D_n) S(\theta_r, D_n) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D_n} \tau_m\right) \Delta D_n \right)^2, \quad (3.2)$$

avec

$$h(\theta_r) = \sum_{i=1}^N f(D_n) S(\theta_r, D_n) \Delta D_n. \quad (3.3)$$

Dans la suite du document, nous noterons $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} = \left[\tilde{\mathbf{g}}_1^{(2)\top}, \dots, \tilde{\mathbf{g}}_R^{(2)\top} \right]^\top$ le vecteur des mesures (observations) des FACs d'intensité acquises à plusieurs angles de diffusion $\{\theta_r, r = 1, \dots, R\}$. $\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)} = [\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_1), \dots, \tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_{M_r})]^\top$ est le vecteur des mesures de la FAC de l'intensité acquise à l'angle θ_r pour les retards $\{\tau_m, m = 1, \dots, M_r\}$.

Étant données des classes de diamètres $\mathbf{D} = [D_1, \dots, D_N]^\top$ fixées *a priori* par l'utilisateur, notre problème consiste à estimer le vecteur $\mathbf{f} = [f(D_1), \dots, f(D_N)]^\top$, avec $\mathbf{f} \in \mathbb{R}_+^N$, à partir des observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$. Le vecteur $\boldsymbol{\varsigma}^2 = [\varsigma_1^2, \dots, \varsigma_R^2]^\top$ des variances de bruits aux différents angles de mesure est considéré comme formé de paramètres inconnus.

3.2 Méthode régularisée des moindres carrés non-linéaires

La première solution que nous proposons pour résoudre ce problème inverse est d'utiliser la méthode des moindres carrés. Contrairement à la méthode MCR-L qui utilise les mesures expérimentales des intensités moyennes pour linéariser le problème, nous proposons de résoudre le problème sous forme non linéaire. Dans ce cas, la solution s'exprime sous la contrainte de la positivité par :

$$\hat{\mathbf{f}} = \arg \min_{\mathbf{f} \geq 0} \left\{ \sum_{r=1}^R \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_m, \mathbf{D}, \mathbf{f}) \right)^2 + \gamma^2 \|\mathbf{L}_2 \mathbf{f}\|_2^2 \right\}, \quad (3.4)$$

avec

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_m, \mathbf{D}, \mathbf{f}) = \frac{\sum_{i=1}^N f(D_n) S(\theta_r, D_n) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D_n} \tau_m\right) \Delta D_n}{\sum_{i=1}^N f(D_n) S(\theta_r, D_n) \Delta D_n}. \quad (3.5)$$

$\tilde{g}_{\theta_r}^{(1)}(\tau_m)$ est la FAC de premier ordre calculée, en utilisant la relation de Siegert (1.12), à partir des mesures de la FAC d'intensité $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$. La matrice $\mathbf{L}_2$ représente l'opérateur discret de la deuxième dérivée et γ est un paramètre permettant de contrôler le poids de la contrainte de régularisation. La régularisation permet de privilégier une solution lisse tout en éliminant les solutions oscillantes.

Le problème d'optimisation non-linéaire (3.4) peut être résolu en utilisant un algorithme à régions de confiance [CL96, CGT00]. Cet algorithme est implémenté sous la forme de la fonction *lsqnonlin* proposée par Matlab dans sa boîte à outils d'optimisation. Le choix du paramètre de régularisation γ représente une difficulté pour appliquer cette méthode. Ce paramètre peut être fixé en utilisant la méthode graphique de la courbe en "L" (voir sa description dans la section 2.2.2). Ceci nécessite l'estimation de la DTP pour plusieurs valeurs de γ . Dans la méthode bayésienne que nous proposons et nous détaillons dans la suite, ce paramètre sera considéré comme une variable inconnue et sera estimé en même temps que la DTP. La méthode régularisée des moindres carrés non linéaire sera désignée dans la suite par MCR-NL.

3.3 Méthode d'inférence bayésienne

Dans cette section, nous détaillons la méthode, fondée sur une approche d'inférence bayésienne, que nous proposons pour estimer le vecteur de la DTP $\mathbf{f}$, à partir du vecteur d'observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$. Les paramètres inconnus $\mathbf{f}$ et $\boldsymbol{\varsigma}^2$, des modèles (3.1) et (3.2), sont considérés comme des vecteurs aléatoires. Les observations sont considérées comme une réalisation d'un processus aléatoire. L'inférence sur le vecteur $\mathbf{f}$ est faite sur la base de sa densité de probabilité *a posteriori* étant donnés un vecteur d'observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$ et un vecteur de classes des diamètres $\mathbf{D}$. Les variances des bruits $\boldsymbol{\varsigma}^2$, qui représentent des paramètres de nuisance, seront éliminées par marginalisation de la densité *a posteriori*. Cette méthode est référencée dans la suite comme MIB-FFM pour méthode d'inférence bayésienne pour le modèle FFM.

La densité de probabilité *a posteriori* conjointe des variables $\mathbf{f}$, γ et $\boldsymbol{\varsigma}^2$, étant données les

observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$ et un vecteur de diamètres $\mathbf{D}$ s'exprime par la règle de Bayes comme suit :

$$p(\mathbf{f}, \gamma, \varsigma^2 | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) = \frac{p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma^2) p(\mathbf{f} | \gamma) p(\gamma) p(\varsigma^2)}{p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{D})}, \quad (3.6)$$

où $p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma^2)$ est la fonction de vraisemblance et $p(\mathbf{f} | \gamma)$ est la densité *a priori* sur la DTP. Cette densité est paramétrée par l'hyperparamètre γ dont l'information *a priori* est exprimée sous forme de la densité *a priori* $p(\gamma)$. $p(\varsigma^2)$ exprime l'information disponible *a priori* sur les variances des bruits. $p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{D})$ est une constante de normalisation appelée aussi évidence bayésienne. Elle peut être calculée comme suit :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{D}) = \int \dots \int p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{f}, \varsigma^2, \mathbf{D}) p(\mathbf{f} | \gamma) p(\gamma) p(\varsigma^2) d\mathbf{f} d\gamma d\varsigma^2. \quad (3.7)$$

Il est généralement difficile de calculer analytiquement cette intégrale multidimensionnelle. Son évaluation par une méthode numérique nécessite un temps de calcul très important. Ceci n'est pas gênant car nous verrons dans la suite qu'il n'est pas nécessaire de déterminer cette constante. Il suffit donc d'exprimer la densité de probabilité *a posteriori* à une constante près.

3.3.1 Fonction de vraisemblance

Nous considérons que les mesures des FACs d'intensité aux différents angles d'observation sont indépendantes. Ceci est particulièrement vrai si on utilise un seul photodétecteur porté sur un goniomètre où les mesures d'intensité sont acquises indépendamment aux différents angles de mesure. Cela nous permet de développer la fonction de vraisemblance comme suit :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma^2) = \prod_{r=1}^R p(\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma_r^2), \quad (3.8)$$

où $p(\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma_r^2)$ est la fonction de vraisemblance qui exprime la probabilité d'avoir les observations $\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)}$ à l'angle θ_r étant donnés les paramètres $\mathbf{D}$, $\mathbf{f}$ et ς_r^2 . Nous considérons que les observations de la FAC d'intensité au même angle d'observation sont indépendantes et identiquement distribuées. Ceci nous permet d'exprimer la fonction de vraisemblance des observations à l'angle θ_r comme suit :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma_r^2) = \prod_{m=1}^{M_r} p(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma_r^2). \quad (3.9)$$

Compte tenu de la nature supposée de bruit (blanc gaussien centré de variance ς_r^2) et sachant que les observations sont décrites par le modèle (3.1), nous pouvons écrire :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)} | \mathbf{D}, \mathbf{f}, \varsigma_r^2) = (2\pi\varsigma_r^2)^{-\frac{M_r}{2}} \exp\left(-\frac{\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f})}{2\varsigma_r^2}\right), \quad (3.10)$$

où $\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f})$ est la somme des carrés des résidus entre la FAC mesurée $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau)$ et la FAC $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau)$ calculée en fonction des paramètres $(\mathbf{D}, \mathbf{f})$ en utilisant les modèles (3.2) et (3.3) :

$$\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f}) = \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \mathbf{D}, \mathbf{f}) \right)^2. \quad (3.11)$$

3.3.2 Densités de probabilité *a priori*

Les densités *a priori* expriment l'information disponible *a priori* sur les paramètres inconnus. Compte tenu de la nature physique du problème, nous savons que la DTP doit être non-négative. Elle représente en général une fonction raisonnablement lisse *i.e.* elle ne doit pas avoir des variations brusques. Une des conditions pour que la DTP soit lisse est d'avoir des dérivées secondes finies [XS06, CVGO11]. Plus ces dérivées secondes seront faibles, plus la DTP sera lisse. Ceci se traduit par la densité *a priori* suivante [DHR95] :

$$p(\mathbf{f}|\gamma) = \begin{cases} \frac{2^N \gamma^N |\mathbf{L}_2^\top \mathbf{L}_2|^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2\pi}^N} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2} \mathbf{f}^\top \mathbf{L}_2^\top \mathbf{L}_2 \mathbf{f}\right), & \text{si } \mathbf{f} \geq 0, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.12)$$

Cette densité correspond à une densité gaussienne multivariée tronquée sur $\mathbb{R}_+^N$. Sa matrice de covariance est $\Sigma = (\gamma^2 \mathbf{L}_2^\top \mathbf{L}_2)^{-1}$. Cette matrice doit être définie positive, donc inversible. Cependant, le déterminant de $\mathbf{L}_2^\top \mathbf{L}_2$ avec la définition de $\mathbf{L}_2$ donnée par (2.18) est nul. Nous utilisons donc la version modifiée suivante de dimensions $N \times N$:

$$\mathbf{L}_2 = \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

Le déterminant de cette matrice est égal à $N + 1$. Avec cette définition, la matrice Σ est définie positive avec un déterminant égal à $\gamma^{-2N}(N + 1)^{-2}$.

Le paramètre de régularisation γ peut prendre des valeurs faibles (10^{-5}), comme il peut prendre des valeurs élevées (10^{+5}). Son intervalle de variation est très étendu. Nous proposons donc d'utiliser une loi log-normale comme loi *a priori* du paramètre γ , *i.e.* son logarithme est distribué selon une loi normale. Cette loi s'exprime par :

$$p(\gamma) = \frac{1}{\gamma \sqrt{2\pi} \varrho} \exp\left(-\frac{(\ln(\gamma) - \xi)^2}{2\varrho^2}\right), \quad (3.14)$$

où ξ et ϱ sont l'espérance et l'écart-type du logarithme de γ . Ces deux paramètres peuvent être fixés, par exemple, pour que le support de cette densité couvre tout l'intervalle de variation de γ . Le paramètre ξ peut prendre la valeur médiane de l'intervalle de variation du logarithme de γ , et le paramètre ϱ peut prendre le sixième de la largeur de cet intervalle.

Les variances des bruits aux différents angles d'observation sont des variables aléatoires indépendantes les unes des autres. Leur densité *a priori* conjointe se simplifie comme suit :

$$p(\boldsymbol{\varsigma}^2) = \prod_{r=1}^R p(\varsigma_r^2). \quad (3.15)$$

où $p(\varsigma_r^2)$ est la densité *a priori* de la variance du bruit à l'angle θ_r . Il est commode d'utiliser une densité *a priori* de Jeffreys [Jef61, RC04] pour la variance du bruit. Une loi *a priori* de Jeffreys

est une densité non informative. Elle est proportionnelle à la racine carrée du déterminant de la matrice d'information de Fisher. Sous l'hypothèse d'un bruit gaussien, on peut démontrer que la loi *a priori* de Jeffreys de la variance s'exprime par :

$$p(\varsigma_r^2) \propto \frac{1}{\varsigma_r^2}. \quad (3.16)$$

Bien que cette densité soit impropre (elle ne conduit pas à une mesure de probabilité finie *i.e.* non intégrable), son utilisation est très fréquente dans l'approche bayésienne.

En combinant la fonction de vraisemblance avec les densités *a priori* des différents paramètres, nous obtenons l'expression suivante de la densité *a posteriori* :

$$p(\mathbf{f}, \gamma, \boldsymbol{\varsigma}^2 | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) \propto p(\mathbf{f} | \gamma) p(\gamma) \prod_{r=1}^R \frac{(\varsigma_r^2)^{-\frac{M_r}{2}-1}}{\sqrt{2\pi}^{M_r}} \exp\left(-\frac{\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f})}{2\varsigma_r^2}\right). \quad (3.17)$$

3.3.3 Inférence sur la DTP

On s'intéresse seulement à estimer la DTP $\mathbf{f}$. On marginalise la densité conjointe *a posteriori* (3.17) par rapport aux paramètres de nuisance $\boldsymbol{\varsigma}^2$. On obtient la densité marginale des paramètres $\mathbf{f}$ et γ suivante (le détail est donné dans l'annexe B.1) :

$$p(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) = \begin{cases} c \gamma^{N-1} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2} \mathbf{f}^\top \mathbf{L}_2^\top \mathbf{L}_2 \mathbf{f} - \frac{(\ln(\gamma) - \xi)^2}{2\varrho^2}\right) \prod_{r=1}^R (\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f}))^{-\frac{M_r}{2}} & \text{si } \mathbf{f} \geq 0 \text{ et } \gamma > 0, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.18)$$

où c est une constante. L'inférence sur la DTP $\mathbf{f}$ se fait sur la base de cette densité *a posteriori*. Il est possible de dériver plusieurs estimateurs bayésiens à partir de cette densité.

L'estimateur de maximum *a posteriori* des paramètres $\mathbf{f}$ et γ s'exprime par :

$$[\hat{\mathbf{f}}_{\text{MAP}}(\mathbf{D}), \hat{\gamma}_{\text{MAP}}]^\top = \arg \max_{\mathbf{f} \geq 0, \gamma > 0} \left\{ p(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) \right\}. \quad (3.19)$$

Le MAP correspond au mode de la densité *a posteriori* (3.18). Son évaluation nécessite uniquement la résolution d'un problème d'optimisation et ne requiert pas la détermination de la constante de normalisation de la densité *a posteriori*.

On peut déterminer une deuxième estimation de la DTP $\mathbf{f}$ en utilisant l'estimateur MMSE équivalent à la moyenne *a posteriori*. Cette estimation s'exprime par :

$$\hat{\mathbf{f}}_{\text{MMSE}}(\mathbf{D}) = \int_{\mathbb{R}_+^N} \int_{\mathbb{R}_+^*} \mathbf{f} p(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) d\gamma d\mathbf{f}. \quad (3.20)$$

Le calcul de l'estimateur MMSE, contrairement au MAP, nécessite la détermination de la constante de normalisation de la densité *a posteriori*.

La densité *a posteriori* cible (3.18) est une fonction fortement non-linéaire d'une variable multidimensionnelle. Elle est non-standard, complexe et connue à une constante multiplicative près. Il est très délicat de dériver les formes analytiques des estimateurs bayésiens de la DTP. Pour surmonter ce problème, nous avons recours aux méthodes de simulation de Monte-Carlo par chaînes de Markov (MCMC) [RC04]. Ces méthodes sont performantes et efficaces pour la simulation des densités *a posteriori* multidimensionnelles dont l'expression n'est connue qu'à

une constante de normalisation près. Une méthode de simulation MCMC permet de générer une chaîne de Markov ergodique dont la loi invariante est la loi de probabilité d'intérêt. Une série d'échantillons, $\{\mathbf{x}^{(t)}\}_{t=L_0, \dots, L}$ où $\mathbf{x}^{(t)} = [\mathbf{f}^{(t)}, \gamma^{(t)}]^\top$, identiquement distribués selon la densité cible peut être donc générée. Ces échantillons sont utilisés pour avoir une approximation des estimateurs bayésiens. L'estimation de la DTP $\mathbf{f}$ par l'estimateur MAP est :

$$\hat{\mathbf{f}}_{\text{MAP}}(\mathbf{D}) = \mathbf{f}^{(t_m)}, \quad (3.21)$$

où

$$t_m = \arg \max_{t \in \{L_0, \dots, L\}} \left\{ p\left(\mathbf{f}^{(t)}, \gamma^{(t)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}\right) \right\}. \quad (3.22)$$

L'estimation de la DTP, par l'estimateur MMSE, est approximé, en utilisant la loi des grands nombres, par :

$$\hat{\mathbf{f}}_{\text{MMSE}}(\mathbf{D}) = \frac{1}{L - L_0} \sum_{t=L_0+1}^L \mathbf{f}^{(t)}, \quad (3.23)$$

où L est la longueur totale de la chaîne de Markov générée et L_0 est la longueur de la période de chauffage qu'il faut attendre, en partant d'un point initial, pour que les échantillons simulés soient distribués suivant la loi cible.

3.4 Échantillonnage de la densité *a posteriori*

Dans cette section, nous détaillons l'algorithme MCMC que nous proposons pour générer des échantillons distribués selon la densité *a posteriori* cible. Ensuite, nous discutons le paramétrage de cet algorithme et, enfin, nous présentons une méthode de simulation qui permet d'examiner sa convergence. Mais tout d'abord, nous faisons un rappel de principe des méthodes MCMC de simulation.

3.4.1 Principe des méthodes MCMC de simulation

Une méthode MCMC de simulation est une méthode permettant de générer une série d'échantillons distribués selon une densité de probabilité cible. Ces échantillons sont générés, de manière itérative, de telle sorte que la probabilité d'obtention de l'échantillon courant ne dépende que de l'échantillon précédent, formant ainsi une chaîne de Markov ergodique. Il existe une grande variété d'algorithmes MCMC permettant de simuler une densité de probabilité [RC04]. L'algorithme de Metropolis-Hastings [MRR⁺53, Has70] et l'échantillonneur de Gibbs [GG84] sont les plus courants. Ces deux algorithmes sont très utiles pour l'échantillonnage des distributions multivariées de grandes dimensions.

3.4.1.1 Algorithme de Metropolis-Hastings

L'algorithme de Metropolis-Hastings a été proposé en premier temps par Metropolis *et al.* [MRR⁺53] dans un contexte d'optimisation discrète. Il a été ensuite généralisé par Hastings [Has70] pour la simulation des densités de probabilité. Pour simuler une variable aléatoire $\mathbf{x}$ selon une densité de probabilité $p(\mathbf{x}|\mathcal{I})$ ($\mathcal{I}$ représente certaines informations données), une procédure

itérative est adoptée, décrite par l'algorithme 1. En partant d'un échantillon initial $\mathbf{x}^{(0)}$, un candidat $\mathbf{x}^{(c)}$ est généré, à l'itération t , à partir de l'échantillon précédent $\mathbf{x}^{(t-1)}$, selon une densité instrumentale $q(\mathbf{x}^{(c)}|\mathbf{x}^{(t-1)})$. Elle est choisie de telle sorte que l'on puisse facilement simuler de nouveaux candidats selon cette densité. Par exemple, l'échantillon candidat peut être généré dans le voisinage de l'échantillon précédent en appliquant une petite perturbation aléatoire :

$$\mathbf{x}^{(c)} = \mathbf{x}^{(t-1)} + \varepsilon, \quad (3.24)$$

où ε est généré, indépendamment de la variable $\mathbf{x}^{(t-1)}$, selon une loi uniforme ou normale par exemple. L'algorithme de Metropolis-Hastings qui utilise ce schéma de génération des échantillons candidats est dit à marche aléatoire. L'algorithme est dit indépendant si l'échantillon candidat est généré indépendamment de l'échantillon précédent. L'échantillon candidat $\mathbf{x}^{(c)}$ est accepté avec la probabilité d'acceptation $\rho(\mathbf{x}^{(c)}, \mathbf{x}^{(t-1)})$ définie par la relation (3.26). La règle d'acceptation (3.25) s'applique en générant un nombre aléatoire u selon une loi uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$ ($u \sim \mathcal{U}[0, 1]$) :

- si $u \leq \rho(\mathbf{x}^{(c)}, \mathbf{x}^{(t-1)})$ alors on accepte le nouveau candidat,
- sinon, on rejette ce candidat et on préserve l'échantillon de l'état précédent.

Après avoir balayé un certain nombre d'itérations suffisamment élevé, les éléments générés constituent une chaîne de Markov dont les éléments sont distribués selon la densité cible. Plus de détail sur cet algorithme est donné dans les références [Gey92, CG95, RC04].

Algorithm 1 Algorithme de Metropolis-Hastings.

Étant donné $\mathbf{x}^{(t-1)}$, à l'itération t :

1. Générer : $\mathbf{x}^{(c)} \sim q(\mathbf{x}|\mathbf{x}^{(t-1)})$,
2. Prendre :

$$\mathbf{x}^{(t)} = \begin{cases} \mathbf{x}^{(c)} & \text{avec la probabilité } \rho(\mathbf{x}^{(c)}, \mathbf{x}^{(t-1)}), \\ \mathbf{x}^{(t-1)} & \text{avec la probabilité } 1 - \rho(\mathbf{x}^{(c)}, \mathbf{x}^{(t-1)}), \end{cases} \quad (3.25)$$

où

$$\rho(\mathbf{x}^{(c)}, \mathbf{x}^{(t-1)}) = \min \left\{ 1, \frac{p(\mathbf{x}^{(c)}|\mathcal{I})}{p(\mathbf{x}^{(t-1)}|\mathcal{I})} \frac{q(\mathbf{x}^{(t-1)}|\mathbf{x}^{(c)})}{q(\mathbf{x}^{(c)}|\mathbf{x}^{(t-1)})} \right\}. \quad (3.26)$$

3.4.1.2 Échantillonneur de Gibbs

L'échantillonneur de Gibbs [GG84] est un cas particulier de l'algorithme de Metropolis-Hastings [RC04]. Il est conçu pour échantillonner des densités de probabilité multivariées. Pour simuler un vecteur de paramètres $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_d]^\top$ selon une densité $p(\mathbf{x}|\mathcal{I})$, cet algorithme simule successivement chaque paramètre, x_i , selon sa densité de probabilité conditionnelle aux autres paramètres : $x_i \sim p_i(x_i|x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_d, \mathcal{I})$. Le balayage des différents paramètres peut se faire dans un ordre déterminé ou aléatoire. L'algorithme de Gibbs procède selon le schéma itératif donné dans l'algorithme 2. Les échantillons générés sont acceptés avec une probabilité d'acceptation égale à 1. Cet algorithme est plus simple à mettre en œuvre contrairement à l'algorithme de Metropolis-Hastings où on doit choisir convenablement la densité instrumentale.

Cependant, il n'est applicable que lorsque les densités conditionnelles peuvent être exprimées et simulées facilement.

Algorithm 2 Échantillonneur de Gibbs.

Étant donné $\mathbf{x}^{(t-1)} = [x_1^{(t-1)}, \dots, x_d^{(t-1)}]^\top$, simuler à l'itération t :

1. $x_1^{(t)} \sim p_1(x_1|x_2^{(t-1)}, \dots, x_d^{(t-1)}, \mathcal{I})$,
 - $\vdots$
 - i. $x_i^{(t)} \sim p_i(x_i|x_1^{(t)}, \dots, x_{i-1}^{(t)}, x_{i+1}^{(t-1)}, \dots, x_d^{(t-1)}, \mathcal{I})$,
 - $\vdots$
 - d. $x_d^{(t)} \sim p_d(x_d|x_1^{(t)}, \dots, x_{d-1}^{(t)}, \mathcal{I})$.
-

En utilisant la règle de Bayes, il est possible de percevoir que la densité conditionnelle de chaque variable, étant donné les autres, est proportionnelle à la densité conjointe :

$$p_i(x_i|x_1^{(t)}, \dots, x_{i-1}^{(t)}, x_{i+1}^{(t-1)}, \dots, x_d^{(t-1)}, \mathcal{I}) \propto p(x_1^{(t)}, \dots, x_{i-1}^{(t)}, x_i, x_{i+1}^{(t-1)}, \dots, x_d^{(t-1)}|\mathcal{I}). \quad (3.27)$$

Ceci dit, lorsqu'il est impossible d'exprimer les densités conditionnelles, il est possible d'utiliser un pseudo-algorithme de Metropolis-Hastings pour simuler chacune de ces densités conditionnelles. Car, pour calculer la probabilité d'acceptation, il suffit de remplacer le rapport des densités conditionnelles par le rapport des densités conjointes. Il s'agit donc d'un algorithme hybride qui utilise à la fois les étapes d'échantillonneur de Gibbs et celles de l'algorithme de Metropolis-Hastings. Cet algorithme est appelé aussi Metropolis-dans-Gibbs (MG-MCMC) [Tie94, RC04] ou l'algorithme de Metropolis-Hastings une-variable-à-la-fois.

3.4.2 Algorithme MG-MCMC proposé

Pour échantillonner la densité de probabilité cible (3.18), nous proposons d'utiliser l'algorithme de Metropolis-Hastings une-variable-à-la-fois. Ce choix se justifie, d'une part, par son efficacité pour échantillonner des densités définies sur des espaces de grandes dimensions [RC04], ce qui est le cas de notre problème. D'autre part, le choix de simuler une seule variable à la fois se justifie par la nature des contraintes (non négativité et lissage) imposées sur la variable $\mathbf{f}$ de cette densité. En effet, la variable $\mathbf{f}$ représente un vecteur creux (*sparse*) contenant un nombre important d'éléments nuls. La génération d'un nouveau candidat en une seule étape, par une marche aléatoire par exemple, nécessite l'utilisation d'une densité instrumentale tronquée plus complexe pour avoir plus de chance d'être accepté.

Les échantillons distribués selon la densité *a posteriori* (3.18) sont générés selon le schéma itératif donné dans l'algorithme 3. L'algorithme MG-MCMC proposé commence par initialiser les paramètres $\mathbf{f}$ et γ . Les échantillons $\mathbf{f}^{(t)} = [f_1^{(t)}, \dots, f_N^{(t)}]^\top$ et $\gamma^{(t)}$ sont générés séparément à chaque itération t . Chaque élément $f_i^{(t)}$ est généré selon sa densité conditionnellement aux autres paramètres dans l'état précédent : $p(f_i|[f_1^{(t)}, \dots, f_{i-1}^{(t)}, f_{i+1}^{(t-1)}, \dots, f_N^{(t-1)}]^\top, \gamma^{(t-1)}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})$. Puisque cette densité conditionnelle ne peut pas être exprimée, nous utilisons un algorithme de Metropolis-Hastings local à marche aléatoire pour la simuler. L'échantillon candidat $f_i^{(c)}$ est généré selon une densité instrumentale normale : $q(f_i^{(c)}|f_i^{(t-1)}) = \mathcal{N}(f_i^{(t-1)}, v^2)$. Étant donné

que cette densité instrumentale est symétrique, *i.e.* $q(f_i^{(c)}|f_i^{(t-1)}) = q(f_i^{(t-1)}|f_i^{(c)})$, la probabilité d'acceptation du candidat $f_i^{(c)}$ s'exprime à l'aide de la relation (3.27) comme suit :

$$\rho_i(f_i^{(c)}, f_i^{(t-1)}) = \min \left\{ 1, \frac{p([f_1^{(t)}, \dots, f_{i-1}^{(t)}, f_i^{(c)}, f_{i+1}^{(t-1)}, \dots, f_N^{(t-1)}]^\top, \gamma^{(t-1)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})}{p([f_1^{(t)}, \dots, f_{i-1}^{(t)}, f_i^{(t-1)}, f_{i+1}^{(t-1)}, \dots, f_N^{(t-1)}]^\top, \gamma^{(t-1)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})} \right\}. \quad (3.28)$$

L'échantillon $\gamma^{(t)}$ est généré selon la densité conditionnelle $p(\gamma | \mathbf{f}^{(t)}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})$. Puisque le para-

Algorithm 3 Algorithme de Metropolis-dans-Gibbs à marche aléatoire (MG-MCMC) proposé pour la simulation de la densité de probabilité (3.18).

1. Initialiser les paramètres, $\mathbf{f}^{(0)} = [f_1^{(0)}, \dots, f_N^{(0)}]^\top$ et $\gamma^{(0)}$,
 2. Itérer t de 1 à L :
 - 2.1. Mettre à jour le vecteur $\mathbf{f}$:
 - 2.1.1. Itérer i de 1 à N , étant donné $(f_1^{(t)}, \dots, f_{i-1}^{(t)}, f_{i+1}^{(t-1)}, \dots, f_N^{(t-1)}, \gamma^{(t-1)})$:
 - i. Générer un candidat $f_i^{(c)} \sim \mathcal{N}(f_i^{(t-1)}, v^2)$,
 - ii. Évaluer $\rho_i(f_i^{(c)}, f_i^{(t-1)})$ donnée par (3.28),
 - iii. Prendre : $f_i^{(t)} = \begin{cases} f_i^{(c)} & \text{avec la probabilité } \rho_i(f_i^{(c)}, f_i^{(t-1)}), \\ f_i^{(t-1)} & \text{avec la probabilité } 1 - \rho_i(f_i^{(c)}, f_i^{(t-1)}). \end{cases}$
 - iv. $i = i + 1$, retourner à l'étape 2.1.1.
 - 2.1.2. Mettre $\mathbf{f}^{(t)} = [f_1^{(t)}, \dots, f_N^{(t)}]^\top$.
 - 2.2. Mettre à jour le paramètre γ :
 - i. Générer un candidat : $\log(\gamma^{(c)}) \sim \mathcal{N}(\log(\gamma^{(t-1)}), \zeta^2)$,
 - ii. Évaluer $\rho_\gamma(\gamma^{(c)}, \gamma^{(t-1)})$ donnée par (3.31),
 - iii. Prendre : $\gamma^{(t)} = \begin{cases} \gamma^{(c)} & \text{avec la probabilité } \rho_\gamma(\gamma^{(c)}, \gamma^{(t-1)}), \\ \gamma^{(t-1)} & \text{avec la probabilité } 1 - \rho_\gamma(\gamma^{(c)}, \gamma^{(t-1)}). \end{cases}$
 - 2.3. $t = t + 1$, retourner à l'étape 2.
 3. Évaluer l'estimateur : $\hat{\mathbf{f}}_{\text{MAP}}$ (3.19) ou $\hat{\mathbf{f}}_{\text{MMSE}}$ (3.23).
-

mètre γ varie sur un intervalle très étendu, nous proposons de générer l'échantillon candidat $\gamma^{(c)}$ à partir de l'échantillon précédent $\gamma^{(t-1)}$ comme suit :

$$\gamma^{(c)} = \varepsilon \gamma^{(t-1)}. \quad (3.29)$$

ε est une variable aléatoire générée selon la loi log-normale $\ln \mathcal{N}(0, \zeta^2)$. La densité instrumentale correspondante s'exprime comme suit :

$$q(\gamma^{(c)} | \gamma^{(t-1)}) = \frac{1}{\gamma^{(c)} \zeta \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(\log(\gamma^{(c)}) - \log(\gamma^{(t-1)}))^2}{2\zeta^2} \right). \quad (3.30)$$

La probabilité d'acceptation de l'échantillon candidat $\gamma^{(c)}$ s'exprime comme suit :

$$\rho_\gamma(\gamma^{(c)}, \gamma^{(t-1)}) = \min \left\{ 1, \frac{p(\mathbf{f}^{(t)}, \gamma^{(c)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})}{p(\mathbf{f}^{(t)}, \gamma^{(t-1)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})} \frac{\gamma^{(c)}}{\gamma^{(t-1)}} \right\}. \quad (3.31)$$

L'algorithme s'arrête lorsque le nombre d'itérations atteint la longueur fixée par l'utilisateur. Une seule chaîne de Markov longue est utilisée pour avoir une estimation de la DTP, en éliminant les L_0 premiers échantillons correspondant à la période de chauffage.

3.4.3 Paramétrage de l'algorithme MG-MCMC proposé

Après avoir détaillé les étapes de l'algorithme proposé, nous discutons maintenant l'initialisation de l'algorithme et le paramétrage des densités instrumentales utilisées. Les probabilités d'acceptation ne sont définies que lorsque $p(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) > 0$. Si cette condition est vérifiée pour le point initial, alors elle sera vérifiée pour tout $t \in \mathbb{N}$ car les échantillons vérifiant $p(\mathbf{f}^{(t)}, \gamma^{(t)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) = 0$ seront rejetés automatiquement par l'algorithme. Il convient donc d'initialiser l'algorithme par un candidat ayant une probabilité non nulle. Pour cela, les diamètres moyens harmoniques en intensité, estimés aux R angles de mesures, peuvent être exploités pour avoir un échantillon initial $\mathbf{f}^{(0)}$. Ces estimations sont obtenues en utilisant la méthode des cumulants. La dispersion de ces diamètres moyens peut nous donner une idée sur la DTP. Nous choisissons d'initialiser notre algorithme par l'échantillon $\mathbf{f}^{(0)}$ qui représente une DTP normale dont la moyenne et la variance sont données respectivement par la moyenne et la variance de ces R diamètres moyens. Le choix de $\gamma^{(0)}$ n'est pas aussi critique que celui de $\mathbf{f}^{(0)}$. Il suffit juste que $\gamma^{(0)} > 0$. Nous allons montrer, à travers l'analyse des résultats, que ce choix nous permet d'avoir $p(\mathbf{f}^{(0)}, \gamma^{(0)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) > 0$.

La convergence de l'algorithme de Metropolis-Hastings est garanti, en théorie, si le support de la densité cible est inclus dans l'union des supports des densités instrumentales [RC04]. En d'autres termes, le noyau de transition permet d'atteindre n'importe quel point situé dans le support de la densité cible. Ceci donne une grande liberté dans le choix de la densité instrumentale. Cependant, la vitesse de convergence et le taux d'acceptation sont des paramètres qui dépendent de la densité instrumentale choisie. Ces paramètres peuvent être contrôlés en manipulant les paramètres des densités instrumentales utilisées. Ces paramètres sont, dans le cas de l'algorithme proposé, v^2 et ζ^2 . Si les valeurs de ces deux paramètres sont faibles, alors on se déplace très lentement dans le support de la densité cible. Les extrémités de ce support risquent de ne jamais être visitées. Le taux d'acceptation sera élevé. Inversement, si ces deux paramètres sont très grands, le support de la densité instrumentale sera trop large par rapport à celui de la densité cible. On restera alors figé longtemps dans le même point impliquant un taux d'acceptation faible. Dans les deux cas, la convergence est très lente ce qui nécessite un nombre d'itérations très élevé. Dans l'algorithme proposé, les paramètres v^2 et ζ^2 sont ajustés par une procédure d'essai-erreur pour avoir un taux d'acceptation moyen de l'ordre de 0,5.

3.4.4 Méthode d'évaluation de la convergence

L'évaluation de la convergence d'un algorithme MCMC est nécessaire car elle permet de vérifier si la densité stationnaire de la chaîne de Markov générée correspond bien à la densité de probabilité cible. Elle permet aussi d'estimer différents paramètres tels que la vitesse de convergence et la période de chauffage. Plusieurs méthodes ont été proposées pour évaluer la convergence, telles que les méthodes graphiques ou les méthodes de comparaison inter-chaînes [RC04]. Pour évaluer la convergence de notre algorithme, nous utilisons la méthode de simulation

proposée dans [CV13]. C'est une méthode qui utilise l'évolution dans le temps (itérations) de la divergence de Kullback-Leibler entre la densité cible et les densités marginales successives de la chaîne de Markov. La divergence de Kullback-Leibler est une mesure utilisée pour estimer l'écart entre deux densités de probabilité. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et ne requiert aucun calcul théorique.

La divergence de Kullback-Leibler entre la densité cible $p(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})$, où $\mathbf{x} = [\mathbf{f}, \gamma]^\top$, et les densités marginales successives de la chaîne de Markov, $p^{(t)}$, est définie par :

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(p^{(t)}, p(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})) &= \int p^{(t)} \log \left(\frac{p^{(t)}}{p(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})} \right), \\ &= \mathcal{H}(p^{(t)}) - \int p^{(t)} \log(p(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})), \end{aligned} \quad (3.32)$$

où

$$\mathcal{H}(p^{(t)}) = \mathbb{E}_{p^{(t)}} [\log(p^{(t)})] \quad (3.33)$$

est l'entropie de la densité marginale $p^{(t)}$. L'algorithme MCMC converge lorsque la densité cible devient la densité stationnaire de la chaîne de Markov. Dans ce cas, la divergence de Kullback-Leibler devient nulle.

L'estimation de cette divergence nécessite une estimation d'entropie des densités marginales successives. Les auteurs de [CV13] proposent d'estimer l'entropie en utilisant des simulations de Monte-Carlo. Il s'agit de générer parallèlement K chaînes de Markov indépendantes :

$$\begin{array}{ll} \text{chaîne n° 1} & : \quad \mathbf{x}_{(1)}^{(0)} \sim p^{(0)} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{x}_{(1)}^{(t)} \sim p^{(t)} \rightarrow \dots \\ & \vdots \\ \text{chaîne n° } k & : \quad \mathbf{x}_{(k)}^{(0)} \sim p^{(0)} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{x}_{(k)}^{(t)} \sim p^{(t)} \rightarrow \dots \\ & \vdots \\ \text{chaîne n° } K & : \quad \mathbf{x}_{(K)}^{(0)} \sim p^{(0)} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{x}_{(K)}^{(t)} \sim p^{(t)} \rightarrow \dots \end{array}$$

À chaque itération t , $\{\mathbf{x}_{(1)}^{(t)}, \dots, \mathbf{x}_{(K)}^{(t)}\}$ représentent K échantillons i.i.d. selon la densité marginale $p^{(t)}$. L'entropie est estimée, en utilisant une méthode fondée sur les distances entre les échantillons les plus proches [KL87], comme suit :

$$\hat{\mathcal{H}}_K(p^{(t)}) = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \log(\rho_k^d) + \log(K-1) + \log \left(\frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} \right) + C_E, \quad (3.34)$$

où

$$\rho_k = \min \left\{ \text{dist}(\mathbf{x}_{(k)}^{(t)}, \mathbf{x}_{(l)}^{(t)}), l \in \{1, \dots, K\}, l \neq k \right\} \quad (3.35)$$

est la distance euclidienne entre le $k^{\text{ème}}$ échantillon et son voisin le plus proche dans l'ensemble $\{\mathbf{x}_{(1)}^{(t)}, \dots, \mathbf{x}_{(k)}^{(t)}, \dots, \mathbf{x}_{(K)}^{(t)}\}$. d est la dimension du problème ($d = N + 1$). C_E est la constante d'Euler (≈ 0.5772). Le deuxième terme de la divergence est approximé par une intégration Monte-Carlo comme suit :

$$\mathbb{E}_{\hat{p}_K^{(t)}} [\log(p(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}))] = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \log(p(\mathbf{x}_{(k)}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})). \quad (3.36)$$

Dans le cas où la densité *a posteriori* n'est connue qu'à une constante de normalisation près, cette divergence ne peut pas être calculée. La seule quantité qui peut être estimée est la

divergence $\mathcal{K}(p^{(t)}, \phi(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}))$ où

$$\phi(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) = \frac{1}{c} p(\mathbf{x}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}). \quad (3.37)$$

Dans un cas de convergence de l'algorithme MCMC, la divergence $\hat{\mathcal{K}}_K(p^{(t)}, \phi(\mathbf{f}|\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}))$ converge vers la constante $\log(c)$. Ainsi, sans la constante de normalisation, aucune conclusion sur la convergence ne peut être tirée même si cette divergence devient constante après un certain nombre d'itérations. Pour traiter ce problème, les auteurs de [CV13] suggèrent de comparer la divergence associée à l'algorithme MCMC utilisé avec celle d'un algorithme MCMC de référence connu être convergent. La différence des deux divergences se stabilise près de 0 si l'algorithme étudié converge. En l'absence d'un algorithme de référence, nous proposons de prendre en compte le critère de stabilisation de la divergence avec la précision de l'estimation de la DTP pour juger de la convergence de l'algorithme MG-MCMC proposé.

3.5 Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'analyse des données simulées. Les résultats d'analyse des données expérimentales seront présentés dans le chapitre 5. La simulation nous permet d'examiner les méthodes d'estimation sur différents types de DTPs. Ceci n'est pas toujours possible en expérimentation. Les données sont simulées pour des particules sphériques de latex polystyrène dispersées dans l'eau pure. La température de la solution est stabilisée à 25°C ($T = 298,15$ K). À cette température, l'eau pure a une viscosité $\eta = 0,89$ mPa · s. La source de la lumière utilisée est un laser verticalement polarisé avec une longueur d'onde $\lambda_0 = 638$ nm. À cette longueur d'onde, l'indice de réfraction des particules de latex est $n_p = 1,59$ et celui de l'eau pure est $n_m = 1,33$.

La figure 3.1 illustre la procédure que nous suivons pour analyser les données simulées. Les FACs sans bruit $g_{\theta}^{(2)}(\tau)$ sont simulées à partir d'une DTP connue en utilisant les modèles (3.2) et (3.3) et cela en variant la taille D avec un pas $\Delta D = 1$ nm sur tout le support de cette DTP. Nous fixons 7 angles de mesure entre 60° et 120° avec un pas de 10°. Pour chaque angle, la FAC $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$ est calculée pour 140 points de τ logarithmiquement espacés entre 0,1 μ s et 0,1 s. Les FACs $\tilde{g}_{\theta}^{(2)}(\tau)$ sont simulées selon le modèle (3.1) en ajoutant des bruits aux FACs $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau)$. Pour simplifier notre étude, nous générons, à tous les angles, des bruits de la même variance ς^2 . Les mesures des moyennes d'intensités, diffusées aux angles sélectionnés, sont simulées avec des incertitudes de 1 % à 10 %. Pour évaluer les méthodes d'estimation de la DTP, la DTP estimée à partir de ces données simulées, par chaque méthode, est comparée à la DTP théorique.

Nous analysons des données de la DLS multi-angles simulées pour différents types de DTPs. Nous considérons les DTPs simulées suivantes :

DTP 1 : correspond à un mélange de deux échantillons de particules avec des distributions normales monodisperses. Cette DTP bimodale s'exprime par :

$$f_1(D) = \sum_{i=1}^2 \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(D - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right). \quad (3.38)$$

Nous simulons une DTP bimodale avec deux modes dont les paramètres sont :

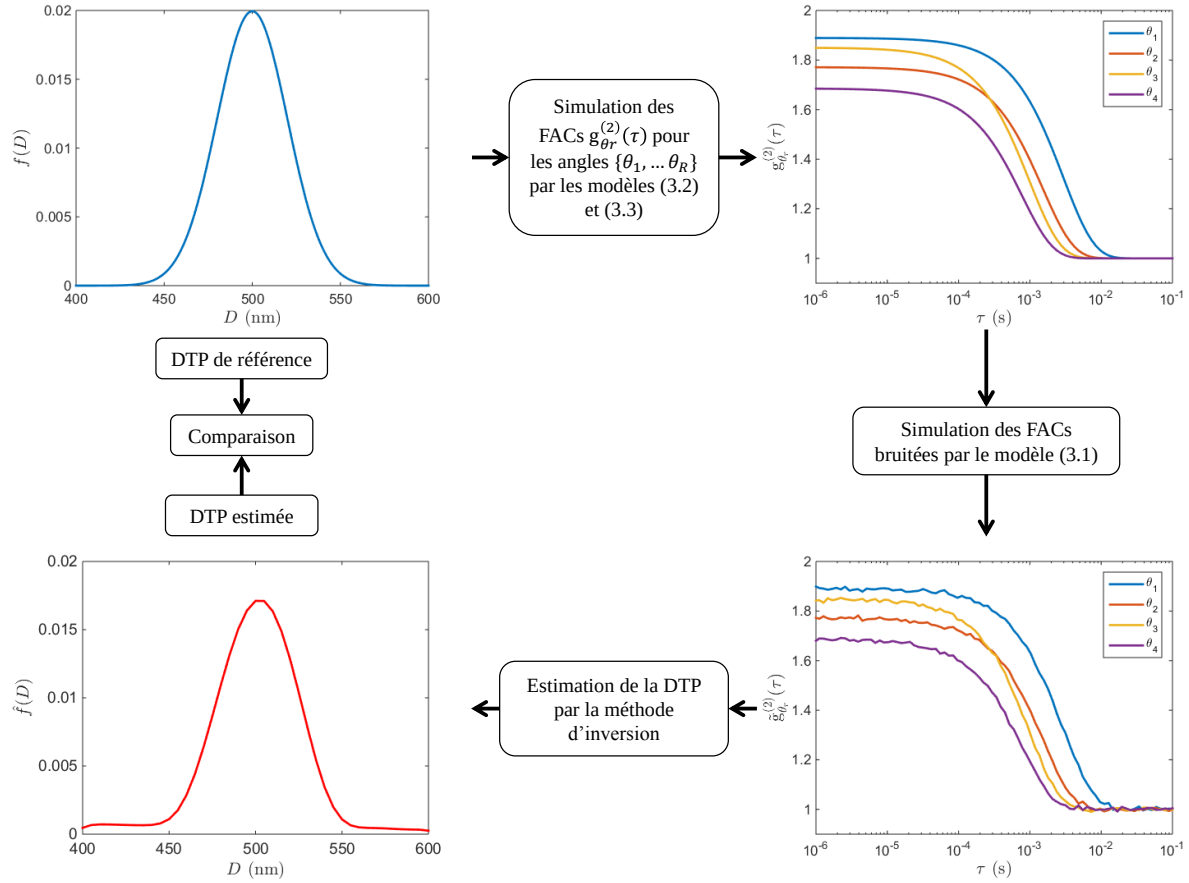


FIGURE 3.1 – Procédure de validation des méthodes proposées.

- échantillon 1 : $\mu_1 = 300$ nm, $\sigma_1 = 5$ nm et $w_1 = 65$ %,
- échantillon 2 : $\mu_2 = 450$ nm, $\sigma_2 = 7,5$ nm et $w_2 = 35$ %.

Les deux composantes de cette DTP sont très séparées. Le rapport des positions des pics de cette DTP est égal à 1,5 (< 2).

DTP 2 : correspond aussi à un mélange de deux distributions normales monodisperses dont les paramètres sont :

- échantillon 1 : $\mu_1 = 500$ nm, $\sigma_1 = 10$ nm et $w_1 = 40$ %,
- échantillon 2 : $\mu_2 = 600$ nm, $\sigma_2 = 20$ nm et $w_2 = 60$ %.

Le rapport des deux modes de cette DTP est égal à 1,2.

DTP 3 : correspond à un mélange de deux distributions polydisperses asymétriques. Chaque distribution est une distribution de Johnson. Cette DTP s'exprime par :

$$f_3(D) = \sum_{i=1}^2 \frac{w_i \sigma_i}{\sqrt{2\pi}(D_{max} - D_{min})} \exp \left(-0,5 \left[u_i + \sigma_i \ln \left(\frac{D - D_{min}}{D_{max} - D} \right) \right]^2 \right), \quad (3.39)$$

Nous simulons une DTP avec les paramètres $w_1 = 50$ %, $u_1 = 3,4$, $\sigma_1 = 2,1$ pour la première distribution et $w_2 = 50$ %, $u_2 = -2,4$, $\sigma_2 = 2$ pour la deuxième distribution. Les limites sont $D_{min} = 200$ nm et $D_{max} = 900$ nm. Les modes de cette DTP sont : 300 nm et 750 nm.

DTP 4 : une DTP trimodale correspondant à un mélange de trois échantillons de particules avec des distributions normales polydisperses dont les paramètres sont :

- échantillon 1 : $\mu_1 = 300$ nm, $\sigma_1 = 20$ nm et $w_1 = 50$ %,
- échantillon 2 : $\mu_2 = 600$ nm, $\sigma_2 = 40$ nm et $w_2 = 30$ %,
- échantillon 3 : $\mu_3 = 900$ nm, $\sigma_3 = 60$ nm et $w_3 = 20$ %.

Le rapport des positions de deux pics successifs de cette DTP est ≤ 2 .

Chaque DTP sera estimée, à partir des données simulées, par les deux méthodes MCR-NL et MIB-FFM, que nous proposons dans ce chapitre, et par les deux méthodes MCR-L et MIB-DMH proposées dans la littérature. Pour l'estimation des DTPs 1, 2 et 3, nous fixons un vecteur de classes des diamètres $\mathbf{D}$ de 91 points linéairement espacés dans l'intervalle $[100, 1000]$ nm, soit avec un pas de 10 nm. Pour la DTP 4, nous utilisons un axe de diamètres défini sur l'intervalle $[100, 1200]$ nm avec un pas de 10 nm, soit un total de 111 points. La DTP est estimée en utilisant la méthode MIB-FFM à partir d'une seule chaîne de Markov générée par l'algorithme MG-MCMC proposé. Nous fixons la longueur de cette chaîne à 50.000 échantillons. Les estimateurs MAP et MMSE sont calculés en utilisant la moitié de cette chaîne, soit les derniers 25.000 échantillons. Pour les méthodes MCR-L et MCR-NL, le paramètre de régularisation γ est déterminé en utilisant la routine "l_curve" fournie dans [Han07].

3.5.1 Examen de convergence de l'algorithme MG-MCMC

Nous proposons, dans un premier temps, d'examiner la convergence de l'algorithme MG-MCMC. Pour cela, nous l'avons testé sur des données simulées pour la **DTP 2**. Les résultats sont représentés sur la figure 3.2. La figure 3.2(a) illustre des échantillons $\{\mathbf{f}^{(t)}\}$ générés à différents instants par l'algorithme MG-MCMC à partir des données simulées avec des bruits d'écart-type de $\varsigma = 10^{-4}$. L'échantillon initial, $\mathbf{f}^{(0)}$, est une DTP normale dont la moyenne (560 nm) et l'écart-type (30 nm) sont respectivement la moyenne et l'écart-type des diamètres moyens harmoniques estimés par la méthode des cumulants aux 7 angles de mesure. Au fur et à mesure que le nombre d'itérations augmente, l'échantillon généré $\mathbf{f}^{(t)}$ prend la forme d'une DTP bimodale en convergeant vers la solution. La figure 3.2(b) illustre le tracé de la chaîne de Markov $\{\gamma^{(t)}\}$ générée pour le paramètre de régularisation. En partant d'un échantillon initial $\gamma^{(0)} = 1$, cette chaîne de Markov devient stationnaire après une période de 10.000 itération. L'estimation du paramètre γ , obtenue par le MAP, est $1,2 \times 10^3$.

La figure 3.2(c) illustre l'évolution, en fonction de t , de la densité *a posteriori* (3.18) calculée pour la série d'échantillons générés. Rappelons que la fonction $\phi(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D})$ est l'image de la densité *a posteriori*. Ce tracé montre que la densité *a posteriori* au point initial est non nulle. Durant les 5.000 premières itérations, la densité de probabilité prend des valeurs très faibles, ce qui signifie que les échantillons générés durant cette période se situent dans les extrémités du support de cette densité *a posteriori*. Après une période de 10.000 itérations, les échantillons sont générés dans des zones à probabilités forte. La figure 3.2(d) illustre l'évolution de la divergence de Kullback-Leibler $\mathcal{K}(p^{(t)}, \phi(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}))$. Cette divergence est calculée en utilisant 500 chaînes de Markov indépendantes générées pour les mêmes données simulées. Les résultats montrent qu'après une forte diminution durant une très courte période, la divergence se stabilise à une certaine constante. Compte tenu des résultats montrés sur la figure 3.2, on peut conclure que l'algorithme MG-MCMC converge après une période de chauffage de 10.000 itérations.

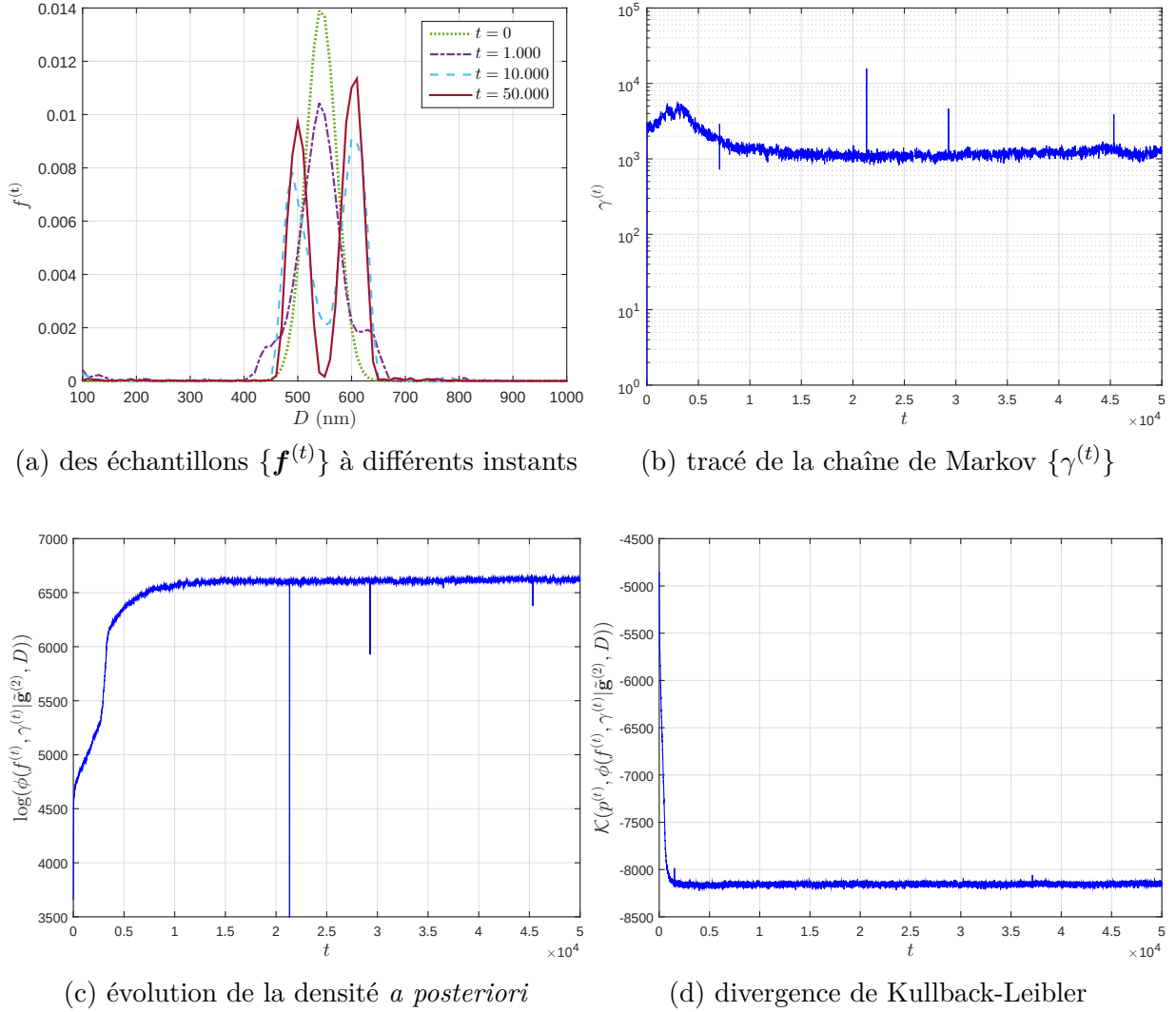


FIGURE 3.2 – Chaînes de Markov générées par l’algorithme MG-MCMC, évolution de la densité de probabilité *a posteriori* et de la divergence de Kullback-Leibler pour l’estimation de la **DTP 2** à partir des données simulées à 7 angles de mesure ($\varsigma = 10^{-4}$, $\mathbf{D} = [100 : 10 : 1000]$ nm).

3.5.2 Analyse de performances

Dans cette partie, nous comparons les performances de nos méthodes proposées, MCR-NL et MIB-FFM, avec celles des méthodes, MCR-L et MIB-DMH, proposées dans la littérature. Pour cela, nous définissons plusieurs indicateurs de performance. Ces indicateurs seront évalués en fonction du niveau (écart-type) du bruit. Les indicateurs de performance que nous utilisons sont le biais et l’erreur quadratique moyenne (EQM). Nous définissons le biais sur l’ensemble d’estimation des points de la DTP comme suit, après discrétisation sur les classes de diamètres :

$$\text{Biais}(\hat{\mathbf{f}}) = \frac{\sum_{i=1}^N |\mathbb{E}[\hat{f}(D_i)] - f(D_i)|}{\sum_{i=1}^N f(D_i)}, \quad (3.40)$$

où $\mathbb{E}[\cdot]$ est l'espérance mathématique. Nous définissons aussi l'EQM comme suit :

$$\text{EQM}(\hat{f}) = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbb{E}[(\hat{f}(D_i) - f(D_i))^2]}{\sum_{i=1}^N (f(D_i))^2}. \quad (3.41)$$

Le biais et l'EQM sont évalués numériquement en réalisant un nombre important de simulations Monte-Carlo. Il s'agit de simuler des réalisations indépendantes de bruit de mesure pour le même jeu de données et de faire l'estimation de la DTP pour chacune de ces réalisations. L'espérance mathématique peut être calculée par l'approximation suivante :

$$\mathbb{E}[\hat{f}(D_i)] = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \hat{f}^{(j)}(D_i), \quad (3.42)$$

où $\hat{f}^{(j)}(D)$ est l'estimation de la DTP obtenue pour la $j^{\text{ème}}$ réalisation du bruit. J est le nombre total des réalisations. Nous nous intéressons aussi à évaluer l'estimation des paramètres statistiques (le mode, le diamètre moyen et l'écart-type) de la DTP. La racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE pour « *Root Mean Squared Error* », en langue anglaise) sera utilisée comme indicateur. La RMSE d'un estimateur $\hat{\varphi}$ est approximée numériquement par :

$$\text{RMSE}(\hat{\varphi}) = \sqrt{\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J (\hat{\varphi}^{(j)} - \varphi)^2}. \quad (3.43)$$

où φ peut être le mode, le diamètre moyen ou l'écart-type de la DTP. Tous les résultats présentés dans cette partie sont obtenus en réalisant 250 simulations Monte-Carlo par niveau de bruit.

3.5.2.1 Comparaison entre les estimateurs MAP et MMSE

Dans la méthode MIB-FFM, on propose d'estimer la DTP par un des deux estimateurs : le MAP ou la MMSE. Dans cette section, nous comparons les performances des deux estimateurs. Nous évaluons l'EQM sur l'estimation de la DTP et les RMSEs d'estimation des deux modes de la **DTP 2** en fonction de l'écart-type du bruit ς . La moyenne des 250 estimations de la DTP est calculée pour chaque estimateur. Sur la figure 3.3, nous comparons ces DTPs moyennes avec la courbe exacte de la **DTP 2**. L'EQM sur l'estimation de la DTP et la RMSE sur l'estimation des modes de la DTP sont reportées dans le tableau 3.1. Les deux estimateurs MAP et MMSE donnent des résultats pratiquement identiques. Pour des faibles niveaux de bruit ($\varsigma \leq 2,5 \times 10^{-4}$), on obtient une estimation avec deux modes bien séparés. L'erreur entre la DTP estimée et la DTP exacte est très faible. Les RMSEs d'estimation des deux modes de la DTP sont nulles. Plus le niveau de bruit augmente, plus l'EQM sur l'estimation de la DTP et la RMSE sur l'estimation de ses modes augmentent. Pour des niveaux élevés de bruit ($\varsigma \geq 2,5 \times 10^{-3}$), la méthode MIB-FFM ne parvient pas à séparer les deux modes en donnant une DTP monomodale large couvrant tout le support de la **DTP 2**. La résolution dépend donc du niveau de bruit sur les données.

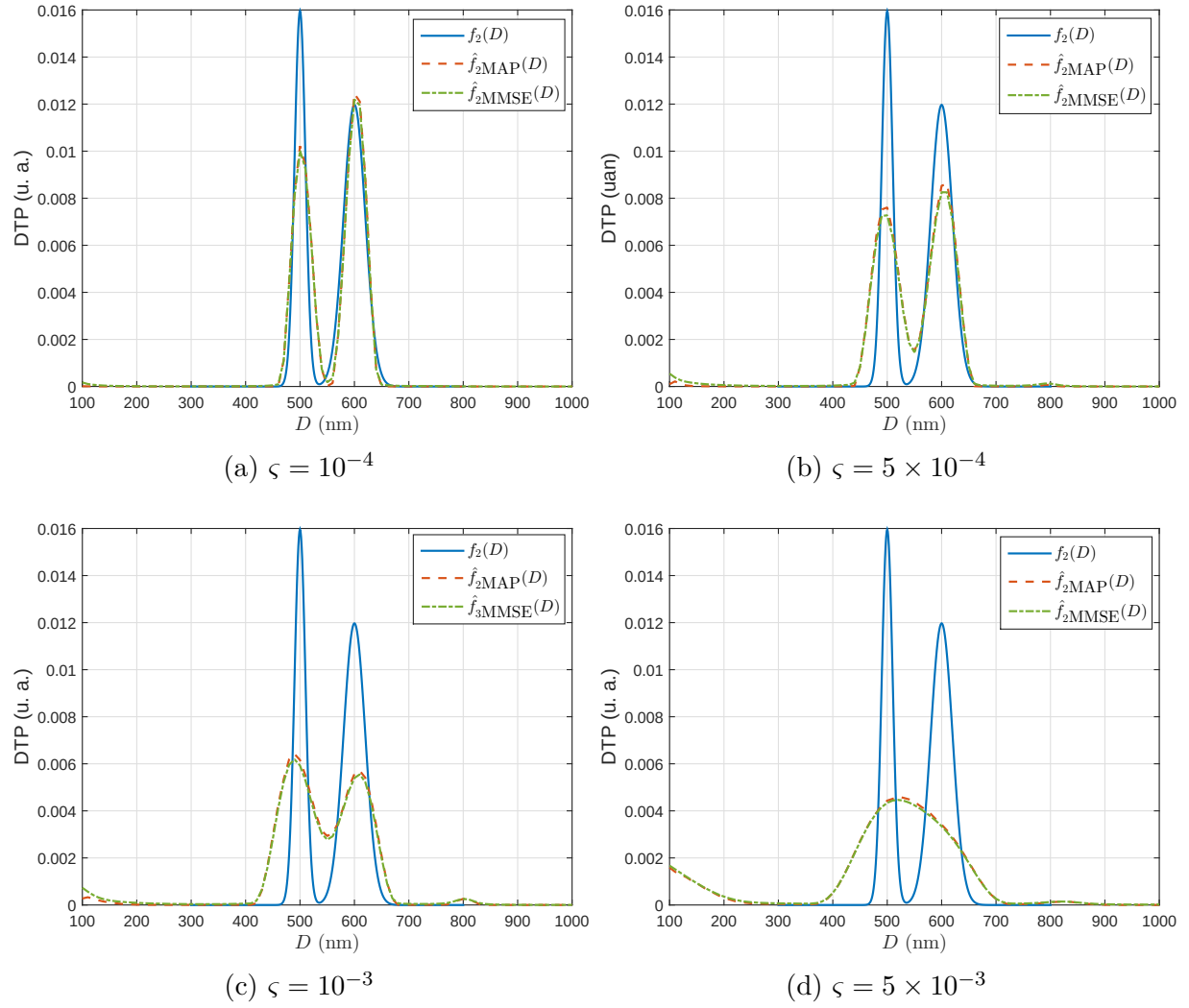


FIGURE 3.3 – Comparaison entre la **DTP 2** et les estimations obtenues, par la méthode MIB-FFM pour $D = [100 : 10 : 1000]$ nm à partir des données simulées à 7 angles.

ς $\times 10^{-4}$			mode 1				mode 2			
	EQM($\hat{f}$)		val. moy. (nm)		RMSE (nm)		val. moy. (nm)		RMSE (nm)	
	MAP	MMSE	MAP	MMSE	MAP	MMSE	MAP	MMSE	MAP	MMSE
1	0,100	0,104	500,4	500,0	2,0	0,0	602,1	601,0	4,6	3,2
2,5	0,129	0,136	500,1	500,0	2,0	0,0	602,8	600,0	5,5	0,0
5	0,222	0,232	495,1	496,3	7,9	6,1	605,0	604,7	7,4	6,8
10	0,390	0,397	490,1	490,0	11,9	10,0	608,8	610,0	11,8	10,0
25	0,518	0,527	-	-	-	-	-	-	-	-
50	0,565	0,568	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 3.1 – Statistiques sur l'estimation de la **DTP 2** par la méthode MIB-FFM.

En conclusion, la méthode MIB-FFM, que nous proposons, est capable d'estimer correctement une DTP bimodale avec un rapport des modes inférieur à 2. Les deux estimateurs MAP et MMSE ont donné des performances équivalentes pour l'estimation de la **DTP 2**. Des résultats

similaires sont obtenus pour les autres DTPs. Dans la suite, nous représenterons uniquement les résultats obtenus par l'estimateur MAP pour la méthode MIB-FFM.

3.5.2.2 Erreurs sur l'estimation de la DTP

Dans cette section, nous comparons les performances des méthodes MIB-FFM, MCR-L, MCR-NL et MIB-DMH. Les statistiques (moyenne, biais et EQM) sur l'estimation des DTPs 1, 2, 3 et 4 sont représentés respectivement sur les figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7. Par exemple, les moyennes des estimations de la **DTP 1** sont comparées, pour différents niveaux de bruit, à sa courbe réelle sur les figures 3.4(a) et 3.4(b). Le biais et l'EQM d'estimation de cette DTP en fonction de l'écart-type du bruit sont représentés respectivement sur les figures 3.4(c) et 3.4(d). Les résultats montrent qu'en comparant les deux versions (linéaire et non-linéaire) de la méthode des moindres carrés régularisée, on trouve que la méthode MCR-NL donne de meilleures performances par rapport à la méthode MCR-L. En général, c'est la méthode MIB-FFM qui donne les meilleures performances en terme de biais et d'EQM. Pour de faibles niveaux de bruits, cette méthode donne l'estimation la plus proche de la DTP réelle. Elle permet de réduire l'EQM jusqu'à 8 dB par rapport à la méthode qui a la plus faible EQM. Même si la méthode MCR-NL peut donner le même biais que la méthode MIB-FFM, dans le cas d'estimation des DTPs 3 et 4, c'est la méthode MIB-FFM qui donne l'EQM le plus faible. Ceci signifie que la méthode MIB-FFM donne l'estimation de la DTP avec la variance la plus faible en affichant une meilleure répétabilité des résultats d'estimation.

La sensibilité à l'écart-type du bruit du biais et de l'EQM d'estimation de la DTP par la méthode MCR-L est très élevée par rapport aux autres méthodes. La méthode MIB-DMH est la plus robuste (la moins sensible à l'écart-type de bruit). Cela est dû au fait que cette méthode estime la DTP à partir des diamètres moyens harmoniques en intensité estimés par la méthode des cumulants qui est très robuste au bruit. Cependant, la méthode MIB-DMH est celle qui donne l'estimation la plus biaisée car le nombre de points de la DTP à estimer est plus grand que le nombre d'observations (une observation par angle de mesure). Pour réduire le biais engendré par cette méthode, il faut augmenter le nombre d'angles de mesure. Cette solution n'est pas très pratique car elle nécessite un temps de mesure trop long.

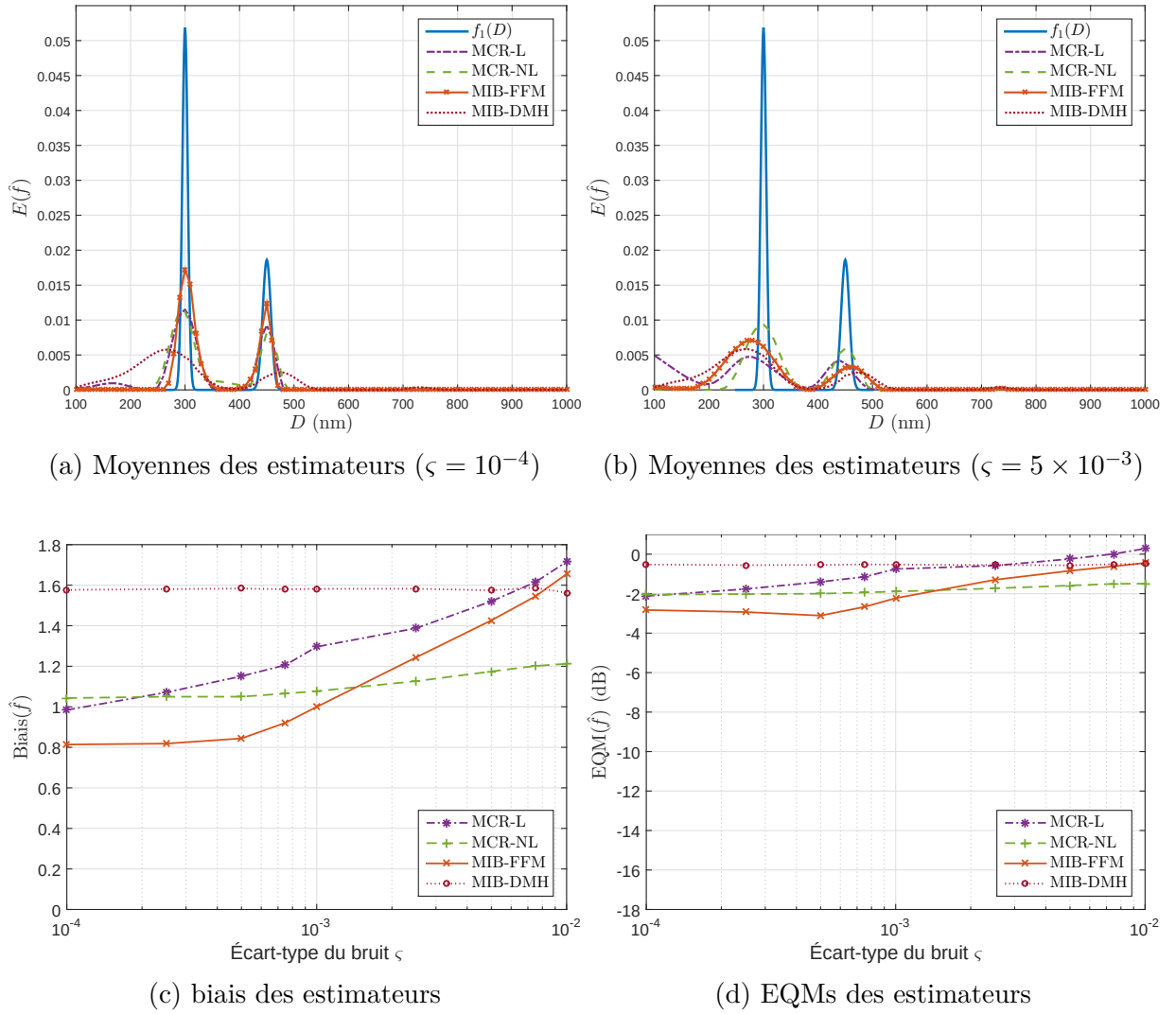


FIGURE 3.4 – Statistiques (moyenne, biais et EQM) sur l'estimation de la **DTP 1**, pour le vecteur $\mathbf{D} = [100 : 10 : 1000]$ nm, à partir des données simulées selon 7 angles de mesure.

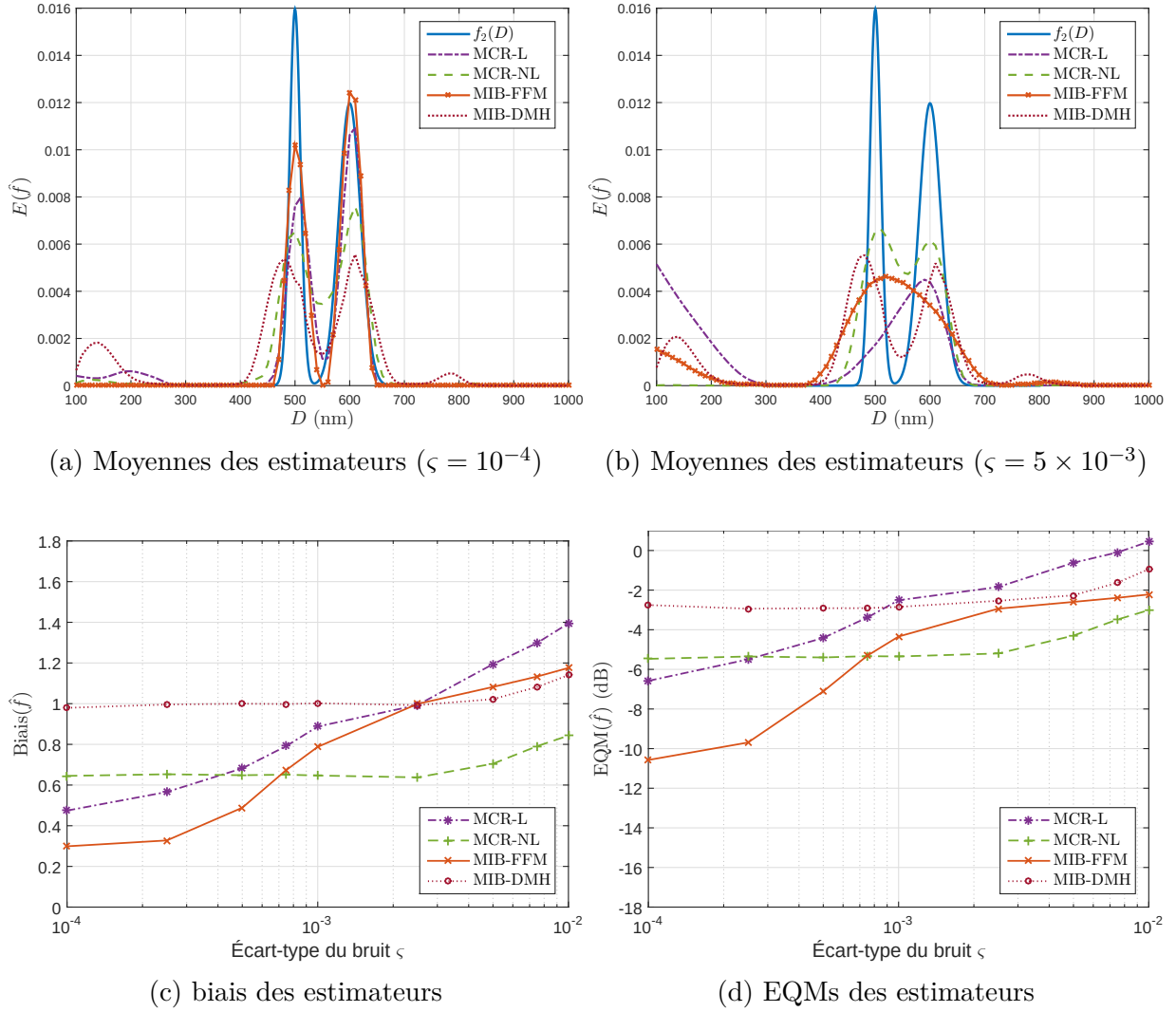


FIGURE 3.5 – Statistiques (moyenne, biais et EQM) sur l'estimation de la **DTP 2**, pour le vecteur $\mathbf{D} = [100 : 10 : 1000]$ nm, à partir des données simulées selon 7 angles de mesure.

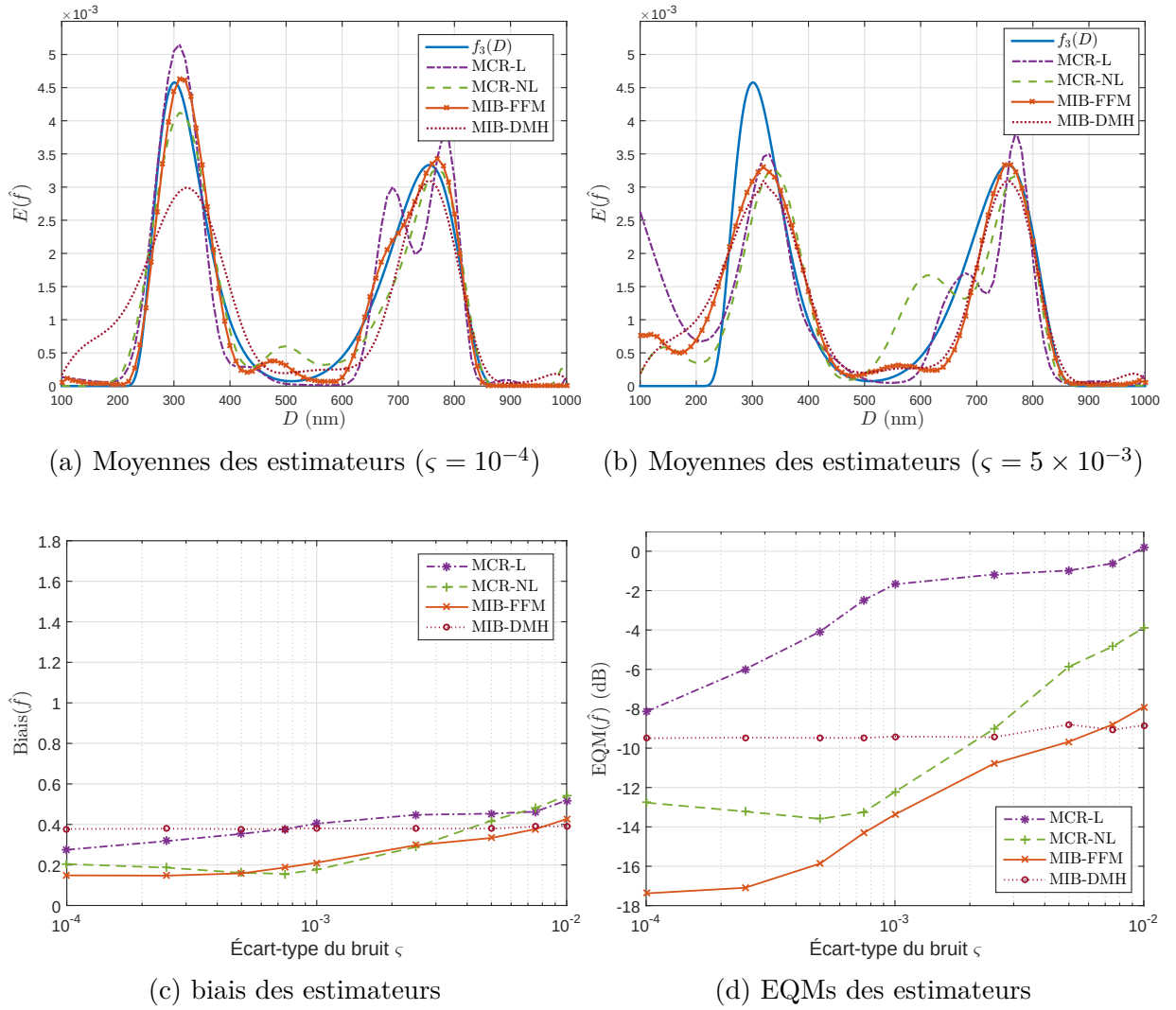


FIGURE 3.6 – Statistiques (moyenne, biais et EQM) sur l'estimation de la **DTP 3**, pour le vecteur $\mathbf{D} = [100 : 10 : 1000]$ nm, à partir des données simulées selon 7 angles de mesure.

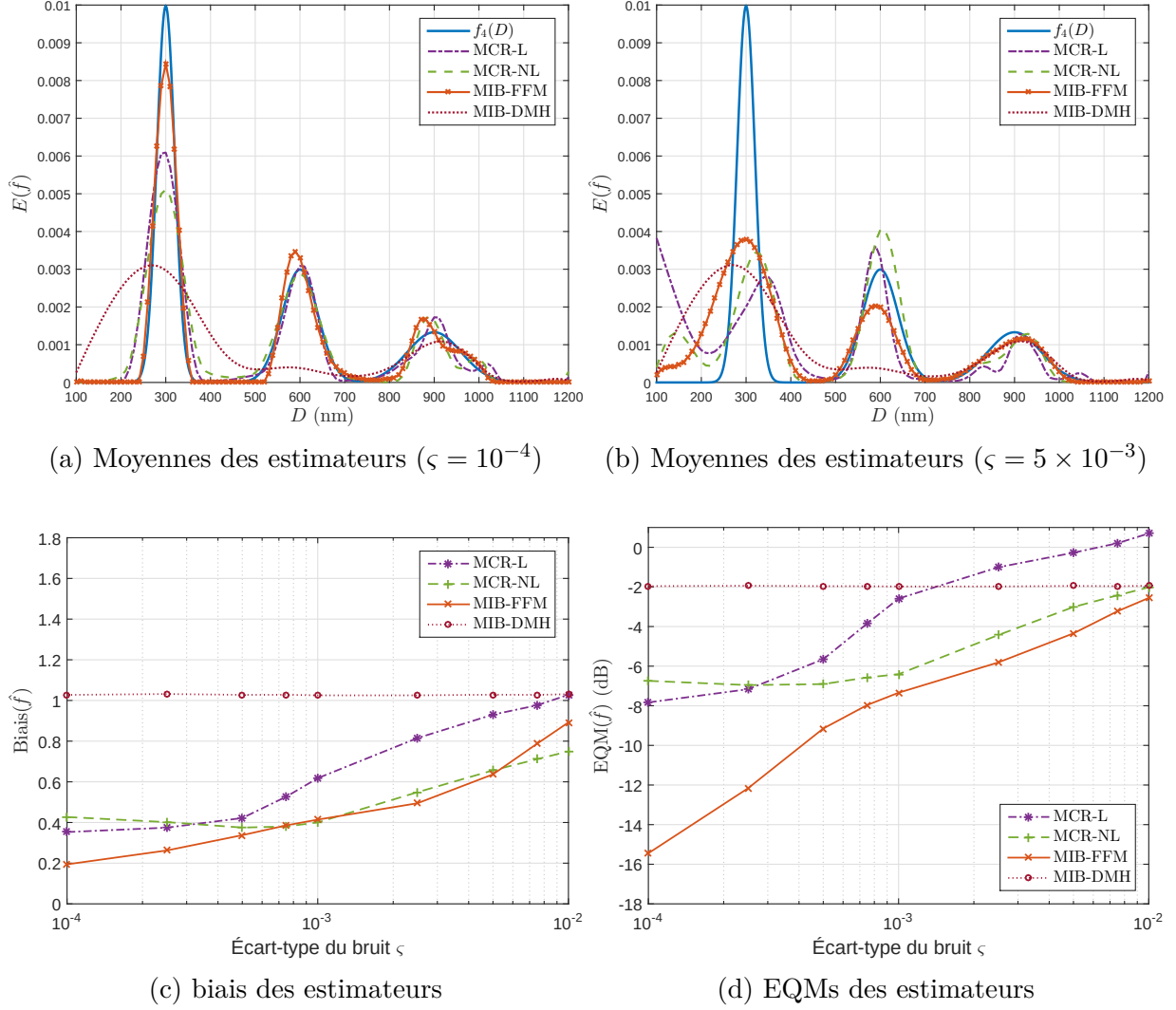


FIGURE 3.7 – Statistiques (moyenne, biais et EQM) sur l’estimation de la **DTP 4**, pour le vecteur $\mathbf{D} = [100 : 10 : 1200]$ nm, à partir des données simulées selon 7 angles de mesure.

3.5.2.3 Influence du choix des classes de diamètres sur l’estimation de la DTP

En comparant les EQMs d’estimation des DTPs 1, 2, 3 et 4 pour le même niveau de bruit, on constate que plus la DTP est polydisperse, plus l’EQM est faible. Ce résultat est obtenu dans le cas d’estimation des quatre DTPs pour le même vecteur de classes des diamètres $\mathbf{D}$. Or, l’intervalle de recherche (de 100 nm à 1000 nm) fixé pour l’estimation des DTPs 1 et 2 est trop large par rapport à leurs supports. On a plus de points avec des amplitudes nulles à estimer que de points d’amplitudes non nulles. Par conséquent, le résultat d’estimation donne une DTP avec une faible résolution et une EQM importante. Pour améliorer la résolution de la DTP estimée, il faut rétrécir l’intervalle de recherche et diminuer la largeur des classes de diamètre.

Nous avons réestimé les DTPs 1 et 2 en fixant des classes de diamètres définies sur des intervalles plus étroits. La DTP 1 est réestimée dans l’intervalle [150, 600] nm et la DTP 2 est réestimée dans l’intervalle [325, 775] nm. Nous utilisons des axes de diamètres composés du même nombre de points (91 points) que celui utilisé dans les simulations précédentes. Le pas d’échantillonnage est de 5 nm pour les deux DTPs. Les estimations de la DTP, obtenues par

la méthode MIB-FFM, sont comparées sur la figure 3.8 à celles obtenues en utilisant un axe composé de 91 points pris dans l'intervalle [100, 1000] nm. Les résultats montrent qu'en rétrécissant l'intervalle de recherche, on obtient une meilleure estimation de la DTP. La résolution est nettement améliorée dans le cas de l'estimation de la **DTP 2**. Sur la figure 3.9, nous comparons les EQMs sur l'estimation de la **DTP 1** pour les deux configurations des classes de diamètres. Les résultats montrent que l'EQM sur l'estimation de la DTP diminue en réduisant la largeur de l'intervalle de recherche. Le gain le plus important (jusqu'à 8 dB) est obtenu avec la méthode MIB-FFM aux faibles niveaux de bruit. Le gain est moins important pour les autres méthodes (autour de 1 dB).

La DTP estimée dépend donc du vecteur de classes de diamètres $\mathbf{D}$ qui est fixé par l'utilisateur. Les paramètres statistiques (diamètre moyen, écart-type de la DTP, ...), calculés à partir de l'estimation de la DTP, dépendent eux aussi du vecteur $\mathbf{D}$. Sur la figure 3.10, nous comparons les incertitudes sur l'estimation des paramètres statistiques (w_1 , w_2 , μ_1 , μ_2 , σ_1 et σ_2) des deux composantes de la **DTP 1** obtenues pour les deux classes de diamètres fixées précédemment. Les estimations de ces paramètres sont calculées à partir des estimations de la DTP obtenues par la méthode MIB-FFM. Les résultats montrent que les incertitudes sur l'estimation des paramètres statistiques sont considérablement réduites en rétrécissant l'axe des diamètres. Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'estimation des fractions et des diamètres moyens des composantes de la DTP. Les incertitudes sur l'estimation de ces paramètres sont inférieures à 5 %. Les incertitudes sur l'estimation des écarts-types restent très élevées. L'écart-type est le paramètre le plus difficile à estimer par rapport aux autres paramètres.

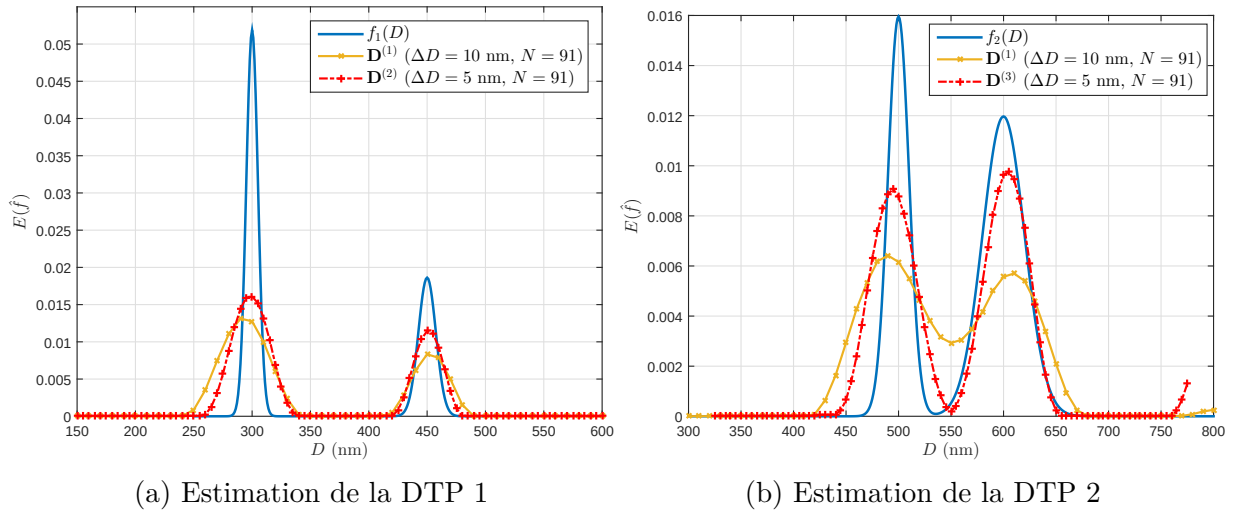


FIGURE 3.8 – Comparaison des estimations de la DTP obtenues par la méthode MIB-FFM pour deux vecteurs de classes de diamètres différents à partir des données simulées avec $\varsigma = 10^{-3}$: (a) estimation de la **DTP 1** pour $\mathbf{D}^{(1)} = [100 : 10 : 1000]$ nm et $\mathbf{D}^{(2)} = [150 : 5 : 600]$ nm ; et (b) estimation de la **DTP 2** pour $\mathbf{D}^{(1)} = [100 : 10 : 1000]$ nm et $\mathbf{D}^{(3)} = [325 : 5 : 775]$ nm.

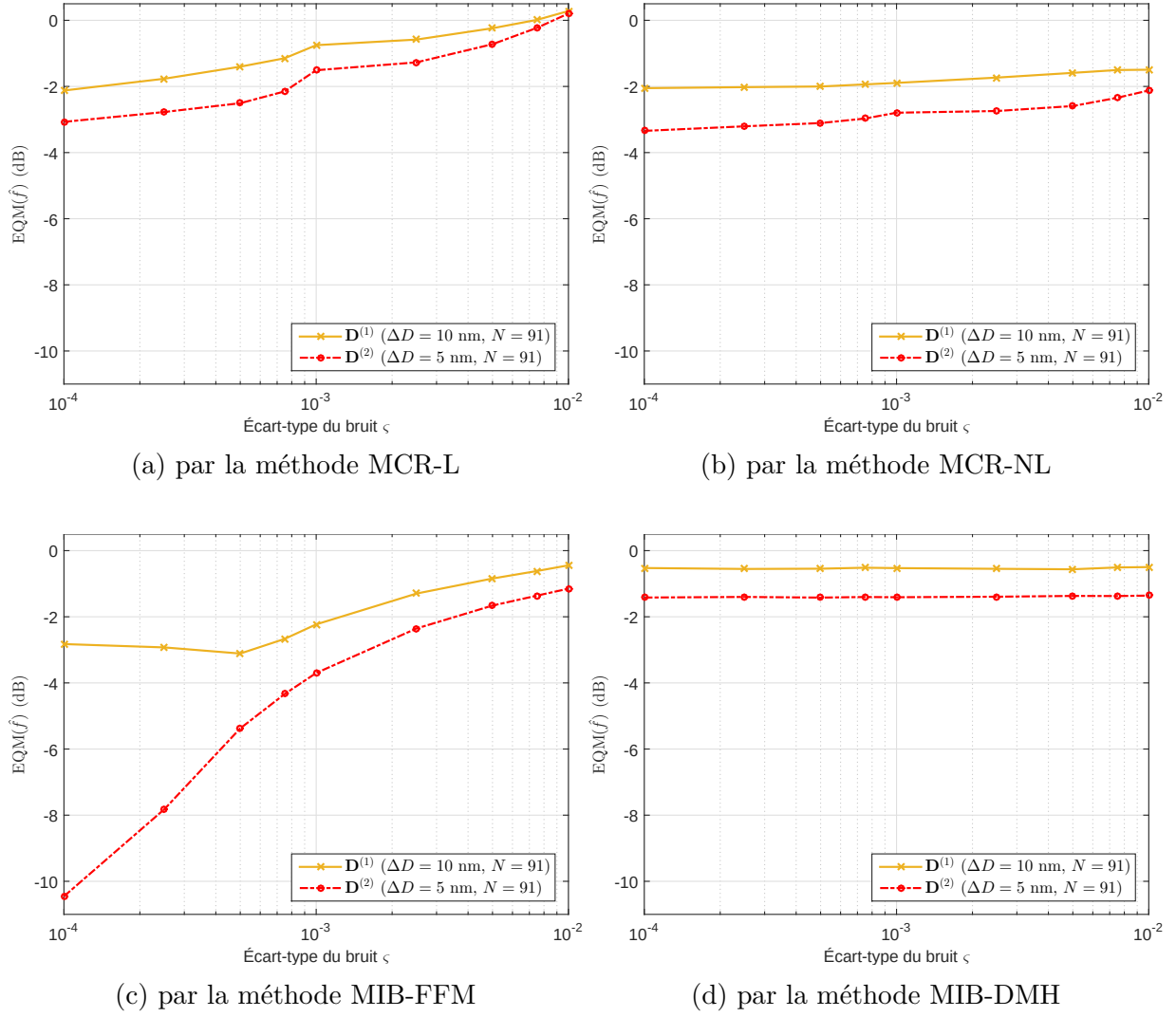


FIGURE 3.9 – EQMs sur l'estimation de la **DTP 1** obtenues pour les deux vecteurs de classes de diamètres $\mathbf{D}^{(1)} = [100 : 10 : 1000]$ nm et $\mathbf{D}^{(2)} = [150 : 5 : 600]$ nm.

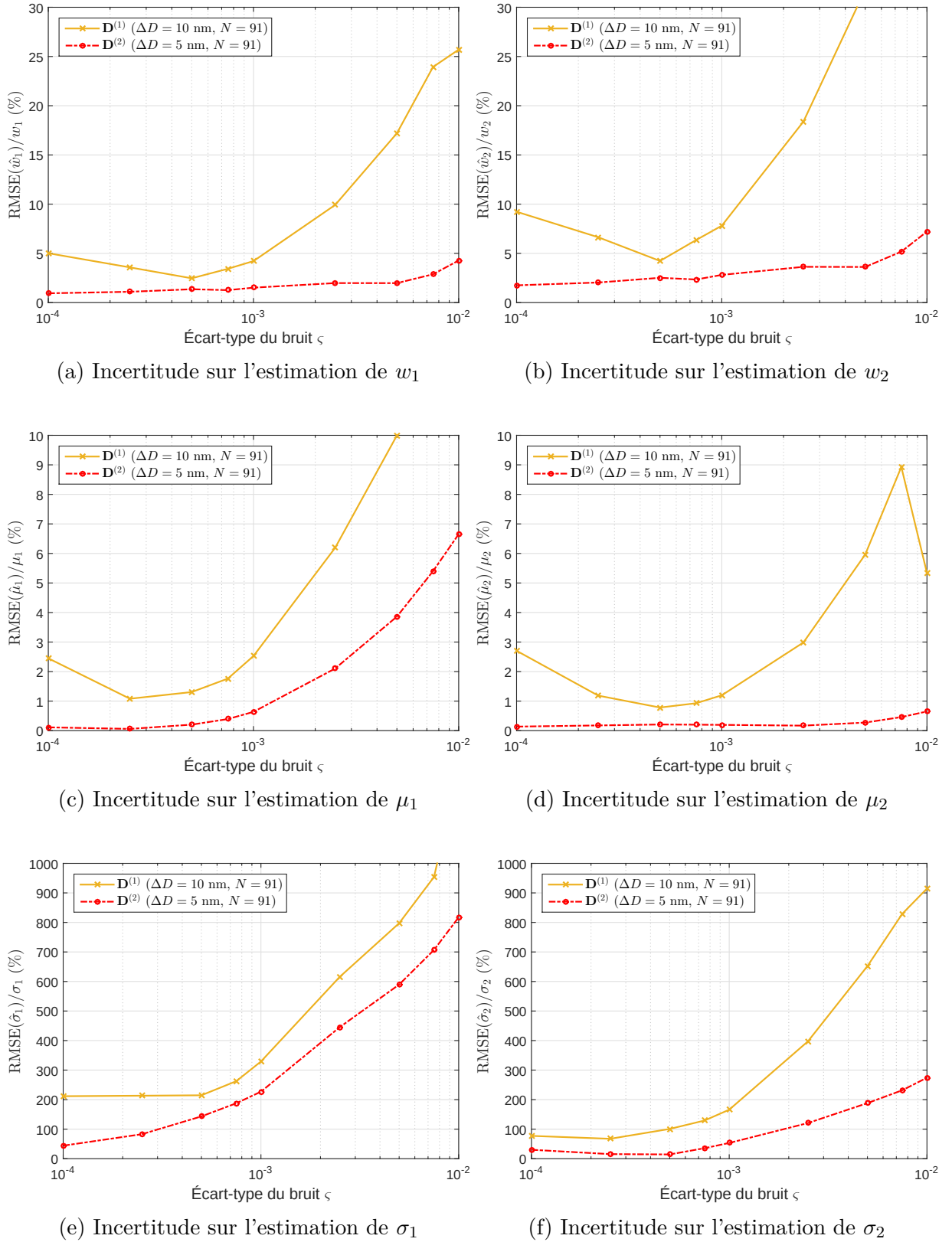


FIGURE 3.10 – Comparaisons des incertitudes sur l'estimation des diamètres moyens, écarts-types et fractions des deux composantes de la **DTP 1** par la méthode MIB-FFM obtenues pour deux vecteurs de classes de diamètres : $D^{(1)} = [100 : 10 : 1000]$ nm et $D^{(2)} = [150 : 5 : 600]$ nm.

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que la résolution non-linéaire du problème inverse d'estimation de la DTP donne de meilleurs résultats que sa résolution linéaire en utilisant des mesures de la SLS. L'analyse de données simulées montre que la méthode des moindres carrés non linéaire (MCR-NL) donne une estimation avec un biais et une EQM plus faibles que la méthode des moindres carrés linéaire (MCR-L). La méthode d'inférence bayésienne MIB-FFM permet d'améliorer davantage le biais et l'EQM sur l'estimation de la DTP comparativement aux autres méthodes. Cette amélioration est plus importante pour de faibles niveaux de bruit.

L'estimation de la DTP par l'approche non paramétrique dépend du vecteur de classes de diamètres fixé par l'utilisateur. Les paramètres statistiques calculés à partir de cette estimation dépendent eux aussi de ce vecteur. Les résultats ont montré qu'en choisissant un vecteur de classes de diamètres bien adapté au support de la DTP, la qualité d'estimation de la DTP et la résolution sont améliorées. Cependant, il est difficile de fixer un vecteur de classes de diamètres sans aucune connaissance *a priori* sur le support de la DTP comme dans le cas d'analyse de données expérimentales. Dans le prochain chapitre, nous présentons une méthode d'estimation qui permet de sélectionner automatiquement le vecteur de classes de diamètres.

Chapitre 4

Estimation de la DTP par un mélange de distributions normales

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode paramétrique pour l'estimation de la DTP à partir des données multi-angles des FACs d'intensité. Nous modélisons la DTP multimodale par un mélange de distributions gaussiennes. Le nombre de composantes de ce mélange est considéré comme un paramètre inconnu. Les paramètres de ce modèle sont estimés en utilisant une approche d'inférence bayésienne. Cette approche est résolue en utilisant un algorithme d'échantillonnage MCMC à sauts réversibles. Nous calculons les bornes de Cramér-Rao de l'estimation des paramètres du modèle utilisé. La méthode proposée est validée en utilisant des données simulées de la DLS multi-angles.

Sommaire

4.1	Introduction	75
4.2	Positionnement du problème	75
4.3	Estimation du modèle de mélange gaussien par une approche d'inférence bayésienne	76
4.3.1	Calcul de la densité de probabilité <i>a posteriori</i>	77
4.3.2	Inférence sur les paramètres du modèle GMM	79
4.3.3	Échantillonnage de la densité de probabilité <i>a posteriori</i>	80
4.4	Résultats et discussions	84
4.4.1	Convergence de l'algorithme RJMCMC	85
4.4.2	Analyse de performances	86
4.5	Bornes de Camér-Rao sur l'estimation des paramètres du modèle GMM	95
4.5.1	Calcul des BCRs	95
4.5.2	Analyse des BCRs en fonction des angles de mesure	97
4.5.3	Comparaison des BCRs avec des estimées dans le cas de simulations monomodales	100
4.6	Conclusions	102

4.1 Introduction

L'estimation de la DTP par l'approche non paramétrique nécessite une connaissance a priori sur l'étendue du support de la DTP afin de bien fixer les classes de diamètres. Ceci peut représenter un obstacle pour appliquer les méthodes d'estimation fondées sur cette approche dans le cas d'analyse des données expérimentales. Il est possible de faire une première estimation de la DTP sur un intervalle très large puis de refaire l'estimation sur l'intervalle contenant juste les segments où la première estimation n'est pas nulle. Selon la méthode d'estimation utilisée, cette procédure peut nécessiter plus de temps de calcul. De plus, comme on peut le remarquer sur les figures 3.4 et 3.5, l'estimation de la DTP sur un intervalle très large par rapport à son support peut donner une DTP non nulle sur des segments où la DTP réelle est nulle. Ceci ne permet pas de bien sélectionner un intervalle de diamètre effectif.

La solution, que nous proposons dans ce chapitre, est d'estimer la DTP en utilisant une méthode paramétrique. Il s'agit de modéliser la DTP par une fonction analytique paramétrée par quelques paramètres. Il suffit donc d'estimer ces paramètres pour déterminer la DTP. Le support de la DTP se détermine automatiquement en fonction des paramètres du modèle utilisé. Dans le cas de la modélisation de la DTP par une distribution normale par exemple, 99 % de la DTP est définie sur l'intervalle $[\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma]$ où μ et σ sont la moyenne et l'écart-type de la distribution gaussienne. L'avantage de l'estimation paramétrique de la DTP réside aussi dans la taille réduite des paramètres à estimer. Plusieurs fonctions analytiques peuvent être utilisées pour décrire la forme d'une DTP monomodale. Les distributions normale et log-normale sont les plus utilisées [Xu00]. Cependant, ces fonctions analytiques ne permettent pas de décrire une DTP multimodale. Dans ce cas, chaque mode de la DTP multimodale, qui représente une distribution monomodale, peut être modélisé par une fonction analytique. Ainsi, la DTP multimodale est modélisée par la somme pondérée de ces fonctions analytiques, ce qui correspond à un mélange de distributions. Parmi les mélanges de distributions, le mélange de distributions gaussiennes est le plus utilisé pour décrire les distributions multimodales, y compris des distributions asymétriques.

4.2 Positionnement du problème

Nous cherchons à estimer pour chaque mode d'une DTP multimodale son diamètre moyen, son écart-type qui mesure la largeur de ce mode et son poids. Il est commode de décrire chaque mode par une distribution gaussienne paramétrée par une moyenne et un écart-type. Donc, la DTP multimodale peut être modélisée par un mélange de distributions gaussiennes (*Gaussian Mixture Model* (GMM)). La DTP peut s'écrire comme suit :

$$f(D) = \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(D - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (4.1)$$

où k est le nombre de composantes du mélange. w_i , μ_i et σ_i sont respectivement le poids, la moyenne et l'écart-type de la $i^{\text{ème}}$ composante du GMM. Les poids des composantes du mélange prennent des valeurs entre 0 et 1 et vérifient la condition $\sum_{i=1}^k w_i = 1$. Pour donner plus de flexibilité à ce modèle, nous supposons que le nombre de composantes du modèle, k , est inconnu. Pour estimer la DTP, il suffit donc d'estimer le nombre de composantes et les paramètres de ce modèle.

En modélisant la DTP par un modèle GMM, la FAC d'intensité s'exprime comme suit :

$$g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) = 1 + \beta(\theta_r) \left(\frac{1}{h(\theta_r)} \sum_{i=1}^k \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(D-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2} - \frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D} \tau_m\right) S(\theta_r, D) dD \right)^2, \quad (4.2)$$

où

$$h(\theta_r) = \sum_{i=1}^k \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(D-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) S(\theta_r, D) dD. \quad (4.3)$$

On dispose d'un ensemble de mesures de FACs d'intensité acquises à R angles de diffusion. Nous supposons que ces mesures bruitées sont modélisées par le modèle statistique (3.1). Les bruits sur les mesures acquises à l'angle θ_r sont supposés indépendants et identiquement distribués selon une loi gaussienne de moyenne nulle et de variance $\varsigma^2(\theta_r)$. Les variances des bruits, ς^2 , sont supposées inconnues. Les paramètres du modèle GMM de la DTP seront estimés à partir du vecteur $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$ des mesures multi-angles des FACs en se basant sur les modèles (4.2) et (4.3).

Le modèle GMM de la DTP est invariant à la permutation des indices $\{i = 1, \dots, k\}$ de ses composantes. Il est donc important d'adopter un étiquetage unique pour l'identifiabilité des composantes. Pour faire simple, nous adoptons l'étiquetage vérifiant : $\mu_1 < \mu_2 < \dots < \mu_k$. Notons pour la suite : $\mathbf{w} = [w_1, \dots, w_k]^\top$, $\boldsymbol{\mu} = [\mu_1, \dots, \mu_k]^\top$ et $\boldsymbol{\sigma} = [\sigma_1, \dots, \sigma_k]^\top$. Ces vecteurs ont une taille variable. Ils sont donc définis dans des espaces de dimension variable.

4.3 Estimation du modèle de mélange gaussien par une approche d'inférence bayésienne

Le problème d'estimation d'une DTP modélisée par un modèle GMM avec un nombre inconnu de composantes peut être traité comme un problème de sélection entre modèles. Il s'agit de faire varier le nombre de composantes k et d'estimer les paramètres du modèle GMM pour chaque nombre donné. Pour cela, la méthode du maximum de vraisemblance peut être utilisée. On obtient donc un ensemble de modèles qui représentent des solutions potentielles. L'estimation de la DTP est obtenue en faisant une sélection d'un modèle parmi les modèles obtenus. Cependant, cette méthode est trop gourmande en temps de calcul. Une solution alternative est d'estimer une seule fois les paramètres d'un modèle avec un nombre de composantes très élevé. L'estimation de la DTP est donnée par le mélange des composantes dont les poids sont non nuls. Cette solution n'est pas efficace dans le cas où le nombre réel de composantes est très faible par rapport au nombre fixé.

Cette problématique peut être rencontrée aussi dans différents problèmes où la dimension de l'objet de l'inférence n'est pas fixe tels que : la régression, la reconnaissance d'objets, la segmentation d'images, etc. L'approche bayésienne est attractive pour résoudre de tels problèmes [Gre95]. De plus, l'inférence sur les paramètres peut être réalisée en utilisant un algorithme MCMC dit à sauts réversibles [Gre95] développé pour traiter ce genre de problèmes de dimension variable. Richardson et Green [RG97] ont traité le problème d'estimation des paramètres d'un mélange de distributions avec un nombre inconnu de composantes en utilisant un modèle bayésien hiérarchique. Ils ont considéré le cas particulier du mélange de distributions normales.

Contrairement à notre problème, les paramètres sont estimés directement à partir des observations distribuées selon le mélange. Ils ont démontré l'efficacité de l'algorithme MCMC à sauts réversibles pour simuler les paramètres de ce mélange à partir de leur densité *a posteriori*.

Dans la suite, nous détaillons la méthode bayésienne que nous proposons pour estimer, en même temps, le nombre de composantes de mélange et leurs paramètres. Cette méthode sera référencée comme MIB-GMM. Nous considérons k comme une variable aléatoire discrète et les paramètres $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\varsigma}^2$ comme des vecteurs aléatoires. L'inférence sur les paramètres (k , $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$) est faite sur la base de leur densité de probabilité conjointe *a posteriori* conditionnellement aux observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$. Cherchons dans un premier temps à déterminer cette densité *a posteriori* conjointe.

4.3.1 Calcul de la densité de probabilité *a posteriori*

La densité de probabilité *a posteriori* conjointe des variables k , $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\varsigma}^2$ étant donnés des observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$ peut s'exprimer, en utilisant la règle de Bayes, comme suit :

$$p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varsigma}^2 | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}) = \frac{p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varsigma}^2) p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) p(\boldsymbol{\varsigma}^2)}{p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)})}, \quad (4.4)$$

où $p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varsigma}^2)$ est la fonction de vraisemblance qui exprime la probabilité d'avoir les observations $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}$ étant donnés les paramètres k , $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\sigma}$, et $\boldsymbol{\varsigma}^2$. $p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma})$ est la densité de probabilité *a priori* conjointe des paramètres du modèle GMM, exprimant ainsi les connaissances disponibles *a priori* sur ces paramètres. $p(\boldsymbol{\varsigma}^2)$ est la densité de probabilité *a priori* conjointe des variances des bruits à tous les angles d'observation. Ces deux densités *a priori* sont séparées parce que les paramètres du modèle GMM sont indépendants des variances des bruits. $p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)})$ est une constante de normalisation.

Compte tenu des hypothèses d'indépendance des mesures des FACs aux différents angles d'observation et de la nature du bruit sur ces mesures (gaussien centré de variance ς_r^2), la fonction de vraisemblance s'exprime par :

$$p(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varsigma}^2) = \prod_{r=1}^R (2\pi\varsigma_r^2)^{-\frac{M_r}{2}} \exp\left(-\frac{\chi_r^2(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma})}{2\varsigma_r^2}\right), \quad (4.5)$$

où la fonction $\chi_r^2(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma})$ est la somme des résidus entre la FAC mesurée $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau)$ et la FAC $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau)$ calculée en fonction des paramètres k , $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\chi_r^2(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) = \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) \right)^2. \quad (4.6)$$

Cette fonction se calcule en évaluant numériquement les intégrales (4.2) et (4.3).

Le poids, la moyenne et l'écart-type d'une même composante normale du mélange sont des paramètres indépendants. Leur densité de probabilité *a priori* conjointe se simplifie comme suit :

$$p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) = p(k)p(\mathbf{w}|k)p(\boldsymbol{\mu}|k)p(\boldsymbol{\sigma}|k), \quad (4.7)$$

où $p(k)$ est la loi *a priori* sur le nombre de composantes, k . $p(\mathbf{w}|k)$, $p(\boldsymbol{\mu}|k)$ et $p(\boldsymbol{\sigma}|k)$ sont respectivement les densités *a priori* des paramètres $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$ étant donné un modèle GMM

avec k composantes. Nous considérons que l'on a les mêmes chances de retrouver, sans aucune information préalable sur la DTP, une DTP monomodale ($k = 1$), une DTP bimodale ($k = 2$), une DTP avec trois modes ou plus. Il est donc naturel de considérer une loi *a priori* discrète uniforme pour la variable k . Toutefois, nous fixons un nombre maximal des modes que l'on note k_{max} . La loi *a priori* de k s'exprime donc par :

$$p(k) = \begin{cases} \frac{1}{k_{max}}, & \text{si } 1 \leq k \leq k_{max}, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.8)$$

Les poids w_i ne peuvent prendre que des valeurs entre 0 et 1 et leur somme doit être égale à 1. Il est donc approprié d'utiliser une distribution de Dirichlet comme densité *a priori* pour $\mathbf{w}$ [RG97, RC04]. Par souci de simplicité, nous utilisons une distribution de Dirichlet symétrique $\mathcal{D}_k(1, \dots, 1)$. La loi *a priori* $p(\mathbf{w}|k)$ s'exprime donc comme suit :

$$p(\mathbf{w}|k) = (k-1)! \delta(1 - \sum_{i=1}^k w_i) \prod_{i=1}^k \mathbb{I}_{[0,1]}(w_i), \quad (4.9)$$

où nous définissons les fonctions $\mathbb{I}_{[c,d]}(x)$ et $\delta(x)$ comme suit :

$$\mathbb{I}_{[c,d]}(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } c \leq x \leq d, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (4.10)$$

et

$$\delta(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x = 0, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.11)$$

Nous utilisons une loi uniforme comme densité *a priori* pour la moyenne de chaque composante, $\mu_i \sim \mathcal{U}((0, \mu_{max}])$. Étant donné que les moyennes des différentes composantes sont indépendantes, leur densité *a priori* conjointe s'exprime comme suit :

$$p(\boldsymbol{\mu}|k) = \prod_{i=1}^k \frac{\mathbb{I}_{(0, \mu_{max}]}(\mu_i)}{\mu_{max}}, \quad (4.12)$$

où μ_{max} est la limite supérieure de la taille que la technique de la DLS permette de mesurer. Nous utilisons aussi une loi uniforme pour l'écart-type σ_i entre deux limites σ_{min} et σ_{max} . Étant donné que les écarts-types des différentes composantes sont indépendants, leur densité *a priori* conjointe s'exprime comme suit :

$$p(\boldsymbol{\sigma}|k) = \prod_{i=1}^k \frac{\mathbb{I}_{[\sigma_{min}, \sigma_{max}]}(\sigma_i)}{(\sigma_{max} - \sigma_{min})}. \quad (4.13)$$

Enfin, nous utilisons la densité *a priori* de Jeffreys exprimée par (3.16) pour les variances $\boldsymbol{\varsigma}^2$.

En combinant les expressions de la fonction de vraisemblance et des densités *a priori* des différents paramètres, nous obtenons l'expression suivante de la densité *a posteriori* :

$$\begin{aligned} p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varsigma}^2 | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}) &\propto \frac{(k-1)! \delta(1 - \sum_{i=1}^k w_i)}{k_{max}} \prod_{i=1}^k \frac{\mathbb{I}_{[0,1]}(w_i) \mathbb{I}_{(0, \mu_{max}]}(\mu_i) \mathbb{I}_{[\sigma_{min}, \sigma_{max}]}(\sigma_i)}{\mu_{max} (\sigma_{max} - \sigma_{min})} \\ &\times \prod_{r=1}^R (2\pi)^{-\frac{M_r}{2}} \binom{2}{\varsigma_r}^{-\frac{M_r}{2}-1} \exp\left(-\frac{\chi_r^2}{2\varsigma_r^2}\right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

4.3.2 Inférence sur les paramètres du modèle GMM

On s'intéresse à estimer seulement les paramètres du modèle GMM de la DTP tout en ignorant les variances des bruits. La densité de probabilité conjointe *a posteriori* des paramètres d'intérêt est obtenue en marginalisant la densité (4.14) par rapport aux paramètres de nuisance ς^2 (voir le détail de la marginalisation dans l'annexe B.1). La densité *a posteriori* marginale des paramètres du modèle GMM s'exprime par :

$$p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}) \propto \frac{(k-1)! \delta(1 - \sum_{i=1}^k w_i)}{k_{max}} \prod_{i=1}^k \frac{\mathbb{I}_{[0,1]}(w_i) \mathbb{I}_{(0, \mu_{max})}(\mu_i) \mathbb{I}_{[\sigma_{min}, \sigma_{max})}(\sigma_i)}{\mu_{max}(\sigma_{max} - \sigma_{min})} \times \prod_{r=1}^R \pi^{-\frac{M_r}{2}} \Gamma\left(\frac{M_r}{2}\right) \left(\chi_r^2(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma})\right)^{-\frac{M_r}{2}}. \quad (4.15)$$

Sur la base de cette densité, il est possible d'inférer plusieurs estimations des paramètres du modèle GMM. Deux estimateurs bayésiens peuvent être utilisés pour estimer les paramètres du modèle GMM de la DTP : le maximum *a posteriori* ou la moyenne *a posteriori*. Les estimations des paramètres du modèle GMM de la DTP s'expriment par l'estimateur MAP comme suit :

$$[\hat{k}, \hat{\mathbf{w}}_{\text{MAP}}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{MAP}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{MAP}}]^\top = \arg \max_{k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}} \left\{ p(k = \hat{k}, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}) \right\}. \quad (4.16)$$

Les estimations des paramètres du modèle GMM, conditionnellement à $k = \hat{k}$, s'expriment par l'estimateur MMSE comme suit :

$$[\hat{\mathbf{w}}_{\text{MMSE}}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{MMSE}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{MMSE}}]^\top = \mathbb{E} \left[[\mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}]^\top | k = \hat{k} \right], \quad (4.17)$$

où $\mathbb{E}[\cdot]$ représente l'espérance mathématique.

La densité *a posteriori* calculée (4.15) est multidimensionnelle et fortement non-linéaire. De plus, elle n'est connue qu'à une constante multiplicative près. Il est donc difficile de dériver les formes analytiques exactes des estimateurs bayésiens des paramètres du modèle GMM. Pour surmonter ce problème, nous utilisons un algorithme d'échantillonnage fondé sur les méthodes MCMC pour simuler une série d'échantillons distribués selon la densité de probabilité d'intérêt. Une chaîne de Markov de longueur finie est donc générée : $\{\mathbf{x}^{(t)}\}_{t=0, \dots, L}$ où $\mathbf{x}^{(t)} = [k^{(t)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)}]^\top$. Ces échantillons sont utilisés pour avoir des approximations des estimateurs MAP ou MMSE. Les estimations des paramètres k , $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$ par le MAP sont approximées par l'échantillon $\mathbf{x}^{(t_m)}$ pour lequel la densité *a posteriori* prend la valeur maximale :

$$[\hat{k}, \hat{\mathbf{w}}_{\text{MAP}}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{MAP}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{MAP}}]^\top = [k^{(t_m)}, \mathbf{w}^{(t_m)}, \boldsymbol{\mu}^{(t_m)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t_m)}]^\top, \quad (4.18)$$

où

$$t_m = \arg \max_{t \in \{L_0, \dots, L\}} \left(p(k^{(t)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}) \right). \quad (4.19)$$

Les moyennes *a posteriori* sont approximées par la loi des grands nombres comme suit :

$$\hat{\mathbf{w}}_{\text{MMSE}} = \frac{1}{L_e} \sum_{\substack{t=L_0+1 \\ k=\hat{k}}}^{t=L} \mathbf{w}^{(t)}, \quad (4.20)$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{MMSE}} = \frac{1}{L_e} \sum_{\substack{t=L_0+1 \\ k=\hat{k}}}^{t=L} \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \quad (4.21)$$

et

$$\hat{\sigma}_{\text{MMSE}} = \frac{1}{L_e} \sum_{\substack{t=L_0+1 \\ k=\hat{k}}}^{t=L} \sigma^{(t)}, \quad (4.22)$$

où L est la longueur totale de la chaîne de Markov générée et L_0 est la longueur de la période de chauffage. L_e est le nombre d'itérations, entre L_0 et L , correspondantes à $k = \hat{k}$. L'estimation de la DTP est obtenue, en utilisant les estimations des paramètres du modèle GMM, comme suit :

$$\hat{f}(D) = \sum_{i=1}^{\hat{k}} \frac{\hat{w}_i}{\sqrt{2\pi}\hat{\sigma}_i} \exp\left(-\frac{(D - \hat{\mu}_i)^2}{2\hat{\sigma}_i^2}\right). \quad (4.23)$$

Dans ce qui suit, nous détaillons l'algorithme MCMC que nous proposons d'utiliser pour générer des échantillons distribués suivant la densité *a posteriori* cible.

4.3.3 Échantillonnage de la densité de probabilité *a posteriori*

Les algorithmes classiques tels que l'échantillonneur de Gibbs ou l'algorithme de Metropolis-Hasting ne sont pas adaptés pour échantillonner une densité de probabilité définie sur un espace de dimension variable. La méthodologie proposée par Green [Gre95] permet de développer des algorithmes MCMC spécifiquement conçus pour échantillonner une densité de probabilité définie sur des espaces trans-dimensionnels. L'algorithme est appelé algorithme MCMC à sauts réversibles (*Reversible Jump* MCMC (RJMCMC)). Cette stratégie permet de faire des transitions (passages) entre des espaces de dimensions différentes. Son concept réside dans l'introduction des variables aléatoires auxiliaires pour satisfaire la condition d'appariement de dimensions ("*dimension matching*"). La transition entre les espaces de dimensions différentes se fait en utilisant une transformation bijective ou réversible c'est-à-dire que la transition inverse est aussi possible. Cette stratégie d'échantillonnage est manifestement pertinente pour simuler les paramètres du modèle GMM proposé pour modéliser la DTP.

Nous proposons donc d'utiliser l'algorithme MCMC à sauts réversibles pour échantillonner la densité *a posteriori* cible (4.15). Il est possible de procéder de différentes manières pour passer d'un modèle avec un certain nombre de composantes vers un autre modèle avec un nombre différent de composantes. Par exemple, on peut ajouter/supprimer une ou plusieurs composantes à la fois. On peut aussi diviser une composante en plusieurs nouvelles composantes ou fusionner deux ou plusieurs composantes en une seule nouvelle composante. Nous adoptons une manière simple où le nombre de composantes augmente ou diminue seulement de 1. L'algorithme RJMCMC que nous proposons est similaire à celui utilisé dans [RG97]. À partir d'un point initial, une itération consiste à balayer systématiquement les étapes suivantes :

Algorithm 4 Algorithme RJMCMC pour l'échantillonnage de la densité (4.15)
à l'itération t :

- (a) mettre à jour le vecteur des poids $\mathbf{w}$,
 - (b) mettre à jour les vecteurs des diamètres moyens $\boldsymbol{\mu}$ et des écarts-types $\boldsymbol{\sigma}$,
 - (c) diviser une composante en deux nouvelles composantes ou fusionner deux composantes en une seule composante.
-

Dans les mouvements de types (a) et (b), le nombre de composantes, k , reste fixe. Nous utilisons donc des échantillonneurs MCMC classiques. Cependant, le nombre k est incrémenté ou décrémenté de 1 dans le mouvement de type (c). Il est donc nécessaire d'appliquer, dans cette étape, une stratégie d'échantillonnage MCMC avec des sauts réversibles entre les espaces de dimensions différentes.

(a) Mise à jour du vecteur des poids $\mathbf{w}$

Pour mettre à jour le vecteur des poids $\mathbf{w}$, nous utilisons l'échantillonneur de Gibbs à plusieurs étages [GG84, RC04]. Il s'agit de diviser le vecteur $\mathbf{w}$ en un ensemble de blocs d'une variable ou plus et simuler successivement la densité de chaque bloc conditionnellement à tous les autres paramètres. Nous considérons des blocs de deux variables (w_{2i-1}, w_{2i}) de deux composantes adjacentes. Si k est impair, le paramètre w_k garde son état précédent. À l'itération t , les échantillons ($w_{2i-1}^{(t)}, w_{2i}^{(t)}$) sont simulés selon la densité conjointe conditionnelle $p(w_{2i-1}, w_{2i} | k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t,i)}, \boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})$ où le vecteur $\mathbf{w}^{(t,i)}$ est donné par $\mathbf{w}^{(t,i)} = [w_1^{(t)}, \dots, w_{2i-2}^{(t)}, w_{2i-1}^{(t-1)}, \dots, w_k^{(t-1)}]^\top$. Pour cela, l'algorithme de Metropolis-Hastings à marche aléatoire est utilisé.

Les échantillons candidats $w_{2i-1}^{(c)}$ et $w_{2i}^{(c)}$ sont générés respectivement au voisinage de $w_{2i-1}^{(t-1)}$ et $w_{2i}^{(t-1)}$ selon la densité instrumentale normale suivante :

$$\begin{bmatrix} w_{2i-1}^{(c)} \\ w_{2i}^{(c)} \end{bmatrix} \sim \mathcal{N} \left(\begin{bmatrix} w_{2i-1}^{(t-1)} \\ w_{2i}^{(t-1)} \end{bmatrix}, v^2 \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \right). \quad (4.24)$$

v^2 est un paramètre qui permet de régler la largeur du voisinage et par conséquent il permet de contrôler le taux d'acceptation ou la vitesse de convergence. Cette densité instrumentale permet de conserver l'égalité $\sum_i w_i = 1$ si le vecteur initial des poids la vérifie. Étant donné que cette densité instrumentale est symétrique, la probabilité d'acceptation des deux candidats ($w_{2i-1}^{(c)}, w_{2i}^{(c)}$) s'exprime, à l'aide de la relation (3.27), comme suit :

$$\rho_1 = \min \left\{ 1, \frac{p(k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})}{p(k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t,i)}, \boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})} \right\}, \quad (4.25)$$

où $\mathbf{w}^{(c)}$ et $\mathbf{w}^{(t,i)}$ sont donnés par $\mathbf{w}^{(c)} = [w_1^{(t)}, \dots, w_{2i-2}^{(t)}, w_{2i-1}^{(c)}, w_{2i}^{(c)}, w_{2i+1}^{(t-1)}, \dots, w_k^{(t-1)}]^\top$ et $\mathbf{w}^{(t,i)} = [w_1^{(t)}, \dots, w_{2i-2}^{(t)}, w_{2i-1}^{(t-1)}, w_{2i}^{(t-1)}, w_{2i+1}^{(t-1)}, \dots, w_k^{(t-1)}]^\top$.

(b) Mise à jour des vecteurs $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$

Dans ce mouvement, les vecteurs des diamètres moyens $\boldsymbol{\mu}$ et des écarts-types $\boldsymbol{\sigma}$ sont mis à jour simultanément. À l'itération t , les échantillons $\boldsymbol{\mu}^{(t)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t)}$ sont simulés selon la densité conjointe conditionnelle $p(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma} | k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t)}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})$. Nous utilisons la stratégie d'échantillonnage MCMC de Metropolis-Hastings à marche aléatoire. Les nouveaux candidats $\boldsymbol{\mu}^{(c)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(c)}$ sont générés respectivement au voisinage de $\boldsymbol{\mu}^{(t-1)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}$ en utilisant des densités instrumentales gaussiennes comme suit :

$$\boldsymbol{\mu}^{(c)} \sim q_{\boldsymbol{\mu}}(\boldsymbol{\mu} | \boldsymbol{\mu}^{(t-1)}) = \mathcal{N}(\boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \zeta^2 \mathbf{I}_{k^{(t-1)}}), \quad (4.26)$$

et

$$\boldsymbol{\sigma}^{(c)} \sim q_{\boldsymbol{\sigma}}(\boldsymbol{\sigma} | \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}) = \mathcal{N}(\boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}, \vartheta^2 \mathbf{I}_{k^{(t-1)}}), \quad (4.27)$$

où ζ^2 et ϑ^2 sont des paramètres pour contrôler les pas de la marche aléatoire. $\mathbf{I}_{k^{(t-1)}}$ est la matrice d'identité ($k^{(t-1)} \times k^{(t-1)}$). Étant donné que ces densités instrumentales sont symétriques, les échantillons candidats sont acceptés avec la probabilité d'acceptation :

$$\rho_2(\boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}) = \min \left\{ 1, \frac{p(k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})}{p(k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})} \right\}. \quad (4.28)$$

Algorithm 5 Sous algorithme de mise à jour du vecteur des poids $\mathbf{w}$

Étant donnés $k^{(t-1)}$, $\mathbf{w}^{(t-1)}$, $\boldsymbol{\mu}^{(t-1)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}$:

- si $k^{(t-1)} = 1$ alors prendre $w_1^{(t)} = w_1^{(t-1)}$.
 - sinon, on met à jour les poids comme suit :
 1. pour $i = 1, \dots, \frac{k^{(t-1)}}{2}$ si $k^{(t-1)}$ est pair ou $i = 1, \dots, \frac{k^{(t-1)}-1}{2}$ si $k^{(t-1)}$ est impair :
 - i. générer un nombre aléatoire $\varepsilon \sim \mathcal{N}(0, v^2)$,
 - ii. définir des nouveaux candidats : $\begin{cases} w_{2i-1}^{(c)} = w_{2i-1}^{(t-1)} + \varepsilon, \\ w_{2i}^{(c)} = w_{2i}^{(t-1)} - \varepsilon, \end{cases}$
 - iii. calculer la probabilité d'acceptation ρ_1 donnée par (4.25),
 - iv. prendre $[w_{2i-1}^{(t)}, w_{2i}^{(t)}]^\top = \begin{cases} [w_{2i-1}^{(c)}, w_{2i}^{(c)}]^\top & \text{avec la probabilité } \rho_1, \\ [w_{2i-1}^{(t-1)}, w_{2i}^{(t-1)}]^\top & \text{avec la probabilité } 1 - \rho_1. \end{cases}$
 2. prendre $w_{k^{(t-1)}}^{(t)} = w_{k^{(t-1)}}^{(t-1)}$ si $k^{(t-1)}$ est impair,
 3. mettre $\mathbf{w}^{(t)} = [w_1^{(t)}, \dots, w_{k^{(t-1)}}^{(t)}]^\top$.
-

Algorithm 6 Sous algorithme de mise à jour des vecteurs $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$

Étant donnés $\mathbf{w}^{(t)}$, $\boldsymbol{\mu}^{(t-1)}$, $\boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}$:

1. générer un candidat $\boldsymbol{\mu}^{(c)} \sim \mathcal{N}(\boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \zeta^2 \mathbf{I}_{k^{(t-1)}})$.
 2. générer un candidat $\boldsymbol{\sigma}^{(c)} \sim \mathcal{N}(\boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}, \vartheta^2 \mathbf{I}_{k^{(t-1)}})$.
 3. appliquer la règle d'acceptation de Metropolis-Hastings :
 - i. calculer la probabilité d'acceptation ρ_2 donnée par (4.28),
 - ii. prendre $[\boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)}]^\top = \begin{cases} [\boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}]^\top & \text{avec la probabilité } \rho_2, \\ [\boldsymbol{\mu}^{(t-1)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t-1)}]^\top & \text{avec la probabilité } 1 - \rho_2. \end{cases}$
-

(c) Mise à jour du nombre de composantes k

Dans l'étape (c), nous mettons à jour le nombre de composantes k . Un choix aléatoire équiprobable est fait entre un processus de division ou un processus de fusion. Dans un processus de division, une composante d'un indice i^* , choisi au hasard, est remplacée par deux nouvelles

composantes d'indices i_1 et i_2 . On fait donc un saut d'un modèle de $k^{(t-1)}$ composantes ($3k^{(t-1)}$ paramètres) vers un modèle de $k^{(t-1)} + 1$ composantes ($3k^{(t-1)} + 3$ paramètres). Pour satisfaire la condition d'appariement de dimensions [Gre95], nous devons générer trois variables auxiliaires u_1, u_2 et u_3 . La stratégie de *Green* donne une grande flexibilité dans le choix de la transformation bijective $(\mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}) = T(\mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)}, u_1, u_2, u_3)$ afin de passer entre les deux modèles. Nous utilisons la même transformation proposée dans [RC04] pour créer les paramètres des nouvelles composantes. Les variables auxiliaires sont générées selon une loi uniforme : $u_1, u_2, u_3 \sim \mathcal{U}[0, 1]$. Les paramètres de nouvelles composantes sont générés comme suit :

$$\begin{aligned} w_{i_1}^{(c)} &= u_1 w_{i_*}^{(t)}, & w_{i_2}^{(c)} &= (1 - u_1) w_{i_*}^{(t)}, \\ \mu_{i_1}^{(c)} &= u_2 \mu_{i_*}^{(t)}, & \mu_{i_2}^{(c)} &= \frac{w_{i_*}^{(t)} - u_2 w_{i_1}^{(c)}}{w_{i_*}^{(t)} - w_{i_1}^{(c)}} \mu_{i_*}^{(t)}, \\ \sigma_{i_1}^{(c)} &= u_3 \sigma_{i_*}^{(t)}, & \sigma_{i_2}^{(c)} &= \frac{w_{i_*}^{(t)} - u_3 w_{i_1}^{(c)}}{w_{i_*}^{(t)} - w_{i_1}^{(c)}} \sigma_{i_*}^{(t)}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Les paramètres des autres composantes sont maintenus inchangés. Le modèle candidat $(k^{(t-1)} + 1, \mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)})$ est accepté avec la probabilité $\rho_3 = \min\{1, A_d\}$ où

$$A_d = \frac{\pi_{(k^{(t-1)}+1)k^{(t-1)}} p(k^{(t-1)} + 1, \mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})}{\pi_{k^{(t-1)}(k^{(t-1)}+1)} p(k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})} |J_d|. \quad (4.30)$$

π_{mn} est la probabilité de passer d'un modèle de m composantes vers un modèle de n composantes. En respectant $\pi_{m(m+1)} + \pi_{m(m-1)} = 1$, ces probabilités sont : $\pi_{1(2)} = 1$, $\pi_{k_{max}(k_{max}-1)} = 1$ et $\pi_{m(m+1)} = 0.5$ autrement. J_d est le Jacobien de la transformation $(\mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}) = T(\mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)}, u_1, u_2, u_3)$. La valeur absolue de son déterminant est :

$$|J_d| = \left| \frac{\partial(\mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)})}{\partial(\mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)}, u_1, u_2, u_3)} \right| = \frac{w_{i_*}^{(t)^3} \mu_{i_*}^{(t)} \sigma_{i_*}^{(t)}}{(1 - u_1)^2}. \quad (4.31)$$

Si le modèle candidat est accepté alors nous prenons $k^{(t)} = k^{(t-1)} + 1$, $\mathbf{w}^{(t)} = \mathbf{w}^{(c)}$, $\boldsymbol{\mu}^{(t)} = \boldsymbol{\mu}^{(c)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t)} = \boldsymbol{\sigma}^{(c)}$. Dans le cas contraire, nous prenons $k^{(t)} = k^{(t-1)}$ et nous gardons les échantillons $\mathbf{w}^{(t)}$, $\boldsymbol{\mu}^{(t)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t)}$ obtenus précédemment par les étapes (a) et (b).

Le processus de fusion (processus inverse) consiste à combiner deux composantes d'indices i_1 et i_2 et à les remplacer par une nouvelle composante d'indice i_* . On fait donc un saut d'un modèle de $k^{(t-1)}$ composantes ($3k^{(t-1)}$ paramètres) vers un modèle de $k^{(t-1)} - 1$ composantes ($3k^{(t-1)} - 3$ paramètres). Il est préférable de combiner deux composantes adjacentes ($\mu_{i_1} < \mu_{i_2}$ sans qu'il y ait une autre composante μ_j dans l'intervalle $[\mu_{i_1}, \mu_{i_2}]$). Ceci permet d'avoir une efficacité plus élevée en terme d'acceptation des candidats car la fusion de deux composantes éloignées est moins probable d'être acceptée [RG97, RC04]. Les paramètres du modèle candidat sont générés en utilisant la transformation inverse $(\mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}, u_1, u_2, u_3) = T^{-1}(\mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)})$. Les paramètres de la nouvelle composante sont donnés par :

$$\begin{aligned} w_{i_*}^{(c)} &= w_{i_1}^{(t)} + w_{i_2}^{(t)}, \\ \mu_{i_*}^{(c)} &= \frac{w_{i_1}^{(t)}}{w_{i_*}^{(c)}} \mu_{i_1}^{(t)} + \frac{w_{i_2}^{(t)}}{w_{i_*}^{(c)}} \mu_{i_2}^{(t)}, \\ \sigma_{i_*}^{(c)} &= \frac{w_{i_1}^{(t)}}{w_{i_*}^{(c)}} \sigma_{i_1}^{(t)} + \frac{w_{i_2}^{(t)}}{w_{i_*}^{(c)}} \sigma_{i_2}^{(t)}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

et les paramètres des autres composantes sont maintenus inchangés. Le modèle candidat $(k^{(t-1)} - 1, \mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)})$ est accepté avec la probabilité $\rho_4 = \min\{1, A_f\}$ où

$$A_f = \frac{\pi_{(k^{(t-1)}-1)k^{(t-1)}} p(k^{(t-1)} - 1, \mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})}{\pi_{k^{(t-1)}(k^{(t-1)}-1)} p(k^{(t-1)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})} |J_f|. \quad (4.33)$$

Le Jacobien J_f de la transformation $(\mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}, u_1, u_2, u_3) = T^{-1}(\mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)})$ est donné par :

$$|J_f| = \left| \frac{\partial(\mathbf{w}^{(c)}, \boldsymbol{\mu}^{(c)}, \boldsymbol{\sigma}^{(c)}, u_1, u_2, u_3)}{\partial(\mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)})} \right| = \frac{(1 - u_1)^2}{w_{i^*}^{(c)3} \mu_{i^*}^{(c)} \sigma_{i^*}^{(c)}}. \quad (4.34)$$

où $u_1 = \frac{w_{i^*}^{(c)}}{w_{i_1}^{(t)}}$. Si le modèle candidat est accepté alors nous prenons $k^{(t)} = k^{(t-1)} - 1$, $\mathbf{w}^{(t)} = \mathbf{w}^{(c)}$, $\boldsymbol{\mu}^{(t)} = \boldsymbol{\mu}^{(c)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t)} = \boldsymbol{\sigma}^{(c)}$. Dans le cas contraire, nous prenons $k^{(t)} = k^{(t-1)}$ et nous gardons les mêmes échantillons $\mathbf{w}^{(t)}$, $\boldsymbol{\mu}^{(t)}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{(t)}$ obtenus par les étapes (a) et (b).

Remarques :

- Les composantes normales générées par la transformation bijective utilisée pour faire des sauts entre les espaces ne sont pas forcément arrangées dans l'ordre que nous avons choisi pour identifier les composantes. À la fin de chaque itération, nous arrangeons les composantes pour avoir un ordre croissant en terme des diamètres moyens $\mu_1 < \dots < \mu_k$.

- En pratique, la fonction $\chi_r^2(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma})$ prend des valeurs faibles (< 1) et, par conséquent, la fonction $(\chi_r^2(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}))^{-\frac{M_r}{2}}$ prend des valeurs infiniment grandes. On risque donc de dépasser la précision de la machine du calcul, ce qui conduit à des probabilités d'acceptation erronées. Pour éviter ce problème, il est nécessaire de manipuler les densités *a posteriori* avec le logarithme népérien.

- Les largeurs des voisinages, dans lesquels on génère des nouveaux candidats, sont contrôlées par les écarts-types ν , ζ et ϑ des densités instrumentales utilisées. Ces paramètres peuvent être ajustés en utilisant une procédure d'essai-erreur. Le taux d'acceptation des nouveaux candidats peut être utilisé comme un critère. Un taux d'acceptation faible (beaucoup de rejets) signifie que la zone de recherche est très large et la chaîne peut rester longtemps bloquée sur un candidat. Inversement, un taux d'acceptation élevé signifie que la zone de recherche est étroite et la chaîne peut bouger très lentement pour parcourir tout l'espace de recherche. Ces paramètres sont fixés par tâtonnement en utilisant une procédure essai-erreur sur des données simulées.

4.4 Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons quelques résultats qui permettent de valider sur des données simulées la méthode proposée. Les données de la DLS multi-angles sont simulées pour des particules sphériques de latex polystyrène dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans la section 3.5 du chapitre précédent. Dans nos simulations, nous fixons les angles de mesure à 7 angles entre 60° et 120° avec un pas de 10° . Les paramètres du modèle GMM de la DTP seront estimés à partir d'une seule chaîne de Markov générée par l'algorithme RJMCMC. Les estimations de ces paramètres seront comparées avec leurs valeurs réelles. Les DTPs reconstruites en utilisant la relation (4.23) seront également comparées avec la DTP réelle.

Pour l'exécution de l'algorithme RJMCMC, nous fixons le nombre maximal de composantes du modèle GMM à $k_{max} = 5$. Le nombre initial de composantes est choisi aléatoirement entre 1 et k_{max} . Les paramètres des poids, des diamètres moyens et des écarts-types sont initialisés aléatoirement dans leurs espaces de définitions. Les paramètres des densités instrumentales sont fixés à $v = 0,05$, $\zeta = 1$ et $\vartheta = 5$. Nous fixons la limite supérieure du diamètre moyen de chaque composante normale à $\mu_{max} = 2000$ nm. Nous prenons les valeurs $\sigma_{min} = 0,1$ nm et $\sigma_{max} = 200$ nm comme des limites pour l'écart-type de chaque composante. Ces paramètres n'ont pas d'influence sur l'estimation des paramètres de modèle GMM. Nous générons une chaîne de Markov d'une longueur de 100.000 itérations pour l'estimation des paramètres du modèle GMM. La période de chauffage sera déterminée graphiquement.

Nous proposons de tester notre méthode sur des données simulées de différents types de DTPs. Tout d'abord, elle sera testée sur des données simulées à partir des DTPs décrites parfaitement par le modèle GMM. Ceci nous permet d'examiner la qualité d'estimation des paramètres du modèle GMM par la méthode bayésienne proposée. Ensuite, elle sera testée sur des données simulées à partir d'une DTP de forme quelconque (non obtenue par le modèle GMM). Ceci nous permet de valider la modélisation d'une DTP de forme arbitraire avec le modèle GMM.

4.4.1 Convergence de l'algorithme RJMCMC

Dans cette section, nous examinons la convergence de l'algorithme RJMCMC. Nous prenons l'exemple de l'estimation de la **DTP 1** décrite dans la section 3.5 et qui est une distribution bimodale. La figure 4.1 illustre les tracés des 100.000 premières itérations des chaînes de Markov générées par l'algorithme RJMCMC appliqué sur des données simulées à partir de cette DTP avec un écart-type de bruit $\varsigma = 0,005$. La chaîne de Markov du paramètre k (cf. figure 4.1(a)) montre que l'on converge vers un modèle à deux composantes. L'algorithme RJMCMC fait, de temps en temps, des sauts de très courtes durées vers des modèles GMM d'une ou de trois composantes. Les chaînes de Markov des paramètres $\mathbf{w}$ (cf. figure 4.1(b)) et $\boldsymbol{\mu}$ (cf. figure 4.1(c)) montrent qu'après une courte période transitoire (période de chauffage), les échantillons générés de ces paramètres se concentrent autour de leurs valeurs réelles avec une faible variance. Contrairement à ces paramètres, les échantillons des paramètres $\boldsymbol{\sigma}$ (cf. figure 4.1(d)) sont très dispersés, ce qui signifie que leur densité *a posteriori* marginale est large.

Afin de déterminer la période de chauffage, nous étudions l'évolution dans le temps (itérations) de la densité de probabilité *a posteriori* (4.15) calculée pour les échantillons générés par l'algorithme RJMCMC. Pour cela, nous visualisons l'évolution de la fonction

$$y(t) = \log \left(\frac{p(k^{(t)}, \mathbf{w}^{(t)}, \boldsymbol{\mu}^{(t)}, \boldsymbol{\sigma}^{(t)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})}{p(k^{(0)}, \mathbf{w}^{(0)}, \boldsymbol{\mu}^{(0)}, \boldsymbol{\sigma}^{(0)} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})} \right), \quad (4.35)$$

qui est l'image de l'évolution de la densité *a posteriori*. Nous utilisons le rapport entre la densité *a posteriori* à l'itération t et sa valeur au point initial ($t = 0$) pour éliminer sa constante de normalisation et nous utilisons le logarithme népérien pour éviter le débordement de la machine de calcul. La figure 4.2 illustre l'évolution de la densité *a posteriori* sur les 100.000 premières itérations de l'algorithme RJMCMC appliqué sur les données simulées à partir de la **DTP 1**. Nous observons deux phases distinctes : une phase de courte durée où la densité *a posteriori* ne cesse d'augmenter et une phase stationnaire. La première phase correspond à la période de

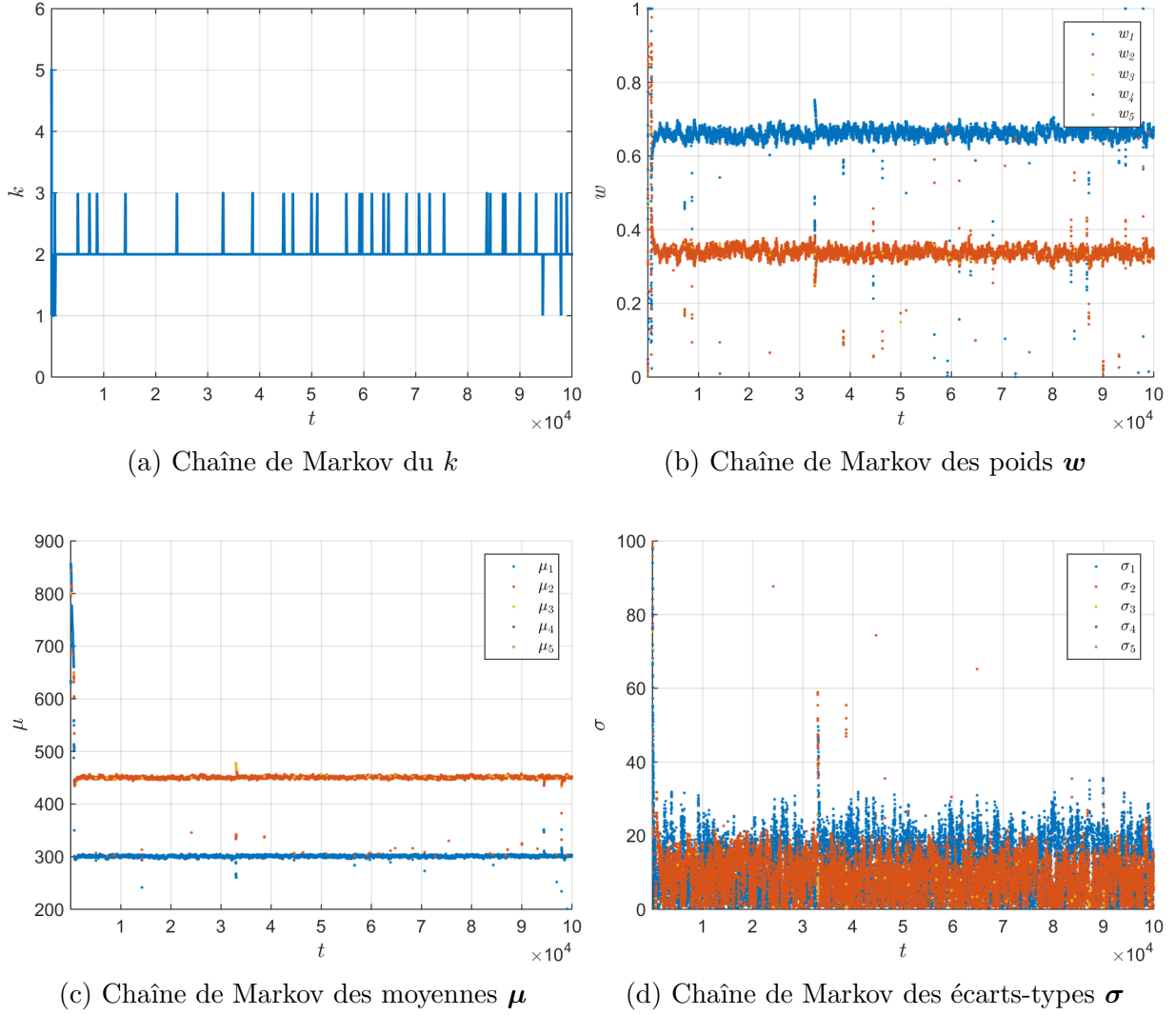


FIGURE 4.1 – Tracés des chaînes de Markov générées par l'algorithme RJMCMC appliqué sur les FACs simulées ($\zeta = 0,005$) à partir de la **DTP 1**.

chauffage et la deuxième phase témoigne que la chaîne de Markov a atteint son état stationnaire. La figure 4.2 révèle que la période de chauffage est d'environ 1.000 itérations.

4.4.2 Analyse de performances

Dans cette partie, nous analysons les performances d'estimation de la DTP par un modèle GMM en utilisant l'algorithme RJMCMC. Nous comparons, dans un premier temps, les performances des deux estimateurs MAP et MMSE proposés pour estimer les paramètres du modèle GMM. Ensuite, la méthode d'estimation de la DTP par un modèle GMM sera comparée avec les méthodes d'estimation de la DTP par un modèle de forme libre. Les RMSEs sur l'estimation des paramètres du modèle GMM seront évaluées en fonction des écarts-type de bruit des mesures des FACs d'intensité. Pour un paramètre donné, la RMSE est calculée numériquement par l'expression (3.43) en réalisant des simulations Monte-Carlo de bruit. Tous les résultats présentés dans cette partie sont obtenus à partir de 500 simulations Monte-Carlo par niveau du bruit.

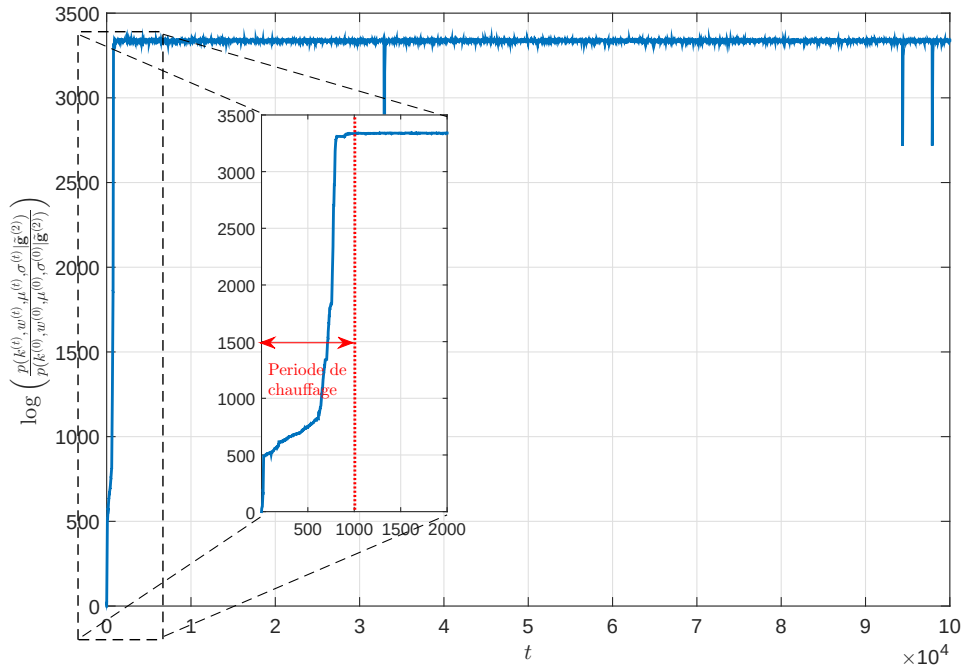


FIGURE 4.2 – Évolution de la densité de probabilité *a posteriori* sur les 100.000 premières itérations (tracés sur la figure 4.1) générés par l’algorithme RJMCMC.

4.4.2.1 Comparaison entre les estimateurs MAP et MMSE

Analyse des données simulées d’une DTP bimodale : nous analysons les résultats d’estimation des paramètres du modèle GMM à partir des données simulées pour la DTP bimodale **DTP 1** décrite dans la section 3.5. Les résultats sont représentés sur la figure 4.3 et dans les tableaux 4.1 et 4.2. Dans le tableau 4.1, nous présentons les moyennes des estimations des paramètres du modèle GMM de la **DTP 1** obtenues en utilisant l’algorithme RJMCMC à partir des données simulées avec $\varsigma = 0,005$. Les résultats montrent que les estimateurs MAP et MMSE des paramètres w et μ ont des biais relatifs pratiquement nuls. En revanche, les biais sur l’estimation des paramètres d’écart-types σ sont considérables. Sur la figure 4.3, nous comparons la courbe réelle de la **DTP 1** avec celles des DTPs calculées par la relation (4.23) en utilisant les moyennes des estimations des paramètres du modèle GMM. Ces résultats montrent que la méthode que nous proposons est capable d’estimer correctement une DTP bimodale avec un rapport de positions des pics < 2 .

	mode 1			mode 2		
	w_1	μ_1 (nm)	σ_1 (nm)	w_2	μ_2 (nm)	σ_2 (nm)
val. attendue	65	300	5	35	450	7,5
MAP	65,4	300,0	6,7	34,6	450,6	4,7
MMSE	65,5	299,0	9,9	34,5	452,6	7,6

Tableau 4.1 – Moyennes des estimations des paramètres du modèle GMM de la **DTP 1** par l’algorithme RJMCMC (sur la base de 500 simulations Monte-Carlo avec $\varsigma = 0,005$).

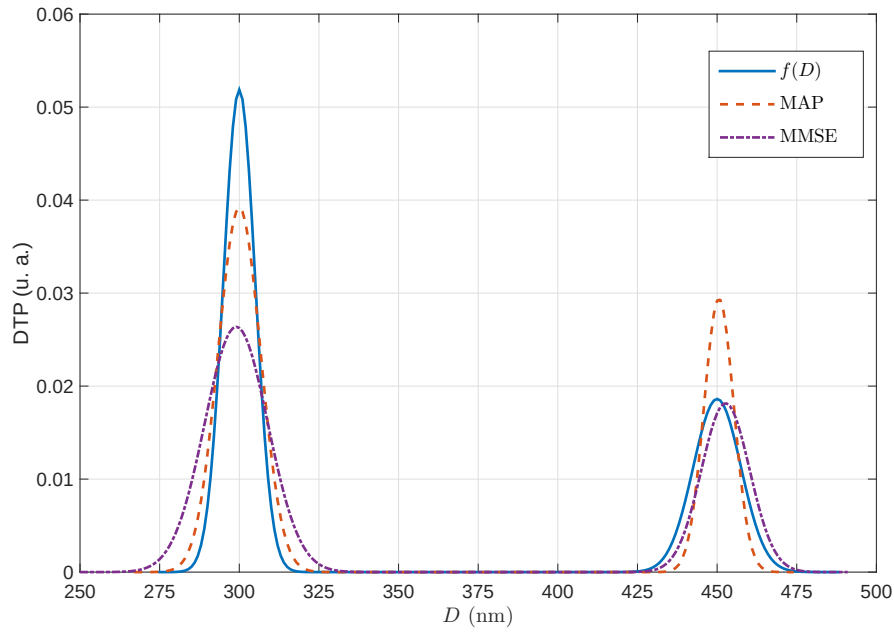


FIGURE 4.3 – La **DTP 1** et ses estimées obtenues par les estimateurs MMSE et MAP en utilisant l'algorithme RJMCMC ($\varsigma = 0,005$).

écart-type du bruit		$\varsigma = 0,0025$	$\varsigma = 0,005$	$\varsigma = 0,01$	$\varsigma = 0,025$	$\varsigma = 0,05$
$Pr(\hat{k} = 2)$ (%)		95,4	98,0	99,2	91,2	9,6
$\hat{k}$ (le plus probable)		2	2	2	2	1
RMSE($\hat{w}_1$) (%)	MAP	0,77	1,34	2,45	5,51	-
	MMSE	3,02	2,93	2,98	4,84	-
RMSE($\hat{w}_2$) (%)	MAP	0,77	1,34	2,45	5,51	-
	MMSE	3,02	2,93	2,98	4,84	-
RMSE($\hat{\mu}_1$) (nm)	MAP	0,97	1,82	3,67	10,56	-
	MMSE	13,52	9,74	3,74	21,91	-
RMSE($\hat{\mu}_2$) (nm)	MAP	1,05	1,70	3,53	7,14	-
	MMSE	14,35	43,72	23,54	34,29	-
RMSE($\hat{\sigma}_1$) (nm)	MAP	5,28	7,20	10,30	17,11	-
	MMSE	3,83	5,97	10,41	28,63	-
RMSE($\hat{\sigma}_2$) (nm)	MAP	4,88	5,65	7,42	10,32	-
	MMSE	3,90	4,72	4,82	12,10	-

Tableau 4.2 – RMSEs d'estimation des paramètres du modèle GMM de la **DTP 1** par les estimateurs MAP et MMSE obtenu en utilisant l'algorithme RJMCMC.

Le tableau 4.2 présente des statistiques sur l'estimation des paramètres du modèle GMM de la **DTP 1** par la méthode proposée, obtenues pour différents niveaux (écarts-types ς) du bruit.

La première ligne affiche la probabilité pour que le nombre estimé des composantes du modèle GMM soit égal à leur nombre exact. La deuxième ligne affiche l'estimation la plus probable de k . Les résultats montrent que l'on estime, avec une probabilité forte, le bon nombre de composantes $\hat{k} = 2$. En revanche, on estime avec une forte probabilité un modèle avec une seule composante dans le cas de $\varsigma = 0,05$. Les paramètres obtenus par l'estimateur MAP sont : $\mu_1 = 342 \pm 11$ nm et $\sigma_1 = 77 \pm 10$ nm. Ce modèle correspond à une DTP large recouvrant tout le support de la **DTP 1**. Il s'agit d'une estimation avec une faible résolution. Les résultats montrent aussi que la RMSE d'estimateur MAP est inférieure à la RMSE d'estimateur MMSE pour l'estimation des paramètres $\mathbf{w}$ et $\boldsymbol{\mu}$. Les RMSEs d'estimateur MMSE des paramètres $\boldsymbol{\mu}$ sont très élevées. Les RMSEs d'estimation des paramètres $\boldsymbol{\sigma}$, par les deux estimateurs MAP et MMSE, sont relativement élevées par rapport aux autres paramètres.

Analyse des données simulées d'une DTP trimodale : nous testons maintenant notre méthode sur des données simulées de la DTP trimodale **DTP 4** décrite dans la section 3.5. Les résultats d'estimation des paramètres du modèle GMM par l'algorithme RJMCMC pour cette DTP sont représentés dans les tableaux 4.3 et 4.4 et sur la figure 4.4. Dans le tableau 4.3, nous affichons les moyennes des estimations des paramètres pour un écart-type de bruit $\varsigma = 0,005$. Les résultats montrent que le biais sur l'estimation des paramètres $\mathbf{w}$ et $\boldsymbol{\mu}$ restent très faibles. Le biais sur l'estimation des paramètres $\boldsymbol{\sigma}$ est important relativement à ces valeurs. Pour les paramètres $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$, le biais d'estimateur MAP est inférieur au biais d'estimateur MMSE. Les courbes des DTPs reconstruites en utilisant les moyennes des estimations des paramètres du modèle GMM sont comparées à la courbe réelle de la **DTP 4** sur la figure 4.4. Les résultats montrent que l'on retrouve une DTP avec trois modes séparés dont les proportions et les diamètres moyens sont corrects.

	mode 1			mode 2			mode 3		
	w_1	μ_1	σ_1	w_2	μ_2	σ_2	w_3	μ_3	σ_3
val. attendue	50	300	20	30	600	40	20	900	60
MAP	51,6	300,5	13,6	27,4	591,9	41,9	21,0	898,0	60,9
MMSE	53,5	298,5	15,2	25,5	588,9	48,8	21,0	906,8	61,9

Tableau 4.3 – Moyennes des estimations des paramètres du modèle GMM de la **DTP 4** par l'algorithme RJMCMC (sur la base de 500 simulations Monte-Carlo avec $\varsigma = 0,005$).

Le tableau 4.4 présente des statistiques sur l'estimation des paramètres du modèle GMM de la **DTP 4**. Les résultats montrent que l'on estime, avec une probabilité élevée, le bon nombre de composantes $\hat{k} = 3$ pour $\varsigma \leq 0,01$. Pour $\varsigma > 0,01$, on estime un modèle avec deux composantes normales. Les paramètres estimés par le MAP pour $\varsigma = 0,05$ sont : $w_1 = 75,7 \pm 9,4$ %, $\mu_1 = 392,5 \pm 80,9$ nm et $\sigma_1 = 40,5 \pm 58,4$ nm pour la première composante normale et $w_2 = 24,3 \pm 9,4$ %, $\mu_2 = 898,7 \pm 96,8$ nm, et $\sigma_2 = 74,1 \pm 36,9$ nm pour la deuxième composante normale. La deuxième composante, qui correspond au diamètre moyen $\mu_2 = 600$ nm, n'apparaît pas dans cette estimation. Les RMSEs sur l'estimation des paramètres du modèle GMM par l'estimateur MAP sont inférieures à celles obtenues par l'estimateur MMSE. Pour les deux estimateurs, la RMSE sur l'estimation du diamètre moyen augmente avec sa valeur réelle. Les RMSEs d'estimation des

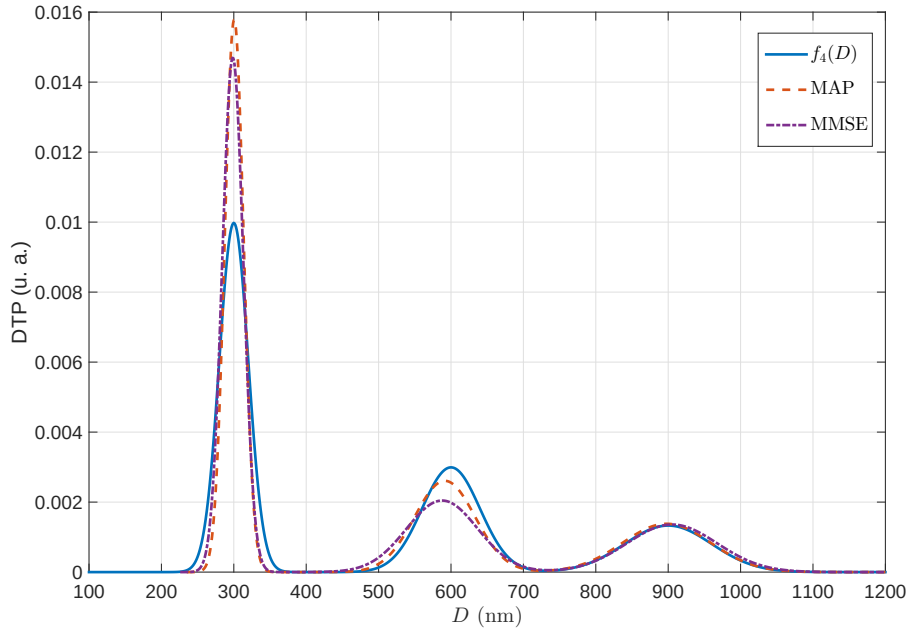


FIGURE 4.4 – La **DTP 4** et ses estimées obtenues par les estimateurs MMSE et MAP en utilisant l'algorithme RJMCMC ($\varsigma = 0,005$).

paramètres σ , par les deux estimateurs MAP et MMSE, sont relativement élevées par rapport à l'estimation des autres paramètres. Pour $\varsigma \leq 0,0025$, on obtient des valeurs aberrantes sur le taux de convergence et les RMSEs. Ceci peut être dû au réglage des paramètres de l'algorithme RJMCMC qui mériterait d'être revisité pour ces niveaux de bruit.

D'après les résultats présentés dans les tableaux 4.2 et 4.4, on peut tirer les conclusions suivantes. L'estimation des paramètres des poids w et des diamètres moyens μ est plus précise et plus robuste au bruit que l'estimation des écarts-types σ . L'estimateur MAP donne des estimations des diamètres moyens plus précises que celles obtenues par l'estimateur MMSE. Les erreurs d'estimation des paramètres des composantes normales de mélange augmentent avec leurs nombre. Enfin, la résolution de la DTP estimée dépend du niveau de bruit des mesures. Plus la DTP à estimer présente un nombre de modes élevé, plus les mesures des FACs d'intensité doivent être exemptes de bruit pour avoir une meilleure résolution.

4.4.2.2 Analyse des données simulées d'une DTP bimodale asymétrique

Nous examinons maintenant la méthode proposée sur des données simulées d'une DTP de forme arbitraire. Nous prenons l'exemple de la **DTP 3**, décrite dans la section 3.5, qui est une DTP bimodale obtenue par un mélange de deux distributions asymétriques. Cette DTP peut être modélisée par un mélange des quatre distributions gaussiennes suivantes :

- composante 1 : $w_1 = 18,1 \%$, $\mu_1 = 292$ nm et $\sigma_1 = 27$ nm,
- composante 2 : $w_2 = 31,9 \%$, $\mu_2 = 333$ nm et $\sigma_2 = 48$ nm,
- composante 3 : $w_3 = 3,8 \%$, $\mu_3 = 586$ nm et $\sigma_3 = 63$ nm,
- composante 4 : $w_4 = 46,2 \%$, $\mu_4 = 744$ nm et $\sigma_4 = 55$ nm.

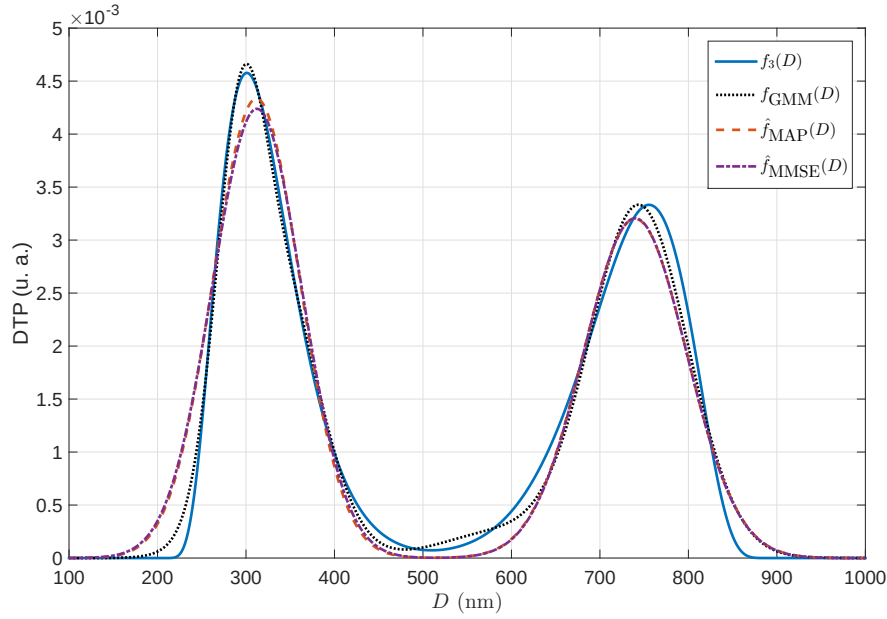
écart-type du bruit		$\varsigma = 0,0025$	$\varsigma = 0,005$	$\varsigma = 0,01$	$\varsigma = 0,025$	$\varsigma = 0,05$
$Pr(\hat{k} = 3)$ (%)		50,4	86,7	85,8	7,9	0
$\hat{k}$ (le plus probable)		3	3	3	2	2
RMSE($\hat{w}_1$) (%)	MAP	10,13	4,01	7,91	-	-
	MMSE	11,67	5,76	9,21	-	-
RMSE($\hat{w}_2$) (%)	MAP	14,49	5,17	10,77	-	-
	MMSE	18,32	7,85	13,06	-	-
RMSE($\hat{w}_3$) (%)	MAP	9,74	3,88	4,14	-	-
	MMSE	12,12	4,70	5,33	-	-
RMSE($\hat{\mu}_1$) (nm)	MAP	22,67	4,40	14,05	-	-
	MMSE	25,73	9,00	14,16	-	-
RMSE($\hat{\mu}_2$) (nm)	MAP	48,22	39,85	31,89	-	-
	MMSE	36,58	49,76	44,47	-	-
RMSE($\hat{\mu}_3$) (nm)	MAP	173,91	9,47	35,32	-	-
	MMSE	188,93	47,67	88,17	-	-
RMSE($\hat{\sigma}_1$) (nm)	MAP	25,24	17,29	25,31	-	-
	MMSE	10,02	10,22	9,45	-	-
RMSE($\hat{\sigma}_2$) (nm)	MAP	41,74	25,30	34,11	-	-
	MMSE	30,04	31,85	36,26	-	-
RMSE($\hat{\sigma}_3$) (nm)	MAP	63,57	12,76	10,56	-	-
	MMSE	78,38	15,74	14,11	-	-

Tableau 4.4 – RMSEs sur l'estimation des paramètres du modèle GMM de la **DTP 4** par les estimateurs MAP et MMSE obtenus en utilisant l'algorithme RJMCMC.

La DTP correspondant à ce modèle, notée $f_{\text{GMM}}(D)$, est comparée à la DTP $f_3(D)$ sur la figure 4.5. L'erreur de modélisation peut être minimisée en augmentant le nombre de composantes. Nous avons simulé des FACs d'intensité bruitées, à partir de la **DTP 3**, avec un écart-type du bruit $\varsigma = 0,005$. À partir de ces données simulées, l'algorithme RJMCMC donne un modèle GMM avec deux composantes. Les deux estimateurs MAP et MMSE donnent les mêmes estimations suivantes des paramètres du modèle GMM :

- composante 1 : $\hat{w}_1 = 53$ %, $\hat{\mu}_1 = 312$ nm et $\hat{\sigma}_1 = 50$ nm,
- composante 2 : $\hat{w}_2 = 47$ %, $\hat{\mu}_2 = 740$ nm et $\hat{\sigma}_2 = 58$ nm.

Sur la figure 4.5, nous comparons la **DTP 3** avec les DTPs reconstruites à partir de ces estimations de paramètres du modèle GMM. Les DTPs estimées sont très proches de la DTP réelle. L'erreur d'estimation de chaque mode de cette DTP est de 10 nm. À travers cet exemple, nous avons montré que notre méthode s'applique aussi pour l'estimation des DTPs de formes quelconques.


 FIGURE 4.5 – La **DTP 3** et ses estimations obtenues par les estimateurs MMSE et MAP.

4.4.2.3 Comparaison avec les méthodes utilisant un modèle de forme libre

Nous nous intéressons maintenant à la comparaison de la méthode bayésienne d'estimation de la DTP par un modèle GMM (MIB-GMM) avec les méthodes d'estimation par un modèle FFM. Les résultats d'estimations des DTPs 1, 3 et 4 sont présentés sur les figures de la planche 4.6. Les estimations de la DTP par un modèle de forme libre sont obtenues en fixant les classes de diamètres $D = [150 : 5 : 600]$ nm pour l'estimation de la **DTP 1**, $D = [100 : 10 : 1000]$ nm pour l'estimation de la **DTP 3** et $D = [100 : 10 : 1200]$ nm pour l'estimation de la **DTP 4**. Ces axes sont fixés en s'appuyant sur les résultats d'une pré-estimation de la DTP sur des intervalles de diamètres plus larges. L'estimation de la DTP par un modèle GMM ne nécessite aucune pré-estimation de la DTP. Les résultats montrent que MIB-GMM donne des estimations les plus proches de la DTP réelle. Cette méthode est plus robuste au bruit que la méthode bayésienne d'estimation de la DTP par un modèle de forme libre présentée dans le chapitre précédent.

Sur la figure 4.7, nous comparons les incertitudes sur l'estimation des paramètres du modèle GMM de la **DTP 1** par la méthode MIB-GMM avec les méthodes d'estimation en utilisant un modèle FFM. Pour ces méthodes, les estimations des paramètres de chaque mode sont calculées, en utilisant les formules (1.2) et (1.4), à partir des estimations de la DTP. Les résultats montrent que la méthode MIB-GMM est celle qui donne les meilleures précisions sur l'estimation de tous les paramètres de la DTP. Pour l'estimation des diamètres moyens et les fractions des composantes de la DTP, les méthodes MIB-FFM, MCR-NL et MIB-DMH peuvent donner les mêmes résultats que la méthode MIB-GMM. La méthode MCR-L est celle qui donne des estimations avec les incertitudes les plus élevées. En comparant les incertitudes pour les différents paramètres, on constate que les diamètres moyens et les fractions des composantes de la DTP sont estimés avec les meilleures précisions ($< 5\%$ par la méthode MIB-GMM). Les incertitudes sur l'estimation des écarts-type de la DTP sont les plus élevées et cela quelque soit la méthode d'estimation.

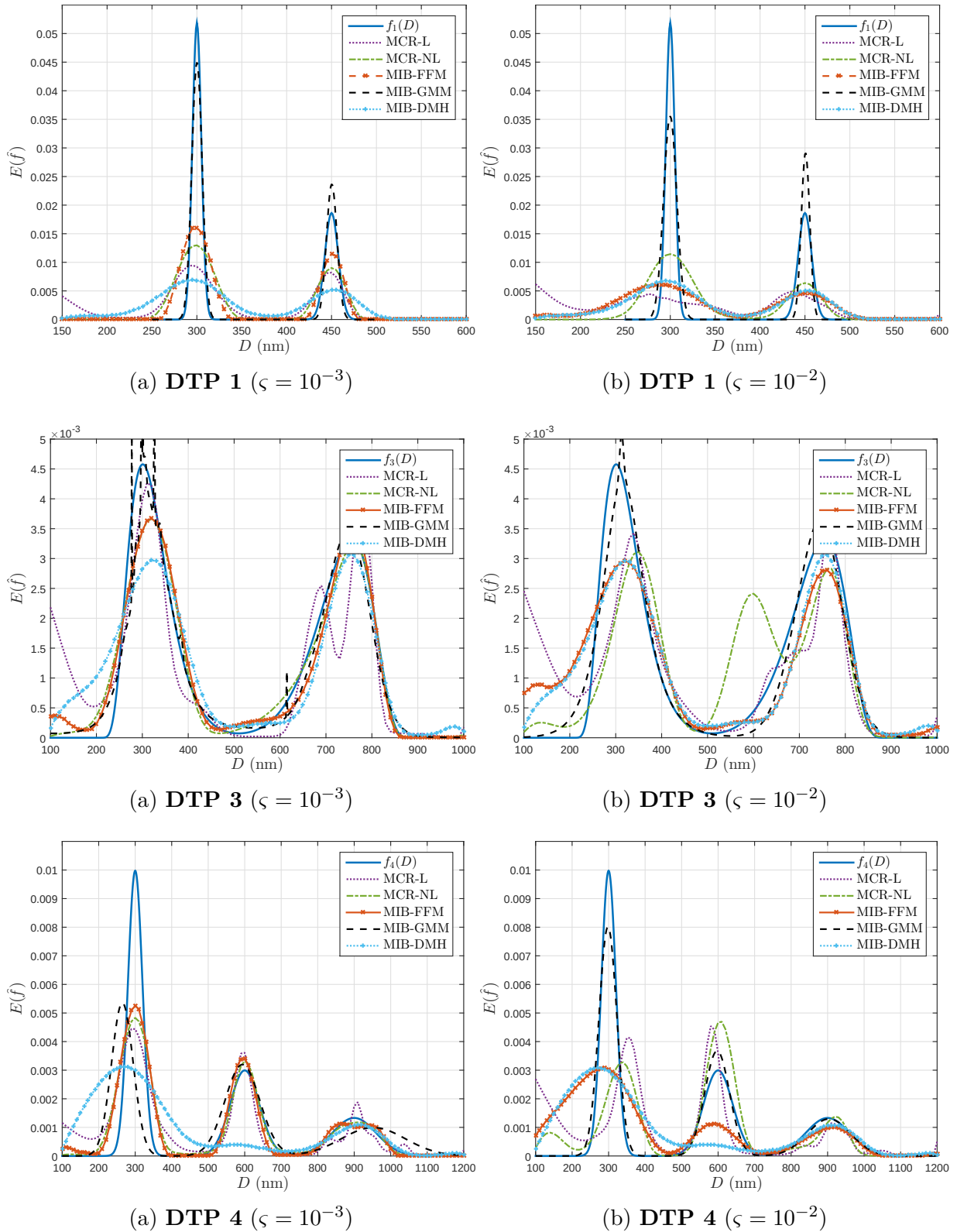


FIGURE 4.6 – Comparaison entre les moyennes des estimations de la DTP réalisées avec un modèle GMM ou avec un modèle de forme libre.

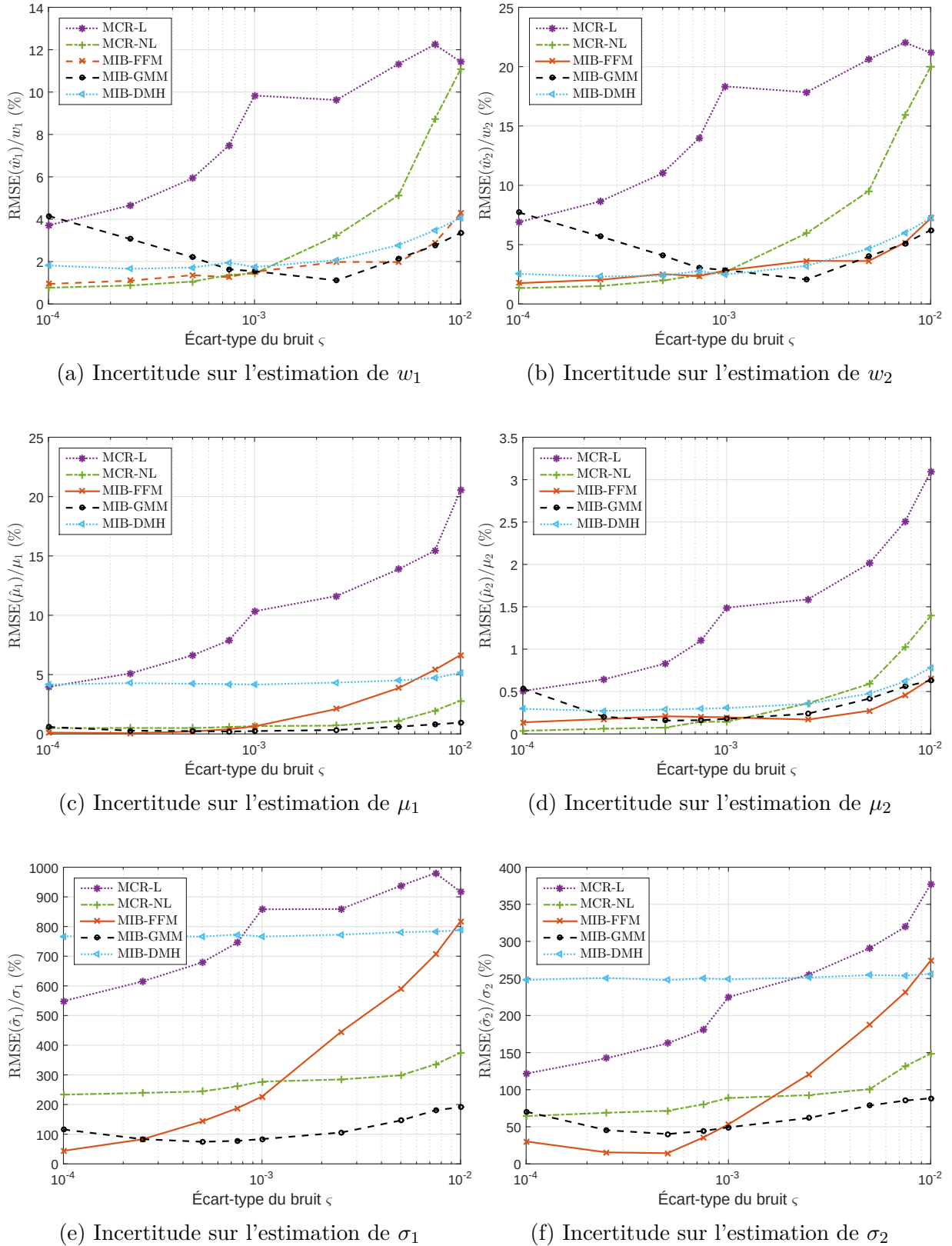


FIGURE 4.7 – Comparaisons entre les incertitudes sur l'estimation des diamètres moyens, écarts-types et fractions des deux composantes de la **DTP 1** par la méthode MIB-GMM ou par les méthodes utilisant un modèle de forme libre pour l'axe de diamètre $D = [150 : 5 : 600]$ nm.

4.5 Bornes de Camér-Rao sur l'estimation des paramètres du modèle GMM

En théorie de l'estimation, la qualité d'un estimateur est évaluée par son biais et sa variance ou par son erreur quadratique moyenne (EQM). Le biais d'un estimateur $\hat{\varphi}$ d'un paramètre φ est défini par :

$$\text{Biais}(\hat{\varphi}) = \mathbb{E}[\hat{\varphi}] - \varphi, \quad (4.36)$$

sa variance est définie par :

$$\text{var}(\hat{\varphi}) = \mathbb{E}[(\hat{\varphi} - \mathbb{E}[\hat{\varphi}])^2], \quad (4.37)$$

et son erreur quadratique moyenne est définie par :

$$\text{EQM}(\hat{\varphi}) = \mathbb{E}[(\hat{\varphi} - \varphi)^2]. \quad (4.38)$$

Un estimateur est dit non biaisé si son biais est nul. L'EQM d'un estimateur non biaisé est égale à sa variance. Le meilleur estimateur d'un paramètre sera celui qui sera sans biais et qui a une variance minimale et donc une EQM minimale. Cet estimateur là est dit efficace. Il est prouvé théoriquement qu'il existe une borne limite inférieure que l'EQM d'un estimateur ne peut pas dépasser dans certaines conditions [Cra45, Rao45]. Cette borne est appelée borne de Cramér-Rao (BCR). La BCR est l'outil le plus utilisé en traitement du signal pour effectuer un jugement sur la qualité d'un estimateur. Le meilleur estimateur est celui qui atteint la BCR.

Il existe différents types de BCRs. Les BCRs classiques dites déterministes [Cra45, Rao45] sont appliquées lorsque les paramètres inconnus sont supposés déterministes. Il existe d'autres bornes minimales plus fines que la BCR classique et elles présentent l'avantage de rendre compte du phénomène de décrochement des performances à faibles rapports signal sur bruit. Nous citons les exemples des bornes déterministes de Bhattacharyya [Bha46] ou de Barankin [Bar49] ou les bornes bayésiennes de van-Trees [VT68] ou de Ziv-Zakai [ZZ69]. Les BCRs bayésiennes [VT68] sont appliquées dans le contexte bayésien où les paramètres inconnus sont supposés aléatoires et décrits par une loi *a priori*.

4.5.1 Calcul des BCRs

Dans cette section, nous présentons le calcul des BCRs pour l'estimation de la DTP, modélisée par un modèle GMM, à partir des données multi-angles de la DLS. Le calcul se fait pour un modèle GMM avec un nombre fixe de composantes k . Les paramètres à estimer sont : les paramètres du modèle GMM et les variances de bruits ς^2 . Nous regroupons les paramètres du modèle GMM dans le vecteur $\varphi = [w_1, \dots, w_{k-1}]^T, \mu^T, \sigma^T]^T$. Les BCRs sont calculées pour le vecteur de paramètres $\phi = [\varphi^T, \varsigma^2]^T$. Le poids w_k de la $k^{\text{ème}}$ composante n'est pas pris en considération car il est estimé par $1 - \sum_{i=1}^{k-1} w_i$.

Les BCRs classiques sont valides dans le cas où le vecteur de paramètres ϕ est déterministe. Les BCRs d'éléments du vecteur ϕ sont données par la diagonale de l'inverse de la matrice d'information de Fisher (MIF) [Cra45, Rao45]. La MIF $\mathbf{J}$ associée à ce problème d'estimation

est une matrice carrée de dimensions $(3k + R - 1) \times (3k + R - 1)$. Ses éléments sont définis par [VT68] :

$$\mathbf{J}_{i,j} = -\mathbb{E} \left[\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\boldsymbol{\phi})}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right], \quad (4.39)$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k + R - 1$. $\ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\boldsymbol{\phi})$ est la fonction de log-vraisemblance. Après le développement (voir l'annexe B.2), la MIF prend la forme suivante :

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{J}_\varphi & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \begin{bmatrix} \frac{M_1}{2\varsigma_1^4} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \frac{M_R}{2\varsigma_R^4} \end{bmatrix} \end{bmatrix}, \quad (4.40)$$

où $\mathbf{J}_\varphi$ est une matrice de dimensions $(3k - 1) \times (3k - 1)$. $\mathbf{J}_\varphi$ correspond à la MIF liée au vecteur $\boldsymbol{\varphi}$. Ses éléments sont donnés par :

$$[\mathbf{J}_\varphi]_{i,j} = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\varsigma_r^2} \sum_{m=1}^{M_r} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \boldsymbol{\varphi})}{\partial \varphi_i} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \boldsymbol{\varphi})}{\partial \varphi_j}, \quad (4.41)$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k - 1$. Les expressions des dérivées partielles $\frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \boldsymbol{\varphi})}{\partial \varphi_l}$ sont données dans l'annexe B.2.

Selon la structure de la MIF $\mathbf{J}$ (4.40), la BCR du $\boldsymbol{\varphi}$ peut être obtenue en inversant directement la matrice $\mathbf{J}_\varphi$. Pour un estimateur $\hat{\boldsymbol{\varphi}}$ du vecteur de paramètres $\boldsymbol{\varphi}$, la matrice de covariance d'erreurs d'estimation vérifie l'inégalité

$$\mathbb{E} [(\hat{\boldsymbol{\varphi}} - \boldsymbol{\varphi})(\hat{\boldsymbol{\varphi}} - \boldsymbol{\varphi})^\top] \geq \mathbf{BCR}(\boldsymbol{\varphi}) = \mathbf{J}_\varphi^{-1}, \quad (4.42)$$

si cet estimateur est non biaisé ($\mathbb{E}[\hat{\boldsymbol{\varphi}}] = \boldsymbol{\varphi}$). Les BCRs sur l'estimation des paramètres du modèle GMM de la DTP sont données par :

$$\mathbf{BCR}(\varphi_i) = [\mathbf{J}_\varphi^{-1}]_{i,i}, \quad (4.43)$$

pour $i = 1, \dots, 3k - 1$. La BCR sur l'estimation de la DTP $f(D)$ est obtenue à partir de ces BCRs par la relation suivante [Rao45, FF95] :

$$\mathbf{BCR}(f(D)) = \mathbf{v}^\top \mathbf{C} \mathbf{v}, \quad (4.44)$$

où $\mathbf{C}$ est le sous-bloc de dimensions $(3k - 1) \times (3k - 1)$ qui correspond aux paramètres du modèle GMM de la DTP dans la matrice $\mathbf{J}_\varphi^{-1}$. Le vecteur $\mathbf{v}$ est défini par :

$$\mathbf{v} = \left[\frac{\partial f(D)}{\partial \varphi_1}, \dots, \frac{\partial f(D)}{\partial \varphi_{3k-1}} \right]^\top. \quad (4.45)$$

La BCR($f(D)$) est une fonction du diamètre des particules D . D'après les expressions obtenues de la MIF $\mathbf{J}_\varphi$ (4.41), son inversion analytique est impossible ce qui nous contraint à une inversion numérique pour obtenir les BCRs.

4.5.2 Analyse des BCRs en fonction des angles de mesure

La BCR sur l'estimation de la DTP à partir des données de la DLS représente la limite inférieure que l'EQM peut atteindre. Plus cette limite est basse plus l'estimation de la DTP pourra être bonne car l'EQM pourra atteindre des valeurs plus faibles. L'idéal est d'estimer la DTP dans les conditions pour lesquelles la BCR sera minimale. La BCR dépend de plusieurs paramètres tels que les canaux de retards et les angles de mesure. En pratique, les canaux de retards du corrélateur sont fixés. Les angles de mesures sont les seuls paramètres que l'on peut contrôler afin de minimiser la BCR.

Dans la DLS mono-angle, les mesures de la FAC d'intensité sont acquises généralement à l'angle 90° . Cependant, cet angle ne correspond pas à un minimum de la BCR de la DTP. Par exemple, les figures 4.8 et 4.9 illustrent les variations, en fonction de l'angle θ , des BCRs sur l'estimation du diamètre moyen et l'écart-type des DTPs monomodales à partir des mesures de la FAC d'intensité acquises selon l'angle θ . Ces résultats sont obtenus pour un écart-type de bruit $\varsigma = 0,001$ quelque soit la valeur de l'angle d'observation. La figure 4.8 correspond à une DTP normale avec $\mu = 450$ nm et $\sigma = 25$ nm. La BCR du diamètre moyen a plusieurs minima qui correspondent aux angles 55° , 85° et 136° . La BCR de l'écart-type de la DTP a un seul minimum global à l'angle $\theta = 85^\circ$. Cet angle correspond aussi à un minimum local de la BCR du diamètre moyen. Il représente l'angle optimal pour estimer cette DTP à partir des données de la DLS mono-angle.

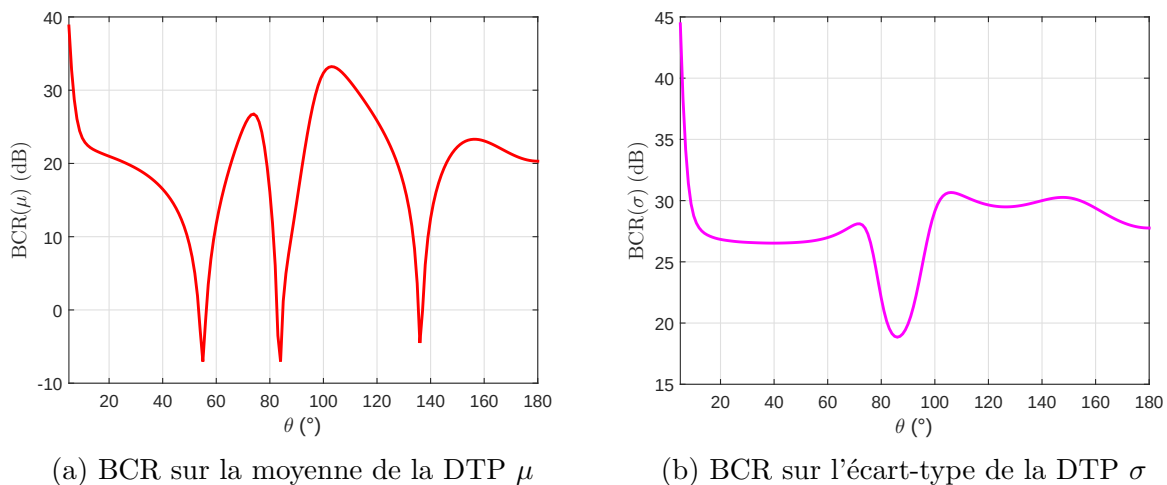


FIGURE 4.8 – BCRs, en fonction de l'angle θ , sur l'estimation de diamètre moyen et l'écart-type d'une DTP monomodale normale ($\mu = 450$ nm et $\sigma = 25$ nm) à partir des données de la DLS mono-angle avec un écart-type du bruit $\varsigma = 0,001$.

Pour des échantillons de particules avec des diamètres moyens ≤ 100 nm, nous avons trouvé par simulation qu'il n'existe pas un angle privilégié donnant des BCRs minimales. Par exemple, la figure 4.9 illustre les BCRs sur l'estimation du diamètre moyen et de l'écart-type d'une DTP normale avec $\mu = 50$ nm et $\sigma = 5$ nm. Les BCRs varient peu avec l'angle de diffusion. Ceci peut être justifié par le fait que la diffusion de la lumière par les particules de tailles ≤ 100 nm est quasi-isotrope (voir la section 1.5.1).

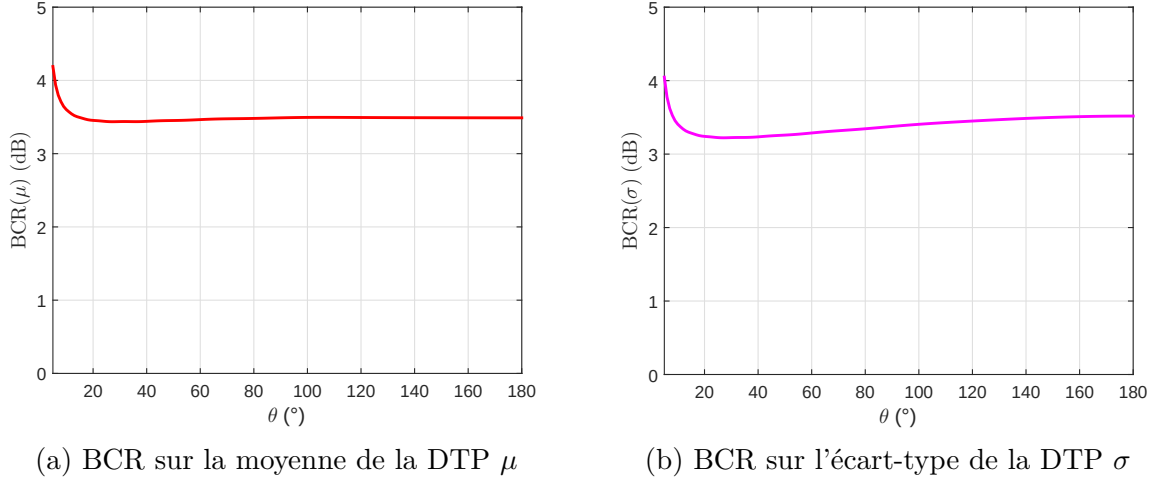


FIGURE 4.9 – BCRs, en fonction de l'angle θ , sur l'estimation de diamètre moyen et l'écart-type d'une DTP monomodale ($\mu = 50$ nm et $\sigma = 5$ nm) à partir des données DLS mono-angle avec un écart-type du bruit $\varsigma = 0,001$.

La DLS multi-angles permet d'améliorer l'estimation de la DTP. Ceci peut être illustré en utilisant les BCRs. Nous prenons l'exemple de la DTP normale avec $\mu = 450$ nm et $\sigma = 25$ nm. La BCR sur l'estimation du diamètre moyen est de 14,7 dB si la DTP est estimée à partir des mesures de la FAC d'intensité acquises seulement à l'angle 90° . Cette BCR sera considérablement réduite à $-9,2$ dB si la DTP est estimée à partir des mesures acquises aux angles 60° et 90° . Toutefois, augmenter le nombre d'angles de mesures ne réduit pas toujours les BCRs. On aura la même BCR ($-9,2$ dB) si les angles de mesures sont 60° , 90° et 120° .

Nous nous intéressons aussi à l'évolution de la valeur minimale de la BCR lorsque le nombre d'angles augmente. Pour cela, nous déterminons pour chaque nombre d'angles R , le vecteur $\theta_{opt}^{(R)} = [\theta_1, \dots, \theta_R]^\top$ qui minimise les BCRs. Comme les BCRs des diamètres moyens et des écarts-types peuvent avoir des minima différents, il est plus propre de chercher le vecteur d'angles qui minimise la BCR sur la DTP $f(D)$. Il s'agit de déterminer le vecteur d'angles qui vérifie :

$$\theta_{opt}^{(R)} = \arg \min_{\theta^{(R)}} \left\{ \int \text{BCR}_{\theta^{(R)}}(f(D)) dD \right\}. \quad (4.46)$$

$\text{BCR}_{\theta^{(R)}}(f(D))$ est la BCR sur l'estimation de la courbe de la DTP $f(D)$ à partir des FACs de l'intensité mesurées aux angles $\theta^{(R)}$. Ainsi, les valeurs minimales des BCRs sur le diamètre moyen et l'écart-type de la DTP sont données respectivement par :

$$\text{BCRm}(\mu, R) = \text{BCR}_{\theta_{opt}^{(R)}}(\mu), \quad (4.47)$$

et

$$\text{BCRm}(\sigma, R) = \text{BCR}_{\theta_{opt}^{(R)}}(\sigma). \quad (4.48)$$

Nous utilisons une méthode d'optimisation combinatoire pour déterminer le vecteur $\theta_{opt}^{(R)}$. Il s'agit de considérer une grille composée de 49 points dans la plage angulaire de 30° à 150° avec un pas de $2,5^\circ$. Cette plage peut représenter la plage angulaire accessible aux mesures dans un instrument de DLS. Le pas peut correspondre à la résolution angulaire du goniomètre qui

permet de faire varier l'angle d'observation. La solution est donnée par la combinaison de R angles parmi ces 49 angles qui donne des valeurs minimales des BCRs.

La figure 4.10 illustre l'évolution des valeurs minimales des BCRs en fonction du nombre d'angles de mesure pour la DTP normale avec $\mu = 450$ nm et $\sigma = 25$ nm. Ces résultats sont obtenus pour des bruits d'écart-type $\varsigma = 0,001$ quelque soit la valeur d'angle d'observation. Le minimum des BCRs correspond à l'angle $\theta_{opt}^{(1)} = 85^\circ$ pour $R = 1$, à $\theta_{opt}^{(2)} = [77,5^\circ; 95^\circ]$ pour $R = 2$ et à $\theta_{opt}^{(3)} = [77,5^\circ; 85^\circ; 97,5^\circ]$ pour $R = 3$. Les résultats montrent que plus le nombre d'angles de mesure augmente plus les BCRs peuvent atteindre des valeurs plus basses. Leurs chutes sont les plus importantes lorsqu'on augmente le nombre d'angles de 1 à 2. La chute est plus importante pour la valeur minimale de la BCR de l'écart-type de la DTP que pour celle du diamètre moyen. Au delà de $R = 3$, la diminution des valeurs minimales des BCRs devient faible. Au total, elles baissent de 5 dB en augmentant le nombre d'angles de mesure de 3 à 10. Augmenter le nombre d'angles implique aussi plus de temps de mesure, plus d'espace mémoire et plus de temps de traitement des données. Il faut donc faire un compromis entre précision (erreurs minimales) et ressources (mémoire, temps de traitement). $R = 3$ avec $\theta_{opt}^{(3)} = [77,5^\circ; 85^\circ; 97,5^\circ]$ représentent le choix optimal d'angles de mesure pour estimer une DTP normale avec $\mu = 450$ nm et $\sigma = 25$ nm à partir des données de la DLS multi-angles.

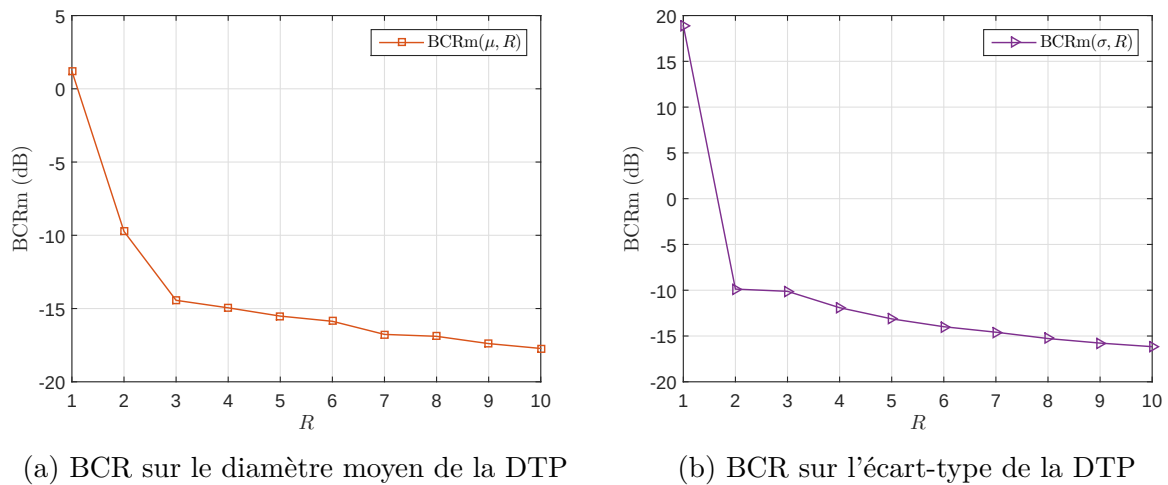


FIGURE 4.10 – Évolution des valeurs minimales des BCRs en fonction du nombre d'angles de mesure pour l'estimation de la DTP normale avec $\mu = 450$ nm et $\sigma = 25$ nm à partir des données de la DLS multi-angles avec un écart-type du bruit $\varsigma = 0,001$.

Pour des DTPs multimodales, le traitement des données de la DLS avec seulement trois angles peut-être insuffisant pour réduire significativement les BCRs. Par exemple, la figure 4.11 illustre l'évolution des valeurs minimales des BCRs en fonction du nombre d'angles de mesure pour une DTP multimodale ($\mathbf{w} = [0,55; 0,45]$, $\mu = [450; 700]$ nm et $\sigma = [15; 30]$ nm). Pour cette DTP, les résultats montrent que les valeurs minimales des BCRs continuent à baisser fortement en augmentant R jusqu'à 5. La diminution des valeurs minimales des BCRs devient très faible à partir de $R = 5$. Il ne sera donc plus utile d'augmenter le nombre d'angles au delà de 5. $R = 5$ avec $\theta_{opt}^{(5)} = [55^\circ; 87,5^\circ; 92,5^\circ; 107,5^\circ; 137,5^\circ]$ représentent le choix optimal d'angles de mesure pour estimer cette DTP à partir des données de la DLS multi-angles.

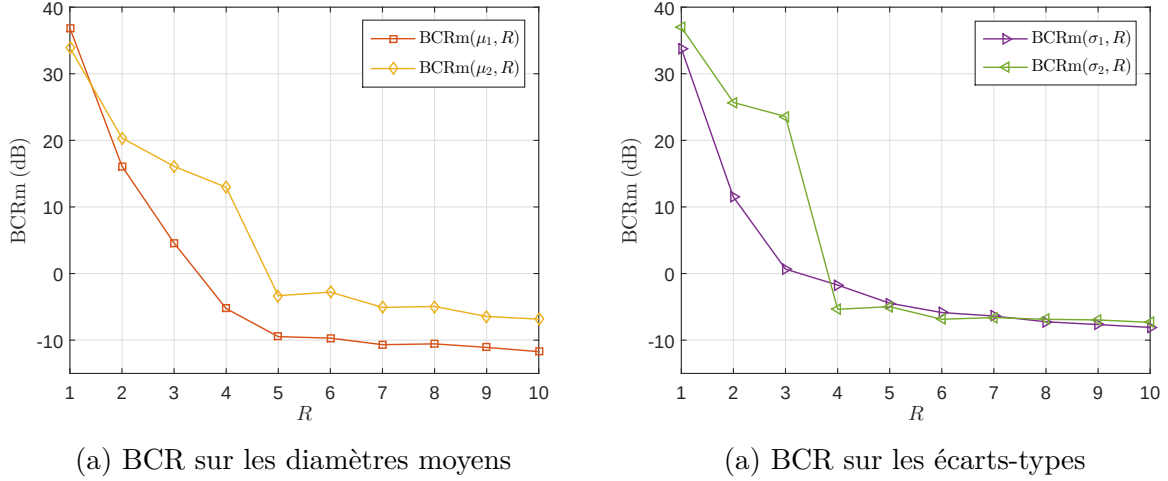


FIGURE 4.11 – Évolution des valeurs minimales des BCRs en fonction du nombre d'angles de mesure pour l'estimation d'une DTP multimodale ($\mathbf{w} = [0,55; 0,45]$, $\boldsymbol{\mu} = [450; 700]$ nm et $\boldsymbol{\sigma} = [15; 30]$ nm) à partir des données de la DLS multi-angles avec un écart-type du bruit $\varsigma = 0,001$.

En conclusion de cette analyse, une solution pour baisser les BCRs consiste à augmenter le nombre d'angles de mesure. Cependant, il ne suffit pas de l'augmenter aveuglement. On peut avoir des BCRs très basses avec un nombre faible d'angles en choisissant les bonnes valeurs angulaires plutôt qu'en prenant un nombre d'angles élevé avec des angles choisis au hasard. La procédure décrite ci-dessus peut être utilisée comme une méthodologie pour faire un choix optimal du nombre d'angles de mesures ainsi que de leurs valeurs afin d'avoir des erreurs minimales sur l'estimation de la DTP à partir des données de la DLS multi-angles. La mise en œuvre de cette procédure nécessite la connaissance préalable de la DTP. Pour l'appliquer en pratique où la DTP est inconnue, il est nécessaire d'avoir une estimation préliminaire de la DTP en utilisant des données mesurées à un ou deux angles par exemple.

4.5.3 Comparaison des BCRs avec des estimées dans le cas de simulations monomodales

Dans cette section, nous analysons les performances d'estimation du diamètre moyen et de l'écart-type d'une DTP monomodale par les estimateurs MAP et MMSE. Les performances de ces estimateurs seront comparées à celles de l'estimateur au sens de maximum de vraisemblance. Cet estimateur est connu être optimal, *i.e.* son EQM atteint asymptotiquement la BCR. Les estimations des paramètres du modèle GMM de la DTP par cet estimateur sont données par :

$$[\hat{\mathbf{w}}_{\text{MV}}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{MV}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{MV}}]^\top = \arg \max_{[\mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}]} \ell \left(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \varsigma^2 \right), \quad (4.49)$$

où la fonction de log-vraisemblance est donnée par :

$$\begin{aligned} \ell \left(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}, \varsigma^2 \right) = & - \sum_{r=1}^R \frac{M_r}{2} \log \left(2\pi\varsigma_r^2 \right) \\ & - \sum_{r=1}^R \frac{1}{2\varsigma_r^2} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) \right)^2. \end{aligned} \quad (4.50)$$

L'estimation des paramètres $\mathbf{w}$, $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{\sigma}$ se fait pour un nombre fixé de composantes du modèle GMM. Pour obtenir ces estimations, il est nécessaire d'avoir des estimations des variances du bruit, ς . Dans le cas où on suppose que la variance de bruit est indépendante de l'angle de mesure, les estimations des paramètres du modèle GMM par l'estimateur de MV s'expriment par :

$$[\hat{\mathbf{w}}_{\text{MV}}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{MV}}, \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{MV}}]^T = \arg \min_{\mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}} \left\{ \sum_{r=1}^R \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) \right)^2 \right\}. \quad (4.51)$$

La méthode d'estimation au sens du maximum de vraisemblance est équivalente, dans ce cas, à la méthode des moindres carrés.

Afin de déterminer ces estimations, il faut résoudre un problème d'optimisation non linéaire sous contraintes. Dans le cas simple d'estimation d'une DTP avec une seule composante normale ($k = 1$), la fonction objectif à minimiser n'a généralement qu'un seul minimum global. Une méthode de descente de gradient sera suffisante dans ce cas pour résoudre ce problème d'optimisation. Dans le cas contraire, il faut utiliser une méthode d'optimisation plus compliquée qui permette de converger vers le minimum global. Nous donnons l'exemple de méthodes d'optimisation stochastiques telle que le recuit simulé. La méthode que nous utilisons pour résoudre le problème d'optimisation (4.51) utilise un algorithme de points intérieurs [CL96, WMNO06]. Cet algorithme est implémenté sous forme d'une fonction *fmincon* proposée par Matlab dans sa boîte à outils d'optimisation. Cette méthode marche bien dans le cas d'estimation d'une DTP monomodale. Cependant, elle ne converge pas vers le minimum global dans le cas d'estimation d'une DTP avec plus de deux composantes normales, et les résultats d'estimation sont erronés.

Nous restreindrons donc notre étude aux performances d'estimation du diamètre moyen μ et de l'écart-type σ d'une DTP monomodale. Nous considérons le problème d'estimation de la DTP normale avec un diamètre moyen $\mu = 450$ nm et un écart-type $\sigma = 25$ nm. Ces deux paramètres sont estimés à partir des données des FACs d'intensité simulées à 7 angles ($\boldsymbol{\theta} = [60^\circ : 10^\circ : 120^\circ]$). Ces données sont simulées avec la même variance de bruit pour tous les angles sélectionnés. Les performances, biais et EQM, d'estimation de la moyenne et de l'écart-type de la DTP sont évaluées en utilisant 300 simulations Monte-Carlo du bruit pour différentes valeurs de ς . Les estimations des paramètres μ et σ par les estimateurs MAP et MMSE sont obtenues en utilisant l'algorithme RJMCMC. Le nombre de composantes du modèle GMM est estimé en utilisant cet algorithme. Pour l'estimateur MV, nous précisons le bon nombre de composantes à l'algorithme utilisé.

Les figures 4.12(a) et 4.12(b) illustrent respectivement les biais absolus relatifs d'estimation du diamètre moyen, $100 \times \left| \frac{\text{Biais}(\hat{\mu})}{\mu} \right|$, et de l'écart-type, $100 \times \left| \frac{\text{Biais}(\hat{\sigma})}{\sigma} \right|$. Pour $\varsigma \leq 10^{-2}$, les trois estimateurs, MMSE, MAP et MV, sont non biaisés (biais ≈ 0). Pour $\varsigma > 10^{-2}$, leurs biais augmentent avec la variance du bruit ς^2 . L'estimation du paramètre, par tous les estimateurs, σ est très biaisée. Pour les deux paramètres μ et σ , c'est l'estimateur MMSE qui est le plus biaisé. Les EQMs d'estimation de diamètre moyen et de l'écart-type par l'estimateur MV sont comparées respectivement à leurs BCRs sur les figures 4.12(c) et 4.12(d). L'EQM de l'estimateur MV des deux paramètres μ et σ atteint la BCR quand cet estimateur est non biaisé. Plus son biais augmente, plus son EQM s'éloigne de sa BCR. Sur les mêmes figures, on compare les EQMs d'estimateurs MMSE et MAP à l'EQM de l'estimateur MV. L'estimateur MAP a la même EQM que l'estimateur MV. L'EQM de l'estimateur MMSE, quand celui-ci est biaisé, est la plus élevée.

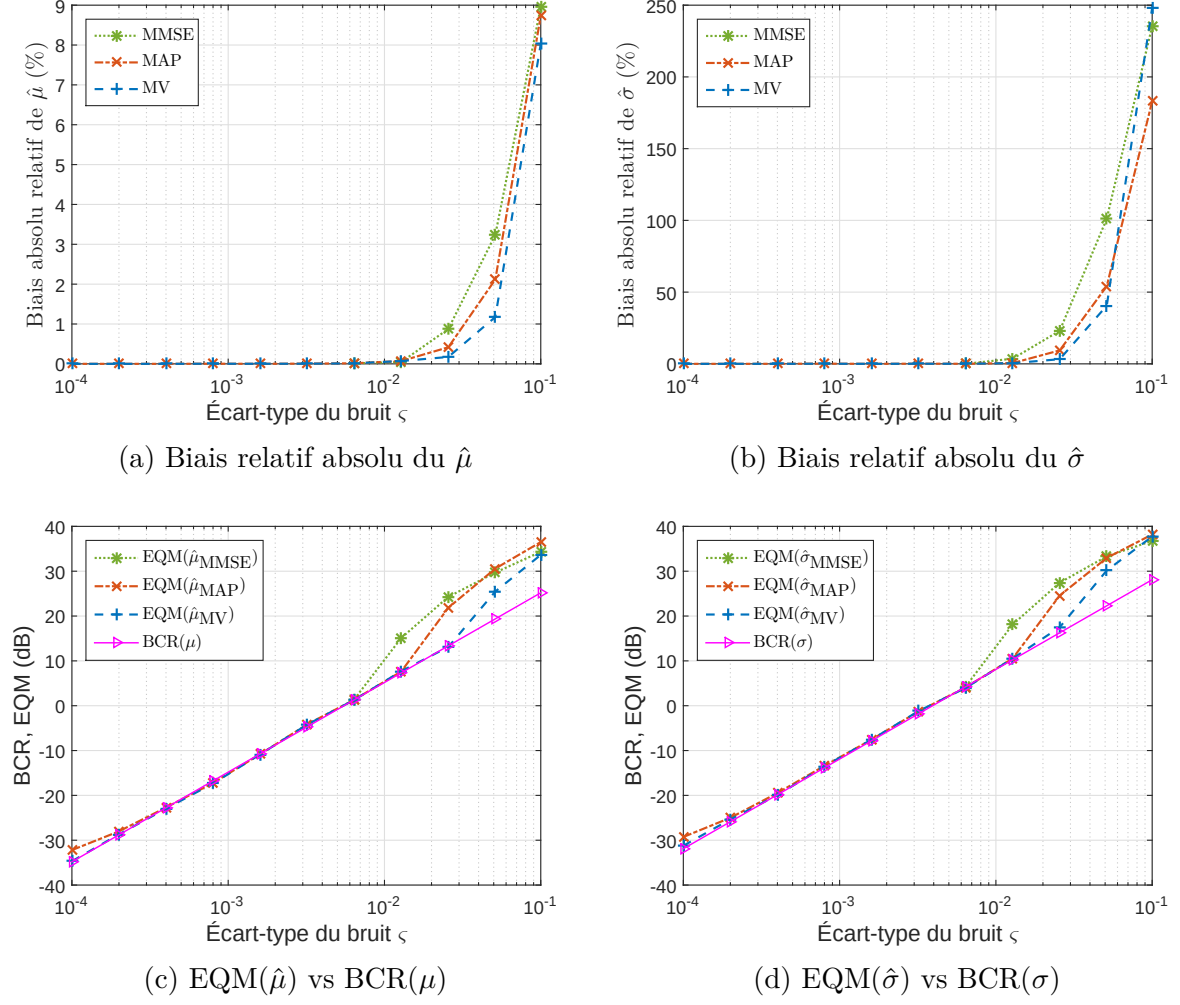


FIGURE 4.12 – Performances d’estimation du diamètre moyen et de l’écart-type d’une DTP monomodale ($\mu = 450$ nm, $\sigma = 25$ nm) par les estimateurs MMSE, MAP et MV, à partir des données de la DLS multi-angles simulées pour 7 angles ($\theta = [60^\circ : 10^\circ : 120^\circ]$).

Sur la figure 4.13, nous comparons l’EQM à la BCR pour l’estimation de la DTP $f(D)$ à partir des mesures avec $\varsigma = 0,005$. L’estimation de la DTP est calculée par la relation (4.23) en utilisant les estimations des paramètres μ et σ . La BCR de la DTP $f(D)$ est obtenue à partir des BCRs du diamètre moyen et de l’écart-type en utilisant la relation (4.44). Les EQMs des trois estimateurs de la DTP $f(D)$ atteignent sa BCR. Aux bords du support de la DTP, les EQMs s’éloignent de la BCR car le biais devient important.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle approche d’estimation de la DTP à partir des mesures muti-angles de la DLS. La DTP est modélisée par un mélange de distributions gaussiennes avec un nombre inconnu de composantes. L’estimation des paramètres de ce modèle est réalisée en utilisant une approche d’inférence bayésienne résolue par un algorithme d’échantillonnage RJMCMC sans aucune connaissance préalable sur le nombre de composantes.

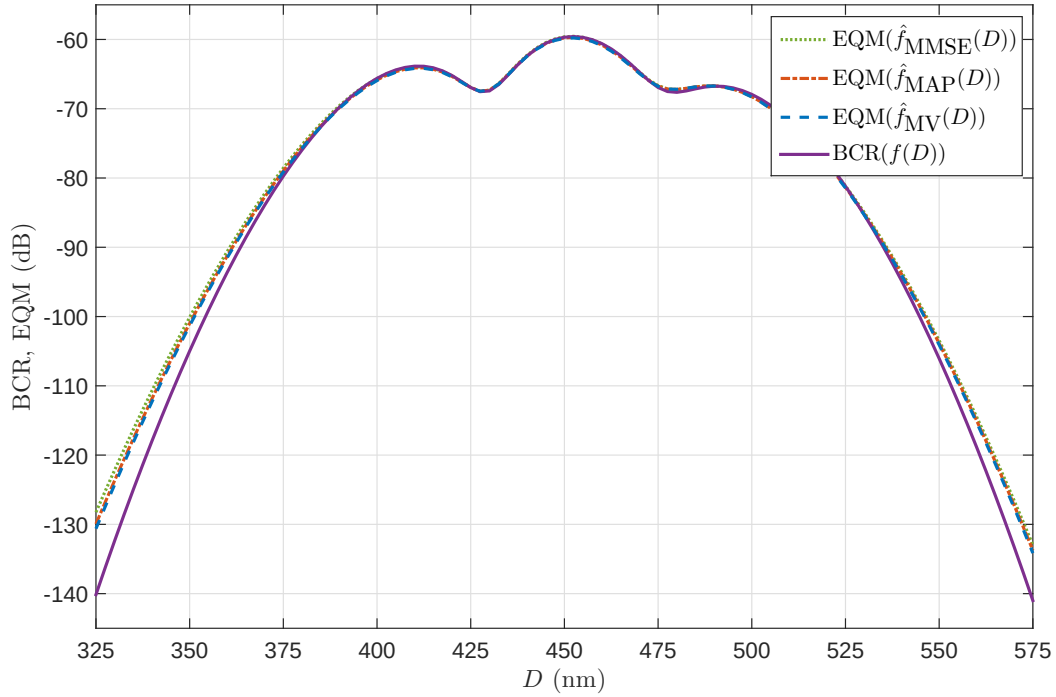


FIGURE 4.13 – Comparaison entre la BCR et l’EQM de l’estimation de la DTP ($\mu = 450$ nm, $\sigma = 25$ nm) par les estimateurs MMSE, MAP et MV, à partir des données de la DLS multi-angles simulées de 7 angles de mesure ($\theta = [60^\circ : 10^\circ : 120^\circ]$, $\varsigma = 0,005$).

La méthode proposée a été validée en utilisant des données simulées. L’analyse des résultats a montré une grande capacité de la méthode proposée à estimer des DTPs multimodales avec une haute résolution, en particulier pour des DTPs avec des rapports des modes < 2 .

Les BCRs pour l’estimation de la DTP à partir des mesures multi-angles de la DLS ont été calculées pour un modèle GMM d’un nombre de composantes connu. Ces BCRs permettent d’évaluer l’optimalité des estimateurs proposés de la DTP. L’analyse des données simulées a montré que l’EQM de l’estimation des paramètres du modèle GMM d’une DTP monomodale atteint la BCR quand l’estimation est non biaisée. Il a été montré aussi que la DLS multi-angle permet de diminuer significativement les bornes inférieures de l’EQM et ainsi obtenir une meilleure estimation de la DTP. Les simulations ont montré en utilisant les BCRs qu’il existe un nombre d’angles de mesure optimal pour l’estimation d’une DTP donnée à partir des mesures multi-angles de la DLS.

Chapitre 5

Analyse des données expérimentales

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'analyse des données expérimentales. Des échantillons de particules sphériques avec des tailles certifiées ou non certifiées seront testés. Des mélanges de ces échantillons seront également testés. La répétabilité des résultats d'estimation de la DTP en nombre par les méthodes que nous proposons sera comparée à celle des méthodes intégrées actuellement dans les instruments commerciaux ou proposées dans la littérature.

Sommaire

5.1	Introduction	107
5.2	Instrument de mesure	108
5.3	Échantillons testés	109
5.4	Résultats d'analyse	110
5.4.1	Particules de tailles certifiées	110
5.4.2	Particules de tailles non certifiées	120
5.5	Conclusions	123

5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de valider les méthodes proposées sur des données expérimentales. Ces méthodes sont testées sur des échantillons de particules avec des distributions de tailles monodisperses ou polydisperses, avec un seul ou plusieurs modes. Selon le protocole expérimental établi, cinq mesures sont répétées pour le même échantillon, sans modifier les conditions expérimentales. Les résultats obtenus pour ces cinq mesures sont reportés sur un même graphe en même temps que la DTP, pondérée en nombre de particules, attendue. Cette DTP est une forme gaussienne reconstituée à partir des valeurs attendues (certifiées ou issues d'une mesure MEB). Les résultats seront analysés en deux lots : un premier lot de particules sphériques de latex polystyrène avec un diamètre moyen et un écart-type certifiés par le fabricant ; un deuxième lot de particules non certifiées.

Les méthodes testées sont :

- la méthode déterministe de référence industrielle (CONTIN), qui n'est implantée que dans le cas mono-angulaire ;
- la méthode déterministe des moindres carrés régularisée linéaire pour un modèle de forme libre (MCR-L) ;
- la méthode déterministe des moindres carrés régularisée non linéaire pour un modèle de forme libre (MCR-NL) ;
- la méthode bayésienne régularisée proposée pour un modèle de forme libre (MIB-FFM) ;
- la méthode bayésienne proposée pour un modèle mélange de gaussiennes (MIB-GMM).

Les quatre premières méthodes sont de forme libre (free-form), la dernière est à forme imposée gaussienne.

Toutes ces méthodes ont besoin de la connaissance du facteur instrumental β dépendant de l'angle de diffusion. Cette valeur peut théoriquement varier entre 0 et 1, elle peut être fixée dans le cas simulé. Dans le cas expérimental, ce facteur β mérite d'être estimé car dépendant de la géométrie de l'instrument. La procédure utilisée pour l'estimation du facteur instrumental β est détaillée en annexe C.1.

Nous synthétiserons dans des tableaux les valeurs moyennes des paramètres de la DTP (mode, moyenne et écart-type estimés) avec leurs écarts-types calculés, pour chacune des méthodes, sur les cinq expériences répétées. Ces quantités sont celles qui peuvent être fournies à l'utilisateur. Pour évaluer les méthodes d'estimation sur le plan qualitatif, il est difficile d'utiliser l'EQM sur la totalité de la DTP comme outil d'évaluation, comme on l'a fait en simulations, car cet indicateur devient trop pénalisant lorsque le mode estimé s'écarte trop du mode attendu pour des DTPs monodisperses. En revanche, nous utiliserons les indicateurs de répétabilité et de précision, qui peuvent être calculés expérimentalement avec les $J = 5$ mesures dont on dispose.

La répétabilité, exprimée en %, évalue un degré de concordance entre les résultats d'estimation obtenus pour les mesures répétées sur le même échantillon, sans modifier les conditions expérimentales. La répétabilité est donnée, pour un paramètre φ de la DTP (par exemple le diamètre de mode), comme le rapport de son écart-type sur sa valeur moyenne $\bar{\varphi}$:

$$\text{rép.} = \sqrt{\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \frac{(\hat{\varphi}_j - \bar{\varphi})^2}{\bar{\varphi}^2}} \times 100, \quad (5.1)$$

où $\hat{\varphi}_j$ est l'estimation du paramètre φ obtenue pour la $j^{\text{ème}}$ mesure.

La précision, calculée en pourcentage, évalue un degré de concordance des résultats avec les valeurs vraies selon la formule suivante :

$$\text{pré.} = \sqrt{\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \frac{(\hat{\varphi}_j - \varphi)^2}{\varphi^2}} \times 100, \quad (5.2)$$

Ce paramètre a du sens pour les particules certifiées, il ne sera donc pas calculé pour les particules non certifiées.

Avant de présenter les résultats d'analyse de données expérimentales, nous présentons l'instrument utilisé pour l'acquisition de ces données ainsi que les échantillons de particules testées.

5.2 Instrument de mesure

Les données expérimentales ont été acquises en utilisant le granulomètre laser Nano DS (figure 5.1) développé par l'entreprise CILAS pour l'analyse granulométrique des particules nanométriques. C'est un instrument optique innovant permettant de mesurer la taille des particules allant de 0,3 nm à 10 μm . Il intègre une double technologie qui permet d'effectuer des mesures de la diffusion statique et dynamique de la lumière sans avoir à remplacer l'optique ou à calibrer l'appareil. La technique de la DLS est plus efficace pour mesurer la taille des particules submicroniques. La technique de la SLS peut être utilisée lorsque la taille des particules est comprise entre 600 nm et 10 μm . Cet instrument permet aussi d'effectuer des mesures multi-angulaires de la DLS. Ceci permet d'améliorer la résolution et la répétabilité des résultats d'estimation des distributions multimodales. Le tableau 5.1 résume les principales caractéristiques de l'instrument Nano DS.

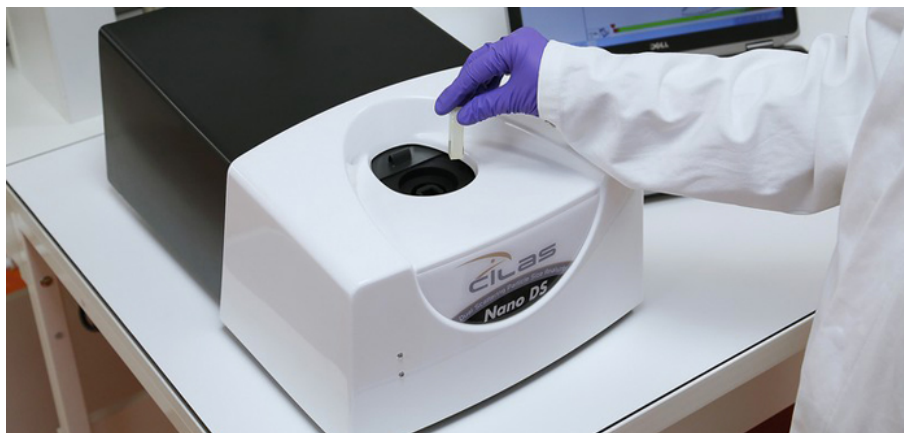


FIGURE 5.1 – Granulomètre Laser Nano DS (source : <http://www.particle-size-analyzer.com/en/nano-particle-size-analyzer>).

5.3. Échantillons testés

Paramètre	Caractéristique
Gamme de tailles accessibles	0,3 nm à 10 μm
Plage d'angle de mesure	10° à 150° avec une résolution de 0,01°
Source de lumière	Diode laser (638 nm, 25 mW)
Cuve	en verre ou en plastique d'un volume de 3 mL
Concentration de l'échantillon	jusqu'à 40% (en volume)
Temps de mesure	de 30 s à 60 s en fonction de l'échantillon et du protocole utilisé
Température de l'échantillon	+25 °C
Température ambiante	de +10 °C à +40 °C

Tableau 5.1 – Caractéristiques du Nano DS.

5.3 Échantillons testés

Le premier lot des données expérimentales a été fourni par CILAS. Des particules de latex polystyrène sont utilisées avec des tailles certifiées, ceci pour calibrer les instruments afin qu'ils puissent répondre aux normes de la nano-granulométrie. Pour qu'un instrument de mesure de taille par la technique DLS soit conforme à la norme ISO 22412, la répétabilité de la détermination de la taille moyenne des particules doit être inférieure à 5 %. Les tailles des particules de latex sont certifiées par le fabricant en utilisant la microscopie électronique en transmission. Ces échantillons sont monodisperses. La deuxième lot des données expérimentales a été fourni par le laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR CNRS 7315, Limoges). L'activité de ce laboratoire couvre un large domaine de recherche autour des procédés et matériaux céramiques. Le contrôle de la distribution de taille est indispensable dans les procédés développés par le SPCTS utilisant des nano-poudres. Les données expérimentales fournies par le SPCTS correspondent à des particules de silice en poudre ou sous forme d'une solution colloïdale.

L'ensemble des particules que nous avons testées comprend trois groupes :

- **Latex polystyrène** Ces particules sphériques sont disponibles pour différentes tailles. Leur indice de réfraction est de 1,59 (à 25°C). Nous avons utilisé les particules de tailles suivantes :
 1. échantillon d'un diamètre moyen de 46 nm $\pm$ 2 nm avec un écart-type de 7,2 nm,
 2. échantillon d'un diamètre moyen de 240 nm $\pm$ 6 nm avec un écart-type de 3,7 nm,
 3. échantillon d'un diamètre moyen de 404 nm $\pm$ 4 nm avec un écart-type de 6 nm,
 4. échantillon d'un diamètre moyen de 596 nm $\pm$ 6 nm avec un écart-type de 7,7 nm,
 5. échantillon d'un diamètre moyen de 1020 nm $\pm$ 22 nm avec un écart-type de 11 nm.
- **Silice ludox TM-50** Il s'agit d'une suspension colloïdale des particules de silice (SiO₂) dans l'eau. Cette solution très stable est très utilisée pour tester la performance d'un instrument de mesure de taille de particules. Les images MEB de ces particules sphériques donnent une DTP avec un diamètre moyen d'environ 35 nm et un écart-type d'environ 3 nm.
- **Silice SP03B** Ce sont des particules de silice amorphe sous forme de poudre. Les images MEB de ces particules sphériques donnent une DTP avec un diamètre moyen d'environ 250

nm et un écart-type d'environ 12 nm. L'indice de réfraction des particules de silice est de 1,46 (à 25°C).

Des mélanges d'échantillons de particules de même type seront également testés.

Chaque échantillon a été préparé sous forme d'une solution diluée. Ces solutions ont été obtenues par dispersion de poudres (le cas de silice SP03B) dans l'eau ou par dilution d'une solution mère (le cas des particules de latex ou de ludox) permettant d'atteindre une concentration favorable à de bonnes mesures. La concentration est ajustée de manière à ce que l'intensité diffusée par les particules soit très supérieure à l'intensité diffusée par les molécules du solvant seul. Cependant, elle ne doit pas être trop élevée pour ne pas saturer le détecteur et pour éviter les phénomènes de diffusion multiple et d'interaction entre particules. Des traitements aux ultrasons peuvent être appliqués pour permettre l'homogénéisation et la stabilisation de la solution. L'échantillon de test est mis dans une cuvette standard de 10 mm de côté pouvant contenir un volume de 3,5 mL. La température de l'échantillon est stabilisée à 25°C.

Les mesures des FACs d'intensité sont acquises à sept angles de détection (notés α pour la position angulaire du photo-détecteur) de 60° à 120° avec un pas angulaire de 10°. Comme la cuve utilisée par le granulomètre Nano DS a une section carrée, les angles de diffusion θ sont différents des angles de détection α . Dans l'annexe C.2, nous expliquons comment retrouver l'angle de diffusion à partir de la position du détecteur. Les angles de diffusion θ correspondant aux angles de détection α fixés sont respectivement : 67,9°, 75,1°, 82,5°, 90°, 97,5°, 104,9° et 112,8°. Pour chaque angle, le signal correspondant à l'intensité de la lumière diffusée est mesuré sur un temps d'intégration d'une minute. Sur chaque période d'une seconde, une FAC d'intensité est calculée par le corrélateur numérique pour des retards τ entre 0,1 μ s et 0,1 s (140 points). Pour minimiser les erreurs, les 60 FACs obtenues sur la totalité du temps d'intégration sont moyennées pour obtenir une seule FAC par angle de mesure. Ces FACs sont exploitées afin d'estimer la DTP de l'échantillon étudié.

5.4 Résultats d'analyse

5.4.1 Particules de tailles certifiées

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus pour des échantillons de particules de latex polystyrène dont la DTP est certifiée. Des échantillons monomodaux et des mélanges de deux ou de trois échantillons monomodaux sont testés. Les résultats sont présentés par ordre croissant du nombre de modes.

5.4.1.1 Échantillons monomodaux

Un échantillon de particules avec des tailles se situant dans la zone de Rayleigh a d'abord été testé. Dans cette zone, l'intensité de la lumière diffusée est très faible et le rapport signal sur bruit est important. L'échantillon de particules de latex de diamètre moyen 46 nm et d'écart-type de 7,2 nm est pris comme exemple. Ce cas est jugé difficile. Les résultats d'estimation de la DTP à partir des données de la DLS d'un seul angle ($\alpha = 90^\circ$) sont représentés sur la figure 5.2. La DTP a été estimée par les méthodes utilisant un modèle free-form en fixant des classes

de diamètres, d'une largeur de 2,5 nm, dans l'intervalle [2,5 - 100] nm. Les statistiques (valeur moyenne (v. m.) et écart-type (é.t.) en nm, répétabilité et précision en %) sur l'estimation des paramètres (mode, diamètre moyen et écart-type) de la DTP sont reportées dans le tableau 5.2.

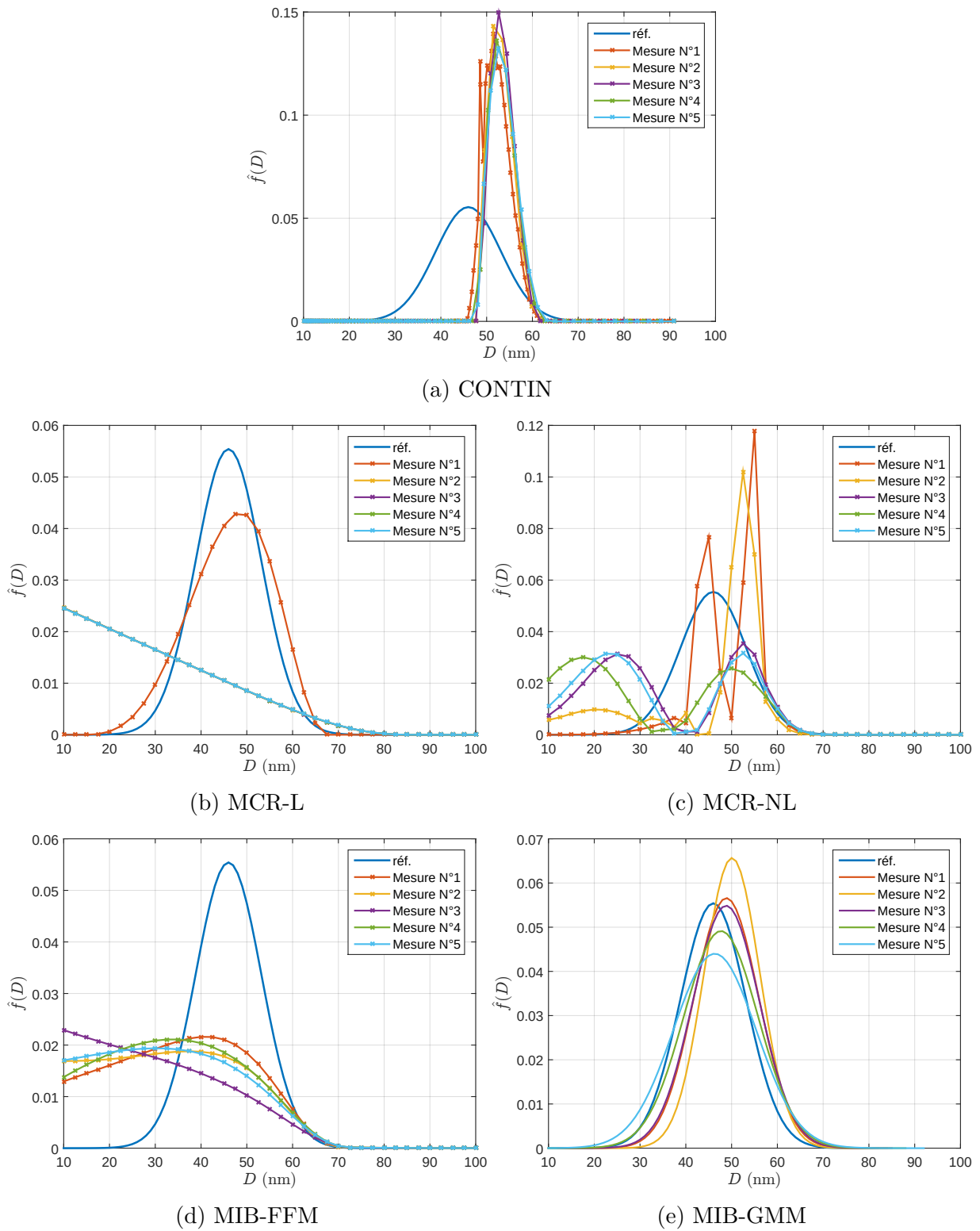


FIGURE 5.2 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un échantillon de particules de latex polystyrène de tailles certifiées (un diamètre moyen de 46 nm et un écart-type de 7,2 nm) à partir des données de la DLS d'un seul angle $\alpha = 90^\circ$ ($\theta = 90^\circ$).

Pour le mode et le diamètre moyen, seuls l'algorithme CONTIN et la méthode MIB-GMM donnent des estimations répétables. Les autres méthodes affichent une très mauvaise répétabilité due à des DTPs très larges ou multimodales. Bien que l'algorithme CONTIN donne des estimations répétables, la précision en est très mauvaise. Les meilleurs résultats sont obtenus par la méthode MIB-GMM qui affiche une répétabilité de 3,1 % et une précision de 6,5 %. Concernant l'écart-type, les deux indicateurs de répétabilité et de précision sont très mauvais par rapport aux valeurs obtenues pour les autres paramètres caractéristiques de la DTP.

L'estimation du diamètre moyen est légèrement supérieure à la taille certifiée, pour les méthodes répétables, ce qui explique des scores médiocres de précision. Ce décalage des diamètres moyens estimés peut être justifié par le fait que la technique de la DLS mesure le diamètre hydrodynamique de la particule qui est supérieur à son diamètre réel. Les résultats d'estimation de la DTP par les méthodes MCR-L, MCR-NL et MIB-FFM peuvent être améliorés en augmentant les angles de mesure. Les résultats d'estimation de la DTP à partir des données multi-angles de la DLS acquises aux angles de détection $\alpha = [60^\circ, 90^\circ, 120^\circ]$ sont représentés sur la figure C.2 de l'annexe C.3. Cependant, augmenter le nombre d'angles peut aussi dégrader la qualité d'estimation de la DTP, en terme de répétabilité, comme c'est le cas pour la méthode MIB-GMM (cf. figure C.2(d)).

méthode	mode			diamètre moyen			écart-type		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.
CONTIN	52,1 $\pm$ 0,6	1,1	14,8	53,2 $\pm$ 0,5	1,0	17,5	2,7 $\pm$ 0,2	6,7	70,0
MCR-L	11,5 $\pm$ 20,1	175,0	94,6	29,5 $\pm$ 9,4	31,7	44,9	15,7 $\pm$ 3,8	24,6	141,7
MCR-NL	46,0 $\pm$ 16,0	34,7	34,7	38,3 $\pm$ 7,6	19,8	25,0	14,8 $\pm$ 4,6	31,3	134,7
MIB-FFM	28,5 $\pm$ 15,1	52,8	53,8	30,2 $\pm$ 2,7	9,0	38,9	16,4 $\pm$ 0,3	2,1	142,8
MIB-GMM	48,3 $\pm$ 1,5	3,1	6,5	48,3 $\pm$ 1,5	3,1	6,5	7,6 $\pm$ 1,1	14,5	16,9

Tableau 5.2 – Statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP d'un échantillon de particules de latex polystyrène de tailles certifiées (un diamètre moyen de 46 nm et un écart-type de 7,2 nm) obtenues sur 5 mesures des FACs d'intensité acquises à l'angle de diffusion $\theta = 90^\circ$.

Un échantillon de particules de tailles supérieures à 100 nm a ensuite été testé. L'échantillon de particules de latex de diamètre moyen 240 nm et d'écart-type 3,7 nm est pris comme exemple. Les résultats d'estimation de la DTP à partir des données d'un seul angle ($\theta = 90^\circ$) sont représentés sur la figure 5.3. La DTP a été estimée par les méthodes utilisant un modèle free-form en fixant des classes de diamètres, d'une largeur de 5 nm, dans l'intervalle [100 - 500] nm. Les statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP sont reportées dans le tableau 5.3. Contrairement à l'échantillon précédent, toutes les méthodes donnent, pour cet échantillon, des estimations de DTP très similaires pour les cinq mesures, affichant ainsi une répétabilité inférieure à 5 % pour le mode et le diamètre moyen. Les meilleures répétabilités sont obtenues par les algorithmes CONTIN et MIB-GMM (rép. $< 1,2$ %) qui affichent cependant les pires précision (préc. $> 7,8$ %). Ceci s'explique, comme pour l'échantillon à 46 nm, par un biais sur l'estimation du mode ou de la moyenne qui détériore la précision (valeurs > 256 nm pour les 240 nm attendus).

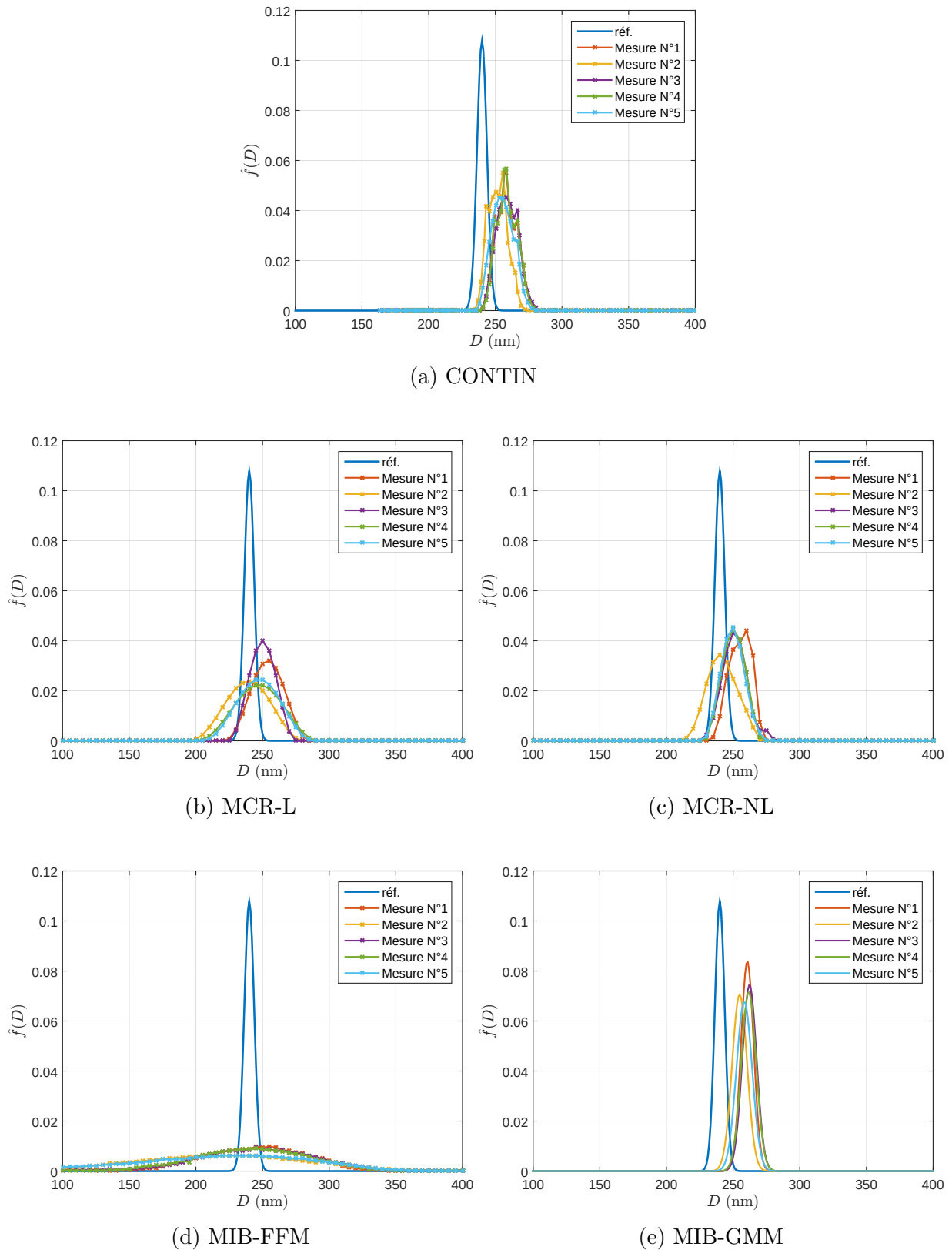


FIGURE 5.3 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un échantillon de particules de latex polystyrène de tailles certifiées (un diamètre moyen de 240 nm et un écart-type de 3,7 nm) des données de la DLS d'un seul angle de détection $\alpha = 90^\circ$ ($\theta = 90^\circ$).

L'écart-type de la DTP est quant à lui largement surestimé, surtout avec les méthodes utilisant un modèle free-form, ce qui conduit à de très mauvaises valeurs de précision. Les répétabilités sont correctes hormis avec les méthodes MCR. L'estimation de ce paramètre peut être améliorée en augmentant le nombre d'angles de mesure. Les résultats d'estimation de la DTP, pour cet échantillon, à partir des données multi-angles acquises aux angles de détection $\alpha = [60^\circ, 90^\circ, 120^\circ]$ sont représentés sur la figure C.3 de l'annexe C.3. Cependant, augmenter le nombre d'angles peut aussi avoir un effet négatif sur la précision, comme c'est le cas pour la méthode MCR-L (cf. C.3(a)), ou sur la répétabilité comme c'est le cas pour la méthode MIB-GMM (cf. figure C.3(d)).

méthode	mode			diamètre moyen			écart-type		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.
CONTIN	256,7 $\pm$ 2,4	0,9	7,8	256,7 $\pm$ 3,0	1,2	7,9	7,5 $\pm$ 0,3	4,5	117,3
MCR-L	247,0 $\pm$ 5,7	2,3	4,0	247,3 $\pm$ 5,5	2,2	4,1	13,4 $\pm$ 3,0	22,7	301,1
MCR-NL	250,0 $\pm$ 7,1	2,8	5,5	249,6 $\pm$ 4,8	1,9	4,9	9,7 $\pm$ 1,3	13,8	184,1
MIB-FFM	241,0 $\pm$ 8,2	3,4	3,4	242,4 $\pm$ 10,8	4,5	4,6	63,5 $\pm$ 3,2	5,0	1810,4
MIB-GMM	259,6 $\pm$ 3,0	1,2	9,2	259,6 $\pm$ 3,0	1,2	9,2	5,5 $\pm$ 0,4	7,6	54,1

Tableau 5.3 – Statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP d'un échantillon de particules de latex polystyrène de tailles certifiées (un diamètre moyen de 240 nm et un écart-type de 3,7 nm) obtenues sur 5 mesures des FACs d'intensité acquises à l'angle de diffusion $\theta = 90^\circ$.

5.4.1.2 Échantillon bimodal

Nous nous intéressons maintenant à estimer la DTP d'un mélange de deux échantillons monomodaux. Nous étudions le mélange des deux échantillons de particules de latex suivants :

- échantillon n° 1 : $\mu_1 = 240$ nm, $\sigma_1 = 3,7$ nm et $w_1 = 50$ %,
- échantillon n° 2 : $\mu_2 = 404$ nm, $\sigma_2 = 6$ nm et $w_2 = 50$ %.

La DTP de ce mélange a été estimée à partir des données de la DLS d'un seul angle ($\theta = 90^\circ$) dans un premier temps. Pour l'estimation de la DTP par un modèle free-form, des classes de diamètres, d'une largeur de 5 nm, dans la gamme [100 - 600] nm ont été fixées. Les résultats d'estimation sont représentés sur la figure C.4 de l'annexe C.3. Toutes les méthodes donnent des estimations avec un seul mode d'environ 285 nm. Ensuite, la DTP de ce mélange a été estimée en utilisant l'ensemble des données acquises selon trois angles ($\alpha = [60^\circ, 90^\circ, 120^\circ]$). Les résultats sont représentés sur la colonne gauche de la figure 5.4. Toutes les méthodes ont donné des estimations de la DTP avec deux modes distincts. Cependant, la répétabilité et la précision sont très mauvaises. Pour améliorer davantage la qualité d'estimation, la DTP a été ré-estimée à partir des données de cinq angles ($\alpha = [70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ]$). Les résultats sont représentés sur la colonne droite de la figure 5.4. Les résultats montrent que la répétabilité s'améliore pour la plupart des méthodes d'estimation.

Les statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP de ce mélange à partir des données de cinq angles sont reportées dans le tableau 5.4. Les meilleurs résultats en termes de

répétabilité et de précision sont obtenus par la méthode MIB-GMM. En comparant les méthodes utilisant un modèle free-form, c'est la méthode MCR-NL qui donne les meilleurs résultats. Pour toutes les méthodes, les paramètres de modes et de diamètres moyens sont estimés avec une répétabilité et une précision largement meilleures que celles pour les paramètres des écarts-types et des proportions des deux composantes de mélange. La répétabilité et la précision sont les plus mauvaises pour les écarts-types de la DTP. Les plus mauvaises estimations des écarts-types sont obtenues par la méthode MIB-FFM qui a tendance à surestimer ces paramètres. L'estimation du diamètre moyen de la composante de mélange dont les particules sont les plus larges en tailles est plus précise que celle du diamètre moyen de la composante faible en tailles.

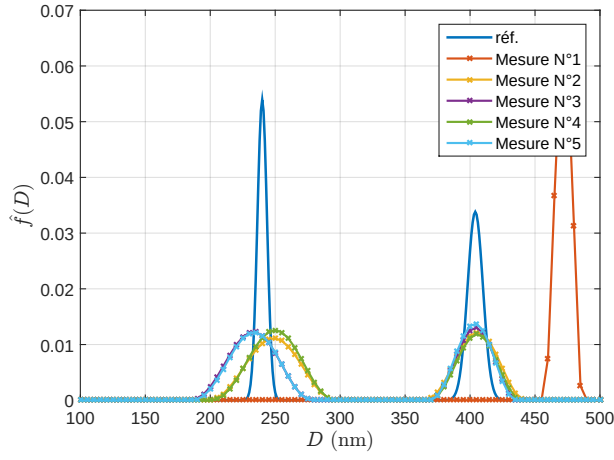
méthode	mode 1			mode 2		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)
MCR-L	224,0 $\pm$ 33,2	14,8	15,7	393,0 $\pm$ 24,1	6,1	6,7
MCR-NL	248,0 $\pm$ 9,1	3,7	5,3	401,0 $\pm$ 6,5	1,6	1,8
MIB-FFM	221,0 $\pm$ 7,4	3,4	9,4	399,0 $\pm$ 2,2	0,6	1,5
MIB-GMM	247,9 $\pm$ 1,4	0,6	3,7	403,2 $\pm$ 3,3	0,8	0,8

méthode	μ_1			μ_2		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)
MCR-L	223,5 $\pm$ 30,0	13,4	14,7	397,9 $\pm$ 10,5	2,6	3,1
MCR-NL	247,5 $\pm$ 8,7	3,5	5,1	401,5 $\pm$ 6,7	1,7	1,8
MIB-FFM	216,8 $\pm$ 3,3	1,5	10,9	396,0 $\pm$ 5,5	1,4	2,6
MIB-GMM	247,9 $\pm$ 1,4	0,6	3,7	403,2 $\pm$ 3,3	0,8	0,8

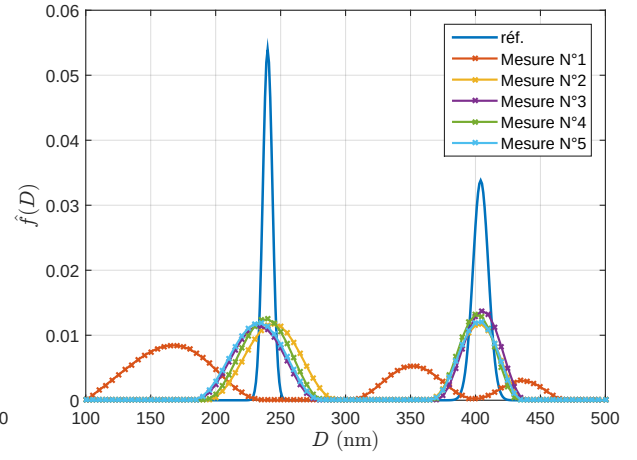
méthode	σ_1			σ_2		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)
MCR-L	21,6 $\pm$ 9,7	45,0	602	18,2 $\pm$ 12,6	69,5	316
MCR-NL	12,0 $\pm$ 1,4	11,7	252	9,1 $\pm$ 1,2	13,0	63
MIB-FFM	41,9 $\pm$ 6,6	15,7	1167	25,5 $\pm$ 4,8	18,8	380
MIB-GMM	10,6 $\pm$ 12,8	121,3	405	4,3 $\pm$ 5,7	132,6	102

méthode	w_1			w_2		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	pré. (%)
MCR-L	58,1 $\pm$ 4,4	7,6	20,1	42,1 $\pm$ 4,0	9,5	19,3
MCR-NL	57,3 $\pm$ 4,6	8,1	18,7	42,7 $\pm$ 4,6	10,8	18,7
MIB-FFM	54,6 $\pm$ 5,2	9,6	14,7	45,7 $\pm$ 4,9	10,8	13,8
MIB-GMM	49,0 $\pm$ 3,1	6,3	6,6	51,0 $\pm$ 3,1	6,1	6,6

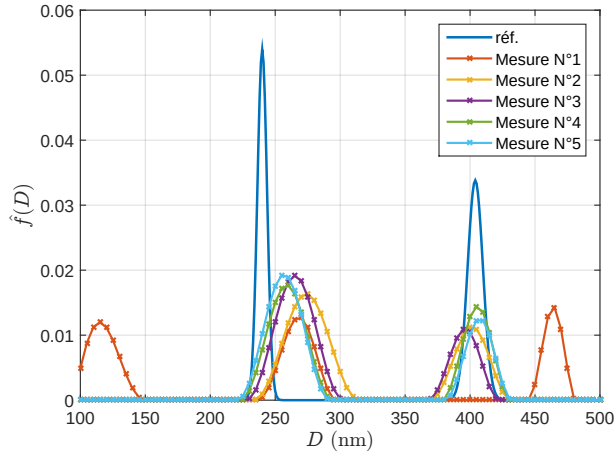
Tableau 5.4 – Statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP d'un mélange de deux échantillons de particules de latex ($\mu_1 = 240$ nm, $\sigma_1 = 3,7$ nm, $w_1 = 50$ %, $\mu_2 = 404$ nm, $\sigma_2 = 6$ nm et $w_2 = 50$ %) à partir des données de la DLS acquises à 5 angles ($\alpha = [70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ]$).



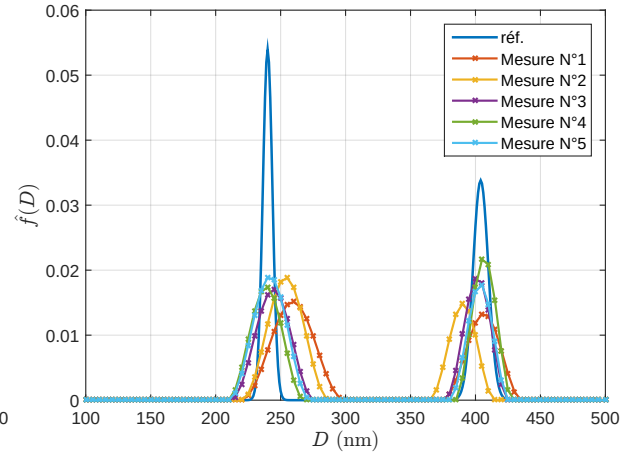
(a) MCR-L (3 angles)



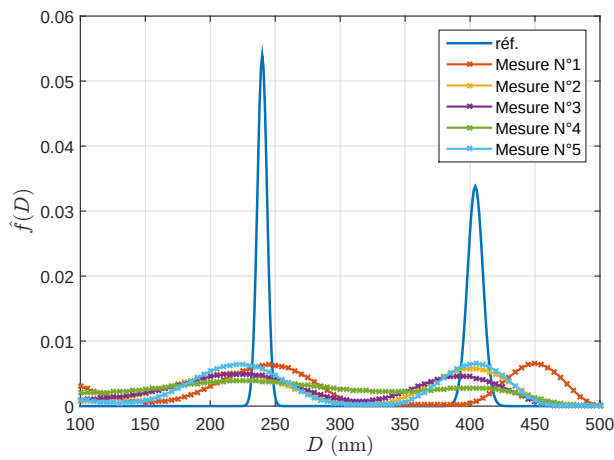
(b) MCR-L (5 angles)



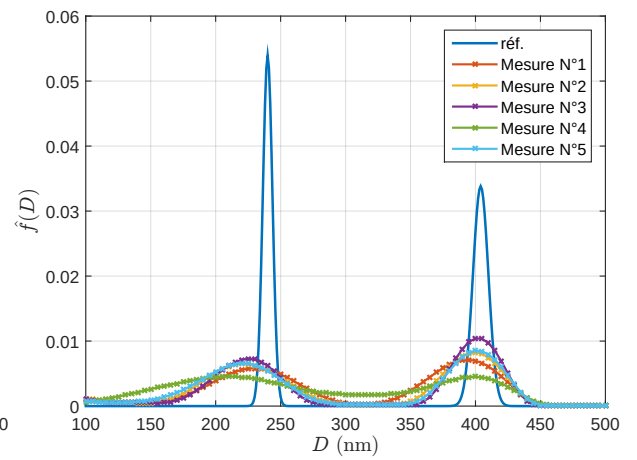
(c) MCR-NL (3 angles)



(d) MCR-NL (5 angles)



(e) MIB-FFM (3 angles)



(f) MIB-FFM (5 angles)

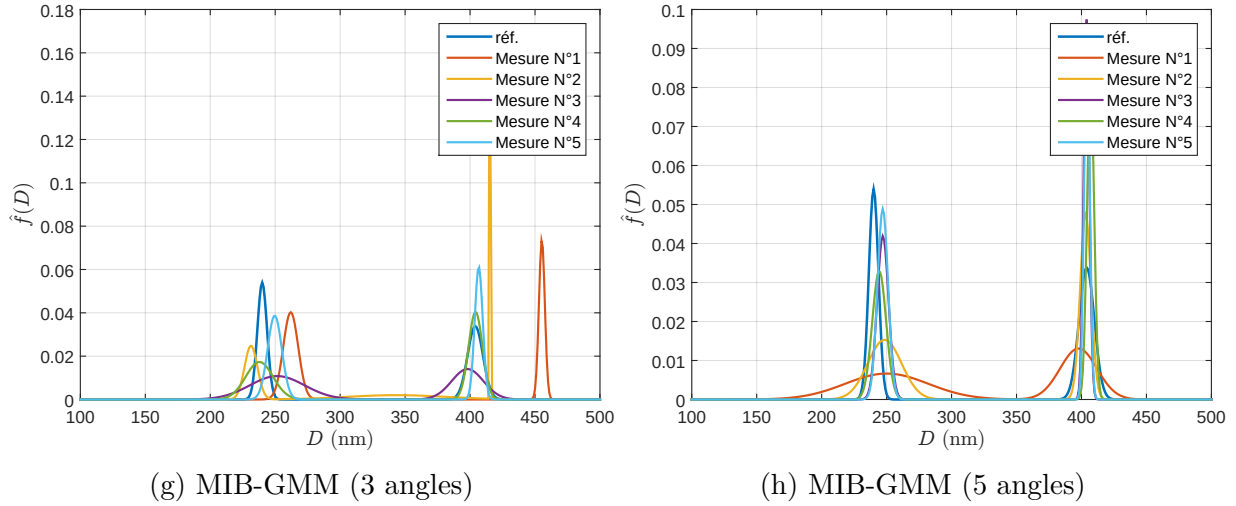


FIGURE 5.4 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un mélange de deux échantillons de particules de latex ($\mu_1 = 240$ nm, $\sigma_1 = 3,7$ nm, $w_1 = 50$ %, $\mu_2 = 404$ nm, $\sigma_2 = 6$ nm et $w_2 = 50$ %) à partir des données de la DLS acquises pour 3 angles ($\alpha = [60^\circ, 90^\circ, 120^\circ]$) ou pour 5 angles ($\alpha = [70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ]$).

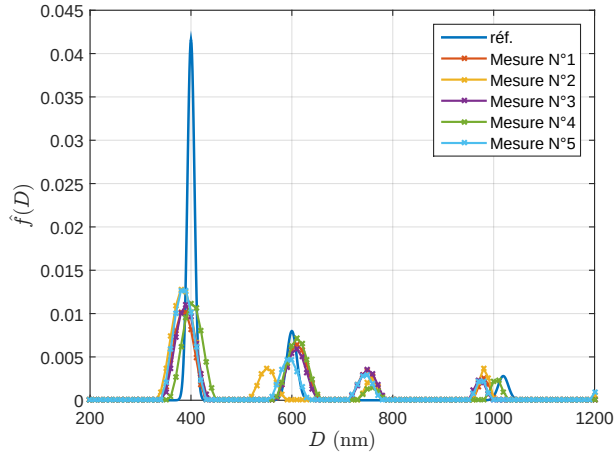
5.4.1.3 Échantillon trimodal

Nous nous intéressons maintenant à estimer la DTP d'un mélange de trois échantillons monodisperses de particules de latex. Nous étudions le mélange des trois échantillons suivants :

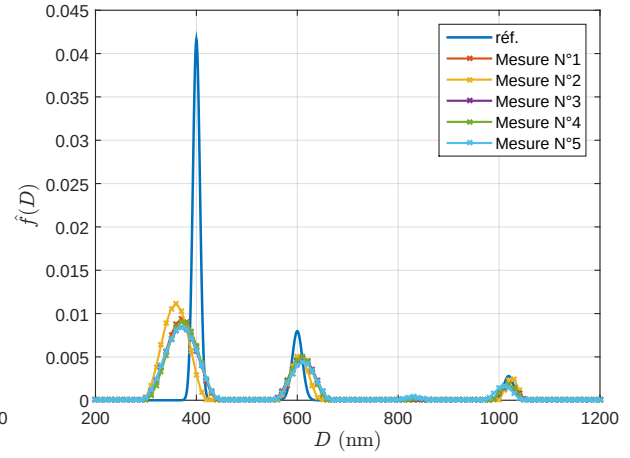
- échantillon n° 1 : $\mu_1 = 404$ nm, $\sigma_1 = 6$ nm et $w_1 = 73$ %,
- échantillon n° 2 : $\mu_2 = 596$ nm, $\sigma_2 = 7,7$ nm et $w_2 = 20$ %,
- échantillon n° 3 : $\mu_3 = 1020$ nm, $\sigma_3 = 11$ nm et $w_3 = 7$ %.

Sur la figure 5.5, nous présentons les résultats d'estimation de la DTP à partir des données expérimentales de 5 angles (colonne gauche de la figure) ou de 7 angles de mesure (colonne droite de la figure). Pour l'estimation de la DTP en utilisant un modèle free-form, des classes de diamètres, d'une largeur de 10 nm, dans la gamme [200 - 1200] nm ont été fixées. Les résultats, obtenus à partir du traitement des données de 5 angles, montrent que les méthodes MCR-NL et MIB-FFM donnent des estimations avec trois modes. La méthode MCR-L donne des estimations de la DTP avec quatre modes. La méthode MIB-GMM donne pour quatre mesures des estimations avec seulement deux modes. En augmentant le nombre d'angles de mesure, toutes les méthodes donnent des estimations de la DTP avec trois modes. La répétabilité d'estimation de la DTP est nettement améliorée.

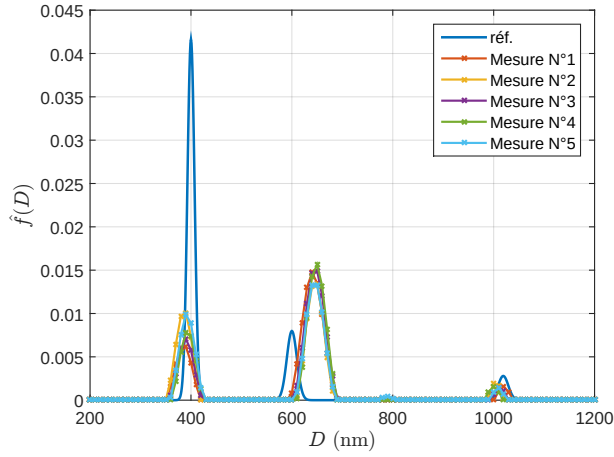
Les statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP de ce mélange à partir des données de 7 angles sont reportées dans le tableau 5.5. Ces statistiques ne sont pas calculées pour la méthode MIB-GMM car les estimations données par cette méthode sont trop dispersées. Les résultats montrent que les modes et les diamètres moyens de la DTP sont estimés avec une très bonne répétabilité. Ces paramètres sont estimés avec une répétabilité et une précision largement meilleures que celles pour les paramètres d'écart-types et de proportions des composantes de ce mélange. Parmi les trois composantes de mélange, la meilleure précision d'estimation de mode est obtenue pour la composante de mélange qui a le mode le plus grand.



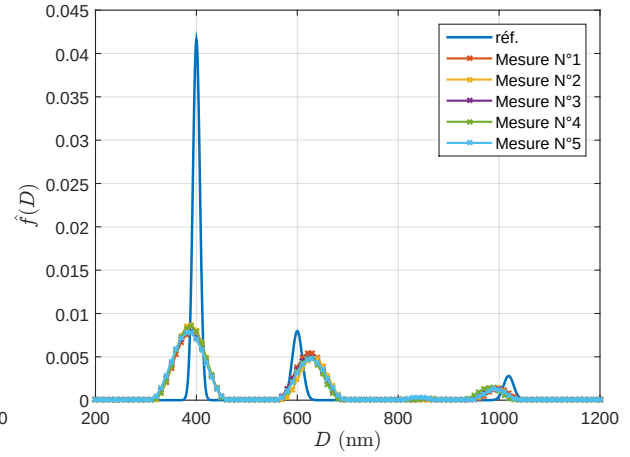
(a) MCR-L (5 angles)



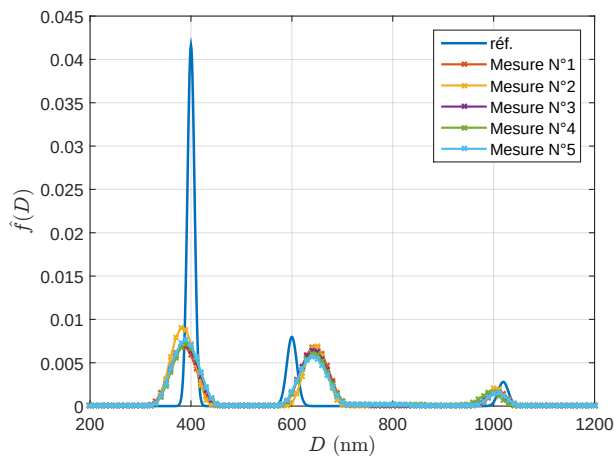
(b) MCR-L (7 angles)



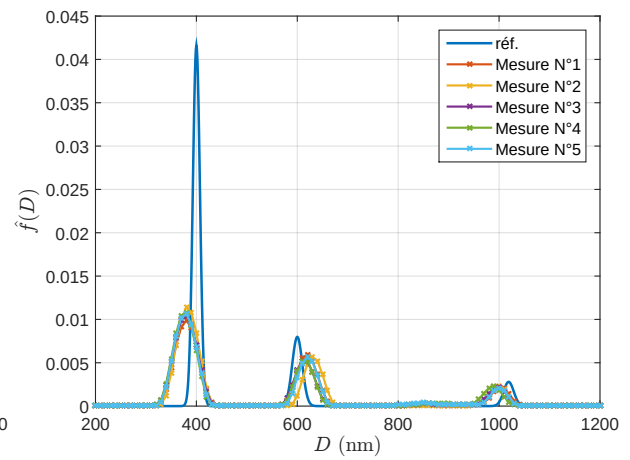
(c) MCR-NL (5 angles)



(d) MCR-NL (7 angles)



(e) MIB-FFM (5 angles)



(f) MIB-FFM (7 angles)

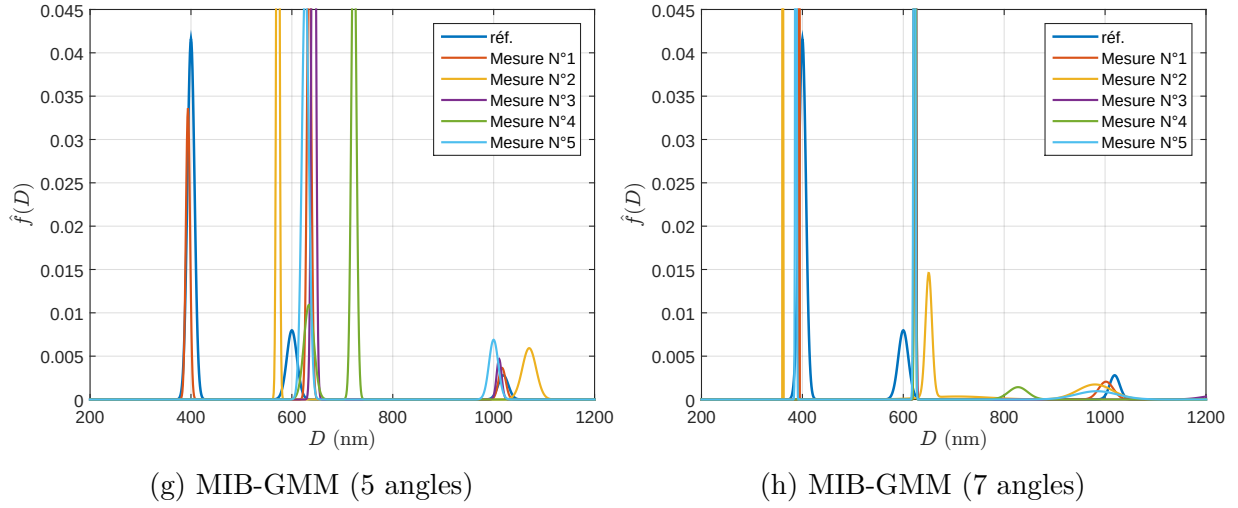


FIGURE 5.5 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un mélange de trois échantillons de particules de latex ($\mu_1 = 404$ nm, $\sigma_1 = 6$ nm, $w_1 = 73$ %, $\mu_2 = 596$ nm, $\sigma_2 = 7,7$ nm, $w_2 = 20$ %, $\mu_3 = 1020$ nm, $\sigma_3 = 11$ nm et $w_3 = 7$ %) à partir des données de la DLS acquises à 5 angles ($\alpha = [70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ]$) ou 7 angles ($\alpha = [60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ]$).

méthode	diamètre de mode 1			diamètre de mode 2			diamètre de mode 3		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.
MCR-L	368,0 $\pm$ 4,5	1,2	9,0	608,0 $\pm$ 4,5	0,7	1,7	1020,0 $\pm$ 7,1	0,7	0,7
MCR-NL	388,0 $\pm$ 4,5	1,2	3,5	626,0 $\pm$ 5,5	0,9	4,9	990,0 $\pm$ 7,1	0,7	3,3
MIB-FFM	378,0 $\pm$ 8,4	2,2	6,5	618,0 $\pm$ 8,4	1,4	3,6	996,0 $\pm$ 8,9	0,9	2,7
MIB-GMM	-	-	-	-	-	-	-	-	-

méthode	μ_1			μ_2			μ_3		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.
MCR-L	368,4 $\pm$ 5,7	1,6	9,0	608,8 $\pm$ 3,1	0,5	1,7	1004,0 $\pm$ 19,1	1,9	2,5
MCR-NL	386,4 $\pm$ 1,2	0,3	3,8	626,4 $\pm$ 3,3	0,5	4,9	980,5 $\pm$ 14,0	1,4	4,4
MIB-FFM	378,8 $\pm$ 2,5	0,7	6,0	620,1 $\pm$ 7,0	1,1	3,9	985,4 $\pm$ 11,7	1,2	3,9
MIB-GMM	-	-	-	-	-	-	-	-	-

méthode	σ_1			σ_2			σ_3		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.
MCR-L	26,5 $\pm$ 2,1	7,8	313	19,2 $\pm$ 2,3	11,8	105	43,5 $\pm$ 24,1	55,5	445
MCR-NL	26,5 $\pm$ 0,7	2,7	312	23,7 $\pm$ 0,9	3,9	153	37,4 $\pm$ 16,8	45,1	349
MIB-FFM	20,3 $\pm$ 1,0	5,0	212	17,9 $\pm$ 1,0	5,6	89	41,1 $\pm$ 12,6	31,5	371
MIB-GMM	-	-	-	-	-	-	-	-	-

méthode	w_1			w_2			w_3		
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	pré.
MCR-L	$67,4 \pm 2,3$	3,5	9,2	$25,4 \pm 2,3$	9,2	32,5	$7,2 \pm 0,5$	7,6	8,5
MCR-NL	$59,5 \pm 2,2$	3,7	20,8	$32,9 \pm 2,6$	7,8	73,3	$7,6 \pm 0,7$	9,4	13,7
MIB-FFM	$61,6 \pm 2,2$	3,5	17,7	$27,8 \pm 2,8$	10,1	45,6	$10,6 \pm 1,7$	16,0	63,1
MIB-GMM	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 5.5 – Statistiques sur l’estimation des paramètres de la DTP d’un mélange de trois échantillons de particules de latex ($\mu_1 = 404$ nm, $\sigma_1 = 6$ nm, $w_1 = 73$ %, $\mu_2 = 596$ nm, $\sigma_2 = 7,7$ nm, $w_2 = 20$ %, $\mu_3 = 1020$ nm, $\sigma_3 = 11$ nm et $w_3 = 7$ %) à partir des données de la DLS acquises à 7 angles ($\alpha = [60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ]$).

5.4.2 Particules de tailles non certifiées

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour des échantillons de particules de tailles non certifiées. Deux échantillons seront testés : un échantillon de particules du ludox TM-50 et un mélange de deux échantillons de particules de silice de tailles différentes.

5.4.2.1 Particules de ludox TM-50

Les résultats d’estimation de la DTP de cet échantillon à partir des données de la DLS d’un seul angle ($\theta = 90^\circ$) sont représentés sur la figure C.5 de l’annexe C.3. La DTP a été estimée par les méthodes utilisant un modèle free-form en fixant des classes de diamètres, d’une largeur de 2,5 nm, dans l’intervalle [2,5 - 200] nm. L’algorithme CONTIN et la méthode MIB-GMM donnent des estimations avec des diamètres moyens très inférieurs à la valeur attendue. Les meilleurs résultats sont obtenus par les méthodes MCR-NL et MIB-FFM mais avec une très faible répétabilité. La DTP de cet échantillon a été estimée à partir des données de la DLS acquises à 7 angles de diffusion. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.6. Les statistiques sur l’estimation des paramètres de la DTP de cet échantillon sont reportées dans le tableau 5.6. Les valeurs estimées du diamètre moyen et d’écart-type de cette DTP, par les méthodes MCR-NL et MIB-FFM, sont très proches des valeurs attendues (35 nm pour le diamètre moyen et 3 nm pour l’écart-type).

méthode	Mode		diamètre moyen		écart-type	
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)
MCR-L	-	-	-	-	-	-
MCR-NL	$42,5 \pm 8,5$	19,9	$41,7 \pm 8,2$	19,7	$5,3 \pm 0,3$	6,2
MIB-FFM	$39,0 \pm 3,3$	8,6	$38,4 \pm 3,2$	8,3	$5,9 \pm 0,7$	12,4
MIB-GMM	-	-	-	-	-	-

Tableau 5.6 – Statistiques sur l’estimation des paramètres de la DTP d’un échantillon de particules de ludox TM-50 à partir des données de la DLS acquises à 7 angles ($\alpha = [60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ]$).

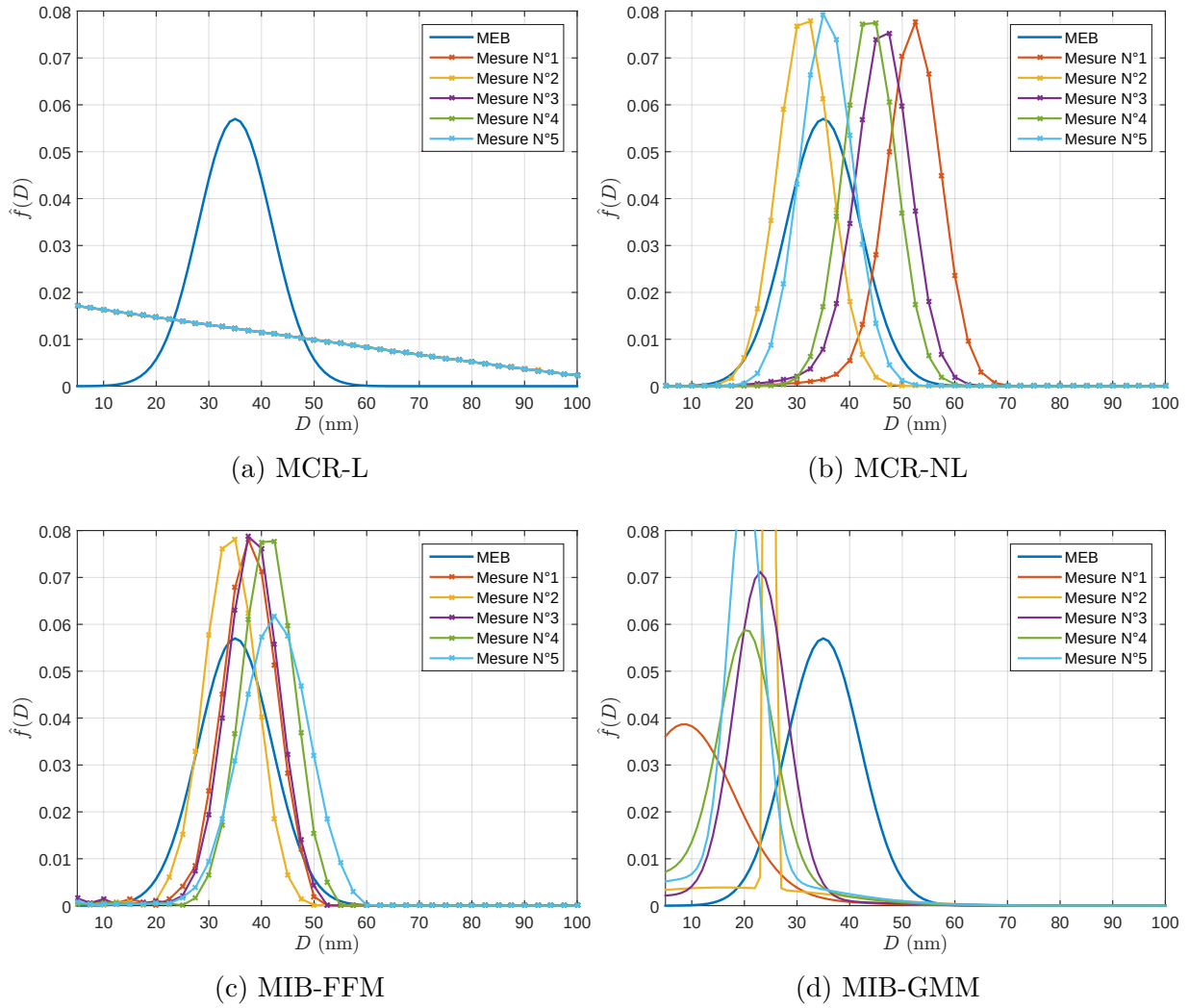


FIGURE 5.6 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un échantillon de particules du ludox TM-50 à partir des données de la DLS acquises à 7 angles ($\alpha = [60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ]$).

5.4.2.2 Mélanges de particules de silice

Un mélange de deux échantillons de particules de silice avec des tailles différentes a été testé. Le premier échantillon contient des particules de silice SP03B qui ont un diamètre moyen et un écart-type, mesurés par le MEB, de 250 nm et 12 nm. Le deuxième échantillon contient des particules de silice de grandes tailles. On ignore le rapport entre les tailles des particules des deux échantillons. On ignore aussi les proportions en nombre des particules de chaque échantillon dans le mélange. Les résultats d'estimation de la DTP de ce mélange à partir des données de la DLS de 7 angles sont représentés sur la figure 5.7. La DTP a été estimée par les méthodes utilisant un modèle free-form en fixant des classes de diamètres, d'une largeur de 10 nm, dans l'intervalle [100 - 1000] nm. Seules les méthodes MCR-NL et MIB-FFM donnent des estimations de la DTP avec deux modes distincts pour les cinq mesures. En plus des deux modes retrouvés par ces méthodes, la méthode MCR-L fait apparaître un troisième mode à environ 730 nm. La méthode MIB-GMM donne soit des estimations avec deux modes mais d'une répétabilité très mauvaise, soit une estimation avec trois modes.

Les statistiques sur l'estimation des paramètres de la DTP de ce mélange sont reportées dans le tableau 5.7. Ces statistiques ne sont calculées ni pour la méthode MCR-L, qui donne des DTPs avec trois modes, ni pour la méthode MIB-GMM qui donne des estimations de deux ou trois modes. Les deux méthodes MCR-L et MIB-FFM donnent des estimations de mode et du diamètre moyen avec une très bonne répétabilité. Cependant, les valeurs moyennes de ces deux paramètres données par les deux méthodes sont différentes. Ces valeurs sont aussi différentes des valeurs retrouvées par le MEB. Pour la composante qui correspond aux particules de silice SP03B, la méthode MIB-FFM est celle qui donne la moyenne du diamètre moyen (283,1 nm) la plus proche de la valeur donnée par le MEB. Cependant, pour l'estimation de l'écart-type de la DTP, c'est la méthode MCR-NL qui donne l'estimation la plus répétable et la plus proche de la valeur obtenue par le MEB.

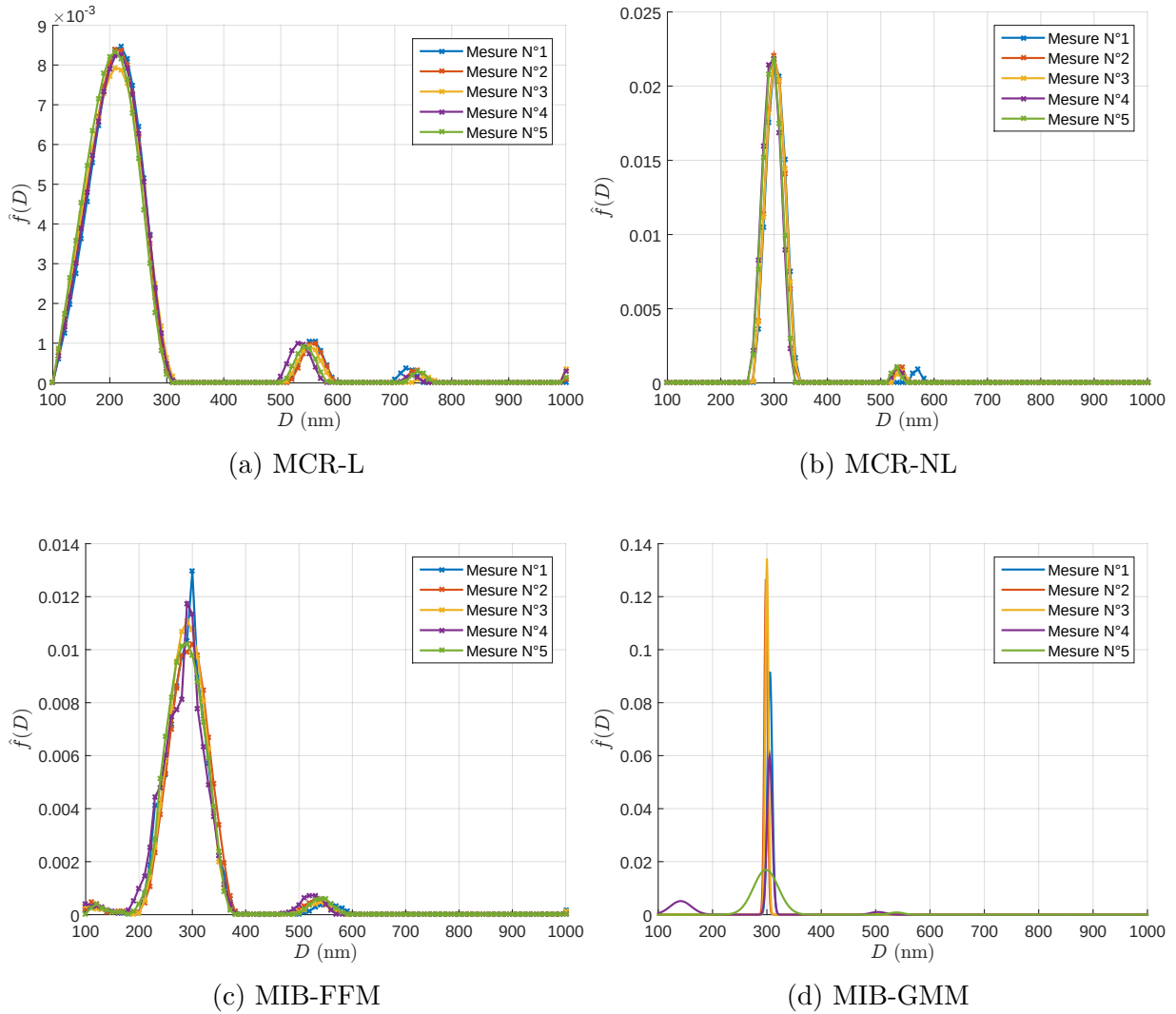


FIGURE 5.7 – Résultats d'estimations de la DTP d'un mélange de deux échantillons de particules de silice à partir des données de la DLS acquises à 7 angles ($\alpha = [60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ]$).

méthode	mode 1		mode 2	
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)
MCR-L	-	-	-	-
MCR-NL	300,0 $\pm$ 0,0	0,0	542,0 $\pm$ 16,4	3,0
MIB-FFM	290,0 $\pm$ 0,0	0,0	536,0 $\pm$ 11,4	2,1
MIB-GMM	-	-	-	-

méthode	μ_1		μ_2	
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép.
MCR-L	-	-	-	-
MCR-NL	299,8 $\pm$ 3,4	1,2	540,5 $\pm$ 15,9	2,9
MIB-FFM	283,1 $\pm$ 3,0	1,0	553,4 $\pm$ 15,5	2,8
MIB-GMM	-	-	-	-

méthode	σ_1		σ_2	
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)
MCR-L	-	-	-	-
MCR-NL	16,1 $\pm$ 0,1	0,9	6,8 $\pm$ 0,2	2,3
MIB-FFM	45,4 $\pm$ 2,3	5,1	99,7 $\pm$ 21,1	21,1
MIB-GMM	-	-	-	-

méthode	w_1		w_2	
	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)	v. m. $\pm$ é.-t.	rép. (%)
MCR-L	-	-	-	-
MCR-NL	98,0 $\pm$ 0,2	0,2	2,0 $\pm$ 0,2	10,0
MIB-FFM	95,4 $\pm$ 0,5	0,5	4,6 $\pm$ 0,5	10,8
MIB-GMM	-	-	-	-

Tableau 5.7 – Statistiques sur l’estimation des paramètres de la DTP d’un mélange de deux échantillons de particules de silice à partir des données de la DLS acquises à 7 angles ($\alpha = [60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ]$).

5.5 Conclusions

À partir des résultats d’analyse des données expérimentales présentés dans ce chapitre, on peut tirer les conclusions suivantes. Pour les particules avec une DTP monomodale, les données d’un seul angle suffisent pour avoir des bons résultats d’estimation de DTP. Dans ce cas, augmenter le nombre d’angles d’observation peut améliorer l’estimation de la DTP par certaines méthodes (MCR-NL et MIB-FFM), mais peut avoir un effet négatif sur l’estimation de la DTP par d’autres méthodes (MCR-L et MIB-GMM). Pour les particules avec une DTP multimodale, l’analyse de données multi-angles est nécessaire pour avoir une estimation avec

une bonne résolution.

Pour tout type de DTP, les modes et les diamètres moyens des composantes de la DTP sont les paramètres estimés avec la meilleure précision et répétabilité. En particulier pour une DTP multimodale, le mode et le diamètre sont estimés avec une précision et une répétabilité meilleure pour la composante la plus grosse en tailles, comparativement aux autres composantes. La précision de l'estimation des écarts-types est mauvaise, comparée à la précision obtenue pour le mode ou la moyenne, cela pour toutes les méthodes. Les méthodes utilisant un modèle free-form ont tendance à donner de bonnes estimations des modes et des diamètres moyens. Cependant, ces méthodes ont tendance de surestimer les paramètres d'écarts-types. Cela peut être dû à la régularisation qu'elles utilisent et qui favorise une des DTPs plus larges. Ces méthodes sont très efficaces pour l'estimation des DTP très polydisperses que nous n'avons pas la possibilité de tester avec des cas de particules réelles. La méthode MIB-GMM, qui est très attractive pour l'estimation des DTPs monmodales ou bimodales, souffre de la mauvaise répétabilité dans le cas des DTPs avec trois modes ou plus.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse s'est intéressé à la problématique d'estimation de la distribution des tailles des particules, en cherchant à lever deux verrous identifiés dans les méthodes d'estimation actuellement utilisées en routine industrielle avec la technologie DLS. En effet, ces méthodes sont très sensibles au bruit ce qui implique une très mauvaise répétabilité des résultats d'estimation de la DTP pour un même échantillon. Leur limitation majeure est la faible résolution qui ne permet pas de distinguer les différents modes de la distribution. La meilleure résolution peut être obtenue pour une DTP bimodale avec un rapport des positions des modes de 1:2. Ces limitations proviennent essentiellement du fait que la mise en équation de ce problème conduit à chercher à résoudre une inversion mal posée. La DLS multi-angles, qui consiste à analyser simultanément les FACs acquises à plusieurs angles de diffusion, permet d'améliorer la résolution de ce problème inverse. Cependant, une résolution linéaire de ce problème utilise les mesures de la SLS qui sont des sources d'erreurs qui peuvent dégrader la qualité d'estimation. En réponse à ce problème, nous proposons un nouveau mode de résolution pour estimer la DTP à partir des données multi-angles de la DLS, adapté à la version non linéaire du problème. Ce nouveau mode de résolution repose sur le principe de l'inférence bayésienne.

Nous avons tout d'abord proposé une méthode d'inférence bayésienne MIB-FFM s'appuyant sur un modèle libre de la DTP. Nous avons montré que la résolution non-linéaire du problème inverse d'estimation de la DTP donnait de meilleurs résultats que sa résolution linéaire en utilisant des mesures de la SLS. Comme toutes les méthodes s'appuyant sur un modèle libre de la DTP, les performances d'estimation de la méthode MIB-FFM sont dépendantes du vecteur de classes des diamètres fixées par l'utilisateur.

Nous avons ensuite abordé la modélisation de la DTP sous l'angle paramétrique en supposant que les distributions pouvaient être décrites analytiquement par un mélange de gaussiennes. L'estimation des paramètres de ce modèle a été réalisée en utilisant une approche d'inférence bayésienne résolue par un algorithme d'échantillonnage RJMCMC sans aucune connaissance préalable sur le nombre de composantes. L'analyse des résultats en simulation a montré une grande capacité de la méthode à estimer des DTPs multimodales avec une haute résolution, en particulier pour des DTPs avec des rapports des modes < 2 . Les BCRs ont été calculées pour ce modèle. Ce calcul a permis de montrer qu'il existait des valeurs d'angle privilégiées garantissant des erreurs d'estimation minimales. De plus, il a été trouvé par simulation l'existence d'un nombre d'angles de mesure optimal, au-delà duquel l'amélioration devenait insignifiante.

Une campagne d'analyse des résultats sur données expérimentales a été menée, sur des particules certifiées ou non, avec des échantillons monomodaux, bimodaux ou trimodaux. Les modes et les diamètres moyens des composantes de la DTP sont les paramètres estimés avec une

bonne précision et répétabilité (d'autant plus que la taille est grosse), contrairement à l'écart-type des composantes de la DTP. Dans le cas monomodal, les données d'un seul angle suffisent pour avoir des bons résultats d'estimation de DTP. Pour les particules avec une DTP multimodale, l'analyse de données à plusieurs angles devient nécessaire pour avoir une estimation avec une bonne résolution. La méthode MIB-GMM est relativement peu dépendante du nombre d'angles utilisés mais devient limitée lorsque le nombre de modes augmente. A l'inverse, la méthode MIB-FFM ne devient intéressante qu'avec un nombre d'angles important ce qui, dans ce cas, lui procure l'avantage d'une identification correcte d'un nombre croissant de modes. Ces résultats ne sont cependant pas complètement représentatifs car les populations certifiées traitées sont monodisperses excepté le cas 46 nm.

Dans une optique d'utilisation en milieu industriel de ces nouveaux algorithmes, deux points essentiels doivent être prise en compte :

- sur le plan expérimental, le DLS multi-angle nécessite plusieurs mesures à des angles différents qui peuvent s'effectuer séquentiellement (à l'aide l'appareil NanoDS par exemple) en faisant tourner le détecteur autour de l'échantillon ou simultanément à l'aide d'un appareil dédié constitué d'un ensemble de photodétecteurs. La première solution augmente fortement la durée expérimentale pour l'acquisition des données, avec un échantillon dont les caractéristiques peuvent évoluer d'une acquisition à la suivante. La deuxième solution nécessite le développement d'un appareil nouveau, avec toutefois des photodétecteurs pouvant répondre différemment pour des sollicitations identiques.
- sur le plan méthodologique, les méthodes d'inférence bayésienne sont réputées couteuses en temps de calcul. Ce point qui n'a pas été abordé dans le manuscrit devient critique pour des applications industrielles. Pour les données expérimentales traitées, le calcul prend par exemple une dizaine de minutes pour chaque mesure d'un échantillon (machine Dell Precision T5600 bi-processeur en C sur Matlab version 8.4), avec 7 angles et 100 points de la DTP pour la méthode MIB-FFM (auquel il faut ajouter le temps d'acquisition de 1 minute par angle avec NanoDS pour la partie expérimentale). En fait, ce temps est dépendant de trois types de facteurs :
 - les réglages machine comme le temps d'intégration, le nombre d'angles et le nombre de points de la FAC ;
 - les réglages algorithmiques comme les valeurs initiales choisies, la longueur de la période de chauffage, la longueur de la chaîne, le nombre de points de la DTP pour la méthode MIB-FFM ou le nombre maximum de modes pour la méthode MIB-GMM ;
 - la forme de la DTP elle-même en particulier pour la méthode MIB-GMM où le nombre de paramètres à estimer est ajusté dynamiquement par l'algorithme RJMCMC lui-même.

Une implantation de ces méthodes sur des granulomètres est cependant possible conditionnellement à des améliorations algorithmiques pour accélérer la convergence, point reporté dans les perspectives.

Perspectives

Les perspectives méthodologiques de ce travail peuvent être déclinées selon trois points essentiels : une amélioration du temps de calcul, une amélioration des performances et de leur analyse, ainsi qu'une ouverture vers de nouvelles méthodes.

Amélioration du temps de calcul Une accélération du temps de convergence des méthodes peut être obtenue par hybridation, c'est-à-dire en intégrant par exemple une descente de gradient dans l'algorithme MCMC. Des valeurs initiales plus proches de la solution peuvent être obtenues par association de méthodes, par exemple une méthode déterministe comme MCR-NL puis l'algorithme MCMC.

L'amélioration du temps de calcul peut aussi être obtenue en diminuant le nombre de paramètres à estimer ou, de façon équivalente en travaillant sur des méthodes permettant d'optimiser le choix de la position des classes de la DTP, ce qui améliore les performances d'estimation à nombre de paramètres égal. On pourrait parvenir à définir la plage des classes de la DTP de façon adaptée aux données par une combinaison de méthodes, par exemple en utilisant une méthode paramétrique pour définir les zones d'intérêt parmi les classes de la DTP.

Amélioration des performances et de leur analyse Il reste une marge de progression sur les résultats bayésiens en jouant sur le réglage des paramètres. Par exemple, les classes des DTP ont été positionnées selon une grille de discrétisation uniforme. D'autres répartitions fixes des classes peuvent aussi être utilisées, logarithmique par exemple. Une répartition dynamique pourrait permettre de mieux sélectionner leur position et la plage visitée moyennant un critère d'optimisation à trouver ou une combinaison de méthodes à identifier.

Enfin, les développements des BCR servant à l'analyse de performances des estimateurs n'ont été effectués que pour le cas du modèle GMM, dans le cas déterministe. Il est possible de calculer des BCRs bayésiennes sur l'estimation des paramètres du vecteur ϕ , regroupant les moyennes, écart-types, pondérations de chaque gaussienne du modèle GMM plus la variance du bruit. Dans ce cas, ϕ est considéré comme un vecteur aléatoire avec une densité *a priori* $p(\phi)$. Les BCRs bayésiennes sur l'estimation des composantes du vecteur ϕ sont données par la diagonale de l'inverse de la matrice d'information bayésienne. Cette matrice, notée $\mathbf{J}_B$, est définie par [VT68] :

$$\mathbf{J}_B = \mathbf{J}_D + \mathbf{J}_P, \quad (5.3)$$

où $\mathbf{J}_D$ représente la matrice d'information obtenue à partir des données et $\mathbf{J}_P$ représente la matrice d'information *a priori*. La matrice $\mathbf{J}_D$ est définie par :

$$\mathbf{J}_D = \mathbb{E}_\phi [\mathbf{J}(\phi)], \quad (5.4)$$

où $\mathbf{J}(\phi)$ est la MIF (4.40) et $\mathbb{E}_\phi[\cdot]$ est l'espérance mathématique calculée sur la distribution *a priori* $p(\phi)$. Les éléments de la matrice $\mathbf{J}_P$ sont définis comme suit [VT68] :

$$[\mathbf{J}_P]_{i,j} = -\mathbb{E}_\phi \left[\frac{\partial^2 \ln(p(\phi))}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right]. \quad (5.5)$$

Le calcul analytique de la matrice $\mathbf{J}_D$ nécessite une dérivation de la FAC du deuxième ordre par rapport à chacun des paramètres, d'après l'équation (4.41). Ce calcul est effectué en annexe B.2. Le point bloquant est ensuite le calcul de l'espérance mathématique. Un achèvement de ce calcul serait justifié car les BCRs bayésiennes sont mieux adaptées à l'estimation des paramètres du modèle GMM que les bornes déterministes.

Il est également possible de calculer les BCRs déterministes et bayésiennes dans le cas du modèle FFM. Ce calcul a été effectué pour le cas déterministe mais n'est pas présenté dans le manuscrit car l'implémentation des bornes se heurte à un problème de conditionnement de matrice. Il reste aussi à chercher à évaluer les BCRs bayésiennes pour ce cas. Sur le plan expérimental, nous avons vu que l'algorithme employé utilisait une estimation hybride déterministe-bayésienne (la partie déterministe était justifiée pour affiner les valeurs de deux facteurs instrumentaux *a priori* connus et constants), de nouvelles bornes hybrides peuvent aussi être calculées dans ce cadre là.

Ouverture vers de nouvelles méthodes Il est important de noter que tous les développements ont été réalisés avec des DTP exprimées en nombre. Ces développements peuvent être reconsidérés avec des DTP exprimées en volume. Les méthodes de résolution sont similaires, seuls les modèles physiques utilisés pour le développement des méthodes sont différents.

La technique MIB-DMH, avec une phase d'estimation des diamètres moyens harmoniques par la méthode des cumulants suivie d'une phase d'estimation bayésienne, a été proposée dans le cas d'un modèle FFM. Cette approche peut être reproduite dans le cas d'un modèle GMM, selon ces deux mêmes phases.

Nous avons admis l'hypothèse de bruit blanc gaussien additif sur les modèles d'observation utilisés pour le développement des méthodes bayésiennes. De nouveaux développements des méthodes peuvent être envisagés en considérant des modèles plus réalistes de bruit de nature colorée ou autre [YZL08, RD93, Koj91, Sch90].

D'autres approches d'optimisation peuvent aussi répondre à ce problème inverse non linéaire mal posé : les approches de recuit simulé, les algorithmes génétiques, les réseaux de neurones, les techniques de swarm optimization...

En conclusion, ce travail ouvre également beaucoup de perspectives de résolution de problèmes du même type en granulométrie, notamment pour l'estimation des DTP par les techniques SLS ou par des techniques de sédimentation plasma où les problématiques sont similaires.

Liste des publications :

Revue internationale :

1. M. Naiim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocha, and P. Ravier. Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements. *Soft matter*, 11(1):28–32, 2015.

Communications avec comité de lecture et actes :

1. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. An improved Bayesian inversion method for the estimation of multimodal particle size distributions using multiangle Dynamic Light Scattering measurements. In *IEEE Workshop on Statistical Signal Processing (SSP)*, pages 360–363, 2014,
2. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. A reversible jump MCMC algorithm for Particle Size inversion in Multiangle Dynamic Light Scattering. In *22nd European Signal Processing Conference (EUSIPCO)*, pages 1327–1331, 2014,
3. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. Assessment of an MCMC algorithm convergence for Bayesian estimation of the particle size distribution from multiangle dynamic light scattering measurements. *AIP Conference Proceedings*, 1641(1):439–446, 2015,
4. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. Cramér-rao bounds for particle size distribution estimation from multiangle dynamic light scattering. In *23rd European Signal Processing Conference (EUSIPCO)*, pages 2221–2225, 2015,
5. A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim et A. Jalocha. Bornes de Cramér-Rao pour l'estimation de la distribution de tailles des particules à partir des mesures multi-angles de la diffusion dynamique de la lumière, Colloque Gretsi, 2015.

Communication interne au laboratoire PRISME :

1. A. Boualem, M. Jabloun, et P. Ravier, Particle Size Distribution Inversion from Dynamic Light Scattering Measurements using Bayesian Inference Methods, *Journée des Jeunes Chercheurs du laboratoire Prisme*, 3–4 juillet 2014.

Annexes

Annexe A

A.1 Fonctions d'amplitude de diffusion de Mie

La théorie de Mie donne la solution rigoureuse de la diffusion d'une onde plane d'une lumière cohérente par une particule sphérique optiquement homogène de taille arbitraire dispersée dans un milieu non absorbant. Nous rappelons les formules analytiques pour le calcul des éléments de la matrice $\mathbf{S}$ d'amplitudes de diffusion [BH83]. L'intensité de diffusion est détectée dans le champ lointain où la distance r entre le détecteur et la particule est beaucoup plus grande que le diamètre D de la particule.

Il est commode de décrire la lumière incidente et diffusée de telle sorte que la polarisation est résolue en des composantes parallèles et perpendiculaires au plan de diffusion (cf. figure A.1). Le plan de diffusion est défini par l'axe de la lumière incidente et l'axe de détection. Les deux composantes du champ électrique, de l'onde incidente ou de l'onde diffusée, sont perpendiculaires à la direction de propagation puisque le champ électrique d'une onde plane est transversal.

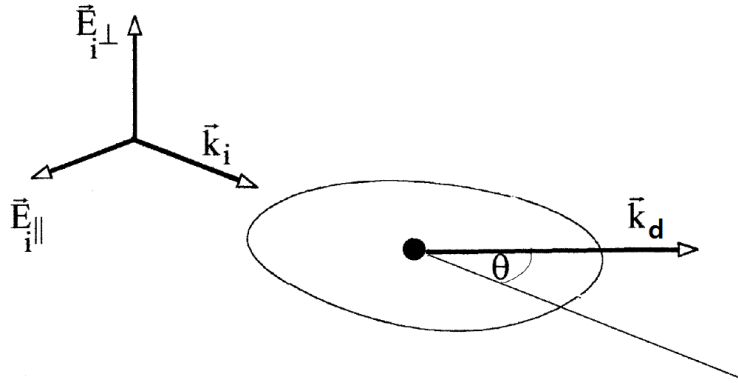


FIGURE A.1 – États de polarisation par rapport au plan de diffusion [Jon99].

Les amplitudes $E_{s\parallel}$ de la composante parallèle et $E_{s\perp}$ de la composante perpendiculaire du champ électrique de l'onde lumineuse diffusée sont décrites en termes des éléments de la matrice $\mathbf{S}$ par [Jon99] :

$$\begin{pmatrix} E_{s\parallel} \\ E_{s\perp} \end{pmatrix} = \frac{e^{jk_i r}}{k_i r} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i\parallel} \\ E_{i\perp} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

où $E_{i\parallel}$ et $E_{i\perp}$ sont respectivement les amplitudes de la composante parallèle et de la composante

perpendiculaire du champ électrique de l'onde incidente. $k_i = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde de la lumière incidente avec une longueur d'onde $\lambda = \lambda_0/n_m$ dans le milieu de dispersion d'indice de réfraction n_m . Pour une particule sphérique, il n'y pas de polarisation croisée et par conséquent $S_3 = S_4 = 0$. Selon la théorie de Mie, les expressions analytiques des fonctions S_1 et S_2 sont données par :

$$S_1(x, m, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos(\theta)) + b_n \tau_n(\cos(\theta))], \quad (\text{A.2})$$

et

$$S_2(x, m, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos(\theta)) + b_n \pi_n(\cos(\theta))], \quad (\text{A.3})$$

où $x = \pi D/\lambda$ est le paramètre de taille. $m = n_p/n_m$ où n_p est l'indice de réfraction de la particule. $\pi_n(\cos(\theta))$ et $\tau_n(\cos(\theta))$ sont les fonctions de Legendre données par :

$$\pi_n(\cos(\theta)) = \frac{P_n^1(\cos(\theta))}{\sin(\theta)}, \quad (\text{A.4})$$

et

$$\tau_n(\cos(\theta)) = \frac{dP_n^1(\cos(\theta))}{d\theta}, \quad (\text{A.5})$$

où $P_n^1(x)$ est le polynôme associé de Legendre de première espèce.

Pour une particule homogène non magnétique d'un diamètre D et d'indice de réfraction n_p , les coefficients a_n et b_n s'expriment par :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi'_n(mx)\psi_n(x)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \psi'_n(mx)\xi_n(x)}, \quad (\text{A.6})$$

et

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi'_n(mx)\psi_n(x)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\psi'_n(mx)\xi_n(x)}, \quad (\text{A.7})$$

où les fonctions $\psi_n(x) = xj_n(x)$ et $\xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel définies à partir des fonctions sphériques de Bessel, $j_n(x)$, et de Hankel, $h_n^{(1)}(x)$.

La relation entre l'intensité et le champ électrique est donnée par :

$$I = E_{\parallel} E_{\parallel}^* + E_{\perp} E_{\perp}^*, \quad (\text{A.8})$$

et l'intensité de la lumière diffusée est exprimée donc par la relation suivante :

$$I_d(x, m, \theta) = \frac{1}{k_i^2 r^2} (|S_1(x, m, \theta)|^2 E_{\perp} E_{\perp}^* + |S_2(x, m, \theta)|^2 E_{\parallel} E_{\parallel}^*). \quad (\text{A.9})$$

En pratique, la lumière incidente est issue d'un laser dont la polarisation est verticale ou horizontale. L'intensité de la lumière diffusée dans le cas d'une polarisation horizontale est donnée par :

$$I_d(x, m, \theta) = \frac{I_i}{k_i^2 r^2} |S_2(x, m, \theta)|^2, \quad (\text{A.10})$$

où l'intensité de la lumière incidente est donnée par $I_i = E_{\parallel} E_{\parallel}^*$. Dans le cas d'une polarisation verticale, l'intensité de la lumière diffusée est donnée par :

$$I_d(x, m, \theta) = \frac{I_i}{k_i^2 r^2} |S_1(x, m, \theta)|^2, \quad (\text{A.11})$$

où l'intensité de la lumière incidente est donnée par $I_i = \mathbf{E}_{i\perp} \mathbf{E}_{i\perp}^*$.

En pratique, les fonctions S_1 et S_2 sont calculées numériquement pour un nombre fini de termes des séries (A.2) et (A.3). Ce nombre dépend du paramètre de taille de la particule [BH83] et il est donné par : $N = x + 4x^{1/3} + 2$. Plusieurs codes ont été développées pour le calcul de ces fonctions. Nous faisons références à l'algorithme BHMIE développé par Craig F. Bohren et Donald R. Huffman [BH83] (disponible sous différents langages, lien : https://en.wikipedia.org/wiki/Codes_for_electromagnetic_scattering_by_spheres) et au code développé par Christian Mätzler [Mät02] (disponible sous Matlab, lien : www.hiwater.org/Mie_calcs.html).

Annexe B

B.1 Marginalisation de la densité *a posteriori*

Dans la section 3.3.3, la densité de probabilité conjointe *a posteriori* des paramètres $\mathbf{f}$ et γ est obtenue en marginalisant la densité (3.18) par rapport aux paramètres de nuisance $\boldsymbol{\varsigma}^2$ comme suit :

$$p(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty p(\mathbf{f}, \gamma, \boldsymbol{\varsigma}^2 | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) d\boldsymbol{\varsigma}^2. \quad (\text{B.1})$$

Ce qui revient à écrire :

$$p(\mathbf{f}, \gamma | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}, \mathbf{D}) \propto p(\mathbf{f} | \gamma) p(\gamma) \prod_{r=1}^R \int_0^\infty \frac{(\varsigma_r^2)^{-\frac{M_r}{2}-1}}{\sqrt{2\pi}^{M_r}} \exp\left(-\frac{\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f})}{2\varsigma_r^2}\right) d\varsigma_r^2. \quad (\text{B.2})$$

En faisant le changement de variable $x = \frac{1}{\varsigma_r^2}$ et en posant $Q = \frac{1}{2}\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f})$, l'intégrale dans la relation précédente se calcule comme suit :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (\varsigma_r^2)^{-\frac{M_r}{2}-1} \exp\left(-\frac{\chi_r^2(\mathbf{D}, \mathbf{f})}{2\varsigma_r^2}\right) d\varsigma_r^2 &= \int_0^\infty x^{\frac{M_r}{2}-1} \exp(-Qx) dx, \\ &= \Gamma\left(\frac{M_r}{2}\right) Q^{-\frac{M_r}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

En remplaçant (B.3) dans (B.2), nous retrouvons l'expression (3.18).

B.2 Calcul de la matrice de Fisher

Dans cette section, nous détaillons le calcul, donné dans la section 4.5.1, des éléments de la MIF $\mathbf{J}$ associée au problème d'estimation de vecteur de paramètres $\boldsymbol{\phi}$ ($\boldsymbol{\phi} = [\boldsymbol{\varphi}^\top, \boldsymbol{\varsigma}^2]^\top$ et $\boldsymbol{\varphi} = [w_1, \dots, w_{k-1}]^\top, \boldsymbol{\mu}^\top, \boldsymbol{\sigma}^\top]^\top$). Les éléments de la MIF $\mathbf{J}$ sont définis :

$$\mathbf{J}_{i,j} = -\mathbb{E} \left[\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \boldsymbol{\phi})}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right], \quad (\text{B.4})$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k + R - 1$. La fonction de log-vraisemblance $\ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \boldsymbol{\phi})$ est donnée par :

$$\ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} | \boldsymbol{\phi}) = -\sum_{r=1}^R \frac{M_r}{2} \log(2\pi\varsigma_r^2) - \sum_{r=1}^R \frac{1}{2\varsigma_r^2} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{\mathbf{g}}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - \mathbf{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \boldsymbol{\varphi}) \right)^2. \quad (\text{B.5})$$

Calculons tout d'abord les dérivées partielles du premier ordre :

$$\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial \varphi_i} = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\varsigma_r^2} \sum_{m=1}^{M_r} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_i} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right), \quad (\text{B.6})$$

pour $i = 1, \dots, 3k - 1$, et

$$\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial (\varsigma_r^2)} = -\frac{M_r}{2\varsigma_r^2} + \frac{1}{2\varsigma_r^4} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right)^2, \quad (\text{B.7})$$

pour $r = 1, \dots, R$.

La condition de régularité, $\mathbb{E} \left[\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial \varphi_i} \right] = 0$ et $\mathbb{E} \left[\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial (\varsigma_r^2)} \right] = 0$, est vérifiée pour tous les paramètres puisque $\mathbb{E} \left[\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right] = 0$ et $\mathbb{E} \left[\left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right)^2 \right] = \varsigma_r^2$ tenant en compte les hypothèses du bruit i.i.d gaussien (moyenne nulle et variance ς_r^2).

Les dérivées partielles du second ordre sont exprimées par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} = & - \sum_{r=1}^R \frac{1}{\varsigma_r^2} \sum_{m=1}^{M_r} \left[\frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_i} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_j} \right. \\ & \left. - \frac{\partial^2 g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial \varphi_i \partial (\varsigma_r^2)} = -\frac{1}{\varsigma_r^4} \sum_{m=1}^{M_r} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_i} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right), \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial (\varsigma_r^2) \partial (\varsigma_s^2)} = \begin{cases} \frac{M_r}{2\varsigma_r^4} - \frac{1}{\varsigma_r^6} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi) \right)^2, & \text{si } r = s, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k - 1$ et $r, s = 1, \dots, R$.

Au final, nous retrouvons les expressions (4.41) des éléments de la MIF :

$$- \mathbb{E} \left[\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \right] = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\varsigma_r^2} \sum_{m=1}^{M_r} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_i} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \varphi_j}, \quad (\text{B.11})$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k - 1$ et

$$- \mathbb{E} \left[\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}|\phi)}{\partial (\varsigma_r^2) \partial (\varsigma_s^2)} \right] = \begin{cases} \frac{M_r}{2\varsigma_r^4}, & \text{si } r = s, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

pour $r, s = 1, \dots, R$. Les dérivées partielles de la fonction $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)$ par rapport aux variables correspondants au paramètres du modèle GMM de la DTP, obtenues à partir des formules (4.1), (4.2) et (4.3), s'exprime par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \varphi)}{\partial \alpha} = & \frac{2\beta}{h^3(\theta_r)} \int_0^\infty f(D) S(\theta_r, D) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D} \tau_m\right) dD \\ & \times \left[h(\theta_r) \int_0^\infty \frac{\partial f(D)}{\partial \alpha} S(\theta_r, D) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D} \tau_m\right) dD \right. \\ & \left. - \frac{\partial h(\theta_r)}{\partial \alpha} \int_0^\infty f(D) S(\theta_r, D) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D} \tau_m\right) dD \right], \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

avec

$$\frac{\partial h(\theta_r)}{\partial \alpha} = \int_0^\infty \frac{\partial f(D)}{\partial \alpha} S(\theta_r, D) dD, \quad (\text{B.14})$$

où α peut être un des paramètres du modèle GMM : w_i , μ_i ou σ_i . À partir de l'expression de la DTP (4.1), nous avons :

$$\frac{\partial f(D)}{\partial w_i} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(D - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k} \exp\left(-\frac{(D - \mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right), \quad (\text{B.15})$$

pour $i = 1, \dots, k-1$, et

$$\frac{\partial f(D)}{\partial \mu_i} = \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^3} (D - \mu_i) \exp\left(-\frac{(D - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial f(D)}{\partial \sigma_i} = \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i^2} \left(-1 + \frac{(D - \mu_i)^2}{\sigma_i^2}\right) \exp\left(-\frac{(D - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (\text{B.17})$$

pour $i = 1, \dots, k$.

Annexe C

C.1 Estimation du facteur instrumental β

Pour les données expérimentales, le facteur instrumental β est un paramètre susceptible de varier. Ce paramètre peut être estimé indépendamment de l'estimation de la DTP grâce à l'expression donnée par la relation (2.9) tronquée à l'ordre 2. La méthode des moindres carrés peut être utilisée pour estimer, à chaque angle, les trois paramètres : le facteur instrumental β , la valeur moyenne $\bar{\Gamma}$ de la distribution $G(\Gamma)$ et sa variance μ_2 . Les estimées de ces paramètres sont données par :

$$[\hat{\beta}(\theta), \hat{\bar{\Gamma}}(\theta), \hat{\mu}_2(\theta)]^T = \arg \min_{\beta, \bar{\Gamma}, \mu_2} \left\{ \sum_{m=0}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta}^{(2)}(\tau_m) - 1 - \beta \exp(-2\bar{\Gamma}\tau_m) \left(1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau_m^2 \right)^2 \right)^2 \right\}. \quad (C.1)$$

Une méthode classique de descente du gradient peut être utilisée pour rechercher la solution de ce problème d'optimisation. Puisque les valeurs initiales sont supposées être proches de la solution ($\beta(\theta_r) = g_{\theta_r}^{(2)}(0) - 1$), l'algorithme déterministe utilisé converge très rapidement vers la solution.

C.2 Correction de l'angle due à la réfraction

Dans cette section, nous expliquons comment déterminer l'angle de diffusion à partir de la position du détecteur lorsque la cellule contenant l'échantillon de particules est de forme carrée. La figure C.1 illustre la réfraction due à la cellule et au milieu de dispersion lorsque l'angle de diffusion est différent de 90° :

- α représente l'angle entre l'axe du faisceau laser et l'axe du détecteur,
- α' représente l'angle entre l'axe du détecteur et la normale à la face de la cuve,
- θ est l'angle de diffusion qui représente l'angle entre l'axe du faisceau laser et la direction de l'intensité diffusée,
- θ' représente l'angle entre la normale à la face de la cuve et la direction de l'intensité diffusée,
- n_m est l'indice de réfraction du milieu de dispersion,
- n_0 est l'indice de réfraction du milieu ambiant.

La relation entre les angles θ' et α' est donnée par la loi de Descartes :

$$n_m \sin(\theta') = n_0 \sin(\alpha'). \quad (C.2)$$

On en déduit l'angle de diffusion, θ , selon la position du détecteur :

α	α'	θ
$0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{4}$	α	θ'
$\frac{\pi}{4} < \alpha \leq \frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2} - \alpha$	$\frac{\pi}{2} - \theta'$
$\frac{\pi}{2} < \alpha \leq \frac{3\pi}{4}$	$\alpha - \frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2} + \theta'$
$\frac{3\pi}{4} < \alpha \leq \pi$	$\pi - \alpha$	$\pi - \theta'$

Tableau C.1 – Correction de l'angle due à la réfraction.

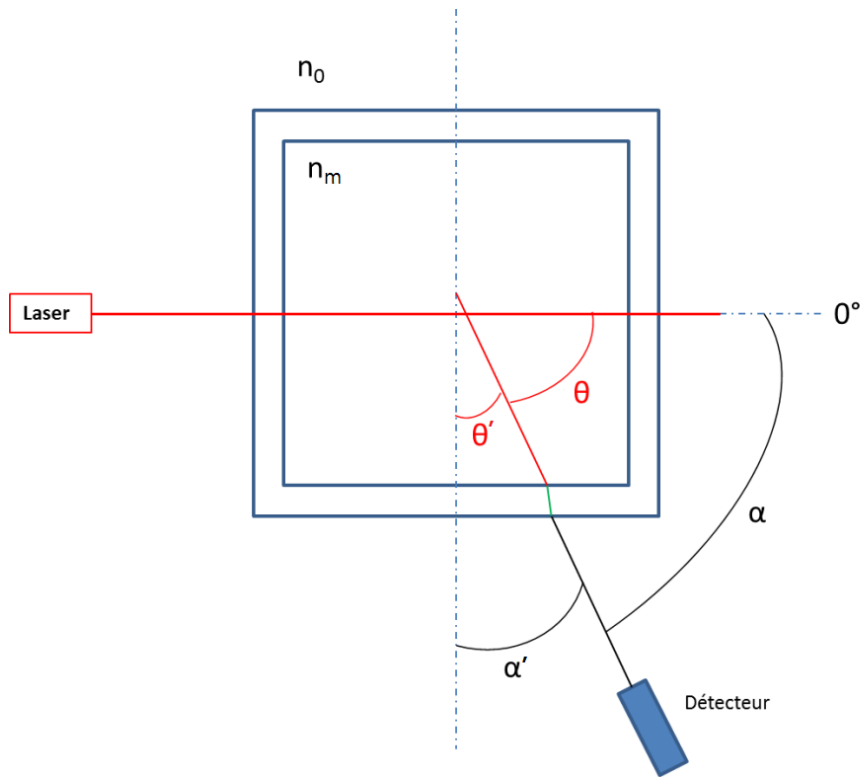


FIGURE C.1 – Réfraction de la lumière diffusée par les particules sur les parois de la cuve.

C.3 Résultats auxiliaires d'analyse de données expérimentales

Dans cette section, nous présentons des résultats complémentaires aux résultats d'analyse des données expérimentales présentés dans le chapitre 5.

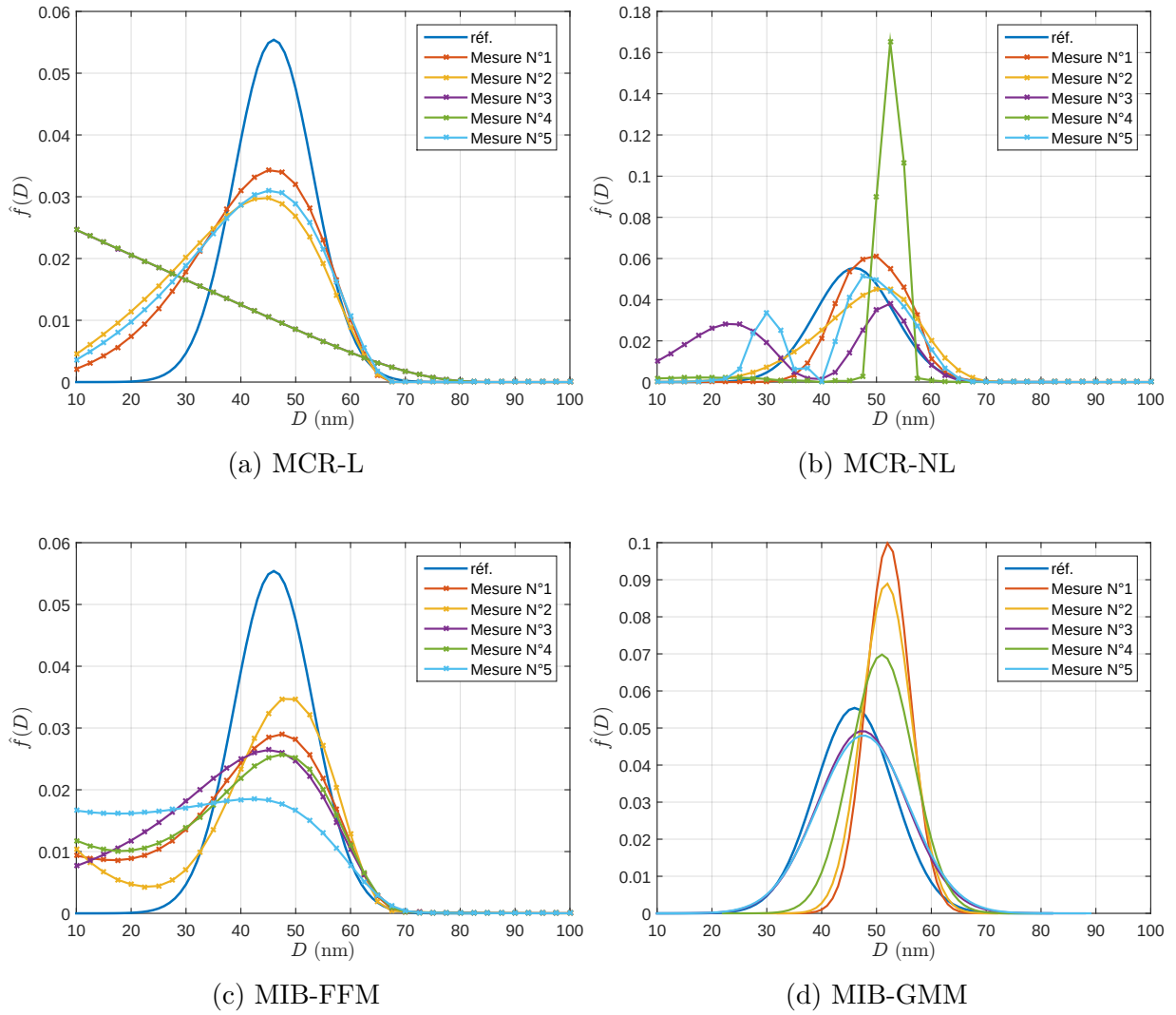


FIGURE C.2 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un échantillon de particules de latex polystyrène, d'un diamètre moyen de 46 nm et d'un écart-type de 7,2 nm, à partir des mesures multi-angles de la DLS acquises aux angles de détection $\alpha = [60^\circ, 90^\circ, 120^\circ]$.

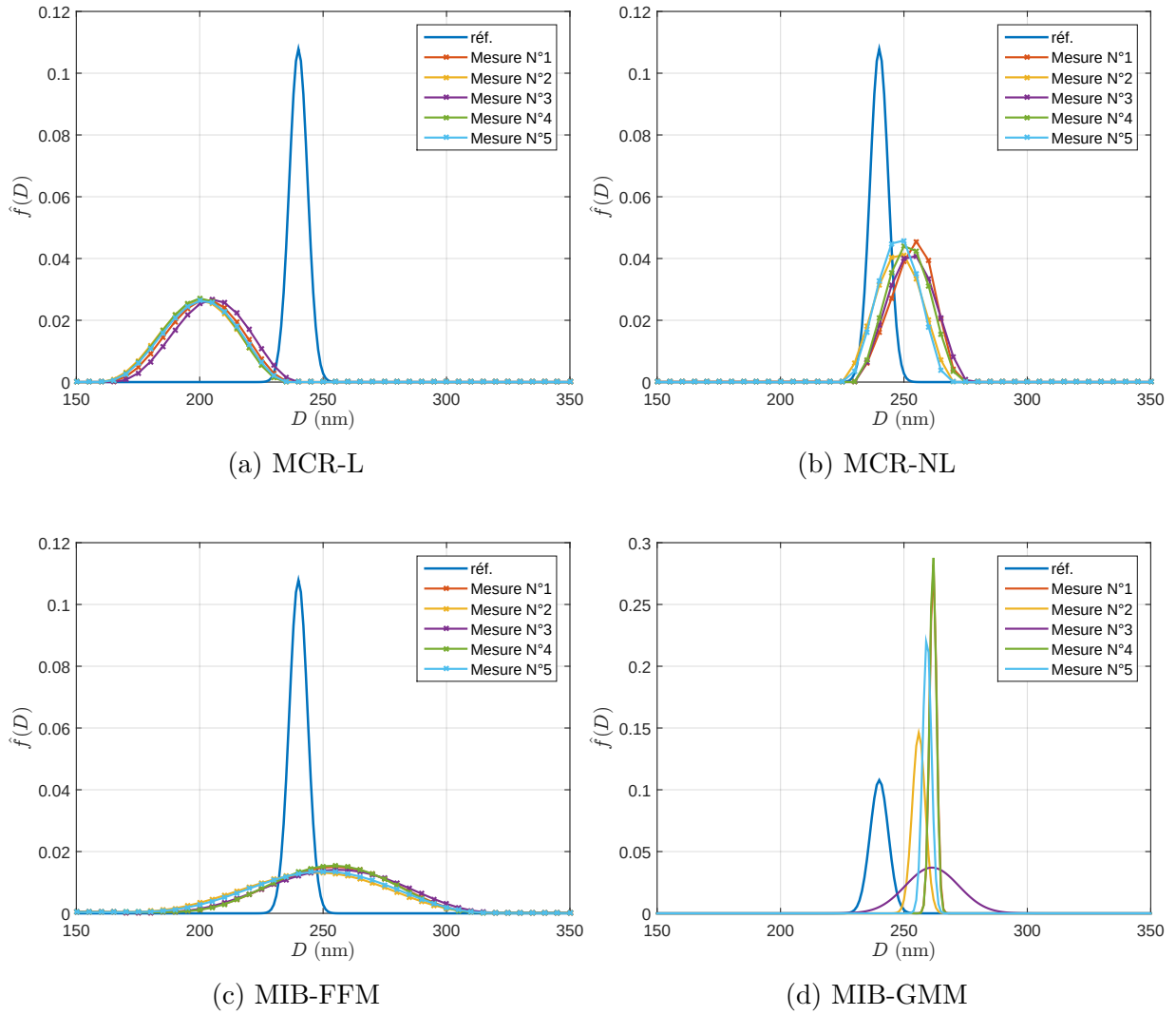
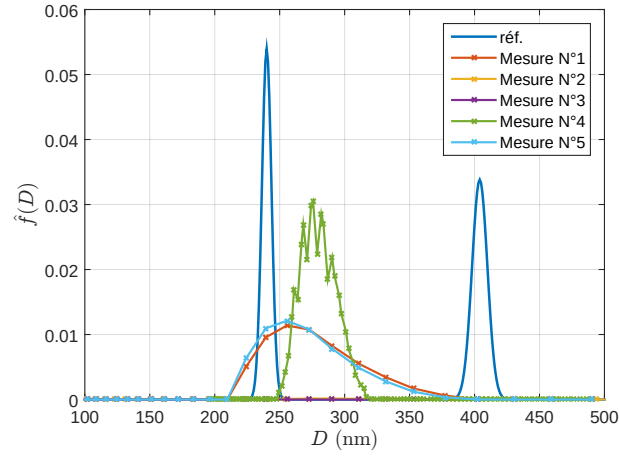
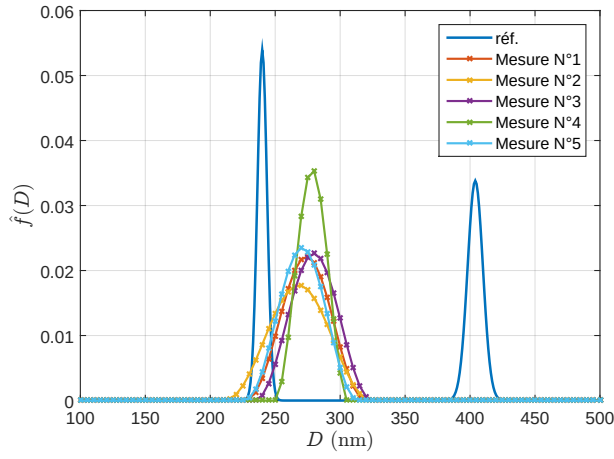


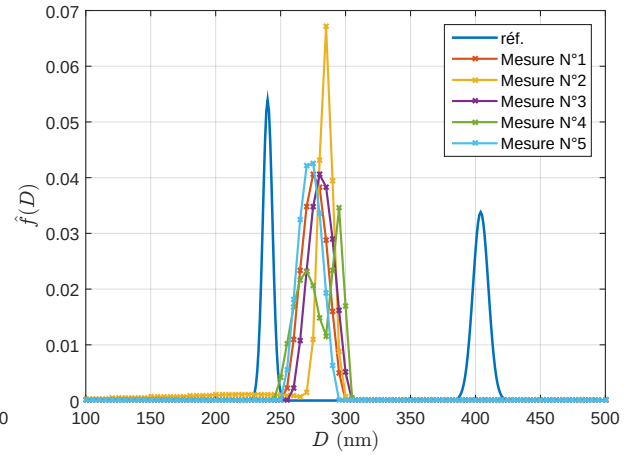
FIGURE C.3 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un échantillon de particules de latex polystyrène de tailles certifiées (un diamètre moyen de 240 nm et un écart-type de 3,7 nm) à partir des mesures multi-angles de la DLS acquises aux angles de détection $\alpha = [60^\circ, 90^\circ, 120^\circ]$.



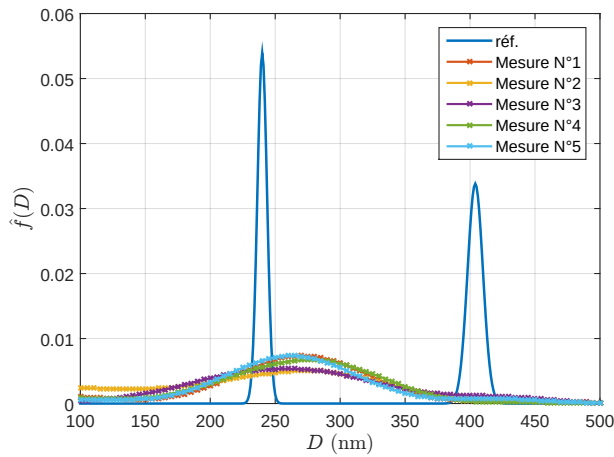
(a) CONTIN



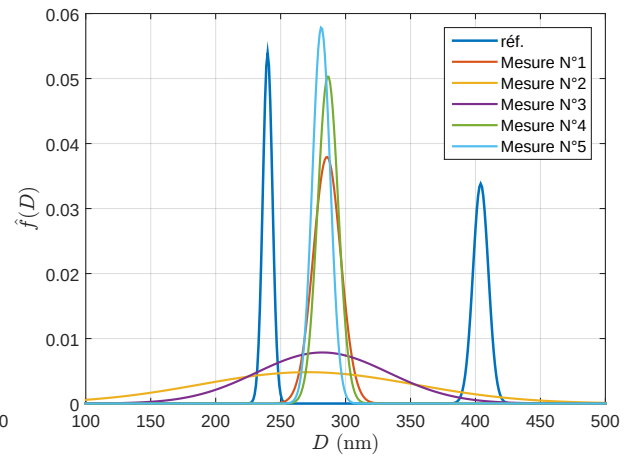
(b) MCR-L



(c) MCR-NL

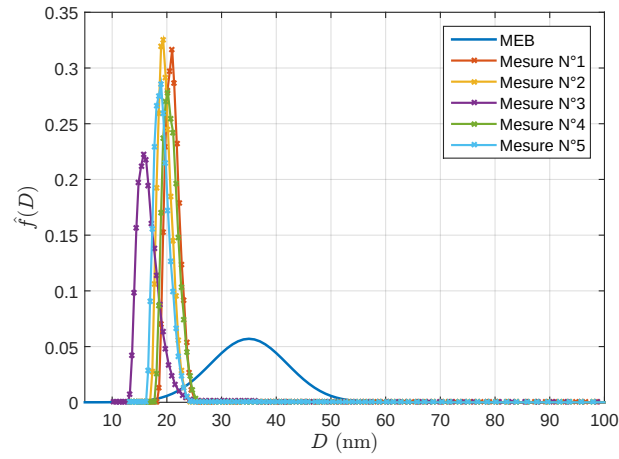


(d) MIB-FFM

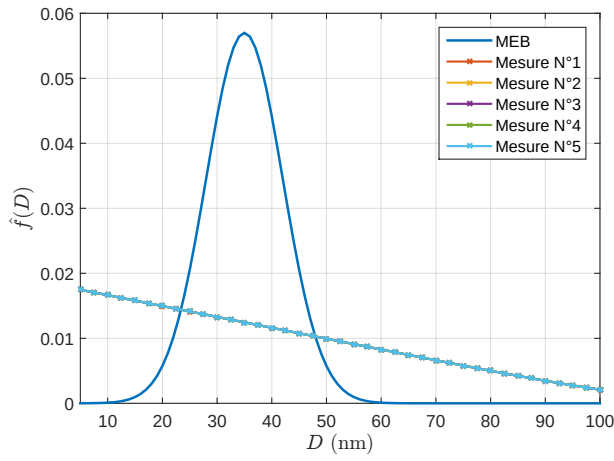


(e) MIB-GMM

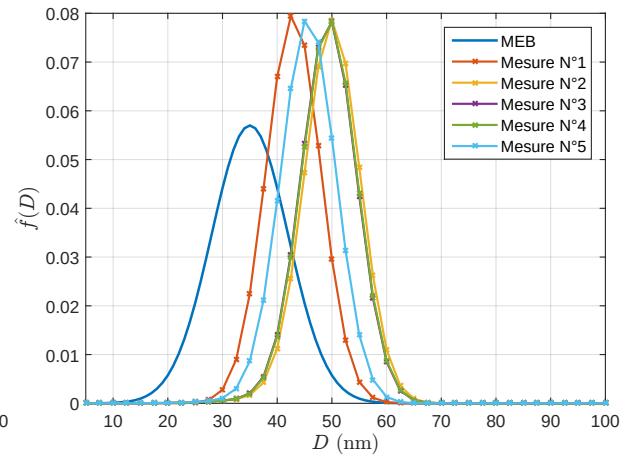
FIGURE C.4 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un mélange de deux échantillons de particules de latex ($\mu_1 = 240$ nm, $\sigma_1 = 3,7$ nm, $w_1 = 50$ %, $\mu_2 = 404$ nm, $\sigma_2 = 6$ nm et $w_2 = 50$ %) à partir de la FAC d'intensité acquise à l'angle de détection $\alpha = 90^\circ$ ($\theta = 90^\circ$).



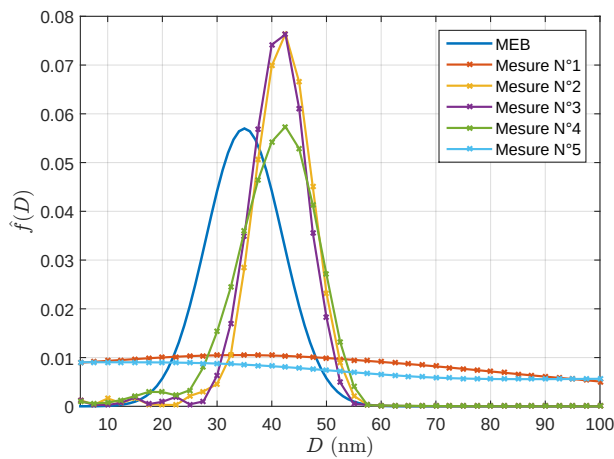
(a) CONTIN



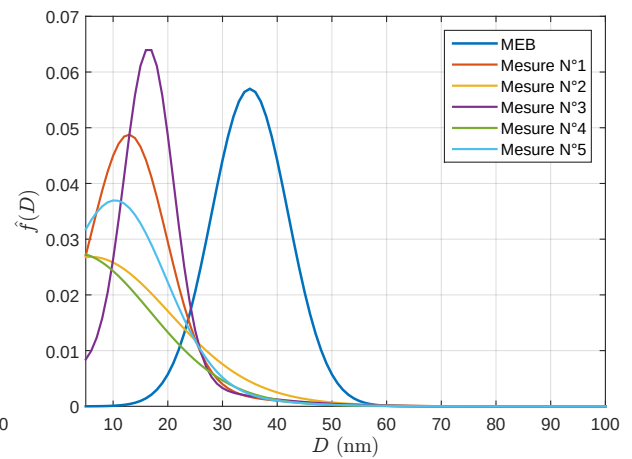
(b) MCR-L



(c) MCR-NL



(d) MIB-FFM



(e) MIB-GMM

FIGURE C.5 – Répétabilité d'estimation de la DTP d'un échantillon de particules du ludox TM-50 à partir des données de la DLS acquises à l'angle de détection $\alpha = 90^\circ$.

Bibliographie

- [All97a] T. Allen. *Particle Size Measurement : Volume 1 : Powder sampling and particle size measurement*. Chapman & Hall, 1997.
- [All97b] T. Allen. *Particle Size Measurement : Volume 2 : Surface area and pore size determination*. Chapman & Hall, 1997.
- [Bar49] E. W. Barankin. Locally best unbiased estimates. *The Annals of Mathematical Statistics*, 20(4) :477–501, 1949.
- [BAT96] G. Bryant, C. Abeynayake, and J. C. Thomas. Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. 2. Refinements and Applications. *Langmuir*, 12(26) :6224–6228, 1996.
- [BDL⁺11a] D. W. Burr, K. J. Daun, O. Link, K. A. Thomson, and G. J. Smallwood. Determination of the soot aggregate size distribution from elastic light scattering through Bayesian inference. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(6) :1099 – 1107, 2011.
- [BDL⁺11b] D. W. Burr, K. J. Daun, O. Link, K. A. Thomson, and G. J. Smallwood. Soot particle sizing by inverse analysis of multiangle elastic light scattering using Bayesian inference. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(6) :1099–1107, 2011.
- [Ber94] C. Bernhardt. *Particle size analysis : Classification and sedimentation methods*. Chapman & Hall, 1994.
- [BH83] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [BH90] P. W. Barber and S. C. Hill. *Light Scattering by Particles : Computational Methods*. Advanced series in applied physics. World Scientific, 1990.
- [Bha46] A. Bhattacharyya. On some analogues of the amount of information and their use in statistical estimation. *Sankhya : The Indian Journal of Statistics (1933-1960)*, 8(1) :1–14, 1946.
- [BJR⁺14a] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. A reversible jump MCMC algorithm for Particle Size inversion in Multiangle Dynamic Light Scattering. In *22nd European Signal Processing Conference (EUSIPCO)*, pages 1327–1331, 2014.
- [BJR⁺14b] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. An improved Bayesian inversion method for the estimation of multimodal particle size distributions using multiangle Dynamic Light Scattering measurements. In *IEEE Workshop on Statistical Signal Processing (SSP)*, pages 360–363, 2014.

-
- [BJR⁺15a] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. Assessment of an MCMC algorithm convergence for Bayesian estimation of the particle size distribution from multiangle dynamic light scattering measurements. *AIP Conference Proceedings*, 1641(1) :439–446, 2015.
 - [BJR⁺15b] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naiim, and A. Jalocha. Cramér-rao bounds for particle size distribution estimation from multiangle dynamic light scattering. In *23rd European Signal Processing Conference (EUSIPCO)*, pages 2221–2225, 2015.
 - [BP00] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications, 2000.
 - [Bro93] W. Brown. *Dynamic light scattering : the method and some applications*. Monographs on the physics and chemistry of materials. Clarendon Press, 1993.
 - [BT95] G. Bryant and J. C. Thomas. Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 11(7) :2480–2485, 1995.
 - [CG95] S. Chib and E. Greenberg. Understanding the Metropolis-Hastings algorithm. *The american statistician*, 49(4) :327–335, 1995.
 - [CGT00] A. R. Conn, N. I. M. Gould, and Ph. L. Toint. *Trust region methods*, volume 1. Siam, 2000.
 - [CL96] T. F. Coleman and Y. Li. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. *SIAM Journal on optimization*, 6(2) :418–445, 1996.
 - [Cou53] W. H. Coulter. Means for counting particles suspended in a fluid. US Patent, 2656508. *United States Patent Office*, 2, 1953.
 - [Cra45] H. Cramér. *Mathematical methods of statistics*, volume 9. Princeton university press, 1945.
 - [CS87] P. G. Cummins and E. J. Staples. Particle size distributions determined by a "multiangle" analysis of photon correlation spectroscopy data. *Langmuir*, 3(6) :1109–1113, 1987.
 - [Cum13] H. Cummins. *Photon correlation and light beating spectroscopy*, volume 3. Springer Science & Business Media, 2013.
 - [CV13] D. Chauveau and P. Vandekerckhove. Simulation based nearest neighbor entropy estimation for (adaptive) mcmc evaluation. In *2013 Joint Statistical Meetings, Statistical Computing Section*, pages 2816–2827, 2013.
 - [CVG10] L. A. Clementi, J. R. Vega, and L. M. Gugliotta. Particle Size Distribution of Multimodal Polymer Dispersions by Multiangle Dynamic Light Scattering. Solution of the Inverse Problem on the Basis of a Genetic Algorithm. *Particle & Particle Systems Characterization*, 27(5-6) :146–157, 2010.
 - [CVGO11] L. A. Clementi, J. R. Vega, L. M. Gugliotta, and H. R. B. Orlande. A Bayesian inversion method for estimating the particle size distribution of latexes from multiangle dynamic light scattering measurements. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107(1) :165–173, 2011.

- [CVOG12] L. A. Clementi, J. R. Vega, H. R. B. Orlande, and L. M. Gugliotta. Size distribution of nanoparticles by dynamic light scattering. Comparison of Bayesian and Tikhonov inversion methods. *Inverse Problems in Science and Engineering*, 20(7) :973–990, 2012.
- [DF94] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(4) :1491–1499, Apr 1994.
- [DHR95] L. Dou, R. J. W. Hodgson, and D. G. Rancourt. Bayesian inference theory applied to hyperfine parameter distribution extraction in mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 100(4) :511–518, 1995.
- [DVDF96] C. De Vos, L. Deriemaeker, and R. Finsy. Quantitative Assessment of the Conditioning of the Inversion of Quasi-Elastic and Static Light Scattering Data for Particle Size Distributions. *Langmuir*, 12(11) :2630–2636, 1996.
- [Ein05] A. Einstein. Un the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Ann. Phys*, 17 :549–560, 1905.
- [Ein56] A. Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 1956.
- [FdGD⁺92] R. Finsy, P. de Groen, L. Deriemaeker, E. Geladé, and J. Joosten. Data Analysis of Multi-Angle Photon Correlation measurements without and with prior knowledge. *Particle & Particle Systems Characterization*, 9(1-4) :237–251, 1992.
- [FDGDVL89] R. Finsy, P. De Groen, L. Deriemaeker, and M. Van Laethem. Singular value analysis and reconstruction of photon correlation data equidistant in time. *The Journal of Chemical Physics*, 91(12) :7374–7383, 1989.
- [FDGJ92] R. Finsy, L. Deriemaeker, E. Geladé, and J. Joosten. Inversion of static light scattering measurements for particle size distributions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 153(2) :337 – 354, 1992.
- [FF95] B. Friedlander and J. M. Francos. Estimation of amplitude and phase parameters of multicomponent signals. *Signal Processing, IEEE Transactions on*, 43(4) :917–926, 1995.
- [Fin93] R. Finsy. Particle sizing in the submicron range by dynamic light scattering. *KONA Powder and Particle Journal*, 11(0) :17–32, 1993.
- [Fri01] B. J. Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Applied Optics*, 40(24) :4087–4091, Aug 2001.
- [fSI96] International Organisation for Standardisation ISO 13321 :1996. Particle size analysis – Photon correlation spectroscopy. International Standard, 1996.
- [fSI08] International Organisation for Standardisation ISO 22412 :2008. Particle size analysis – Dynamic light scattering (DLS). International Standard, 2008.
- [fSI14] International Organisation for Standardisation ISO 9276-2 :2014. Representation of results of particle size analysis – part 2 : Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions. International Standard, 2014.

-
- [Gey92] C. J. Geyer. Practical Markov chain Monte Carlo. *Statistical Science*, 7 :473–483, 1992.
 - [GG84] S. Geman and D. Geman. Stochastic relaxation, Gibbs distributions, and the Bayesian restoration of images. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on*, 6(6) :721–741, 1984.
 - [GH88] O. Glatter and M. Hofer. Interpretation of elastic light scattering data : III. Determination of size distributions of polydisperse systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(2) :496 – 506, 1988.
 - [GHW79] G. H. Golub, M. Heath, and G. Wahba. Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter. *Technometrics*, 21(2) :215–223, 1979.
 - [Gre95] P. J. Green. Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination. *Biometrika*, 82(4) :711–732, 1995.
 - [GSC⁺09] L. M. Gugliotta, G. S. Stegmayer, L. A. Clementi, V.D.G. Gonzalez, R. J. Minari, J. R. Leiza, and J. R. Vega. A Neural Network Model for Estimating the Particle Size Distribution of Dilute Latex from Multiangle Dynamic Light Scattering Measurements. *Particle & Particle Systems Characterization*, 26(1-2) :41–52, 2009.
 - [HA09] D. B. Hibbert and N. Armstrong. An introduction to Bayesian methods for analyzing chemistry data : Part II : A review of applications of Bayesian methods in chemistry . *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 97(2) :211–220, 2009.
 - [Han87] P. C. Hansen. The truncated SVD as a method for regularization. *BIT Numerical Mathematics*, 27(4) :534–553, 1987.
 - [Han94] P. C. Hansen. Regularization tools : A Matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems. *Numerical algorithms*, 6(1) :1–35, 1994.
 - [Han99] P. C. Hansen. *The L-curve and its use in the numerical treatment of inverse problems*. IMM, Department of Mathematical Modelling, Technical University of Denmark, 1999.
 - [Han07] P. C. Hansen. Regularization Tools version 4.0 for Matlab 7.3. *Numerical Algorithms*, 46(2) :189–194, 2007.
 - [Has70] W. K. Hastings. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1) :97–109, 1970.
 - [HF01] V. A. Hackley and C. F. Ferraris. *The use of nomenclature in dispersion science and technology*, volume 960. National Institute of Standards and Technology, 2001.
 - [HK06] P. A. Hassan and S. K. Kulshreshtha. Modification to the cumulant analysis of polydispersity in quasielastic light scattering data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2) :744 – 748, 2006.
 - [HO93] P. C. Hansen and D. P. O’Leary. The use of the L-curve in the regularization of discrete ill-posed problems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 14(6) :1487–1503, 1993.

- [Hod01] R. J. W. Hodgson. Genetic algorithm approach to the determination of particle size distributions from static light-scattering data. *Journal of colloid and interface science*, 240(2) :412–418, 2001.
- [HRV14] P. A. Hassan, S. Rana, and G. Verma. Making sense of brownian motion : colloid characterization by dynamic light scattering. *Langmuir*, 31(1) :3–12, 2014.
- [Iqb00] M. Iqbal. On photon correlation measurements of colloidal size distributions using Bayesian strategies. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 126 :77–89, 2000.
- [Jef61] H. Jeffreys. *The Theory of Probability*. Oxford University Press, 1961.
- [Jon99] A. R. Jones. Light scattering for particle characterization. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(1) :1–53, 1999.
- [KBR91] J. C. Knight, D. Ball, and G. N. Robertson. Analytical inversion for laser diffraction spectrometry giving improved resolution and accuracy in size distribution. *Applied optics*, 30(33) :4795–4799, 1991.
- [KL87] L. F. Kozachenko and N. N. Leonenko. Sample estimate of the entropy of a random vector. *Problemy Peredachi Informatsii*, 23(2) :9–16, 1987.
- [Koj91] Z. Kojro. Influence of statistical errors on size distributions obtained from dynamic light scattering data : simulation of experimental noise in the intensity autocorrelation function. *Journal of Modern Optics*, 38(9) :1867–1878, 1991.
- [Kop72] D. E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy : The method of cumulants. *The Journal of Chemical Physics*, 57(11) :4814–4820, 1972.
- [Lan03] K. Landfester. Polymer dispersions and their industrial applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(3) :542–542, 2003.
- [LB91] J. Langowski and R. Bryan. Maximum entropy analysis of photon correlation spectroscopy data using a bayesian estimate for the regularization parameter. *Macromolecules*, 24(23) :6346–6348, 1991.
- [Les84] K. Leschonski. Representation and evaluation of particle size analysis data. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1(1-4) :89–95, 1984.
- [LH74] C. L. Lawson and R. J. Hanson. *Solving Least Squares Problems*. Classics in Applied Mathematics. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1974.
- [Lin92] R. W. Lines. The electrical sensing zone method (the coulter principle). In *Particle Size Analysis*, pages 350–373. The Royal Society of Chemistry, 1992.
- [LLD86] A. K. Livesey, P. Licinio, and M. Delaye. Maximum entropy analysis of quasielastic light scattering from colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 84(9) :5102–5107, 1986.
- [Lor90] L. Lorenz. Lysbevaegelsen i og uden for en af plane lysbolger belyst kugle. *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, 6(6) :1–62, 1890.
- [LSL⁺09] G. Lei, K. R. Shao, Y. B. Li, G. Y. Yang, Y. Guo, J. Zhun, and J. D. Lavers. Bayesian Inversion Method and its Information Determination for the Estimation of Particle Size Distribution in Ferrofluids. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 45(10) :3981–3984, 2009.

-
- [LST⁺12] X. Liu, J. Shen, J. C. Thomas, L. A. Clementi, and X. Sun. Multiangle dynamic light scattering analysis using a modified Chahine method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(6) :489–497, 2012.
 - [Mät02] C. Mätzler. Matlab functions for mie scattering and absorption, version 2. Research Report No. 2002-11, Institute of Applied Physics, University of Bern, 2002.
 - [MCP15] A. G. Mailer, P. S. Clegg, and P. N. Pusey. Particle sizing by dynamic light scattering : non-linear cumulant analysis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(14) :145102, 2015.
 - [MGH85] I. D. Morrison, E. F. Grabowski, and C. A. Herb. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering. *Langmuir*, 1(4) :496–501, 1985.
 - [Mie08] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908.
 - [Mro92] J. Mroczka. Method of moments in light scattering data inversion in the particle size distribution function. In *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 1992. IMTC '92., 9th IEEE*, pages 485–488, 1992.
 - [MRR⁺53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.
 - [NA11] S.-L. Nyeo and R. R. Ansari. Sparse Bayesian learning for the Laplace transform inversion in dynamic light scattering. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 235(8) :2861–2872, 2011.
 - [NBF⁺15] M. Naiim, A. Boualem, C. Ferre, M. Jabloun, A. Jalocha, and P. Ravier. Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements. *Soft matter*, 11(1) :28–32, 2015.
 - [NC89] S.-L. Nyeo and B. Chu. Maximum-entropy analysis of photon correlation spectroscopy data. *Macromolecules*, 22(10) :3998–4009, 1989.
 - [Pec85] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering : Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Springer, 1985.
 - [PF06] P. J. Patty and B. J. Frisken. Direct determination of the number-weighted mean radius and polydispersity from dynamic light-scattering data. *Applied Optics*, 45(10) :2209–2216, 2006.
 - [Pro79] S. W. Provencher. Inverse problems in polymer characterization : direct analysis of polydispersity with photon correlation spectroscopy. *Die Makromolekulare Chemie*, 180(1) :201–209, 1979.
 - [Pro82a] S. W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, 27 :213–227, 1982.
 - [Pro82b] S. W. Provencher. Contin : a general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*, 27 :229–242, 1982.
 - [PS96] S. W. Provencher and P. Štěpánek. Global Analysis of Dynamic Light Scattering Autocorrelation Functions. *Particle & Particle Systems Characterization*, 13(5) :291–294, 1996.

- [RA06] A. R. Roig and J. L. Alessandrini. Particle Size Distributions from Static Light Scattering with Regularized Non-Negative Least Squares Constraints. *Particle & Particle Systems Characterization*, 23(6) :431–437, 2006.
- [Rao45] C. R. Rao. Information and the accuracy attainable in the estimation of statistical parameters. *Bulletin of Calcutta Mathematical Society*, 37 :81–91, 1945.
- [RC04] C. Robert and G. Casella. *Monte Carlo Statistical Methods*. Springer Texts in Statistics. Springer, 2004.
- [RD93] D. A. Ross and N. Dimas. Particle sizing by dynamic light scattering : noise and distortion in correlation data. *Particle & particle systems characterization*, 10(2) :62–69, 1993.
- [RG97] S. Richardson and P. J. Green. On Bayesian Analysis of Mixtures with an Unknown Number of Components . *Journal of the Royal Statistical Society : Series B (Statistical Methodology)*, 59(4) :731–792, 1997.
- [Sch83] K. Schätzel. Noise in Photon Correlation and Photon Structure Functions. *Optica Acta : International Journal of Optics*, 30(2) :155–166, 1983.
- [Sch87] K. Schätzel. Correlation techniques in dynamic light scattering. *Applied Physics B*, 42(4) :193–213, 1987.
- [Sch90] K. Schätzel. Noise on photon correlation data. I. Autocorrelation functions. *Quantum Optics : Journal of the European Optical Society Part B*, 2(4) :287, 1990.
- [Sie43] A. J. F. Siegert. *On the Fluctuations in Signals Returned by Many Independently Moving Scatterers*. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1943.
- [SWWC92] C. Sun, Z. Wang, G. Wu, and B. Chu. An improvement on maximum entropy analysis of photon correlation spectroscopy data. *Macromolecules*, 25(3) :1114–1120, 1992.
- [TA77] A. N. Tikhonov and V. I. Arsenin. *Solutions of ill-posed problems*. Scripta series in mathematics. Winston, 1977.
- [Tie94] L. Tierney. Markov chains for exploring posterior distributions. *The Annals of Statistics*, 22(4) :1701–1728, 1994.
- [Tsc06] W. Tscharnuter. *Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [VGGM03] J.R. Vega, L.M. Gugliotta, V.D.G. Gonzalez, and G.R. Meira. Latex particle size distribution by dynamic light scattering : novel data processing for multiangle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(1) :74–81, 2003.
- [VT68] H. L. Van Trees. *Detection, estimation, and modulation theory*. New York : Wiley, 1968.
- [Web00] P. A. Webb. A primer on particle sizing by static laser light scattering. In *Micromeritics Instrument Corp, Technical Workshop Series : Introduction to the Latest, ANSI/ISO Standard for Laser Particle Size Analysis*, 2000.
- [Wee92] J. Weese. A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer physics communications*, 69(1) :99–111, 1992.

- [WL76] K. Willeke and B. Y. H. Liu. Single particle optical counter : principle and application. *Fine Particles, Aerosol Generation, Measurement, Sampling and Analysis*, BYH Liu, ed. Academic, Orlando, Fla, pages 698–729, 1976.
- [WMNO06] R.A. Waltz, J. L. Morales, J. Nocedal, and D. Orban. An interior algorithm for nonlinear optimization that combines line search and trust region steps. *Mathematical Programming*, 107(3) :391–408, 2006.
- [WUL⁺94] C. Wu, K. Unterforsthuber, D. Lilge, E. Lüddecke, and D. Horn. Determination of Particle Size Distribution by the analysis of intensity-constrained multi-angle photon correlation spectroscopic data. *Particle & Particle Systems Characterization*, 11(2) :145–149, 1994.
- [XS06] D. S. Xue and M. S. Si. Bayesian inference approach to particle size distribution estimation in ferrofluids. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 42(11) :3657–3660, 2006.
- [Xu00] R. Xu. *Particle Characterization : Light Scattering Methods*. Particle Technology Series. Springer, 2000.
- [Xu15] R. Xu. Light scattering : A review of particle characterization applications. *Particuology*, 18(0) :11–21, 2015.
- [Yee66] K. S. Yee. Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell’s Equations in Isotropic Media. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, 14(3) :302–307, 1966.
- [YZL08] H. Yang, G. Zheng, and M.-C. Li. A Discussion of Noise in Dynamic Light Scattering for Particle Sizing. *Particle & Particle Systems Characterization*, 25(5-6) :406–413, 2008.
- [ZL12] D. Zhenhai and S. Lianyun. Application Research of GMRES Algorithm in dynamic light scattering Particles Size Distribution Inversion. *Physics Procedia*, 24(0) :2089–2093, 2012.
- [ZSL⁺10] X. Zhu, J. Shen, W. Liu, X. Sun, and Y. Wang. Nonnegative least-squares truncated singular value decomposition to particle size distribution inversion from dynamic light scattering data. *Applied optics*, 49(34) :6591–6596, 2010.
- [ZSW⁺11] X. Zhu, J. Shen, Y. Wang, J. Guan, X. Sun, and X. Wang. The reconstruction of particle size distributions from dynamic light scattering data using particle swarm optimization techniques with different objective functions. *Optics & Laser Technology*, 43(7) :1128–1137, 2011.
- [ZZ69] J. Ziv and M. Zakai. Some lower bounds on signal parameter estimation. *IEEE Transactions on Information Theory*, 15(3) :386–391, May 1969.

Abdelbassit BOUALEM

Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne

Résumé :

Ce travail de recherche traite le problème inverse d'estimation de la distribution de tailles de particules (DTP) à partir des données de la diffusion dynamique de lumière (DLS). Les méthodes actuelles d'estimation souffrent de la mauvaise répétabilité des résultats d'estimation et de la faible capacité à séparer les composantes d'un échantillon multimodal de particules. L'objectif de cette thèse est de développer de nouvelles méthodes plus performantes basées sur les techniques d'inférence bayésienne et cela en exploitant la diversité angulaire des données de la DLS. Nous avons proposé tout d'abord une méthode non paramétrique utilisant un modèle « free-form » mais qui nécessite une connaissance *a priori* du support de la DTP. Pour éviter ce problème, nous avons ensuite proposé une méthode paramétrique fondée sur la modélisation de la DTP en utilisant un modèle de mélange de distributions gaussiennes. Les deux méthodes bayésiennes proposées utilisent des algorithmes de simulation de Monte-Carlo par chaînes de Markov. Les résultats d'analyse de données simulées et réelles montrent la capacité des méthodes proposées à estimer des DTPs multimodales avec une haute résolution et une très bonne répétabilité. Nous avons aussi calculé les bornes de Cramér-Rao du modèle de mélange de distributions gaussiennes. Les résultats montrent qu'il existe des valeurs d'angles privilégiées garantissant des erreurs minimales sur l'estimation de la DTP.

Mots clés : Diffusion dynamique de lumière, Distribution de tailles des particules, Estimation, Problème inverse, Inférence bayésienne, Méthode d'échantillonnage MCMC, Borne de Cramér-Rao

Particle size distribution estimation using Bayesian inference techniques

Abstract :

This research work treats the inverse problem of particle size distribution (PSD) estimation from dynamic light scattering (DLS) data. The current DLS data analysis methods have bad estimation results repeatability and poor ability to separate the components (resolution) of a multimodal sample of particles. This thesis aims to develop new and more efficient estimation methods based on Bayesian inference techniques by taking advantage of the angular diversity of the DLS data. First, we proposed a non-parametric method based on a free-form model with the disadvantage of requiring *a priori* knowledge of the PSD support. To avoid this problem, we then proposed a parametric method based on modelling the PSD using a Gaussian mixture model. The two proposed Bayesian methods use Markov chain Monte Carlo simulation algorithms. The obtained results, on simulated and real DLS data, show the capability of the proposed methods to estimate multimodal PSDs with high resolution and better repeatability. We also computed the Cramér-Rao bounds of the Gaussian mixture model. The results show that there are preferred angle values ensuring minimum error on the PSD estimation.

Keywords : Dynamic light scattering, Particle size distribution, Estimation, Inverse problem, Bayesian inference, MCMC sampling methods, Cramér-Rao bounds



Laboratoire PRISME

8 Rue Léonard de Vinci - 45072 Orléans