

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

DESIGN INVERSE DE LA RÉPONSE COLORIMÉTRIQUE D'UN ENSEMBLE DE PARTICULES PLASMONIQUES GRÂCE AU DEEP LEARNING

de VRIES, Nathan

Award date:
2023

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Université de Namur

Faculté des Sciences

**DESIGN INVERSE DE LA RÉPONSE COLORIMÉTRIQUE D'UN ENSEMBLE
DE PARTICULES PLASMONIQUES GRÂCE AU DEEP LEARNING**

Mémoire présenté pour l'obtention

du grade académique de Master en Sciences Physique – Finalité Spécialisée : Physique et Data

Nathan de Vries

Août 2023

UNIVERSITE DE NAMUR
Faculté des Sciences
Secrétariat du Département de Physique
Rue de Bruxelles 61 – 5000 NAMUR
Téléphone : +32(0)81 72.44.90 – Téléfax : +32(0)81 72.44.64
E-mail : secretariat.physique@unamur.be - www.unamur.be/sciences

DESIGN INVERSE DE LA RÉPONSE COLORIMÉTRIQUE D'UN ENSEMBLE DE PARTICULES PLASMONIQUES GRÂCE AU DEEP LEARNING

DE VRIES Nathan

Résumé

L'emploi des nanoparticules plasmoniques dans la génération de couleurs remonte à des temps lointains, comme en témoignent des exemples tels que la coupe de Lycurgus exposée au British Museum et les vitraux emblématiques de la célèbre rosace de la cathédrale Notre-Dame de Paris. Dans ces œuvres, des nanostructures métalliques ont été intégrées pour produire des effets visuels uniques. La palette de couleurs dépend de plusieurs paramètres tels que la composition chimique, la taille, la forme des nanostructures et leur environnement. Prédire avec précision ces couleurs implique souvent des modèles numériques complexes qui requièrent une puissance de calcul significative. Pour répondre à ce défi, le machine learning peut accélérer ces calculs en développant des modèles rapides et précis, facilitant ainsi l'exploration de diverses conditions et paramètres.

Pour ce faire, un jeu de données contenant les réponses optiques de nanoparticules métalliques a été constitué en se basant sur la théorie de Mie ainsi que sur l'approximation des dipôles discrets. Ces données ont ensuite été employées pour entraîner un modèle de réseau de neurones dédié à la prédiction des couleurs. Par extension, il est possible de résoudre le problème inverse, c'est-à-dire prédire les distributions en forme, taille et composition d'un ensemble de particules plasmoniques qui donnent lieu à une couleur spécifique.

Mémoire de Master en Sciences Physique

Finalité Spécialisée : Physique et Data

Promoteur: L. Henrard

UNIVERSITE DE NAMUR
Faculté des Sciences
Secrétariat du Département de Physique
Rue de Bruxelles 61 – 5000 NAMUR
Téléphone : +32(0)81 72.44.90 – Téléfax : +32(0)81 72.44.64
E-mail : secretariat.physique@unamur.be - www.unamur.be/sciences

INVERSE DESIGN OF THE COLORIMETRIC RESPONSE OF A SET OF PLASMONIC PARTICLES USING DEEP LEARNING

DE VRIES Nathan

Abstracts

The use of plasmonic nanoparticles in color generation dates back to ancient times, as evidenced by examples such as the Lycurgus cup exhibited at the British Museum and the iconic stained-glass windows of the Notre-Dame Cathedral's famous rose window. In these works, metallic nanostructures have been integrated to produce unique visual effects. The color palette depends on several parameters such as chemical composition, size, shape of the nanostructures, and their environment. Accurately predicting these colors often involves complex numerical models that require significant computational power. To address this challenge, machine learning can expedite these calculations by developing fast and accurate models, thereby facilitating the exploration of various conditions and parameters.

To achieve this, a dataset containing the optical responses of metallic nanoparticles was compiled based on the Mie theory and the discrete dipole approximation. This data was then utilized to train a neural network model dedicated to color prediction. Furthermore, it is possible to tackle the inverse problem, namely predicting the distributions in shape, size, and composition of a set of plasmonic particles that result in a specific color.

Master thesis in Physics

Specialised Finality : Physics and Data

Promotor : L. Henrard

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon promoteur, Luc Henrard, pour son encadrement, son investissement en temps et ses conseils judicieux qui ont guidé chaque étape de ce mémoire au cours de cette année.

Un remerciement sincère est également adressé à Nicolas De Moor, dont l'aide, les conseils et les relectures ont grandement enrichi ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma famille pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements tout au long de mon parcours académique.

Table des matières

1	Introduction	2
2	Plasmonique et couleurs	5
2.1	Extinction, absorption et diffusion	5
2.2	Plasmons de surfaces localisés	6
2.2.1	Influence du milieu environnant	7
2.2.2	Influence de la taille et de la forme de la particule	10
2.3	Notions de colorimétrie	13
2.3.1	Espaces colorimétriques	13
2.4	Modèle optique	18
3	Machine learning et réseau de neurones	21
3.1	Neurone artificiel	22
3.2	Architecture du réseau de neurones	23
3.3	Propagation vers l'avant (<i>Forward Propagation</i>)	24
3.4	Rétropropagation (<i>Backpropagation</i>)	25
3.5	<i>Underfitting</i> , <i>overfitting</i> et régularisation	27
3.6	Design inverse grâce au réseau neuronal	29
4	Constitution des ensembles de données	31
4.1	Approximation des dipôles discrets	31
4.2	Ensembles de données	34
5	Résultats et discussions	40
5.1	Prédictions des couleurs plasmoniques grâce à un réseau de neurones	40
5.2	Résolution du problème inverse grâce à l'optimisation des entrées	44
6	Conclusion et perspectives	49
	Annexe	55
.1	Annexe A : Fonctions pertes	56
.2	Annexe B : ΔE_{2000} additionnels	57
.3	Annexe C : Codes	58

Chapitre 1

Introduction

Depuis toujours, l'étude des couleurs a suscité un grand intérêt à la fois dans les sphères artistiques et les avancées scientifiques. De nos jours, les matériaux les plus communs utilisés pour produire des couleurs sont les pigments. Les couleurs engendrées par ces pigments sont classées comme des couleurs passives. C'est-à-dire que les pigments absorbent une partie du spectre de la lumière blanche et en reflètent le reste. Toutefois, ceux-ci présentent de nombreux désavantages comme leur instabilité chimique à haute température, leur toxicité ou leur décoloration lorsqu'ils sont soumis aux U.V. [1]. Les nanostructures métalliques, connues pour leurs grandes sections efficaces d'absorption et de diffusion résonantes, semblent être des candidats prometteurs pour pallier ces problèmes. Les couleurs générées à l'aide de nanostructures métalliques ont une histoire très ancienne, comme en témoignent la coupe de Lycurgus (figure 1.0.1) datant du 4e siècle et certains vitraux tels que la rosace de la cathédrale Notre-Dame de Paris [2, 3].



FIGURE 1.0.1 – Coupe de Lycurgus. La couleur de la coupe est verte lorsque la lumière est réfléchiée par celle-ci et rouge lorsqu'elle est transmise à travers [4].

Les couleurs caractéristiques produites par des nanoparticules de métaux nobles comme l'or et l'argent proviennent des propriétés optiques uniques en raison d'interactions plasmoniques avec la lumière. Les plasmons peuvent être vus classiquement comme des oscillations collectives des électrons dans le matériau résonnant à des longueurs d'ondes de lumière

spécifiques. Celles-ci sont fortement influencées par des facteurs tels que la composition chimique, la taille et la forme des nanoparticules, ainsi que l'environnement diélectrique local [5].

Au cours des dernières décennies, en plus des applications purement décoratives, cosmétiques ou alimentaires, la recherche sur les colorants a trouvé une pertinence, entre autres, dans les technologies d'affichage ou les revêtements fonctionnels. L'ingénierie des couleurs plasmoniques constitue un domaine de recherche émergent et porteur de promesses, pouvant impacter considérablement ces technologies. Comprendre en détail les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles est donc d'une importance capitale, à la fois au niveau fondamental et dans des applications concrètes. Sur le plan fondamental, il est important d'étudier de manière méthodique les caractéristiques structurales à l'échelle nanométrique et les influences locales de l'environnement qui donnent lieu à la variété des propriétés optiques. De surcroît, cela permet d'offrir un accès à des modèles de comportement prédictibles. Sur le plan pratique, les propriétés optiques ajustables des nanostructures trouvent des applications en tant que matériaux pour notamment la conception de filtres optiques ou la création de capteurs [3, 6].

Récemment, des travaux de recherche ont exploré l'application du machine learning dans le contexte des couleurs plasmoniques. Ces études ont proposé des approches novatrices pour prédire et optimiser les propriétés optiques des nanostructures métalliques. Ces avancées témoignent de l'évolution rapide du domaine et de la reconnaissance croissante de l'importance du machine learning dans la compréhension et la manipulation des propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques [7, 8, 9].

L'intégration du machine learning pour prédire les propriétés des couleurs plasmoniques générées par un ensemble de nanoparticules de métaux nobles peut avoir un impact positif sur le développement des matériaux et dispositifs plasmoniques. Obtenir une prévision précise de ces propriétés implique souvent des calculs complexes basés sur des modèles théoriques ou numériques gourmands en puissance de calcul. C'est ici que le machine learning entre en jeu en tant qu'outil prometteur, accélérant ces analyses via la création de modèles prédictifs rapides et précis. Cette accélération ouvre la voie à l'exploration d'une gamme plus étendue de conditions et de paramètres en un laps de temps réduit.

Les perspectives offertes par le machine learning s'étendent également à la conception assistée par ordinateur. En effet, ces modèles permettent la prédiction des effets de différentes configurations de nanoparticules ou de structures plasmoniques sur les spectres de résonance plasmonique et les couleurs perçues. Ainsi, ces prévisions peuvent aider la conception de matériaux et de dispositifs pour des applications spécifiques.

Le chapitre 2 de ce mémoire se focalise sur les bases fondamentales de l'optique dans les nanoparticules de métaux nobles. Il débute en abordant les concepts d'extinction, d'absorption et de diffusion de la lumière, expliquant leur rôle crucial dans les propriétés optiques de ces matériaux. Ensuite, le chapitre présente les plasmons de surfaces localisés, mettant en évidence comment leur comportement est influencé à la fois par le milieu environnant et par les caractéristiques structurales telles que la taille et la forme des particules. Une section dédiée à la colorimétrie introduit les notions essentielles pour quantifier les couleurs perçues à partir des propriétés optiques des nanoparticules, tout en expliquant les principaux espaces colorimétriques utilisés dans l'analyse. Enfin, le chapitre clôture en pré-

sentant un modèle optique qui a servi à la constitution d'un ensemble de données destinée à l'entraînement d'un réseau de neurones.

Le chapitre 3 se focalise sur les éléments fondamentaux des réseaux neuronaux artificiels. Il détaille les neurones artificiels, l'architecture des réseaux, ainsi que les processus de propagation vers l'avant et de rétropropagation. La section aborde également les concepts d'*underfitting*, d'*overfitting* et de régularisation, cruciaux pour un apprentissage efficace. Enfin, le chapitre examine le design inverse des réseaux neuronaux, montrant comment retrouver des paramètres d'entrées optimaux produisant une réponse du réseau neuronal désirée.

Le chapitre 4 se consacre à l'approximation des dipôles discrets et présente les ensembles de données utilisés dans cette étude.

Le chapitre 5 détaille les résultats obtenus à travers deux sections distinctes. La première section examine les prédictions des couleurs plasmoniques obtenues grâce à l'utilisation d'un réseau de neurones. La deuxième section aborde la résolution du problème inverse en utilisant l'optimisation des entrées.

Pour terminer, la conclusion récapitule les réponses formulées aux interrogations soulevées dans ce mémoire, ainsi que les résultats obtenus.

Chapitre 2

Plasmonique et couleurs

Les couleurs passives naissent de l'interaction entre la lumière et la matière, surgissant lorsque certaines longueurs d'ondes sont exclues d'une source lumineuse à large spectre (comme la lumière blanche). Quotidiennement, la majorité des matériaux utilisés dans la génération couleurs sont des pigments. Ces pigments absorbent une portion du spectre de la lumière blanche et renvoient le reste. Cependant, ils souffrent de diverses limitations, telles que leur instabilité chimique à hautes températures, leur toxicité et leur tendance à se décolorer sous l'effet des rayons ultraviolets. Face à ces enjeux, les nanostructures métalliques, capables de capturer et diffuser efficacement la lumière, se révèlent être des alternatives prometteuses pour surmonter ces problèmes [1]

L'un des avantages des nanoparticules métalliques réside dans leur capacité à générer des couleurs hautement personnalisables. Les propriétés optiques uniques de ces nanoparticules, résultant de l'interaction entre les plasmons de surface et la lumière, permettent de contrôler précisément les longueurs d'ondes absorbées et diffusées. Les premières traces de l'utilisation de ces particules dans la création de matériaux colorés remontent à l'antiquité [10]. Ce chapitre explore les mécanismes fondamentaux régissant la génération de couleurs par les nanoparticules plasmoniques.

2.1 Extinction, absorption et diffusion

Dans une analyse classique, prenons en compte un champ électromagnétique (\mathbf{E}, \mathbf{H}) qui n'est pas nécessairement harmonique en temps. Le vecteur de Poynting $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ spécifie l'amplitude et la direction du flux d'énergie électromagnétique en tous les points de l'espace. Il joue un rôle fondamental dans les problèmes de propagation, d'absorption et de diffusion des ondes électromagnétiques. Le flux W_{abs} d'énergie électromagnétique traversant la frontière d'une surface fermée \mathbf{A} entourant un volume V est défini comme [11] :

$$W_{abs} = - \int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_r dA \quad (2.1)$$

Où \mathbf{e}_r est le vecteur position unitaire normal à \mathbf{A} . Le signe négatif provient du choix de la normale à la surface, dirigée vers l'extérieur. Ainsi, lorsque \mathbf{S} et \mathbf{A} sont opposés en un point donné ($\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} < 0$), le signe négatif garantit une contribution positive à W_{abs} . Si $W_{abs} > 0$, cela signifie que de l'énergie est absorbée à l'intérieur de la sphère. En revanche, si W_{abs} était négatif, cela impliquerait la création d'énergie à l'intérieur de la sphère, ce

qui est impossible [11].

Si l'on suppose qu'une particule est placée entre un faisceau de lumière incidente et un détecteur. La quantité d'énergie reçue par le détecteur, U , est inférieure à la quantité d'énergie U_0 détectée en l'absence de particule. On peut dire que la particule a participé à l'extinction du rayon incident [11].

Pour tenir compte de l'extinction d'un rayonnement incident par une particule seule de forme quelconque dans un milieu non absorbant, on construit une sphère imaginaire de rayon r autour de celle-ci. Le flux d'énergie traversant la surface A de la sphère est donné par l'équation 2.1. Comme le milieu est non absorbant, cela implique que W_{abs} , est le taux auquel l'énergie est absorbée par la particule. W_{abs} peut se décomposer en deux flux d'énergie $W_{abs} = W_{ext} - W_{sca}$ où [11]

$$\begin{aligned} W_{sca} &= \int_A \mathbf{S}_{sca} \cdot \mathbf{e}_r dA \\ W_{ext} &= - \int_A \mathbf{S}_{ext} \cdot \mathbf{e}_r dA \end{aligned} \quad (2.2)$$

Où W_{sca} est le flux d'énergie diffusée par la particule, \mathbf{S}_{sca} est le vecteur de Poynting pour le champ diffusé et \mathbf{S}_{ext} peut être interprété comme un terme qui provient de l'interaction entre les champs incident et diffusé. Dès lors, W_{ext} est la somme des flux d'énergie absorbée et diffusée [11] :

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca} \quad (2.3)$$

On peut alors définir les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion comme le rapport de ces flux avec l'irradiance du rayonnement incident I_0 :

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0}, \quad C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0}, \quad C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_0}, \quad (2.4)$$

Où $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$. L'unité de la section efficace est le $[m^2]$. On peut aussi définir pour chaque section efficace C_i , un coefficient sans unité $Q_i = C_i/4\pi a_{eff}$. Où a_{eff} est le rayon efficace de la particule qui se définit comme le rayon de la sphère ayant un volume équivalent à la particule. La section efficace d'extinction est une grandeur qui quantifie la probabilité qu'une particule suspendue dans un milieu interagisse avec la lumière incidente et provoque sa diffusion ou son absorption.

2.2 Plasmons de surfaces localisés

Les plasmons de surface localisés (*localised surface plasmons : LSPs*) apparaissent lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente à la particule est nettement plus grande que la taille de celle-ci. Il s'agit d'une excitation des électrons de conduction des nanoparticules métalliques plongées dans un champ électromagnétique. Dans une approche classique, ce phénomène peut être interprété comme un déplacement du nuage électronique de la particule opposé au sens du champ électrique. Les noyaux des atomes de la particule exercent une force coulombienne de rappel sur les électrons. L'oscillation du champ électrique fait osciller le nuage électronique comme illustré à la figure 2.2.1. À une certaine fréquence, une résonance peut apparaître (*localised surface plasmon resonance : LSPR*) et entraîner une amplification du champ à l'intérieur et dans la zone de champ proche de la particule [5].

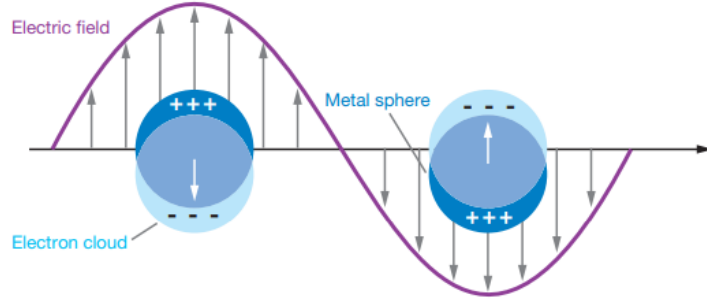


FIGURE 2.2.1 – Plasmon de surface localisé [12]

2.2.1 Influence du milieu environnant

Un traitement analytique du problème est possible si on considère une sphère homogène et isotrope de rayon a et de constante diélectrique complexe ε dans un milieu isotrope et non absorbant de constante diélectrique réelle ε_m , soumis à un champ électrique incident sous forme d'ondes planes. L'équation d'un champ électrique polarisé selon \mathbf{z} est [11]

$$\mathbf{E} = E_0 e^{i\omega t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{z} \quad (2.5)$$

Où ω est la fréquence du champ électrique, \mathbf{k} est le vecteur d'onde et \mathbf{r} est le vecteur position.

Lorsque la taille de la particule d est nettement inférieure à la longueur d'onde λ de la lumière dans le milieu environnant, on peut utiliser l'approximation quasi stationnaire pour décrire leur interaction [13]. Dans cette approximation, on considère que la phase du champ électromagnétique est constante sur tout le volume de la particule. C'est-à-dire $\mathbf{E} = E_0 e^{i\omega t} \mathbf{z}$. Cette approximation est adéquate pour des particules de dimensions inférieures à $100nm$ [5]. Les équations de Maxwell sans retard sont alors équivalentes à l'équation de Laplace pour le potentiel $\nabla^2 \Phi = 0$. En résolvant cette équation, on obtient le potentiel en dehors de la sphère [5, 13] :

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad (2.6)$$

Où \mathbf{r} est le vecteur position et $\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3 [(\varepsilon - \varepsilon_m)/(\varepsilon + 2\varepsilon_m)] \mathbf{E}_0$ est le moment dipolaire [5, 13]. Φ_{out} décrit la superposition du champ appliqué (premier terme) et celui d'un dipôle situé au centre de la particule (second terme). On peut alors introduire la polarisabilité, α , en réécrivant $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m r^3 \alpha \mathbf{E}_0$, où [5]

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.7)$$

On constate qu'il y a une résonance lorsque $|\varepsilon + 2\varepsilon_m| = 0$. Si $Im(\varepsilon)$ est petit ou varie lentement comme c'est le cas pour des métaux tel que l'or ou l'argent [14], on atteint la résonance lorsque $Re(\varepsilon) = -2\varepsilon_m$. Cette condition de résonance est appelée condition de Frölich. Elle ne dépend que de la permittivité de la particule et du milieu [5, 13].

On peut décrire la permittivité des métaux grâce au modèle de Drude. Selon ce modèle, les électrons de la bande de valence des atomes du métal sont considérés comme un gaz d'électrons libres de densité n , en mouvement, tandis que les ions du matériau demeurent immobiles. On suppose que ces électrons sont libres de se déplacer dans le matériau, mais

qu'ils subissent régulièrement des collisions avec les vibrations et les défauts du réseau. $\varepsilon(\omega)$ est décrite dans le modèle de Drude comme [5, 15]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2.8)$$

Où ε_∞ est la contribution des ions à la permittivité, γ est la fréquence des collisions entre électrons et ions et $\omega_p = \sqrt{ne^2/m_e\varepsilon_0}$ est la fréquence plasma des électrons, c'est-à-dire la fréquence de résonance des électrons libres. m_e et e sont la masse et la valeur absolue de la charge d'un électron [5, 15]. En prenant la relation de Frölich et en considérant que $\gamma^2 \ll \omega^2$, on obtient la fréquence de résonance

$$\omega_{LSPR} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}} \quad (2.9)$$

Le mode de résonance associé est celui d'un dipôle. Les champs électrique et magnétique d'un dipôle de moment dipolaire \mathbf{p} orienté dans la direction d'un vecteur position unitaire $\mathbf{r}_0 = \frac{\mathbf{r}}{r}$ [5, 10] :

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2 e^{ikr}}{4\pi r} (\mathbf{r}_0 \times \mathbf{p}) \left(1 - \frac{1}{ikr} \right) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{E} = \frac{e^{ikr}}{4\pi\varepsilon_m\varepsilon_0} \left[\frac{k^2}{r} (\mathbf{p} - (\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{p})\mathbf{r}_0) + (3\mathbf{r}_0(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}) \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) \right] \quad (2.11)$$

Où k est le nombre d'onde. Une autre conséquence de la polarisation α amplifiée par résonance est une amélioration de l'efficacité avec laquelle une nanoparticule métallique diffuse et absorbe la lumière. Le premier terme entre crochets dans l'équation 2.11 représente le champ électrique dans le domaine lointain, tandis que le second correspond au champ proche. Les sections efficaces correspondantes pour la diffusion et l'absorption, C_{sca} et C_{abs} , peuvent être calculées via le vecteur de Poynting déterminé à partir des équations 2.10 et 2.11 [5] :

$$C_{abs} = kIm(\alpha) = 4\pi ka^3 Im \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (2.12)$$

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{k^4}{6\pi} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (2.13)$$

Il y a donc un maximum dans ces sections efficaces à la fréquence de résonance. Toutefois, la résonance est limitée car $Im(\varepsilon) \neq 0$ [5]. Si ε_m est réelle, on peut alors déduire l'indice de réfraction du milieu : $n = \sqrt{\varepsilon_m/\varepsilon_0}$. L'équation 2.9 montre que ω_{LSPR} diminue lorsque n augmente. Ce déplacement de la fréquence de résonance est illustré à la figure 2.2.2. Celle-ci présente le coefficient d'extinction normalisé en fonction de la longueur d'onde pour une particule sphérique d'or de 25nm de rayon dans des milieux d'indice de réfraction $n = 1.25, 1.5, 1.75$. On observe un déplacement de la longueur d'onde de résonance $\lambda_{LSPR} = \frac{1}{\omega_{LSPR}}$ vers les grandes longueurs d'ondes lorsque n augmente. Ce déplacement a des conséquences sur la couleur du matériau, car les grandes longueurs d'ondes produisent des couleurs dans le rouge. Il est essentiel de noter que, bien que le modèle de Drude permette d'expliquer la fréquence de résonance, les permittivités des métaux utilisées pour les simulations dans ce mémoire proviennent d'une base de données expérimentales [14]. Cette référence est largement adoptée dans le domaine de l'optique et est en accord avec

le modèle de Drude, comme illustré dans la figure 2.2.3 [16, 17].

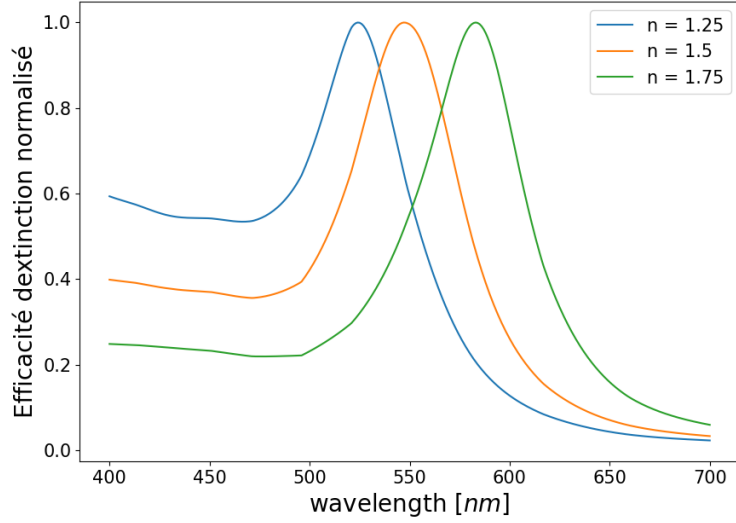


FIGURE 2.2.2 – Coefficients d’extinction normalisés en fonction de la longueur d’onde pour une particule sphérique d’or de $25nm$ de rayon dans des milieux d’indice de réfraction $n = 1.25, 1.5, 1.75$. Les résultats ont été obtenus grâce à la librairie python Miepython [18].

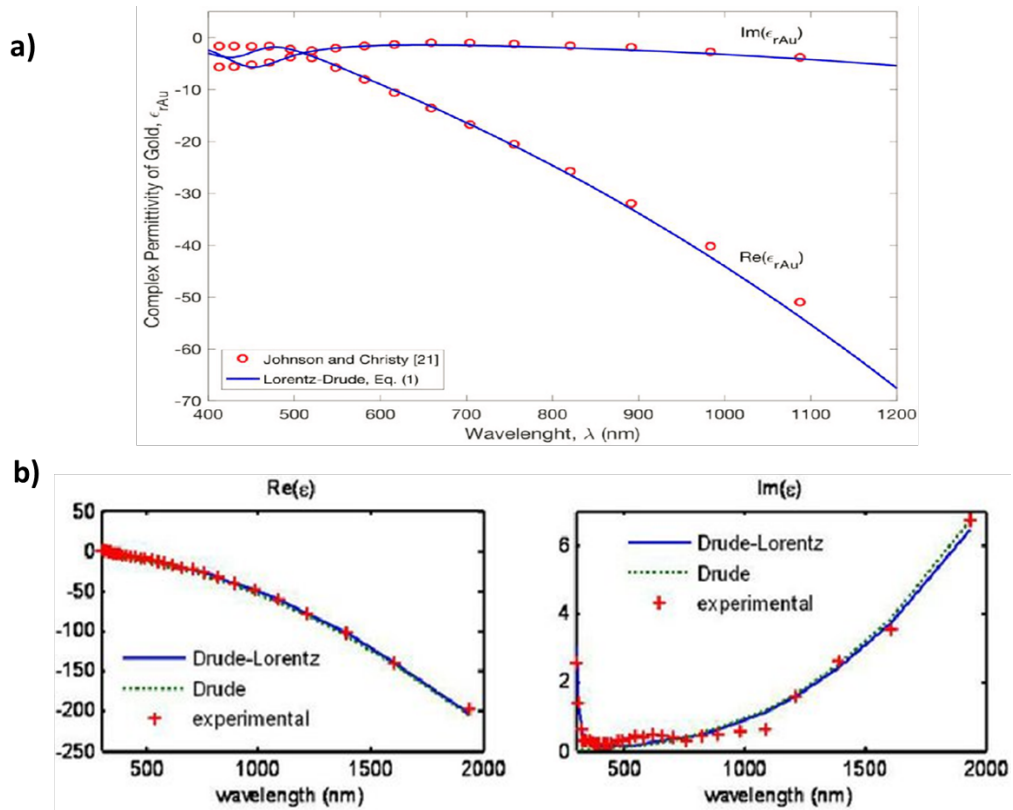


FIGURE 2.2.3 – Comparaisons entre les permittivités du modèle de Drude et celles obtenues expérimentalement par Johnson et Christy pour a) l’or et b) l’argent [14, 16, 17].

2.2.2 Influence de la taille et de la forme de la particule

Lorsque les particules ont une taille de l'ordre de la longueur d'onde, c'est-à-dire plus de $100nm$ de rayon pour les particules d'or, alors l'approximation quasi stationnaire n'est plus valable. On ne peut plus considérer que le champ électromagnétique est constant sur le volume de la particule [19]. On observe alors l'émergence de résonances d'ordres supérieurs par rapport à la résonance dipolaire. À mesure que les particules deviennent plus grandes, les modes d'ordres supérieurs deviennent plus importants car la lumière ne peut plus polariser de manière homogène les nanoparticules. Pour une particule sphérique, la théorie de Mie permet de trouver une solution analytique au problème de diffusion. L'approche de Mie consiste à décomposer les champs internes et les champs diffusés en un ensemble de modes normaux. Ces modes normaux sont décrits par des harmoniques sphériques vectorielles, qui sont des solutions des équations de Maxwell pour une particule sphérique [5, 20].

On peut développer les corrections aux premiers ordres de l'équation 2.7 pour une sphère et examiner leurs conséquences sur la polarisabilité [5] :

$$\alpha_{\text{sphère}} = \frac{1 - \left(\frac{1}{10}\right) (\varepsilon + \varepsilon) x^2 + O(x^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_m}\right) - \frac{1}{30} (\varepsilon + 10\varepsilon_m) x^2 - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} V}{3\lambda_0^3} + O(x^4)} V \quad (2.14)$$

Où $x = \frac{\pi a}{\lambda_0}$ est le paramètre de taille avec λ_0 , la longueur d'onde incidente dans le vide et $V = \frac{4\pi a^3}{3}$ est le volume de la sphère. Le terme quadratique au numérateur tient compte des effets de retard du champ incident sur le volume de la sphère. Celui du dénominateur tient compte du champ de dépolarisation à l'intérieur de la particule. Ces deux termes provoquent un déplacement de la longueur d'onde de résonance. Pour les métaux, ce déplacement se fait vers les grandes longueurs d'ondes. Intuitivement, cela s'explique par l'augmentation de la distance entre les surfaces de la particule menant à une force de rappel plus faible et donc à une diminution de la fréquence de résonance [5].

Le terme quadratique au dénominateur augmente aussi la valeur de la polarisation. Une polarisation plus importante de la particule mène à une augmentation de l'énergie diffusée par celle-ci. La contribution relative de l'absorption de la particule est donc diminuée par rapport celle de la diffusion. Toutefois, pour des volumes importants, ce terme est en compétition avec le 3e terme dépendant de V [5]. Celui-ci tient compte de l'amortissement radiatif à l'intérieur de la particule. L'amortissement radiatif se produit lorsqu'une oscillation cohérente d'électrons, telle qu'une oscillation de plasma ou une oscillation collective dans un matériau, perd de l'énergie en rayonnant des photons [21]. Cela constitue la principale raison de l'affaiblissement de l'intensité de la résonance plasmonique dipolaire lorsque le volume de la particule augmente. Par conséquent, bien que l'augmentation du volume de la particule réduise l'intensité de la désintégration non radiative (c'est-à-dire l'absorption), cela entraîne un élargissement significatif de la résonance plasmonique [5].

La figure 2.2.4 résume les deux processus concurrents amortissant la résonance plasmonique des particules au-delà du régime quasi-statique : un processus de désintégration radiatif en photons, prédominant pour les particules de plus grande taille, et un processus non radiatif dû à l'absorption. Pour les particules de métaux nobles, la désintégration non radiative est causée par la création de paires électron-trou via des excitations intrabandes dans la bande de conduction ou des transitions interbandes des bandes d à énergies plus basses vers la bande de conduction sp [5].

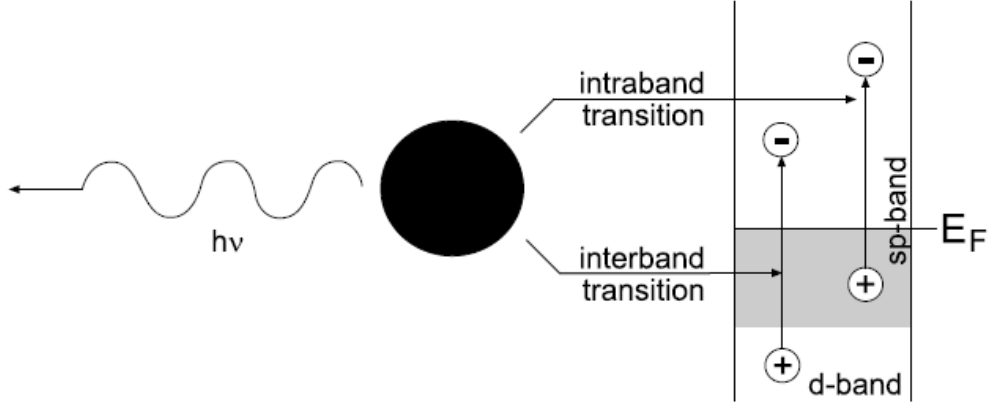


FIGURE 2.2.4 – Schéma de la décomposition radiative (gauche) et non radiative (droite) des plasmons de particules [5].

La figure 2.2.5 montre les coefficients d'extinction, de diffusion et d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour une particule sphérique d'or de rayons $a = 50, 100, 150 \text{ nm}$. On remarque que la diffusion prend le pas sur l'absorption lorsque la taille de la particule augmente. Cependant, l'amplitude de l'absorption diminue peu pour des volumes importants. L'inclusion de termes d'ordre supérieur dans l'expression 2.14 entraîne l'apparition de résonances d'ordres supérieurs [5, 19].

Lorsque la forme de la particule n'est ni sphérique, ni ellipsoïdale, il n'existe pas de solution analytique aux équations de Maxwell [20]. Les sections efficaces doivent être obtenues par des méthodes numériques. L'approximation des dipôles discrets décrite dans la section 4.1 est une de ces méthodes [22].

Changer la forme de la particule peut être vu comme une modification de la taille de celle-ci le long des trois principaux axes \mathbf{E} , \mathbf{H} et \mathbf{k} qui sont respectivement les axes du champ électrique, du champ magnétique et du vecteur de propagation. L'augmentation de la taille de la particule parallèlement à \mathbf{E} cause un décalage de la fréquence de résonance vers les grandes longueurs d'ondes en raison du retard de la force coulombienne agissant sur la particule. En effet, par analogie au cas de la sphère, une augmentation de la distance entre les parois de la particule entraîne une diminution de la force de rappel et donc un changement vers les grandes longueurs d'ondes de la résonance. Lorsqu'on étend la particule parallèlement à l'axe \mathbf{k} , il y a une augmentation du nombre de modes multipolaires dû aux effets de retard sur la phase du champ électrique. Cependant, pour des particules dont la dimension selon l'axe de \mathbf{k} est inférieur à une demi-longueur d'onde, la résonance dipolaire domine toujours. Lorsque l'on augmente la taille de la particule selon l'axe \mathbf{H} , il n'y a pas de changement de la longueur d'onde de résonance, mais une réduction de l'intensité de la résonance. Cette réduction d'intensité de la résonance est due à la perte de cohérence des oscillations de la particule, c'est-à-dire que les électrons situés au centre de la particule n'oscillent pas en phase avec ceux situés aux extrémités [23].

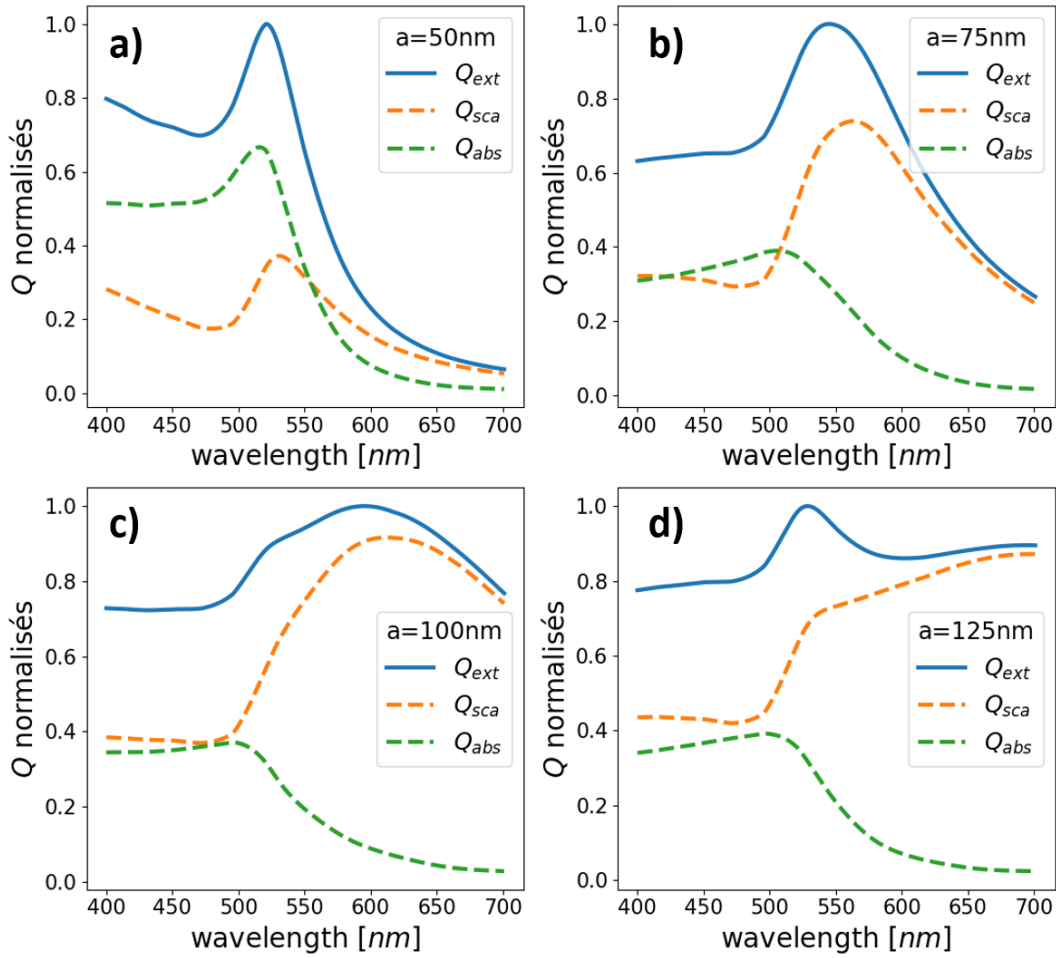


FIGURE 2.2.5 – Coefficients d’extinction, de diffusion et d’absorption en fonction de la longueur d’onde pour une particule sphérique d’or de rayons $a = 50$ (a), 75 (b), 100 (c), 150 nm (d). Les courbes sont normalisées en fonction du maximum d’extinction pour chaque particule. Les résultats ont été obtenus grâce à la librairie Miepython [18].

Un autre effet est le changement de la courbure de la particule. Pour des particules présentant des pointes comme des cubes ou des parallélépipèdes rectangles ou simplement des courbures locales plus prononcées, le champ électrique est plus intense au niveau de la pointe. Ceci est dû aux conditions de raccord qui imposent que le champ électrique doit sortir perpendiculairement à la surface. Il y a donc un regroupement des lignes de champs aux surfaces plus courbées [19].

La figure 2.2.6 montre les effet des changements de forme sur les coefficients d’extinction, de diffusion et d’absorption obtenus par la théorie de Mie et la DDA pour des particules d’or de rayon efficace $a_{eff} = 100$ nm. Les particules sont une sphère, un cube et un parallélépipède rectangle dont le plus grand coté est deux fois plus grand que les autres et qu’on a orienté de manière parallèle à \mathbf{k} , \mathbf{H} ou \mathbf{E} . On constate qu’à même volume, les coefficients sont très différents suivant la forme de la particule. Les particules non sphériques présentent des résonances supplémentaires et une extinction plus élevées.

Lorsqu’on étend le cube parallèlement à \mathbf{k} , on remarque bien une augmentation de la section efficace d’extinction. Lorsqu’on l’étend parallèlement par rapport à \mathbf{E} , on a bien un

décalage de la résonance vers les grandes longueurs d'ondes. La résonance principale sort même du spectre visible. Étendre la particule selon **H** donne bien une atténuation de la résonance et un léger décalage vers les basses longueurs d'onde.

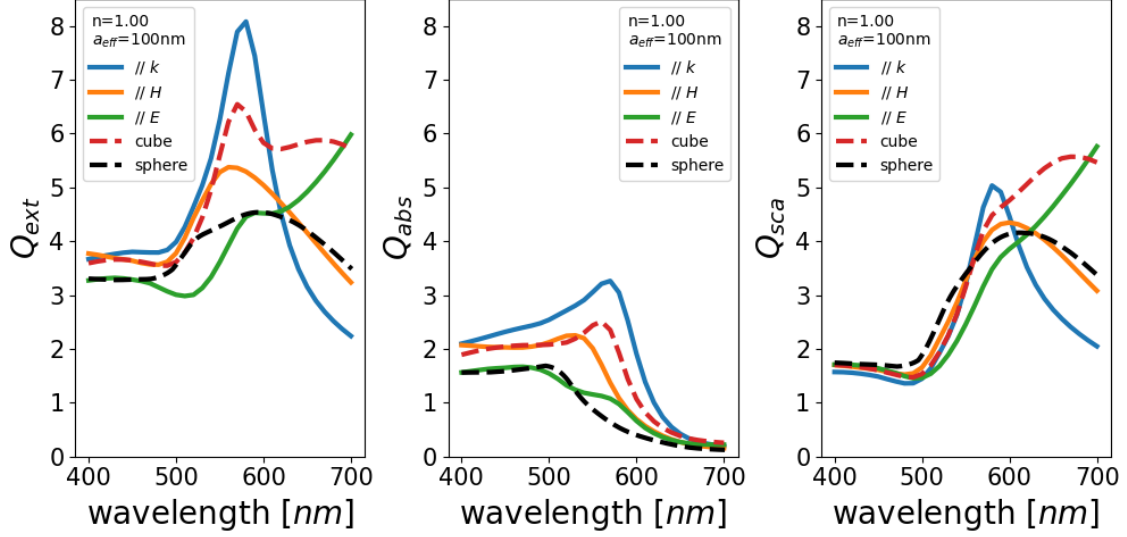


FIGURE 2.2.6 – Coefficients d’extinction, de diffusion et d’absorption en fonction de la longueur d’onde pour des particules d’or de rayon efficace $a_{eff} = 100\text{nm}$ dans le vide. Les particules sont une sphère, un cube et un parallélépipède rectangle dont le plus grand coté est deux fois plus grand que les autres et est parallèle à **k**, **H** ou **E**. Les résultats ont été obtenus grâce à la librairie Miepython [18] et DDSCAT [22].

2.3 Notions de colorimétrie

La théorie des couleurs est un domaine de la physique qui étudie les propriétés, les comportements et les perceptions des couleurs. Elle examine comment la lumière interagit avec les objets et comment ces interactions sont perçues par l’œil humain. Cette perception est le résultat d’une interaction complexe entre les caractéristiques de la lumière incidente, les propriétés de l’objet éclairé et la réponse du système visuel humain.

2.3.1 Espaces colorimétriques

La perception des couleurs peut varier grandement selon les conditions d’observation ou les individus. Par exemple, deux observateurs n’auront pas la même perception de la couleur d’un matériau s’ils ne sont pas dans les mêmes conditions de luminosité. Ainsi, afin de décrire de manière objective les couleurs, on associe à celle-ci des coordonnées dans des espaces colorimétriques à trois dimensions. Il existe de nombreux espaces colorimétriques ($XYZ, RGB, L^*a^*b^*, LMS, \dots$) qui possèdent chacun leurs spécificités.

L’espace XYZ a été introduit par la Commission Internationale de l’Éclairage (CIE) dans les années 1930 [24]. Cet espace est basé sur le modèle trichromatique, qui postule que toute couleur peut être représentée par une combinaison de trois couleurs primaires : le rouge, le vert et le bleu. Les coordonnées X , Y et Z dans cet espace sont liées à la perception de la lumière par l’œil humain, en particulier aux récepteurs présents sur la rétine appelés cônes. Ces cônes, au nombre de trois, sont sensibles à différentes plages de

longueurs d'ondes : courtes, moyennes et longues [25].

La coordonnée Y de l'espace XYZ représente la luminosité. La conversion d'un spectre lumineux en coordonnées XYZ est effectuée à l'aide des fonctions colorimétriques dépendantes de la longueur d'onde λ , notées \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} . Il existe différentes versions de ces fonctions, mais les plus fréquemment utilisées sont celles déterminées en 1931 et 1964 à partir d'expériences où les sensibilités des cônes ont été mesurées pendant que les sujets regardaient à travers un trou offrant des champs de vision de 2° et 10° sur la rétine [24, 26, 27]. Elles sont représentées à la figure 2.3.1 [28]. Dans ce mémoire, les fonctions colorimétriques utilisées pour la conversion des spectres en coordonnées XYZ sont celles correspondantes à l'observateur standard 2° .

Pour obtenir les coordonnées XYZ , il est nécessaire d'intégrer, sur les longueurs d'ondes visibles, le produit du spectre lumineux et de ces fonctions [28] :

$$\begin{aligned} X &= \int_{400}^{700} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int_{400}^{700} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int_{400}^{700} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \tag{2.15}$$

$S(\lambda)$ est le spectre lumineux à convertir en coordonnées XYZ et λ , la longueur d'onde en nm . Le spectre lumineux produit par un matériau illuminé par une source s'exprime comme [28] :

$$S(\lambda) = f(\lambda) I_0 \tag{2.16}$$

Où $f(\lambda)$ est la transmittance ou la réflectance du matériau suivant que la lumière est transmise ou réfléchi par celui-ci, et I_0 est l'intensité de la source lumineuse qui éclaire le matériau qu'on appelle illuminant. Il existe de nombreux illuminants standards définis par la CIE mais parmi les plus communs, on trouve l'illuminant D65. L'illuminant standard D65 de la CIE est destiné à représenter la lumière du jour moyenne. Il se rapproche du rayonnement d'un corps noir à une température d'environ 6500K. les coordonnées colorimétriques du D65 sont $X = 95.04$, $Y = 100$, $Z = 108.88$. Un matériau non transparent ayant une transmittance ≤ 1 sur le spectre visible aura dès lors des coordonnées XYZ comprises dans les intervalles $X \in [0, 95.04]$, $Y \in [0, 100]$, $Z \in [0, 108.88]$ [28].

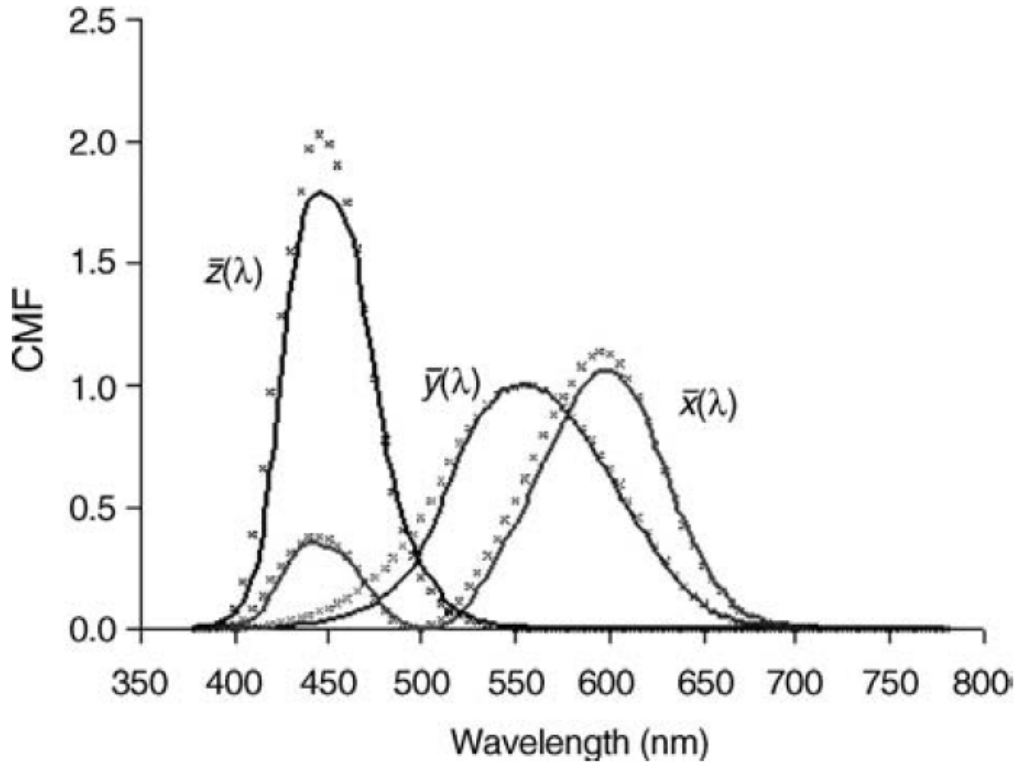


FIGURE 2.3.1 – Les fonctions colorimétriques \bar{x}, \bar{y} et \bar{z} de la CIE. Les fonctions associées à l’observateur standard de 2° sont en trait plein tandis que celles associées à l’observateur standard 10° sont en pointillés [28].

Pour étudier la couleur indépendamment de l’illuminant, une transformation peut être effectuée dans l’espace Yxy . L’espace colorimétrique Yxy est composé de trois valeurs : la luminance Y , équivalente à la variable Y dans l’espace XYZ , et les chromaticités x et y . Ces dernières sont définies respectivement comme $x = \frac{X}{X+Y+Z}$ et $y = \frac{Y}{X+Y+Z}$. [28].

Le diagramme de chromaticité xy est représenté à la figure 2.3.2 **b**). Il offre une représentation de la couleur d’un objet indépendamment de sa luminosité. Les couleurs se rapprochant du centre du graphique sont considérées comme neutres, elles sont générées par des spectres similaires à une droite constante (lumière blanche). En revanche, les couleurs s’éloignant du centre sont typiquement les couleurs des lumières monochromatiques [27]. Les longueurs d’ondes correspondantes sont d’ailleurs indiquées sur le contour du diagramme. Il est essentiel de souligner que, bien que le diagramme contienne toutes les chromaticités des couleurs perceptibles par un œil humain, les couleurs affichées dans la figure 2.3.2 **b**) sont uniquement à titre indicatif. Il faut prendre en considération la luminosité et le support utilisé pour afficher le diagramme, car tous les supports ne peuvent pas reproduire les mêmes gammes de couleurs. Le triangle en pointillés sur la figure 2.3.2 **b**) représente le gamut de l’espace sRGB. c’est-à-dire les couleurs reproductibles dans cet espace. On peut observer qu’il est limité à une certaine plage de couleur. L’espace sRGB est un des espaces les plus répandus dans les technologies d’affichage [29].

L’espace colorimétrique sRGB (*standard Red Green Blue*) est l’un des espaces colorimétriques les plus largement utilisés dans les applications numériques, notamment pour

l'affichage des images sur les écrans d'ordinateurs, les téléviseurs et les appareils mobiles. Il a été développé par Hewlett-Packard et Microsoft dans les années 1990 dans le but de créer un standard permettant une reproduction cohérente des couleurs sur différents dispositifs. il est basé sur le système trichromatique, qui décompose les couleurs en trois canaux de couleurs primaires : rouge, vert et bleu. Chaque couleur est définie par une combinaison linéaire de ces trois canaux primaires [29].

Pour passer de l'espace l'espace XYZ à sRGB, on applique une matrice de transformation spécifique qui prend en compte les caractéristiques du sRGB et les convertit en valeurs XYZ. Les valeurs CIE XYZ doivent être mises à l'échelle de telle sorte que Y du blanc de référence (en l'occurrence le D65) soit égal à 1,0 ($X = 0,9505$, $Y = 1,0000$, $Z = 1,0890$) [29].

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2406 & -1.5372 & -0.4986 \\ -0.9689 & 1.8758 & 0.0415 \\ 0.0557 & -0.2040 & 1.0570 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Une correction est ensuite appliquée à ces valeurs [29] :

$$C_{sRGB} = \begin{cases} 12.92C & \text{si } C \leq 0.0031308 \\ 1.055C^{1/2.4} - 0.055 & \text{si } C > 0.0031308 \end{cases} \quad (2.18)$$

Où C est R , G ou B . Certains programmes utilisent ces valeurs normalisées mais d'autres dispositifs utilisent des valeurs en termes de niveaux d'intensité allant de 0 à 255. Dans ce cas, la technique habituelle consiste à multiplier par 255 et à arrondir à un nombre entier [28].

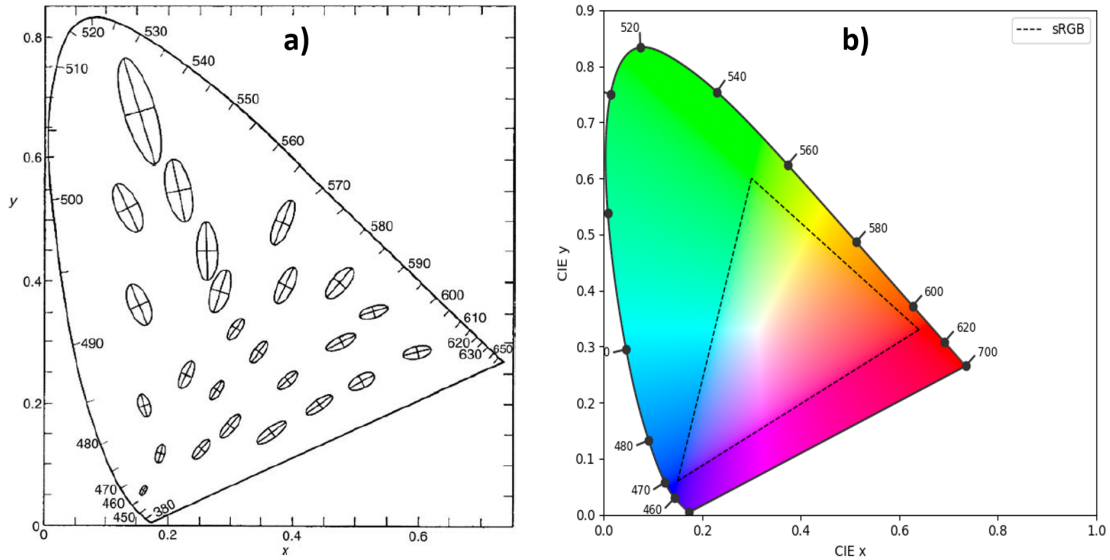


FIGURE 2.3.2 – **a)** Diagramme de chromaticité xy associé à observateur standard 2° du CIE de 1934. Les ellipses de MacAdam présentes sur le diagramme sont élargies 10 fois. **b)** diagramme de chromaticité xy avec les couleurs associées généré à l'aide de la librairie python color-sciences [30]. Le triangle représente l'ensemble des couleurs reproductibles dans l'espace colorimétrique sRGB. [28].

Les espaces XYZ et Yxy ont pour avantage qu'ils reposent sur les sensibilités de l'œil humain et permettent aisément de convertir un spectre lumineux en coordonnées colorimétriques. Cependant, d'autres espaces sont souvent privilégiés lorsqu'il s'agit de domaines plus spécifiques telles que la comparaison des couleurs. Dans les années 1940, MacAdam a mené une expérience célèbre pour étudier les différences de couleur. Il a utilisé un appareil optique avec un champ visuel bipartite. Les résultats ont montré que les mesures colorimétriques des couleurs d'essai étaient dispersées autour de la couleur de référence dans un diagramme de chromaticité xy . Ces mesures sont représentées dans la figure 2.3.2 a) par des ellipses, où l'intérieur de chaque ellipse incluait toutes les couleurs visuellement identiques à la référence. Les ellipses varient en termes d'excentricité, d'orientation et de taille dans le diagramme de chromaticité, avec des ellipses plus petites pour les couleurs bleues et des ellipses plus grandes pour les couleurs vertes. Cela a montré que le diagramme de chromaticité xy n'était pas idéal pour décrire les différences de couleur proches du seuil de discrimination [28].

Afin de faciliter la comparaison des couleurs, il a été nécessaire de créer un espace colorimétrique qui maintient un seuil de détection constant pour la perception des différences entre deux couleurs. Cet espace est appelé l'espace $L^*a^*b^*$. L'espace colorimétrique $L^*a^*b^*$ représenté à la figure 2.3.3 comprend trois composantes : L^* pour la luminosité, a^* pour les teintes rouges-vertes et b^* pour les teintes jaunes-bleues. La composante L^* est évaluée sur une échelle de 0 à 100, où 0 représente le noir absolu et 100 représente le blanc absolu. Lorsque la valeur de L^* se rapproche de 0 ou de 100, les plages des valeurs a^* et b^* se rétrécissent, entraînant ainsi une saturation des couleurs moins prononcée autour de ces extrêmes. En raison de sa représentation uniforme, l'espace $L^*a^*b^*$ est couramment utilisé comme référence pour les comparaisons de couleurs [31]. Les méthodes de conversion de l'espace XYZ vers l'espace $L^*a^*b^*$ sont abondamment documentées dans la littérature [28].

Pour évaluer la différence de couleur perçue dans l'espace $L^*a^*b^*$ on calcule le ΔE_{2000} . Le ΔE_{2000} est une métrique qui quantifie la différence de couleur perçue entre deux échantillons dans l'espace colorimétrique CIELAB. La formule complète pour calculer le ΔE_{2000} est assez complexe et nécessite plusieurs étapes. Elle prend en compte la distance euclidienne entre les valeurs $L^*a^*b^*$ des deux couleurs, ainsi que des termes de correction basés sur la saturation et la tonalité. La formule utilise également des corrections pour prendre en compte les non-linéarités de la perception humaine de la couleur. La valeur du ΔE_{2000} varie de 0 à $+\infty$ [28]. On considère qu'un $\Delta E_{2000} < 1$ entre deux couleurs signifie qu'il est impossible de les différencier à l'œil nu. Toutefois, un ΔE_{2000} entre 3 et 6 est généralement considéré comme un nombre acceptable dans la reproduction commerciale, mais la différence de couleur peut être perçue par les professionnels de l'impression et de la conception graphique [32].

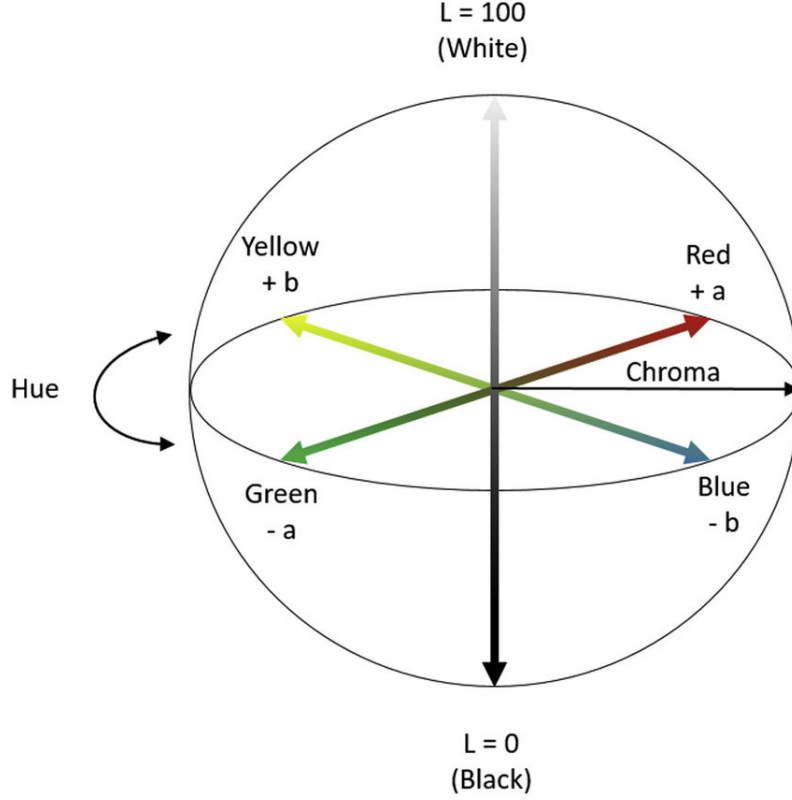


FIGURE 2.3.3 – Espace colorimétrique $L^*a^*b^*$ [33]

2.4 Modèle optique

Le modèle utilisé lors de ce projet est celui de particules métalliques de tailles variées dans un matériau d'indice de réfraction compris entre 1 et 2. Les tailles des particules suivent une distribution normale. Le matériau est soumis à un illuminant I_0 qui est l'illuminant standard $D65$. Le modèle est représenté à la figure 2.4.1.

L'hypothèse majeure du modèle suppose que les nanoparticules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que la lumière diffusée par une particule n'interagisse pas avec les autres présentes dans le milieu. Ainsi, la réponse totale de la distribution de nanoparticules est simplement la somme des réponses individuelles des particules. De plus, l'interaction de la lumière avec les interfaces du matériau est négligée, ce qui signifie que la réflexion spéculaire due aux interfaces est considérée comme nulle. Une dernière hypothèse concerne l'orientation aléatoire des particules dans le milieu. Pour cela, nous prenons la moyenne des sections efficaces sur toutes les orientations de la particule.

La transmittance du matériau est calculée en utilisant la loi de Beer-Lambert. Lorsque la lumière traverse une couche d'épaisseur dx avec une densité de particules de même taille N , son intensité varie de [34] :

$$dI_{dx} = -I_{dx}NC_{ext}dx \quad (2.19)$$

Où C_{ext} représente la section efficace d'extinction d'une particule. Dans le modèle décrit ci-dessus, il s'agit simplement de N fois la section efficace d'extinction d'une seule particule. En revanche, si les particules ont des tailles différentes suivant une distribution normale,

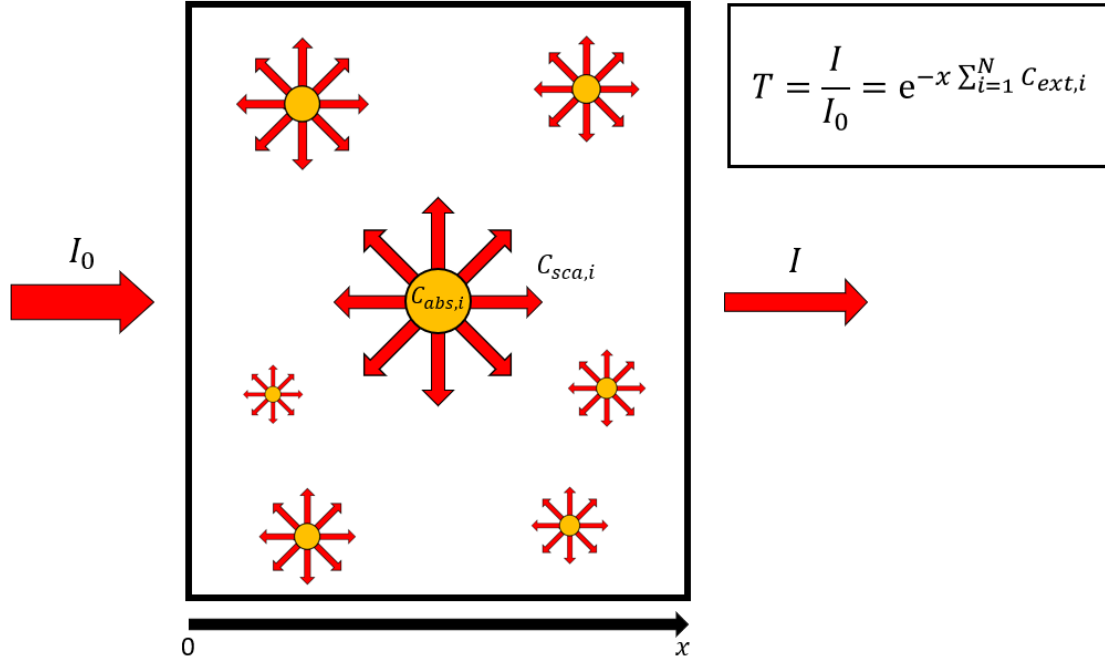


FIGURE 2.4.1 – Modèle optique utilisé. La transmittance du matériau est calculée au moyen de la loi de Beer-Lambert [34].

il faut prendre en compte les sections efficaces et les densités de chaque taille de particule [34] :

$$dI_{dx} = -I_{dx} \sum_{i=1}^K N_i C_{ext,i} dx \quad (2.20)$$

Où, K représente le nombre de différentes tailles de particules dans la distribution. N_i est la densité de particules de taille similaire, et $C_{ext,i}$ désigne la section efficace d'une particule de cette taille. Dans la pratique, la section efficace d'extinction observée C'_{ext} est plus petite que C_{ext} , car une partie de la lumière est diffusée vers l'avant et ne contribue pas à la perte d'intensité de la lumière incidente. Cependant, lorsque la taille de la particule n'est pas beaucoup plus grande que la longueur d'onde incidente et que le détecteur (l'œil de l'observateur) sous-tend un angle solide assez petit, on peut approximer $C'_{ext} \approx C_{ext}$. Cette approximation est valable lorsque le détecteur est suffisamment éloigné de la particule [11]. En transformant la relation 2.20 et en intégrant sur toute l'épaisseur du matériau, on peut déterminer la transmittance [34] :

$$\frac{dI_{dx}}{I_{dx}} = - \sum_{i=1}^K N_i C_{ext,i} dx \quad (2.21)$$

$$\int_I^{I_0} \frac{dI_{dx}}{I_{dx}} = \sum_{i=1}^K N_i C_{ext,i} \int_0^x dx \quad (2.22)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = - \sum_{i=1}^K x N_i C_{ext,i} \quad (2.23)$$

On a supposé dans l'équation 2.22 que la densité de particule est constante dans tout le matériau. De plus, le milieu étant non absorbant, la section efficace d'extinction est indépendante de l'épaisseur de celui-ci. On peut donc poser $\eta_i = xN_i$, le nombre de particules de même taille dans le matériau. Finalement, on peut déterminer la transmittance du matériau [34] :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\sum_{i=1}^K \eta_i C_{ext,i}} \quad (2.24)$$

Ce modèle a déjà été utilisé lors de mon projet de recherche de master 1 pour des particules sphériques d'or dont les sections efficaces avaient été calculées au moyen de la théorie de Mie. Les couleurs simulées avec le modèle étaient similaires aux couleurs expérimentales obtenues expérimentalement dans la littérature [35]. L'objectif ici était d'étendre ce modèle à des particules d'or et d'argent et de formes non sphériques. Malgré les bons résultats obtenus dans le projet de recherche, il est bon de noter que le modèle utilisé possède plusieurs limites. La principale limite est l'hypothèse selon laquelle les particules sont fortement éloignées les unes par rapport aux autres. L'interaction entre les particules proches peut avoir un effet crucial sur la couleur du matériau et certaines couleurs ne peuvent apparaître qu'avec une haute concentration de particules d'or et d'argent [10]. Une solution serait de simuler des clusters de nanoparticules, c'est-à-dire des agrégats de nanoparticules grâce à l'approximation des dipôles discrets (DDA) présentée dans la section 4.1. Cependant, avoir un nombre de clusters élevé représenterait un temps de calcul conséquent. La seconde limitation repose sur les tailles des particules. Celles-ci suivent une distribution normale. Les sections efficaces des particules individuelles sont calculées grâce à la DDA ou la théorie de Mie. La distribution des tailles des particules est dès lors discrète et bornée. Ceci peut avoir des conséquences sur le spectre lorsque l'écart type de la distribution est trop grand et que celle-ci est "rognée". Pour limiter ce problème, l'écart-type de la distribution en taille est constant sur tous les ensembles de donnée et est de 10 nm.

Chapitre 3

Machine learning et réseau de neurones

Le modèle optique décrit dans le chapitre précédent sert à la création d'un vaste ensemble de données contenant les paramètres de multiples distributions de nanoparticules ainsi que les couleurs correspondantes. Cet ensemble de données est employé pour l'entraînement d'un algorithme de machine learning dans le cadre d'une tâche de régression. Cette méthode est connue sous le nom d'apprentissage supervisé. Dans notre situation, elle est appliquée pour prédire les coordonnées colorimétriques en fonction des caractéristiques d'un ensemble de particules plasmoniques. Par la suite, le modèle ainsi construit est utilisé pour résoudre la perspective inverse du problème, en identifiant les paramètres nécessaires pour obtenir une couleur spécifique.

L'apprentissage supervisé consiste à entraîner un modèle à faire apprendre une relation entre des données d'entrée (les paramètres de distributions des nanoparticules) et des données de sorties déjà connues (les coordonnées XYZ correspondantes). Voici comment fonctionne le processus d'apprentissage supervisé en régression [36] :

- **Séparation du dataset en données d'entraînement et de test** : Tout d'abord, nous avons besoin d'un ensemble de données qui contient des exemples de paires (entrée, sortie). Cet ensemble de données est séparé en un ensemble d'entraînement et un ensemble de test. L'ensemble d'entraînement est utilisé entraîner le modèle de machine learning, tandis que l'ensemble de test est réservé pour évaluer les performances du modèle sur de nouvelles données inconnues du modèle [36].
- **Entraînement du modèle** : Une fois que nous avons choisi un modèle, nous devons ajuster ses paramètres en utilisant l'ensemble de données d'entraînement. Le processus d'entraînement consiste à trouver les valeurs de paramètres minimisant une fonction qui mesure l'écart entre les prédictions du modèle et les valeurs réelles, appelée fonction de perte [36].
- **Évaluation du modèle** : Une fois que le modèle est ajusté et que nous sommes satisfaits de ses performances, nous pouvons l'évaluer sur l'ensemble de test. Cela nous donne une estimation réaliste de la manière dont le modèle se comporte sur de nouvelles données et permet d'évaluer la capacité de généralisation du modèle [36].

- **Ajustement du modèle** : Si les performances ne sont pas satisfaisantes, nous pouvons ajuster les hyperparamètres du modèle, ajouter ou modifier des caractéristiques, ou essayer un algorithme différent pour améliorer les résultats [36].
- **Prédiction** : Une fois que le modèle est formé et évalué, il peut être utilisé pour faire des prédictions sur de nouvelles données. Le modèle applique la relation apprise lors de l'entraînement pour générer des prédictions de valeurs continues [36].

Le modèle utilisé lors de ce mémoire est un réseau de perceptron multicouches. Ce sont des algorithmes de machine learning utilisés pour aborder des problèmes variés tels que la classification et la régression. Ces réseaux représentent des modèles puissants qui trouvent leur application tant dans les sciences physiques que dans le domaine des sciences des données. Grâce à leur architecture profonde, ces réseaux de neurones sont capables de résoudre des problèmes complexes de régression. Dans la prochaine section, nous explorons le fonctionnement et l'architecture d'un perceptrons multicouches [37].

3.1 Neurone artificiel

Un neurone artificiel, également appelé perceptron, est l'unité de base d'un réseau de neurones artificiels, qui est une composante fondamentale de l'intelligence artificielle et de l'apprentissage automatique. Il s'inspire vaguement du fonctionnement des neurones biologiques dans le cerveau humain, bien que la comparaison soit simplifiée. La figure 3.1.1 montre un neurone artificiel constitué de plusieurs éléments clés [37, 38] :

- **Entrées** : Ce sont les données d'entrée qui sont acheminés vers le neurone. Chaque entrée est associée à un poids qui détermine l'importance de cette entrée pour le neurone [38].
- **Poids** : Chaque entrée possède un poids qui reflète son influence sur le fonctionnement du neurone. Les poids sont ajustés pendant la phase d'apprentissage pour que le neurone puisse apprendre à réagir de manière appropriée aux différentes entrées [38].
- **Fonction d'activation** : Une fonction d'activation, g , est appliquée à la somme pondérée des entrées pour déterminer la sortie du neurone. Cette fonction peut introduire une non-linéarité dans le comportement du neurone artificiel, ce qui lui permet de modéliser des relations complexes entre les données. L'équation mathématique décrivant la sortie a_j du neurone j dans une couche est donnée par [38] :

$$a_j = g \left(\sum_{i=0}^n w_{i,j} a_i \right) \quad (3.1)$$

où a_i est la valeur de la fonction d'activation en sortie du neurone i et $w_{i,j}$ est le poids entre le neurone i et ce neurone. La fonction d'activation utilisée dans ce mémoire est la fonction d'unité linéaire rectifiée (*Rectified Linear Unit* : ReLU). Elle s'exprime mathématiquement comme [36] :

$$g(x) = \max(0, x) \quad (3.2)$$

L'avantage de cette fonction par rapport à une fonction d'activation linéaire est sa capacité à introduire une non-linéarité dans le modèle. Cela lui permet d'apprendre des relations plus complexes [36].

- **Biais (biais de neurone)** : Le biais est un terme constant ajouté à la somme pondérée des entrées. Il permet de déplacer la courbe de la fonction d'activation, ce qui peut être crucial pour le bon fonctionnement du neurone. Dans l'équation 3.1 il s'agit du poids $w_{0,j}$ [36].
- **Sortie** : La sortie du neurone est calculée en appliquant la fonction d'activation à la somme pondérée des entrées et du biais [36].

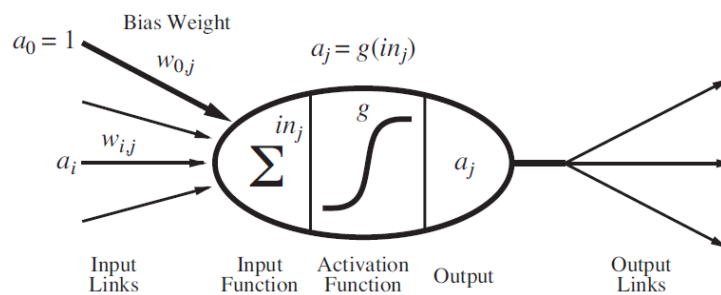


FIGURE 3.1.1 – Modèle mathématique pour un neurone. La valeur de la fonction d'activation en sortie est $a_j = g(\sum_{i=0}^n w_{i,j} a_i)$ où a_i est la valeur de la fonction d'activation en sortie du neurone i et $w_{i,j}$ est le poids entre le neurone i et ce neurone [38].

3.2 Architecture du réseau de neurones

Les neurones artificiels s'interconnectent pour créer des réseaux neuronaux. L'architecture employée pour ce réseau est celle d'un perceptron multicouche (*Multilayer perceptron* : MLP). C'est un type de réseau de neurones artificiels qui constitue l'une des architectures les plus fondamentales dans le domaine de l'apprentissage profond. Il s'agit d'une structure dans laquelle les neurones sont connectés à tous les neurones des couches précédentes et suivantes et où les informations lors des prédictions se déplacent dans une seule direction, de l'entrée vers la sortie [36].

Le MLP est composé de plusieurs couches de neurones interconnectées. Chaque couche est associée à un ensemble de poids et de biais, qui sont appris pendant la phase d'entraînement du réseau. La première couche est la couche d'entrée, qui reçoit les données brutes du problème. La dernière couche est la couche de sortie, qui produit les prédictions finales du modèle. Entre les couches d'entrée et de sortie, il y a une ou plusieurs couches cachées, qui permettent au réseau d'apprendre des relations plus complexes [39]. La figure 3.2.1 montre un réseau de neurones avec 2 entrées, une couche cachée de deux neurones et une couche de sortie de deux neurones [38].

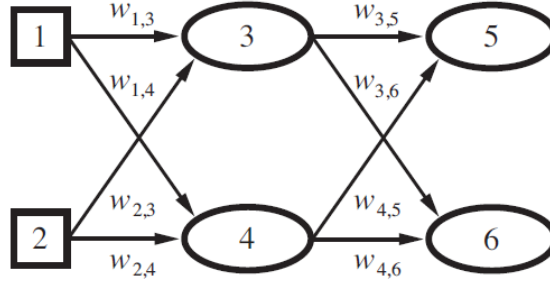


FIGURE 3.2.1 – Réseau de neurones avec 2 entrées, une couche cachée de deux neurones et une couche de sortie de deux neurones [38].

L'apprentissage est réalisé en ajustant les poids et les biais des neurones en fonction des exemples d'entrée et de sortie fournis lors de l'entraînement du réseau de neurones. Cette adaptation permet au réseau de neurones de généraliser à partir des exemples d'apprentissage et de traiter de nouvelles données d'entrée pour effectuer des prédictions ou des classifications. L'apprentissage du réseau de neurones se fait en 2 étapes : la propagation vers l'avant (*forward propagation*) et la rétropropagation (*back propagation*) [36].

3.3 Propagation vers l'avant (*Forward Propagation*)

La propagation vers l'avant est l'étape où les données sont propagées à travers le réseau de neurones, couche par couche, en calculant la sortie de chaque neurone suivant l'équation 3.1. Cette étape permet de générer les prédictions du modèle pour un ensemble de données d'entrées [37].

Supposons que nous ayons un MLP avec plusieurs couches, et notons L le nombre total de couches, en comptant la couche d'entrée et la couche de sortie. Soit $A^{(0)}$ le vecteur d'entrée initiale, où $A^{(0)} \in \mathbb{R}^{N \times d}$, avec N le nombre d'exemples d'entraînement et d la dimension de chaque exemple. Pour la couche d'entrée ($l = 0$), $A^{(0)}$ représente les données brutes du problème, et il n'y a pas de calcul supplémentaire nécessaire. Ainsi, $A^{(0)}$ est simplement égal aux données d'entrées du modèle. Pour les couches suivantes possédant un nombre de neurones n_l ($l = 1, \dots, L$), les sorties des neurones $a_j^{(l)} \in A^{(l)}$ avec $A^{(l)} \in \mathbb{R}^{N \times n_l}$ chaque couche sont calculées comme [37] :

$$a_j^{(l)} = g^{(l)} \left(\sum_{i=0}^{n_{l-1}} w_{i,j}^{(l)} a_i^{(l-1)} \right) \quad (3.3)$$

où $g^{(l)}$ est la fonction d'activation de la couche l , $a_i^{(l-1)} \in A^{(l-1)}$ est la sortie du neurone i de la couche $l-1$ et $w_{i,j}^{(l)} \in W^{(l)}$ sont les poids et les biais liant les neurones i de la couche $l-1$ aux neurones j de la couche l [37].

Pour la couche de sortie ($l = L$), la fonction $g^{(L)}$ peut varier selon le type de problème. Pour un problème de régression, la fonction d'activation de la dernière couche est l'identité ou la fonction ReLU [37].

Une fois que la forward propagation a été effectuée jusqu'à la couche de sortie, les prédictions finales du modèle sont contenues dans $A^{(L)}$. Ces prédictions peuvent être comparées aux valeurs réelles de l'ensemble d'entraînement pour calculer la fonction de perte ("*loss function*") utilisée pour l'entraînement du modèle [37].

Il est important de noter que les poids et les biais sont généralement initialisés de manière aléatoire avant l'entraînement, et que c'est lors de l'étape d'entraînement que ces paramètres sont ajustés pour minimiser la fonction de perte. La descente de gradient ou ses variantes sont couramment utilisées pour cette tâche.

3.4 Rétropropagation (*Backpropagation*)

La rétropropagation est l'algorithme utilisé pour entraîner le réseau de neurones en ajustant les poids et les biais pour minimiser la fonction de perte. Cet algorithme utilise des méthodes d'optimisation telles que la descente de gradient pour trouver les valeurs optimales des paramètres. La procédure de rétropropagation consiste à calculer les gradients de la fonction de perte par rapport aux poids et aux biais en remontant à travers le réseau de neurones. Ces gradients sont ensuite utilisés pour mettre à jour les paramètres en fonction du taux d'apprentissage défini [36].

Soit $A^{(L)}$ la sortie des neurones de la dernière couche et Y , le vecteur contenant les valeurs à prédire (dans notre cas Y représente les coordonnées colorimétriques XYZ de la distribution). La valeur en sortie d'un neurone de la dernière couche $a_j^{(L)} \in A^{(L)}$ est déterminée comme [36] :

$$a_j^{(L)} = g^{(L)} \left(\sum_{i=0}^{n_{L-1}} w_{i,j}^{(L)} a_i^{(L-1)} \right) = g^{(L)}(z_j^{(L)}) \quad (3.4)$$

Où $w_{i,j}^{(L)} \in W^{(L)}$ est le poids entre le neurone i de la couche $L-1$ et le neurone j de la couche L . On a posé $\sum_{i=0}^{n_{L-1}} w_{i,j}^{(L)} a_i^{(L-1)} = z_j^{(L)}$. On peut aussi déterminer la valeur de la fonction perte J . Dans le cas où celle-ci est l'erreur quadratique moyenne, elle vaut :

$$J = \frac{1}{n_L} \sum_{j=0}^{n_L} (a_j^{(L)} - y_j)^2 \quad (3.5)$$

Où $y_j \in Y$. La première étape est de déterminer la dérivée de la fonction de cout J en fonction de chaque poids $w_{i,j}$ grâce à la dérivée en chaîne :

$$\frac{\partial J}{\partial w_{i,j}^{(L)}} = \frac{\partial z_j^{(L)}}{\partial w_{i,j}^{(L)}} \frac{\partial a_j^{(L)}}{\partial z_j^{(L)}} \frac{\partial J_0}{\partial a_j^{(L)}} \quad (3.6)$$

On peut aussi regarder la dérivée de la fonction par rapport aux sorties de la couche précédente :

$$\frac{\partial J}{\partial a_i^{(L-1)}} = \frac{1}{n_L} \sum_{j=0}^{n_L} \frac{\partial z_j^{(L)}}{\partial a_i^{(L-1)}} \frac{\partial a_j^{(L)}}{\partial z_j^{(L)}} \frac{\partial J_0}{\partial a_j^{(L)}} \quad (3.7)$$

On peut recommencer le procédé pour toutes les couches précédentes et ainsi obtenir la dérivée de J pour tous les paramètres du modèle (poids et biais de chaque couche). Nous

pouvons définir θ comme l'ensemble des poids et des biais du modèle. Le gradient de la fonction de perte par rapport à tous les paramètres du modèle est noté $\nabla_{\theta}J$ [36].

Le calcul du gradient est une étape fondamentale dans l'optimisation des réseaux de neurones et d'autres modèles d'apprentissage automatique. Le gradient représente la direction de la plus forte augmentation de la fonction de perte par rapport aux paramètres du modèle. Il est utilisé pour mettre à jour les paramètres du modèle afin de minimiser la fonction de perte et d'ajuster le modèle pour de meilleures performances. On peut ajuster les paramètres avec des algorithmes d'optimisation tels que la descente de gradient stochastique (SGD) ou Adam pour minimiser la fonction de perte [36].

L'algorithme utilisé dans ce mémoire pour ajuster les poids est l'algorithme Adam (*Adaptive Moment Estimation*). Il combine des concepts de la descente de gradient stochastique (SGD) et de l'adaptation de taux d'apprentissage pour accélérer la convergence de l'apprentissage et améliorer les performances de l'optimisation. L'algorithme fonctionne comme ceci [40] :

- **Initialisation des paramètres** : Adam nécessite l'initialisation de plusieurs paramètres : le taux d'apprentissage initial, α , qui détermine la taille des pas que l'optimiseur prend pour mettre à jour les paramètres du modèle à chaque itération, les paramètres d'expansion ($\beta_1 \approx 0.9, \beta_2 \approx 0.999$) qui sont définis ci-dessous et une petite valeur $\epsilon \approx 10^{-8}$ pour éviter les divisions par 0 [40].
- **Calcul des moments du premier ordre m** : à chaque itération, Adam calcule une estimation des moments de premier ordre du gradient en utilisant une somme pondérée des gradients passés. Les moments de premier ordre capturent la direction des gradients. Le premier moment m_t à l'itération t s'exprime comme [40] :

$$m_t = \beta_1 m_{t-1} + (1 - \beta_1) \nabla_{\theta} J(\theta) \quad (3.8)$$

- **Calcul des moments du second ordre v** : Adam calcule également une estimation du moment de second ordre du gradient en utilisant une somme pondérée des carrés des gradients passés. Cela permet d'ajuster l'optimisation en fonction de l'importance du gradient. Mathématiquement, le second moment v_t à l'itération t est calculé comme suit [40] :

$$v_t = \beta_2 v_{t-1} + (1 - \beta_2) \nabla_{\theta}^2 J(\theta) \quad (3.9)$$

- **Correction du taux d'apprentissage** : le taux d'apprentissage est modifié tel que [40] :

$$\alpha_t = \alpha \frac{\sqrt{1 - \beta_2^t}}{1 - \beta_1^t} \quad (3.10)$$

Cette correction permet de progresser plus efficacement dans l'optimisation, en évitant les problèmes liés à un taux d'apprentissage fixe qui pourrait être trop grand ou trop petit dans différentes parties de l'espace des paramètres.

- **Mise à jour des poids** : Une fois que les moments m_t et v_t sont calculés, les poids sont mis à jour en utilisant la formule suivante [40] :

$$\theta_t = \theta_{t-1} - \alpha \frac{m_t}{\sqrt{v_t} + \epsilon} \quad (3.11)$$

3.5 *Underfitting, overfitting* et régularisation

Après avoir examiné en profondeur le processus de rétropropagation dans la section précédente, il devient crucial de se pencher sur deux concepts essentiels en apprentissage automatique : l'*underfitting* et l'*overfitting*, ainsi que les stratégies de régularisation associées. Il est essentiel de comprendre comment éviter les problèmes potentiels résultant d'une capacité d'ajustement insuffisante ou excessive du modèle. C'est à ce stade que l'*underfitting*, l'*overfitting* et la régularisation entrent en jeu. Ces concepts jouent un rôle capital dans la création de modèles qui généralisent efficacement sur de nouvelles données, et ils méritent une attention particulière tout au long du processus d'apprentissage automatique.

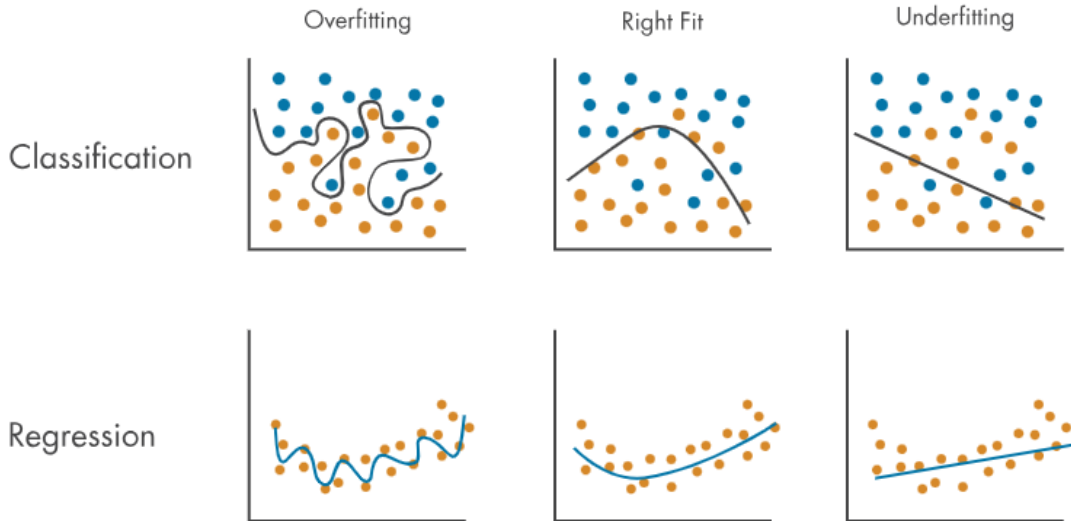


FIGURE 3.5.1 – Illustration de l'*underfitting* et de l'*overfitting* pour des problèmes de classification et de régression [41].

L'*underfitting* se produit lorsque le modèle d'apprentissage automatique n'est pas en mesure de capturer de manière adéquate les relations complexes présentes dans les données d'entraînement. Cela se traduit par une mauvaise performance tant sur les données d'entraînement que sur de nouvelles données. En d'autres termes, le modèle ne parvient pas à généraliser suffisamment bien au-delà des exemples vus pendant l'entraînement. Ce problème est généralement résolu en augmentant la complexité du modèle. C'est-à-dire augmenter le nombre de couches ou le nombre de neurones par couches.

L'*overfitting* se produit lorsque le modèle apprend les détails spécifiques du jeu de données d'entraînement au point de s'adapter excessivement au bruit ou aux fluctuations. Cela se traduit par une performance exceptionnelle sur les données d'entraînement, mais un mauvais rendement sur les nouvelles données non vues. En d'autres termes, le modèle

"mémorise" les données d'entraînement au lieu de généraliser [36]. La figure 3.5.1 illustre les problèmes de l'*underfitting* et de l'*overfitting* pour des problèmes de classification et de régression [41].

En apprentissage automatique, un défi central réside dans la création d'un algorithme performant non seulement sur les données d'entraînement, mais également sur de nouvelles entrées. Pour s'assurer de la bonne généralisation du modèle, on peut appliquer la validation croisée K-Fold illustrée à la figure 3.5.2. C'est une méthode spécifique de validation croisée qui segmente l'ensemble de données en K sous-ensembles (ou "plis") de taille approximativement équivalente. Ensuite, le modèle est entraîné K fois, utilisant à chaque fois K-1 plis comme ensemble d'entraînement et 1 pli comme ensemble de validation. Cela garantit que chaque pli est utilisé une fois comme ensemble de validation, tandis que les autres plis servent à l'entraînement. L'objectif est de garantir que le modèle puisse généraliser ses prédictions à de nouvelles données non observées, plutôt que de simplement mémoriser les données d'entraînement [42]. Afin de simplifier l'apprentissage lorsque les données présentent des valeurs d'ordres de grandeur distincts, une normalisation peut leur être appliquée. La bibliothèque scikit-learn offre différentes méthodes de normalisation, telles que le Standard Scaler [43].

De nombreuses stratégies employées en apprentissage automatique sont spécifiquement conçues pour réduire l'*overfitting*, potentiellement au prix d'une augmentation de l'erreur d'entraînement. Ces approches sont regroupées sous le terme de régularisation. Il existe de multiples formes de régularisation. Le développement de stratégies de régularisation plus efficaces constitue l'une des principales lignes de recherche dans ce domaine [36].

Une forme simple de régularisation est la régularisation L^2 , également appelée régularisation de poids décroissants ou "*ridge regularization*". L'objectif principal de la régularisation L^2 est d'empêcher les poids du modèle de devenir trop grands en ajoutant une pénalité proportionnelle au carré des valeurs des poids à la fonction de perte pendant l'entraînement. Cette pénalité est ensuite pondérée par un paramètre de régularisation λ , qui détermine l'intensité de la régularisation [36].

La pénalité de régularisation L^2 est calculée en ajoutant la somme des carrés des poids du modèle à la fonction de perte. Cela se traduit par une modification de la fonction de perte originale $J(\theta)$ [36] :

$$J'(\theta) = J(\theta) + \lambda \sum w^2 \quad (3.12)$$

Où λ est le paramètre de régularisation et $\sum w^2$ est la somme des carrés des poids du modèle [36].

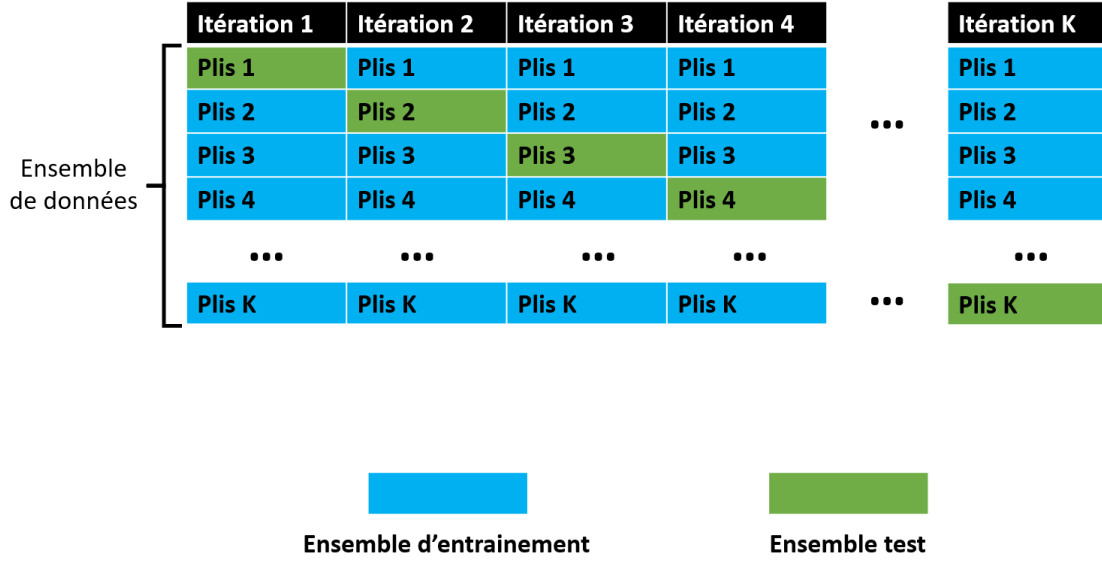


FIGURE 3.5.2 – Validation croisée K-fold

3.6 Design inverse grâce au réseau neuronal

Une fois entraînée, le réseau de neurones peut résoudre des problèmes de design inverse. Une des méthodes de conception inverse basées sur des réseaux de neurones entraînés consiste en une descente de gradient basée sur la rétropropagation [44].

Dans un premier temps, un ensemble de valeurs d'entrées $A^{(0)}$ est évalué par le réseau entraîné. Ensuite, l'erreur entre la valeur de sortie du réseau $A^{(L)}$ et la réponse souhaitée Y_{cible} est évaluée par la fonction de perte et réduite de manière itérative à l'aide de la rétropropagation. Contrairement au processus d'entraînement du réseau, où la rétropropagation réduit la perte en ajustant les poids du réseau, ici la perte est réduite en fixant les poids du réseau et en ajustant les valeurs d'entrée $A^{(0)}$. L'ajustement se fait en calculant le gradient de la fonction perte par rapport aux entrées comme nous le faisons pour les poids lors de l'entraînement du réseau [44].

La rétropropagation en tant qu'outil de design inverse peut donner la solution souhaitée. Cependant, elle n'est pas toujours totalement efficace. L'une des raisons est l'imprécision du réseau de neurones pour des relations physiques complexes. Ce problème peut être surmonté en augmentant la taille de l'ensemble d'entraînement ou en améliorant la précision du modèle. Une autre raison est que le dispositif peut être piégé dans un optimum local non souhaité lors du processus de rétropropagation. Pour pallier ce problème, des optimisations sont tentées avec différentes configurations initiales des variables d'entrées. Des alternatives à la descente de gradient, comme l'optimisation Adam pendant la rétropropagation, peuvent également contribuer à atténuer ce problème [44].

Il est important de noter que de nombreux problèmes n'ont pas de solutions uniques : plusieurs configurations de variables d'entrée peuvent donner la même sortie du réseau. Dans notre cas, cela se traduit par deux ensembles de nanoparticules produisant la même

couleur. La figure 3.6.1 illustre ce problème avec un exemple à une dimension. Dans notre cas, si seul la couleur produite importe et non la distribution de particules, ce problème n'a pas beaucoup de conséquences. En revanche, si l'on souhaite connaître toutes les configurations de nanoparticules produisant une couleur, il est alors nécessaire d'essayer plusieurs configurations de variables d'entrées initiales, ce qui peut s'avérer assez coûteux en termes de temps de calcul. On peut aussi réduire le nombre de réponses identiques du système en fixant certaines variables, réduisant ainsi la dimensionnalité du problème [44].

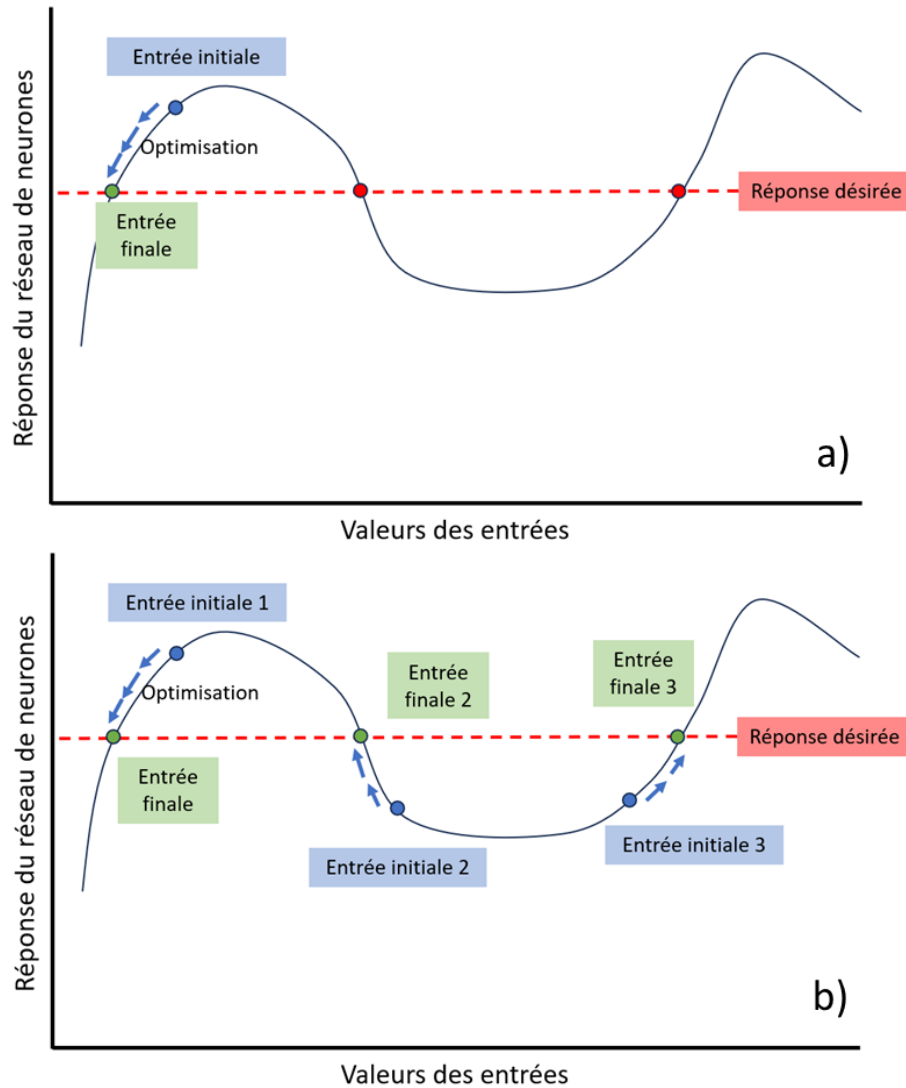


FIGURE 3.6.1 – Optimisation des valeurs d'entrées du réseau de neurones par rétropropagation pour une réponse souhaitée. Recherche du minimum de la fonction de perte a) avec un seul ensemble de variables d'entrées initiales b) avec plusieurs ensembles de variables d'entrées initiales

Chapitre 4

Constitution des ensembles de données

Ce chapitre aborde les ensembles de données que nous avons formé dans le but d'entraîner un réseau neuronal. Afin de créer ces ensembles de données, il est nécessaire de déterminer la réponse d'un vaste éventail de particules présentant des formes, des tailles et des matériaux variés. La diffusion de la lumière par des particules sphériques peut être modélisée de manière exacte par la théorie de Mie. Cependant, pour des particules de géométries différentes des sphères, des ellipsoïdes ou des cylindres infinis, les solutions exactes aux équations de Maxwell n'existent pas [5]. La résolution de ces équations se fait alors aux moyens de méthodes numériques comme l'approximation des dipôles discrets (*Discrete Dipole Approximation* : DDA) [10].

4.1 Approximation des dipôles discrets

En 1964, DeVoe a présenté l'idée fondamentale de la DDA, qu'il a appliquée pour étudier les propriétés optiques des agrégats moléculaires [22]. L'idée derrière la DDA est que l'on peut calculer la diffusion de la lumière pour une particule non sphérique en s'intéressant à l'interaction de chaque molécule individuelle de la particule avec l'onde incidente et avec la réémission de toutes les autres molécules excitées de la particule. La réémission de chaque molécule n'est pas indépendante mais est couplée aux radiations de chaque autre molécule. Ce concept a été utilisé notamment pour calculer l'attraction de van der Waals entre les molécules [10].

Dans la DDA, au lieu de s'intéresser à chaque molécule de la cible, on remplace celle-ci par un assemblage d'éléments cubiques ou sphériques disposés selon un réseau cubique. Ces éléments sont assez petits que pour être considérés comme des dipôles radiatifs. Grâce à cette approche, les équations de Maxwell sont simplifiées en un problème algébrique impliquant de nombreux dipôles couplés. Ainsi, la DDA s'est révélé être un outil puissant pour l'analyse des interactions lumière-matière dans des systèmes non sphériques et a ouvert de nouvelles perspectives dans la compréhension des phénomènes optiques complexes [10]. Le programme que nous avons utilisé pour la DDA est DDSCAT. C'est un logiciel disponible gratuitement qui applique la DDA pour calculer la diffusion et l'absorption de la lumière par des cibles de géométries arbitraires et d'indice de réfraction complexe [22].

En DDA, la particule interagit avec une onde incidente plane. Le champ local total $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ à la position \mathbf{r}_i d'un dipôle \mathbf{p}_i est la somme du champ incident $\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$ et de la contribution de tous les moments dipolaires \mathbf{p}_j des autres dipôles avec $j \neq i$. Il s'exprime comme suit [10, 45] :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i}^N \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \quad (4.1)$$

Où N est le nombre de dipôles et \mathbf{A}_{ij} est une matrice 3×3 . En tenant compte que la polarisation du dipôle i est $\mathbf{p}_i = \alpha_i \mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$, on peut réexprimer l'équation 4.1 comme [45] :

$$\mathbf{p}_i = \alpha_i \left[\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i}^N \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right] \quad (4.2)$$

La polarisabilité est donnée par la relation de Clausius-Mossotti [10] :

$$\alpha_i^{CM} = \frac{3d^3}{4\pi} \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} \quad (4.3)$$

Où d est l'espacement entre les dipôles dans le réseau cubique et ε_i la permittivité relative associée au dipôle i . Les termes $\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j$ de l'équation 4.1 sont alors obtenus en comparant l'équation 4.1 avec l'équation du champ électrique produit par un dipôle donnée par l'équation 2.11 [45] :

$$\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j = \left[k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} \times (r_{ij}^2 \mathbf{p}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j)) \right] \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \quad (i \neq j) \quad (4.4)$$

Où \mathbf{r}_{ij} est le vecteur reliant le dipôle i et le dipôle j , r_{ij} est la norme de ce vecteur et k est le nombre d'onde. Une fois la solution de l'équation 4.1 obtenue pour la particule désirée, les sections efficaces peuvent être obtenues grâce au vecteur de Poynting [10] :

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im} [(\mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}_j))^* \cdot \mathbf{p}_j], \quad (4.5)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \left[\text{Im}(\mathbf{p}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \mathbf{p}_j^*) - \frac{2}{3} k^3 |\mathbf{p}_j|^2 \right], \quad (4.6)$$

$$C_{sca} = C_{ext} - C_{abs} \quad (4.7)$$

L'équation 4.1 est résolue de manière itérative au moyen de l'algorithme du gradient conjugué. En commençant par une supposition initiale $\alpha_j^{(0)} \mathbf{E}_j^{(0)} = \mathbf{p}_j^{(0)}$, la méthode du gradient conjugué génère une séquence $\mathbf{p}_j^{(n)}$ ($n = 1, \dots$) qui converge de manière monotone vers la solution exacte pour $n = 3N$ et peut fournir une excellente approximation en beaucoup moins de $3N$ itérations. Ainsi, ce processus nécessite $O(kN^2)$ opérations où k est le nombre d'itérations. Toutefois, l'utilisation d'un algorithme de transformation de Fourier rapide (FFT) lors de l'obtention du produit $\mathbf{A}_{i,j} \cdot \mathbf{p}_j$ permet de réduire considérablement ce coût à $O(N \log(N))$ opérations [45].

Il est essentiel de subdiviser la cible en un nombre de dipôles approprié. La précision de l'approximation de la forme de la cible par un réseau de dipôles disposés selon un réseau cubique s'accroît à mesure que le nombre de dipôles utilisés augmente. Cependant, un grand nombre de dipôles devient rapidement difficile à gérer d'un point de vue computationnel. La figure 4.1.1 montre le temps CPU par itération de la DDA pour une direction d'incidence et un état de polarisation. Une fois que la solution pour cette direction est obtenue, des opérations additionnelles en $O(N)$ sont requises pour calculer la diffusion dans n'importe quelle autre direction. Si de nombreux angles de diffusion sont nécessaires, le temps CPU pour réaliser les calculs de diffusion peut être significatif [22, 45].

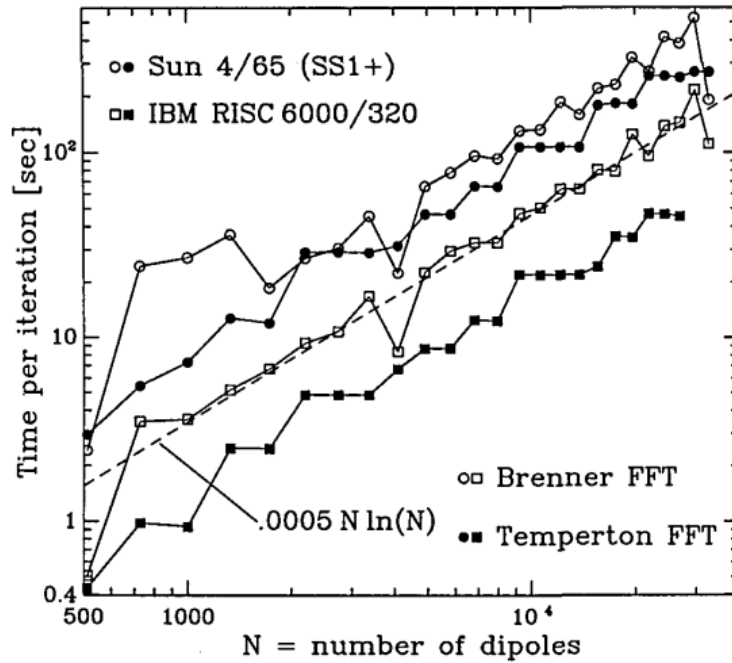


FIGURE 4.1.1 – Temps CPU par itération pour des cubes représentés par différents nombres de dipôles sur deux ordinateurs différents et avec deux routines FFT différentes [45].

La méthode d'approximation du dipôle discret s'est avérée être un outil puissant et flexible pour calculer la diffusion des ondes électromagnétiques par des particules de formes arbitraires ayant des paramètres de taille $x = 2\pi a_{eff}/\lambda < 10$, soit $a_{eff} < 1000nm$ pour les longueurs d'ondes dans le domaine spectral visible [10].

L'atout majeur de la DDA réside dans sa flexibilité totale en ce qui concerne la géométrie de la cible, étant restreinte uniquement par la nécessité d'utiliser une distance interdipolaire d qui est petite par rapport au volume de la cible et la longueur d'onde. Des études numériques confirment que le critère sur la longueur d'onde est correctement respecté lorsque [22] :

$$|m|kd < 1 \quad (4.8)$$

où m est l'indice de réfraction complexe de la cible et k est le nombre d'onde de la lumière incidente dans le vide. Cependant, on peut noter que lorsque $Im(m)$ devient grand, la DDA a cependant tendance à surestimer l'absorption de la cible [22].

4.2 Ensembles de données

Le modèle décrit dans la section 2.4 a été utilisé pour créer divers ensembles de données sur bases des réponses optiques des particules simulées au moyen de la DDA et de la théorie de Mie. Différentes formes de particules ont été utilisées pour former plusieurs de ces ensembles. Les trois ensembles de données utilisés sont :

- des sphères d'or et d'argent,
- des cubes d'or et d'argent,
- des parallélépipèdes rectangles d'or et d'argent

La configuration des ensembles de données pour les cubes et les sphères est la suivante :

n	Taille moyenne Au	Taille moyenne Ag	p_{Au}	Volume	X,Y,Z
1.0-2.0	10-150nm	10-150nm	0-100%		

TABLE 4.1 – Dataset pour les sphères et les cubes

"n" est l'indice de réfraction du milieu. Il varie de 1.0 à 2.0 par incréments de 0.1. La plupart des milieux transparents (air, verre, eau, plexiglas, ...) ont des indices qui se situent dans cet intervalle.

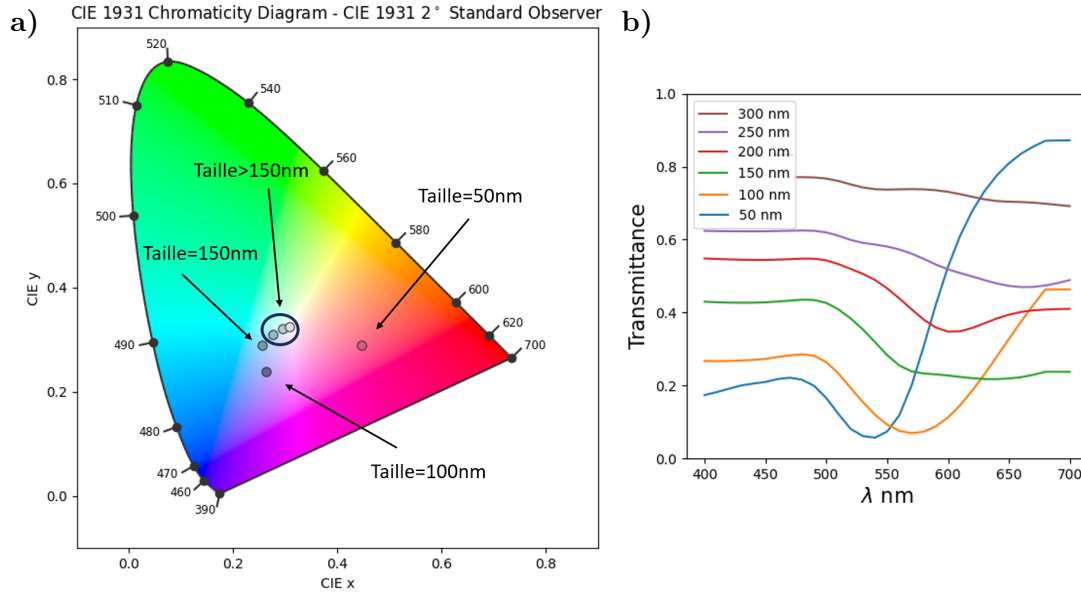


FIGURE 4.2.1 – a) Chromaticités des couleurs d'ensembles de cubes d'or en fonction de leurs tailles dans le vide [30]. b) Transmittances associées aux couleurs de a). $V_{particules} = 30nm^3$ et $n = 1$.

"Taille moyenne Au" et "Taille moyenne Ag" représentent les diamètres moyens des sphères ou les longueurs moyennes des arêtes des cubes. Ces tailles varient de 10 à 150 nm par incréments de 10 nm dans la distribution en taille des nanoparticules. Au-delà de ces tailles, la transmittance reste relativement constante en raison de l'élargissement et l'atténuation des résonances et des résonances multipolaires qui deviennent plus impor-

tantes [5]. Ces transmittances produisent des couleurs neutres dont les chromaticités sont très proches de celles de la lumière blanche de référence (D65). La figure 4.2.1, illustre ce phénomène pour des distributions de cubes d'or dont la taille moyenne varie 50 et 150 nm. On voit que pour les larges tailles, la transmittance est quasiment constante et donne donc des couleurs neutres.

" p_{Au} " est le pourcentage de particules d'or dans la distribution, prenant les valeurs 0, 25, 50, 75 ou 100%. Le mélange de particules d'or et d'argent peuvent donner des couleurs en dehors de celles produites par chacun des métaux individuellement comme le montre la figure 4.2.3.

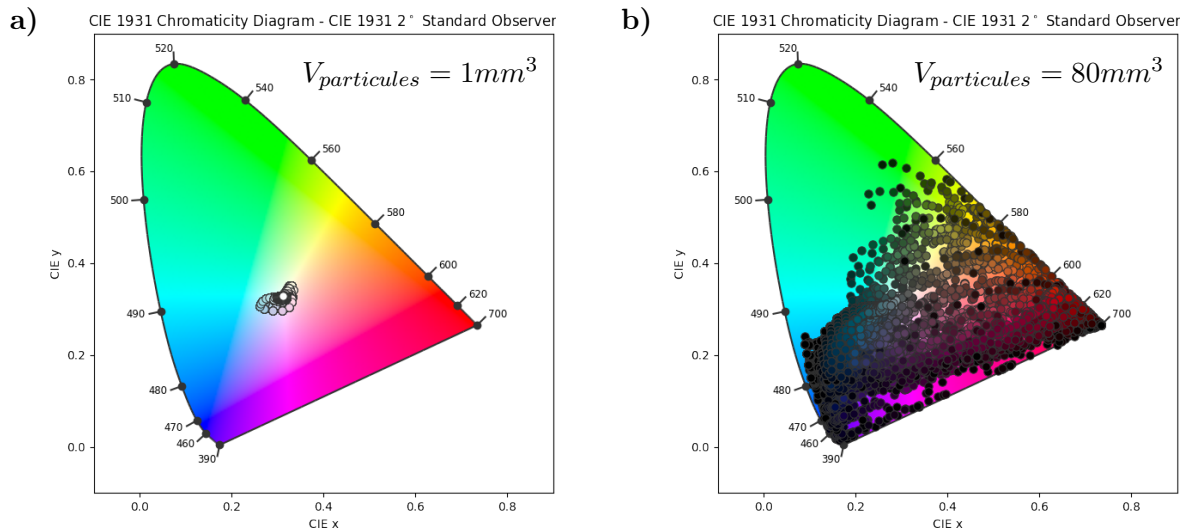


FIGURE 4.2.2 – Couleurs des cubes d'or et d'argent pour un volume de a) $V_{particules} = 1mm^3$, b) $V_{particules} = 80mm^3$. Les couleurs à l'intérieur des cercles sont les couleurs XYZ générées par les distributions de nanoparticules converties dans l'espace sRGB [30].

Finalement, "Volume" correspond au volume total de particules dans le milieu. Nous avons choisi de travailler avec un volume de particules plutôt qu'un nombre absolu de particules. Comme le montre l'équation 2.24 la transmittance diminue exponentiellement avec le produit du nombre de particules et de la section efficace. Si ce produit est trop faible, la transmittance est de ≈ 1 sur tout le spectre. En revanche, s'il est trop grand, on obtient une transmittance de ≈ 0 . Pour des dimensions inférieures à 150 nm, les valeurs maximales des sections efficaces d'extinction pour les particules de grandes tailles dépassent celles des particules de petites tailles. Travailler avec un volume de particules permet d'ajuster le nombre de particules à leurs tailles moyennes. Si l'on prend \bar{V} , le volume moyen des particules individuelles dans la distribution normale de taille. Alors, on peut déterminer le nombre de particules de chaque métal N_{metal} comme :

$$N_{metal} = \frac{V_{particules} * p_{metal}}{\bar{V}} \quad (4.9)$$

Il est important alors d'avoir l'intervalle de volume approprié pour obtenir une grande variété de couleurs. La figure 4.2.2 illustre les couleurs des distributions du jeu de données pour des volumes de a) $1mm^3$ et b) $80mm^3$. Les autres paramètres sont équivalents entre les deux graphes. Chaque point représente une ligne dans le jeu de données. Les couleurs à l'intérieur des points sont les couleurs en XYZ converties dans l'espace sRGB. On peut

voir qu'un trop faible volume mène à une faible diversité de couleurs et des couleurs trop neutres. En revanche, un trop grand volume mène à des chromaticités très variées mais à des couleurs très sombres.

Les volumes choisis afin d'avoir des plages de couleurs variées sont de 1mm^3 à 5mm^3 pour les sphères et de 0.5mm^3 à 2.5mm^3 pour les cubes. Le pas choisi pour la constitution du dataset est de 1mm^3 pour les sphères et 0.5mm^3 pour les cubes afin de garder un nombre constant de données. La raison pour laquelle les plages de volumes sont différentes entre les sphères et les cubes vient du fait qu'à taille équivalente, la section efficace d'extinction des cubes est beaucoup plus grande que celle des sphères. Ceci était déjà montré à la figure 2.2.6.

La figure 4.2.3 montre l'ensemble des couleurs obtenues dans les datasets pour des cubes d'or et d'argent. Chaque cercle correspond à une distribution différente de nanoparticule. La couleur à l'intérieur du cercle est la couleur correspondante projetée dans l'espace sRGB. La palette de couleur produite par les particules d'or et d'argent est en accord avec les résultats expérimentaux qu'on peut trouver dans la littérature [35, 46].

Les nanoparticules sphériques d'or (figures 4.2.3 **a**)) présentent une gamme de couleurs allant du rouge au bleu. Cette variation est attribuable au déplacement vers les grandes longueurs d'ondes de la résonance plasmonique lorsque l'indice de réfraction ou la taille des particules augmente [5]. Un phénomène similaire se produit avec les particules d'argent (figures 4.2.3 **c**)). Toutefois, étant donné que la résonance plasmonique de l'argent se situe à des longueurs d'ondes plus faibles, l'élargissement du maximum d'extinction avec l'augmentation de la taille conduit à l'apparition du jaune lorsque les particules sont plus grandes mais que l'indice de réfraction est proche de 1. Dans le cas des particules d'or, cet élargissement se traduit par une extinction des grandes longueurs d'ondes plus élevées et donc une teinte bleue.

Les particules cubiques (figures 4.2.3 **b**) et **d**)) produisent des couleurs similaires à celles des sphères pour les mêmes raisons. Cependant, il convient de souligner que des différences subsistent. En effet, la gamme de couleurs réalisable avec les cubes d'or se révèle moins étendue que celle des sphères d'or. Cela résulte des résonances multipolaires aux grandes longueurs d'ondes comme illustré à la figure 2.2.6. Contrairement à l'or, la gamme de couleur pour les cubes d'argent est plus large que pour les sphères d'argent. L'extinction plus marquée des longueurs d'onde supérieures permet de produire des teintes de bleu.

Le mélange de particules (figures 4.2.3 **e**) et **f**)) ouvre la voie à de nouvelles couleurs. En effet, bien que les particules d'or ou d'argent individuelles ne puissent engendrer du vert, leur combinaison le permet.

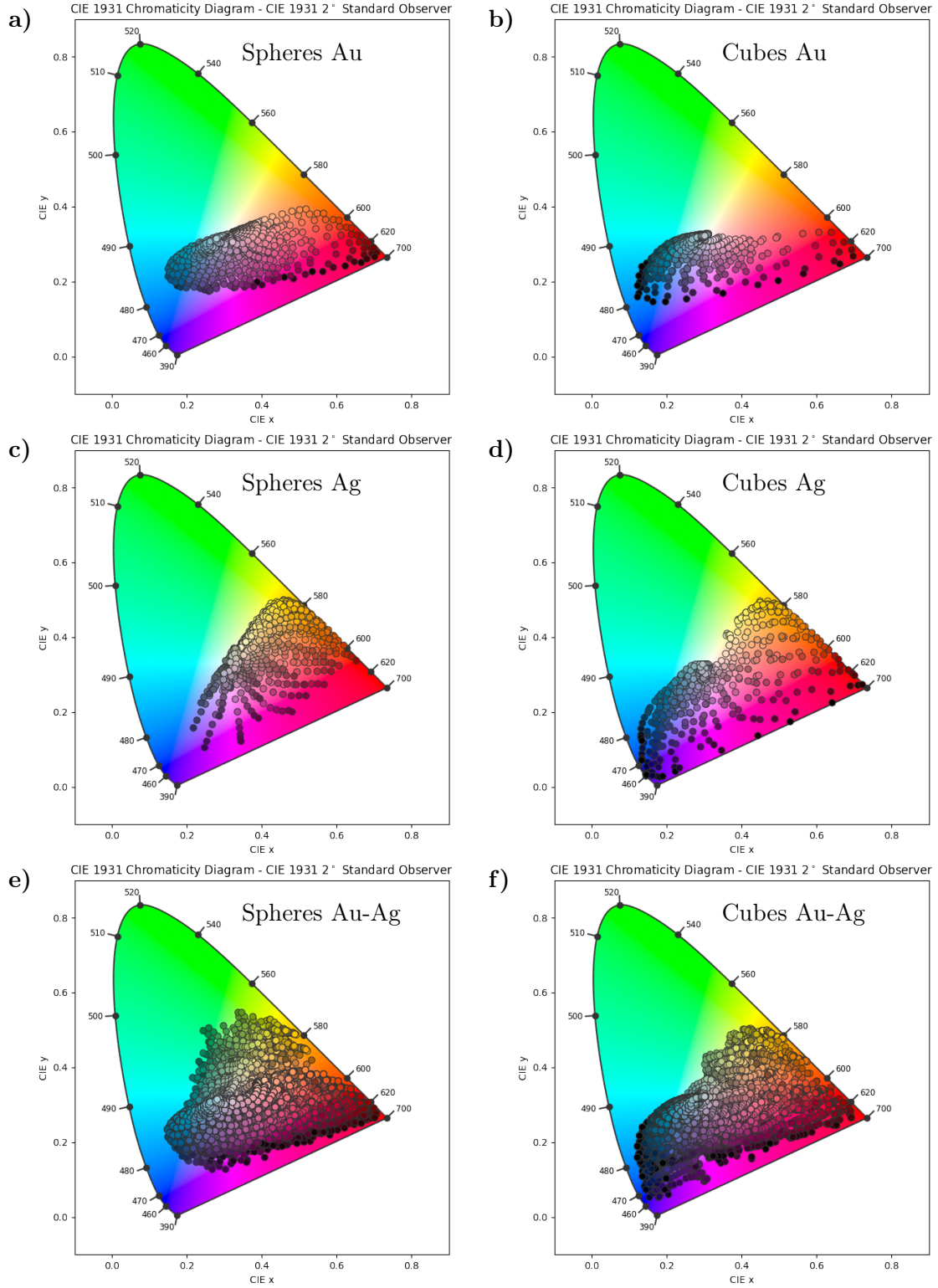


FIGURE 4.2.3 – Couleurs obtenues avec des sphères d’or (a), des sphères d’argent (c), des mix de sphères d’or et d’argent (e), des cubes d’or (b), des cubes d’argent (d), des mélanges de cubes d’or et d’argent (f). Les couleurs à l’intérieur des cercles sont les couleurs XYZ générées par les distributions de nanoparticules converties dans l’espace sRGB [30].

Dans le cas des parallélépipèdes rectangles, il est nécessaire de spécifier les dimensions du côté de la base carrée a et du côté allongé b . Les tailles moyennes de a prennent les mêmes valeurs que les tailles moyennes dans le dataset des cubes. La longueur de b varie de 125% à 200% de la longueur de a , avec des incréments de 25%. Le dataset associé aux parallélépipèdes rectangles présente la structure suivante :

n	a Au	a Ag	b Au	b Ag	p_{Au}	Volume	X,Y,Z
1.0-2.0	10-150nm	10-150nm	125-200%	125-200%	0-100%		

TABLE 4.2 – Dataset pour les parallélépipèdes

Concernant les cubes et les sphères, les ensembles de données ont été construits de manière uniforme, où chaque variable couvre l'ensemble des valeurs possibles. En revanche, celui des parallélépipèdes rectangles a suivi une approche différente. Chacune des variables a été initialisée de manière aléatoire. Cette méthode est utilisée car le nombre de données pour les sphères et les cubes est déjà substantiel (99 000 points). L'introduction d'une deuxième dimension à la taille des parallélépipèdes entraînerait une multiplication par 16 de la taille du jeu de données. Une telle expansion engendrerait des contraintes temporelles lors de l'entraînement d'un réseau neuronal. Par conséquent, les paramètres du jeu de données sont générés aléatoirement, formant un ensemble total de 100 000 points.

La figure 4.2.4 illustre les couleurs présentes dans le jeu de données relatif aux parallélépipèdes rectangles. On observe une forte similitude entre ces teintes et celles produites par les cubes. Cette similitude peut être expliquée par l'orientation aléatoire des particules. Lorsque les particules adoptent des orientations aléatoires, la section efficace d'extinction résultante est la moyenne des sections efficaces d'extinction de toutes les orientations possibles. Ainsi, le décalage vers les longueurs d'ondes supérieures de la fréquence de résonance, qui se produit lorsque la particule est orientée parallèlement au champ électrique, est atténué par les autres orientations. Toutefois, il est à noter une légère prédominance des distributions de tailles conduisant à des teintes bleues, attribuée à ce décalage spécifique. On peut aussi remarquer des couleurs légèrement plus sombres qui peuvent être attribuées à des sections efficaces d'extinction plus importantes. Ces sections efficaces plus importantes mène à une gamme de volume allant de $5mm^3$ à $10mm^3$ par incrément de $1mm^3$.

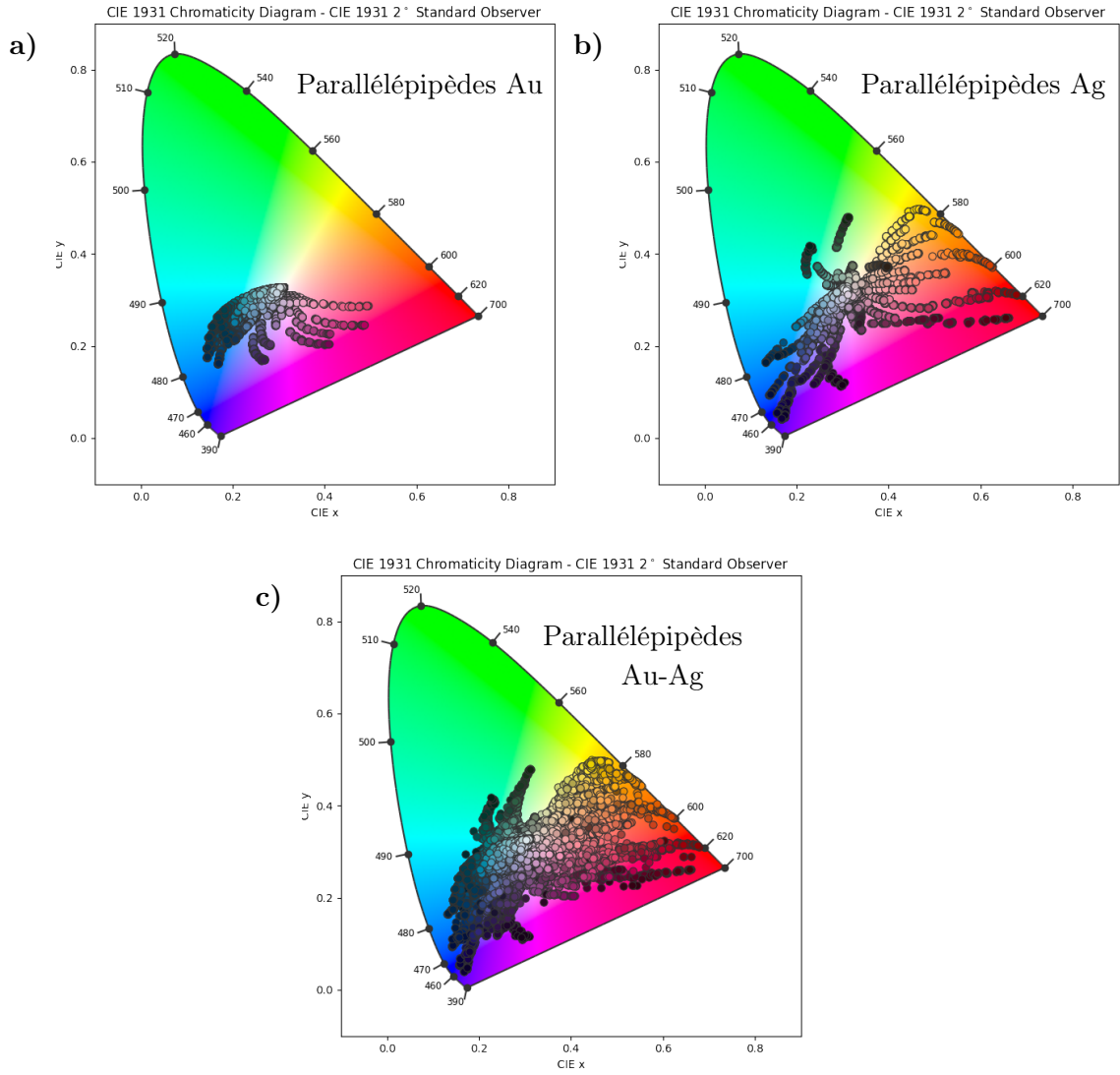


FIGURE 4.2.4 – Couleurs obtenues avec des parallélpipèdes rectangles d’or (a), parallélpipèdes rectangles d’argent (b), d’or et d’argent (c). Les couleurs à l’intérieur des cercles sont les couleurs XYZ générées par une distribution de nanoparticules converties dans l’espace sRGB [30].

Chapitre 5

Résultats et discussions

Les ensembles de données présentés dans le précédent chapitre ont été employés pour entraîner des réseaux de neurones en vue de prédire les couleurs plasmoniques de matériaux contenant des particules d’or et d’argent. Ces réseaux de neurones ont ensuite été inversés afin de déterminer les paramètres d’un ensemble de nanoparticules permettant la production d’une couleur souhaitée. Ce chapitre évalue les performances des réseaux de neurones lors de leur entraînement sur les ensembles de données des cubes et des sphères et présente les résultats obtenus pour la résolution du problème inverse. Il est à noter que les résultats concernant les réseaux neuronaux appliqués aux ensembles de données des parallélépipèdes rectangles ne sont pas présentés, car ces réseaux ne démontrent pas encore des performances satisfaisantes.

5.1 Prédictions des couleurs plasmoniques grâce à un réseau de neurones

Les datasets décrits dans la section précédentes ont été utilisés afin d’entraîner un réseau de neurones. Dans un premier temps, nous avons divisé chaque ensemble de données en cinq ensembles distincts, chacun correspondant à une proportion spécifique de particules d’or (0 %, 25 %, 50 %, 75 % et 100 %). Cette démarche présente un double intérêt : premièrement, la taille moyenne des particules d’argent n’a pas de pertinence dans l’apprentissage lorsque la proportion de particules d’or est de 100 %. De même, la taille des particules d’or devient inutile lorsque leur proportion est de 0 %. Maintenir une variable d’entrée superflue peut entraver l’apprentissage du réseau neuronal. La deuxième raison est que beaucoup de couleurs similaires sont produites avec différentes concentrations. Fractionner ainsi le dataset permet de faciliter la résolution du problème inverse en réduisant le nombre de données produisant des réponses similaires du réseau.

Par la suite, chaque jeu de données a été divisé en ensembles distincts d’entraînement et de test grâce à la validation croisée Kfold. Le nombre de plis est de 4. La forme du modèle choisi est un réseau de neurones entièrement connecté de 3 couches cachées de 200 neurones créé grâce à la librairie Tensorflow [47]. Il prend en entrée la taille moyenne de chaque distribution de particules (ou une seule si la concentration d’un des deux métaux est de 0%), le volume de particules, ainsi que l’indice du milieu. Le taux d’apprentissage est $\alpha = 0.002$ et une légère régularisation L^2 avec $\lambda = 0.0002$ est appliquée pour prévenir l’*overfitting*. La fonction perte à minimiser est l’erreur moyenne absolue en pourcentage :

$$J(\theta) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X(\theta)_{\text{pred},i} - X_{\text{true},i}| + |Y(\theta)_{\text{pred},i} - Y_{\text{true},i}| + |Z(\theta)_{\text{pred},i} - Z_{\text{true},i}|}{(X_{\text{true},i} + Y_{\text{true},i} + Z_{\text{true},i})} \quad (5.1)$$

où N représente le nombre d'éléments prédits. Les fonctions pertes pour les concentrations de sphères et de cubes en fonction chaque itération de l'apprentissage (*Epochs*) sont présentes à la figure 5.1.1 pour les concentrations de 0, 50 et 100% de chaque métal. Le reste des concentrations est présenté dans l'annexe A. Elles convergent pour l'ensemble des 4 plis. En ce qui concerne l'ensemble de test, la convergence s'établit pour l'ensemble des plis autour de $J(\theta)$ allant de 1.2% à 1.7% pour les sphères et 1.5% à 2.5% pour les cubes. Cette erreur légèrement supérieure pour les cubes peut s'expliquer par une distribution moins uniforme des couleurs dans l'espace XYZ due à la plus grande complexité des sections efficaces pour les cubes. Lorsque la concentration en l'un des métaux est de 0% l'erreur sur l'ensemble de test est légèrement plus élevée que dans les autres cas. Cette hausse de l'erreur peut être attribuée à la plus faible quantité de données disponibles.

Comme précisé dans la section 2.3.1, la perception des différences de couleurs n'est pas homogène dans l'ensemble de l'espace XYZ [28]. Par conséquent, la fonction de perte en elle-même ne fournit pas une évaluation complète de la qualité des prédictions. C'est pourquoi il est pertinent de confronter les couleurs prédites à leurs valeurs réelles en se basant sur le ΔE_{2000} .

Les figures 5.1.2 et 5.1.3 (a),(c),(e) mettent en évidence les différences de couleurs ΔE_{2000} entre les prédictions du réseau de neurones et les couleurs des ensembles de test du dernier pli pour des particules sphériques et cubiques, avec différentes concentrations en or $p_{Au} = 0\%$, 50% et 100% et en argent $p_{Ag} = 0\%$, 50% et 100%. Les concentrations en or $p_{Au} = 25\%$ et 75% et en argent $p_{Ag} = 25\%$ et 75% sont présentées dans l'annexe B. On remarque que le ΔE_{2000} moyen est inférieur à 1 pour les particules sphériques d'or et dans les cas où deux métaux sont présents dans le matériau. L'erreur est un peu plus élevée pour les particules d'argent seules et les cubes d'or. Ceci est probablement dû au nombre réduit de données dans le jeu de données. De plus, une légère augmentation du ΔE_{2000} est observée dans le cas des particules cubiques. Cependant, étant donné qu'un $\Delta E_{2000} < 1$ indique une différence de couleur indiscernable à l'œil nu, et qu'un ΔE_{2000} entre 1 et 2 indique des couleurs très proches, ces résultats peuvent être considérés comme tout à fait acceptables. Cependant, il est notable que le ΔE_{2000} reste sensible, même en présence d'erreurs relatives faibles sur les coordonnées XYZ. Étant majoritairement présentes dans la zone inférieure du diagramme de chromaticité, les couleurs générées par des particules d'or et d'argent résident dans la région où l'œil est particulièrement réceptif aux variations chromatiques, comme l'illustre la figure 2.3.2 a).

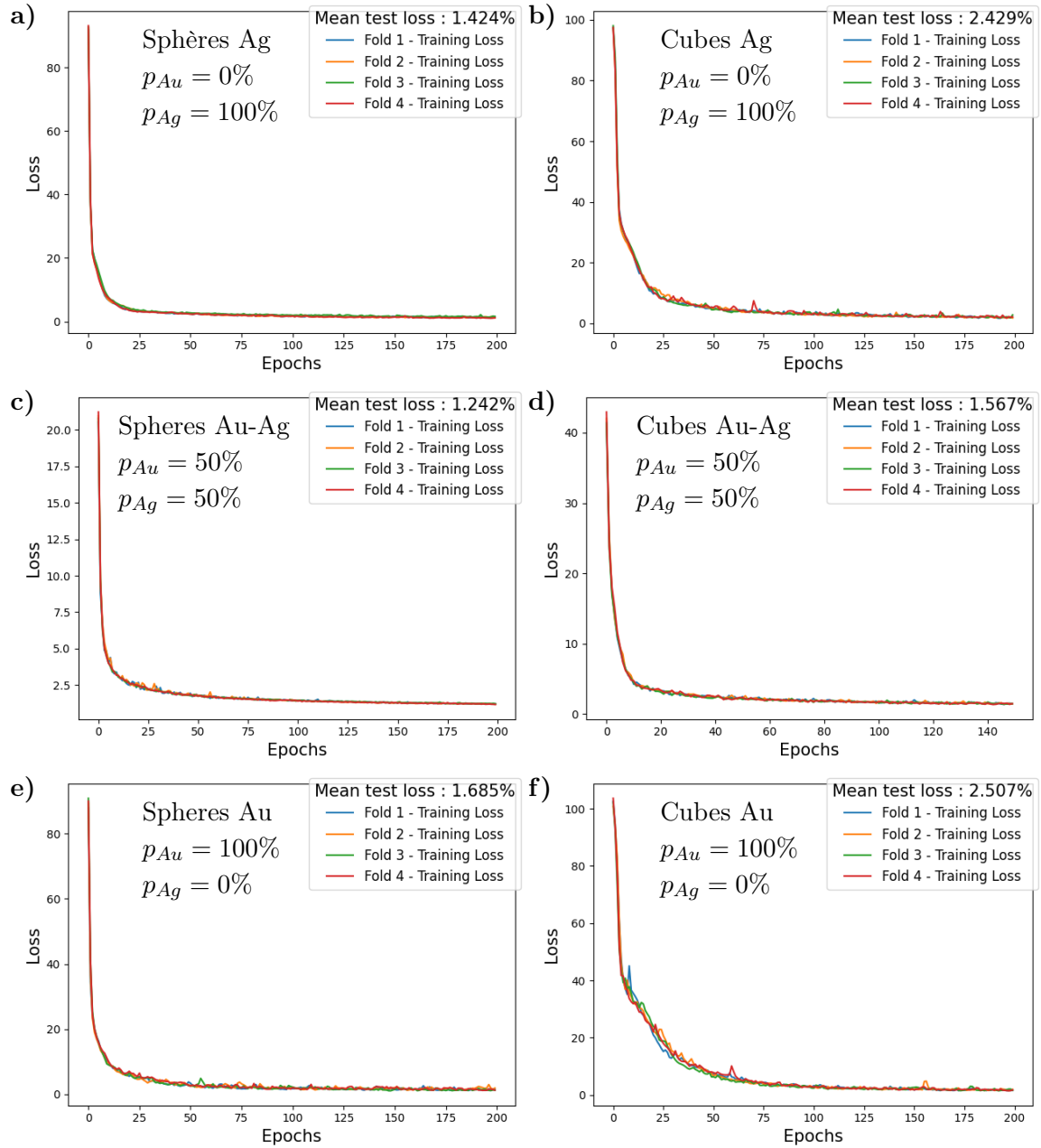


FIGURE 5.1.1 – Fonctions de perte pour l'ensemble d'entraînement pour chaque plis (*Fold*) pour des particules sphériques (a),c),d) et cubiques (b),d),f)) avec une concentration d'or p_{Au} et d'argent p_{Ag} de 0,50 et 100%. "Mean test loss" est l'erreur moyenne sur l'ensemble de test pour tous les plis.

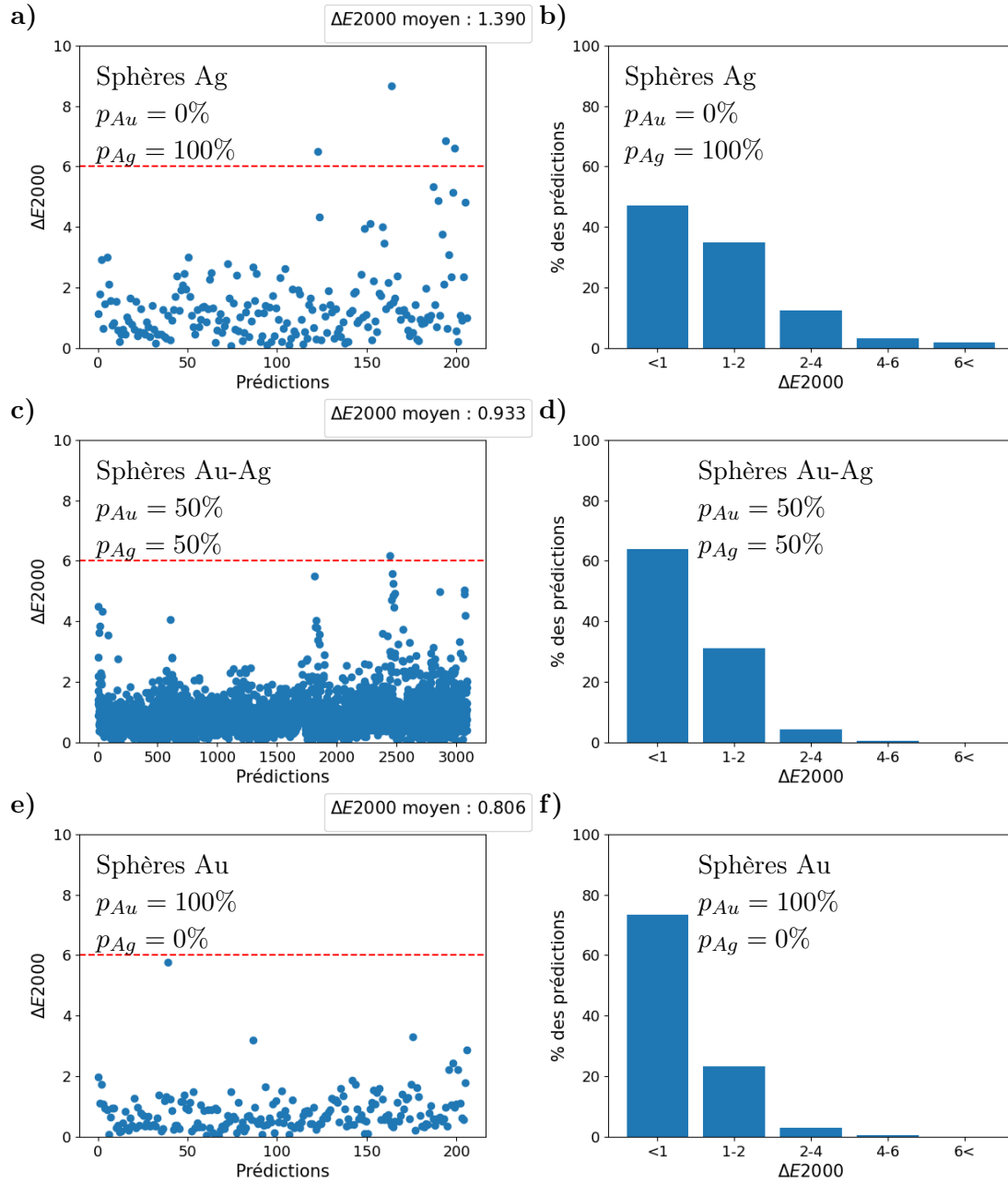


FIGURE 5.1.2 – (a),c),e)) Différence de couleur ΔE_{2000} entre les prédictions du réseau de neurones et les couleurs du dataset des particules sphériques, pour des concentrations en or p_{Au} et en argent p_{Ag} de 0,50 et 100%. (b),d,f)) Pourcentage de prédictions ayant une différence ΔE_{2000} inférieure à 1, comprise entre 1 et 2, 2 et 4, 4 et 6 et plus de 6.

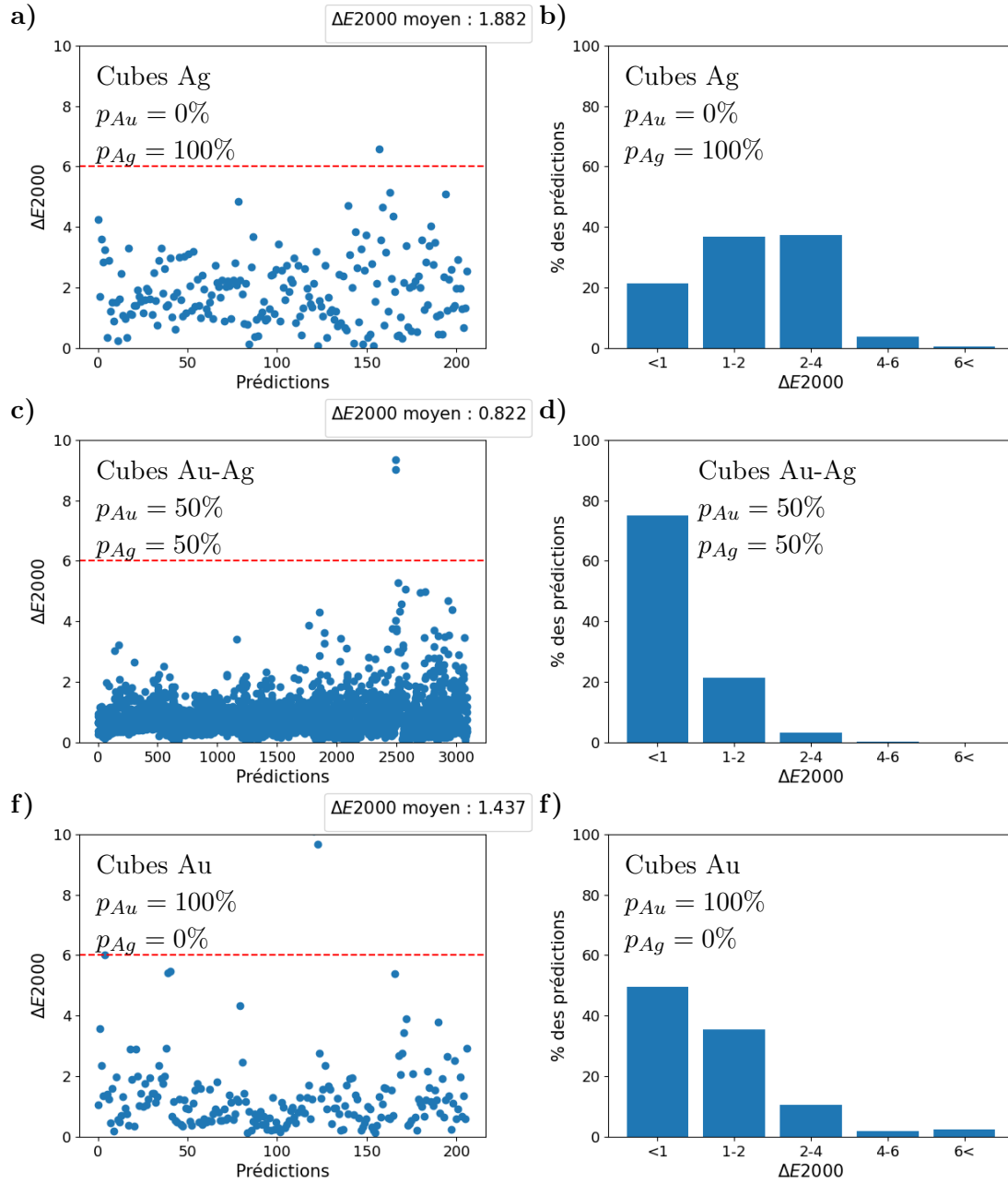


FIGURE 5.1.3 – (a),c),e)) Différence de couleur ΔE_{2000} entre les prédictions du réseau de neurones et les couleurs du dataset des particules cubiques, pour des concentrations en or p_{Au} et en argent p_{Ag} de 0,50 et 100%. (b),d),f)) Pourcentage de prédictions ayant une différence ΔE_{2000} inférieure à 1, comprise entre 1 et 2, 2 et 4, 4 et 6 et plus de 6.

5.2 Résolution du problème inverse grâce à l'optimisation des entrées

Après avoir entraîné le réseau neuronal pour générer des prédictions satisfaisantes, on peut inverser ce processus. Le but est ici de fournir une couleur spécifique $(XYZ)_{cible}$ au réseau neuronal et d'obtenir les paramètres d'entrée correspondants à cette couleur. Cette démarche nécessite, dans un premier temps, de fournir des valeurs aléatoires pour les en-

trées du réseau. En réponse, le modèle produit une prédiction $(XYZ)_{pred}$ pour la couleur du matériau et calcule la valeur de la fonction de perte associée à $(XYZ)_{cible}$ qui est la même que celle utilisée lors de l'entraînement du modèle (équation 5.1). On peut alors utiliser l'algorithme Adam pour ajuster les valeurs des entrées et obtenir une distribution qui génère des couleurs similaires.

Le défi inhérent à cette approche réside dans la symétrie des données. Dans un jeu de données, plusieurs ensembles d'entrées peuvent conduire à des couleurs $(XYZ)_{pred}$ similaires. Pour diminuer le nombre de distributions donnant une couleur similaire, nous avons fractionné le dataset selon les proportions de particules d'or (0, 25, 50, 75 et 100%). À cet effet, cinq modèles ont été formés pour chaque dataset. Chaque modèle a été entraîné avec une proportion différente de particules d'or fixe.

Il est aussi possible de fixer certaines entrées lors de l'optimisation. Par exemple, on peut présumer qu'un utilisateur cherchant à obtenir les meilleurs paramètres pour une couleur donnée connaîtrait le volume de particules ou l'indice de réfraction du milieu dans lequel il souhaite placer les particules. L'ajustement des entrées se fait alors sur les paramètres restants.

Malgré cela, des symétries peuvent demeurer au sein des données. Pour déceler toutes les paires de tailles engendrant la même couleur, nous adoptons l'approche de l'optimisation multi-démarrages en lançant l'algorithme d'optimisation à partir de multiples points de départ, plutôt que d'un seul. Chaque point de départ initial est choisi de manière aléatoire parmi différentes positions dans l'espace du jeu de données.

Nous avons cherché à retrouver les distributions permettant de générer des couleurs désirées. Pour cela, nous avons sélectionné 6 couleurs pouvant être générées par 10 distributions présentes dans les ensembles de tests des modèles entraînés. Les distributions ainsi recherchées n'ont pas servi de données d'entraînement. Les paramètres de ces distributions figures dans la table 5.1. Ils produisent des couleurs dont les coordonnées XYZ diffèrent au maximum de 2% (erreur maximale du réseau de neurones) avec $(XYZ)_{cible}$.

Les paramètres recherchés par optimisation des entrées sont la taille moyenne de chaque type de particules, l'indice de réfraction du milieu et le volume de particules de la distribution. L'optimiseur utilisé est l'algorithme Adam avec un taux d'apprentissage $\alpha = 0.005$. L'optimisation s'arrête lorsque la fonction de perte est inférieure à 0.1% ou que le nombre d'itérations de l'optimiseur dépasse 1500. Après 20 tentatives avec différentes valeurs aléatoires d'entrée initiales, nous retenons, pour chaque distribution, les entrées optimisées les plus proches.

La figure 5.2.1 montre la valeur de la fonction perte et les erreurs absolues entre les distributions recherchées et celles obtenues. On peut voir qu'il y a bien une convergence de la réponse du réseau de neurones vers une couleur quasi identique. La valeur de la fonction perte est inférieure à 2% pour toutes les prédictions. Les distributions 0,1,2,3 ont bien été retrouvées. L'erreur sur tous est inférieur à l'incrément de ces paramètres dans le dataset (0.1 pour n , $10nm$ pour les tailles moyennes des particules et $5mm^3$ pour le volume). En revanche, les autres distributions ont toutes un paramètre dont l'erreur n'est pas acceptable. Une explication à ces erreurs serait que les paramètres de distributions convergent vers une distribution différente donnant une couleur similaire. Pour en être sûr, il faudrait,

au moyen de la DDA, simuler la couleur des ensembles de particules dont les paramètres sont exactement ceux de la table ??

Augmenter le nombre de tentatives avec des valeurs d'entrées initiales aléatoires permet de faire diminuer cette erreur. Cependant, cela s'avère très vite couteux d'un point de vue ressources. La figure 5.2.2 montre les erreurs des prédictions lorsque le nombre d'entrées initiales aléatoires est de 40. On peut voir une nette amélioration des résultats. Il serait intéressant d'utiliser une autre méthode que l'initialisation aléatoire des paramètres de distribution, permettant de balayer le domaine du dataset.

	$(XYZ)_{cible}$	n	Taille Au	Taille Ag	Volume	Proportion Au	Forme
0	40, 40, 55	1.8	40	80	50.0	0.25	sphères
1	65, 57.5, 42.5	1.0	30	40	20.0	0.5	cubes
2	7.6, 11.5, 26.2	1.7	10	/	5.0	1	cubes
3	51.2, 39.4 , 52.5	1.5	/	10	5.0	0	cubes
4		1.1	40	120	15.0	0.75	cubes
5	39.8, 38.6, 69.7	1.9	10	/	10.0	1	sphères
6	21.0 28.2 49.4	1.8	10	20	5.0	0.5	cubes
7		1.5	40	140	15.0	0.75	cubes
8		1.4	70	60	20.0	0.75	cubes
9		1.3	70	140	20.0	0.75	cubes

TABLE 5.1 – Distributions recherchées

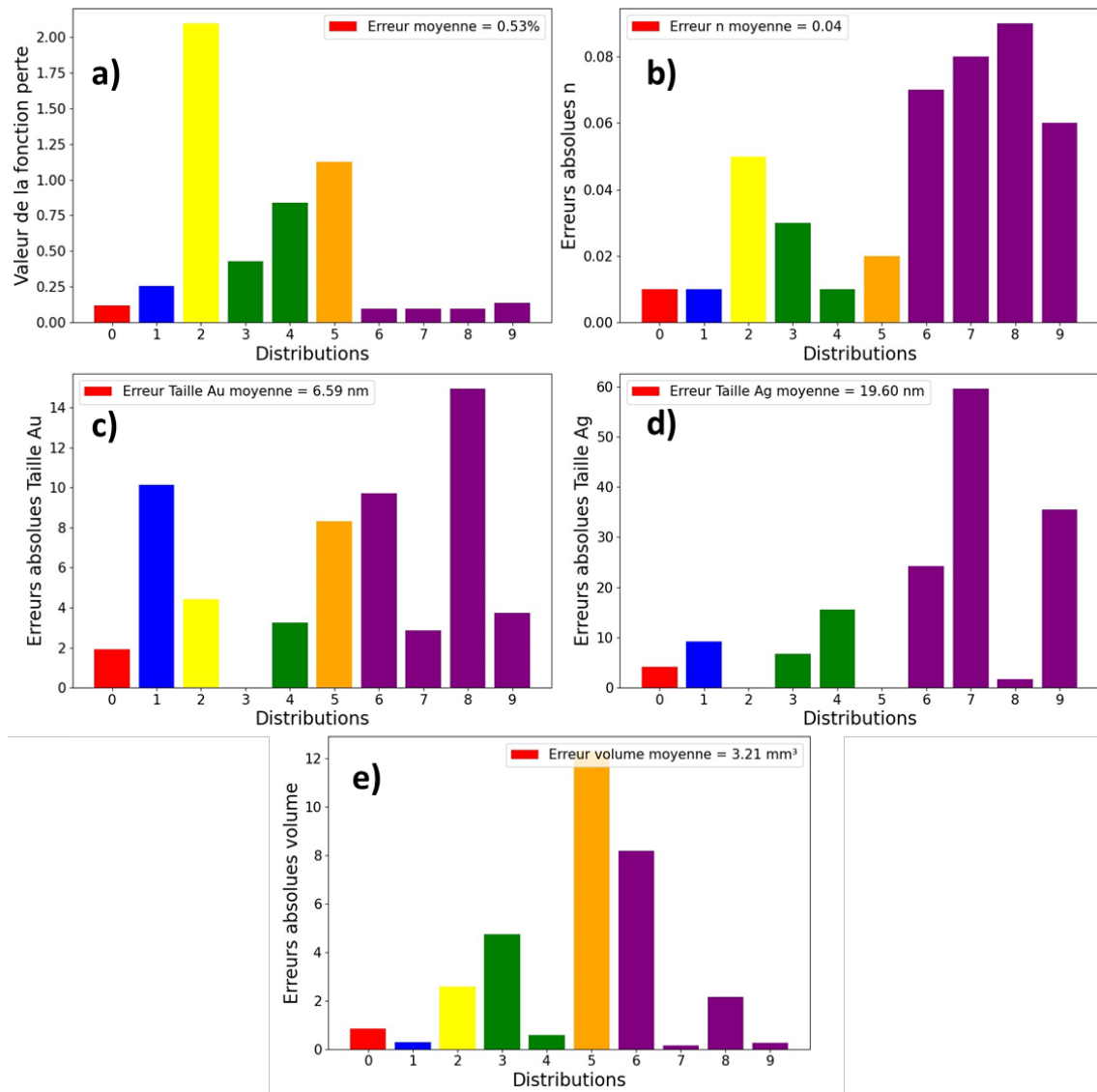


FIGURE 5.2.1 – Erreurs pour l’optimisation des données d’entrée pour 20 entrées initiales aléatoires par distribution

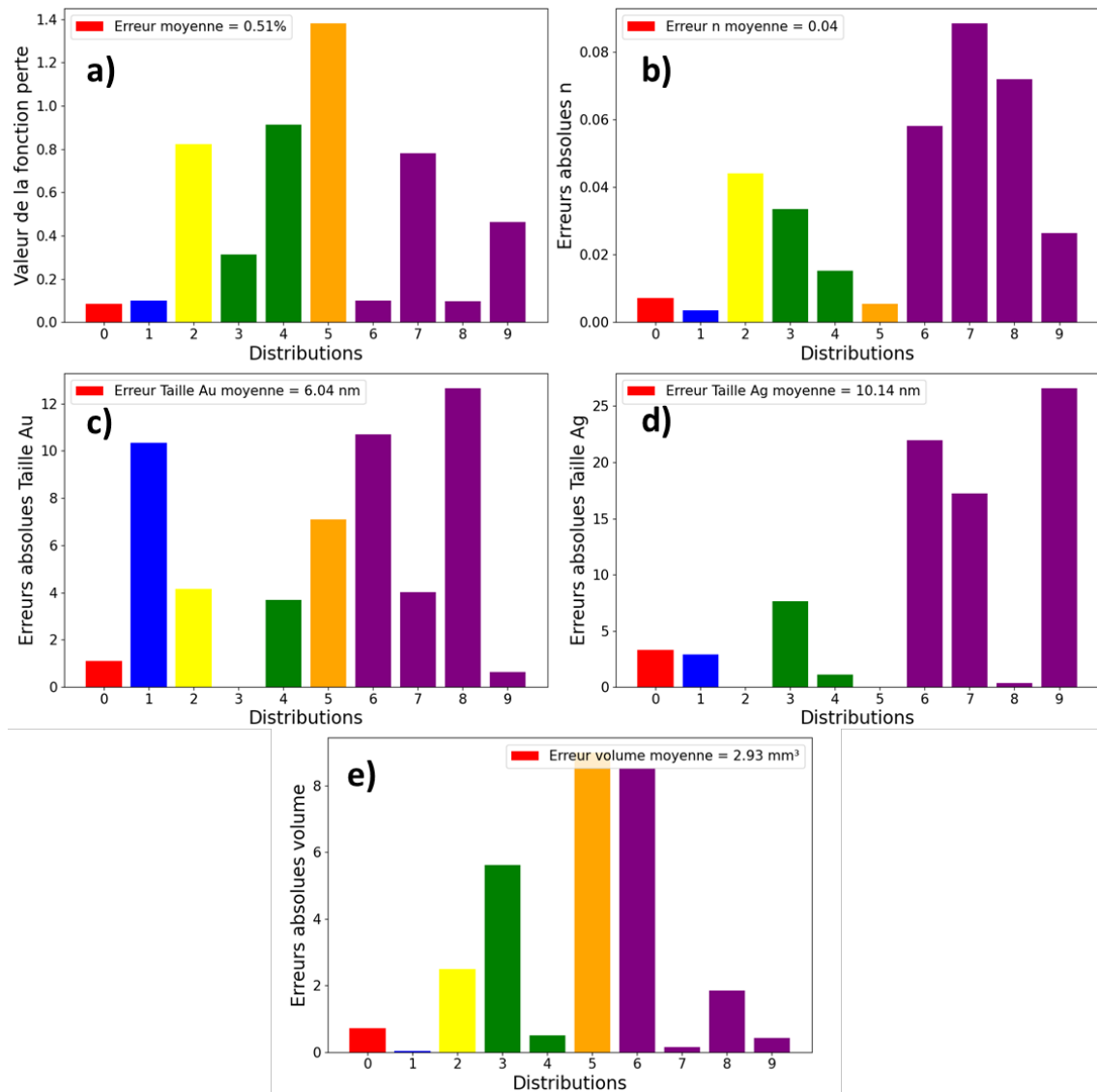


FIGURE 5.2.2 – Erreurs pour l’optimisation des données d’entrée pour 40 entrées initiales aléatoires par distribution

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

La couleur représente l'une des sources les plus riches d'informations sensorielles dans notre vie quotidienne. À travers l'histoire, la fascination pour les couleurs a motivé les efforts humains visant à produire des colorants de plus en plus nouveaux et meilleurs. Des peintures rupestres du Paléolithique au développement des premiers colorants synthétiques au milieu du 19e siècle, la quête de colorants plus purs, résistants à la décoloration et respectueux de l'environnement est restée très active [3].

Les nanoparticules métalliques apparaissent comme des candidats prometteurs pour relever ces défis. En effet, ces structures présentent de larges sections d'absorption et de diffusion résonante, offrant ainsi des propriétés optiques intéressantes [2].

Lors de ce mémoire, nous avons montré que l'intégration du machine learning permet de prédire avec précision les couleurs plasmoniques générées par des ensembles de particules d'or et d'argent. La prédiction précise des propriétés plasmoniques est généralement un processus complexe et exigeant en ressources, basé sur des modèles théoriques ou numériques. Le machine learning intervient en développant des modèles prédictifs qui sont plus rapides et tout aussi précis que les approches traditionnelles, ce qui permet d'explorer un large éventail de conditions et de paramètres en moins de temps.

Le deuxième chapitre de ce mémoire a permis de détailler les lois physiques et le modèle optique permettant de simuler la réponse optique d'un ensemble de particules. Les résultats de ce modèle produisent des couleurs semblables aux couleurs expérimentales retrouvées dans la littérature [35, 46]. La principale limite de celui-ci est qu'il néglige les interactions entre les particules proches qui peuvent avoir un effet crucial sur la couleur du matériau [10]. Il serait intéressant à l'avenir de corriger ce modèle afin de dépasser cette limite.

Le troisième chapitre a permis de détailler les concepts fondamentaux des réseaux neuronaux artificiels. Il décrit les neurones artificiels, l'architecture des réseaux de neurones, ainsi que les mécanismes de propagation en avant et de rétropropagation. Cette section traite également des notions d'*underfitting*, d'*overfitting* et de régularisation, qui jouent un rôle crucial dans un apprentissage efficace. Enfin, ce chapitre se penche sur la rétro-ingénierie des réseaux neuronaux, en expliquant comment utiliser un réseau neuronal entraîné pour rechercher les paramètres d'entrée optimaux.

Le quatrième chapitre décrit la conception des ensembles de données servant à l'entraînement des réseaux de neurones. Il explique les outils numériques utilisés habituellement

lors de la simulation des réponses optiques des nanoparticules ainsi que leurs limitations. Il permet de décrire les variables importantes du modèle optique et donne une première idée de leur impact sur les couleurs des ensembles de particules.

Enfin, le cinquième chapitre explore les prédictions des couleurs plasmoniques obtenues par le biais d'un réseau de neurones. Il détaille les hyperparamètres employés lors de l'entraînement de ces réseaux, ainsi que leurs performances sur les ensembles d'entraînement et de test. Il met également en évidence les variations perceptuelles entre les couleurs prédites et celles présentes dans le jeu de données. Il est observé que le réseau de neurones est en mesure de prédire des couleurs avec une précision telle que la différence par rapport à celles simulées de manière conventionnelle est à peine perceptible à l'œil nu. Il montre aussi qu'il est possible d'utiliser les modèles entraînés afin de répondre à la problématique inverse en optimisant non pas les poids du réseau comme lors de l'entraînement mais plutôt en optimisant les paramètres d'entrées. Des paramètres d'ensembles de particules contenues dans les jeux de données ont ainsi pu être retrouvées sur seule base de la couleur qu'elles produisaient. Toutefois, il est important de noter que les performances du réseau de neurones peuvent être encore améliorées. Il serait intéressant d'intégrer la mesure de la différence visuelle entre deux couleurs (ΔE_{2000}) à la fonction de perte lors de l'entraînement du réseau de neurones plutôt que de simplement l'utiliser comme une seconde métrique. De plus, l'initialisation aléatoire des entrées lors de la résolution du problème inverse n'est pas optimale d'un point de vue ressources.

Ce mémoire, en tant que "preuve de concept", illustre la faisabilité de l'intégration du machine learning pour le design inverse dans l'étude des couleurs plasmoniques. Dans la perspective à venir, il serait enrichissant d'étendre cette étude à d'autres matériaux plasmoniques. L'ajout d'autres métaux nobles, tels que le cuivre, pourrait étendre la palette de couleurs disponibles. La prise en compte d'autres distributions de tailles, comme des distributions bimodales, ainsi que l'exploration de diverses structures, telles que les agencements surfaciques, et de formes de nanoparticules, comme les prismes triangulaires, pourrait également offrir des perspectives intéressantes pour les recherches futures.

Bibliographie

- [1] Frank NEUBRECH, Xiaoyang DUAN et Na LIU : Dynamic plasmonic color generation enabled by functional materials. *Science Advances*, 6(36):eabc2709, septembre 2020. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- [2] Lei SHAO, Xiaolu ZHUO et Jianfang WANG : Advanced Plasmonic Materials for Dynamic Color Display. *Advanced Materials*, 30(16):1704338, 2018. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201704338>.
- [3] Pablo CENCILLO-ABAD, Daniel FRANKLIN, Pamela MASTRANZO-ORTEGA, Javier SANCHEZ-MONDRAGON et Debashis CHANDA : Ultralight plasmonic structural color paint. *Science Advances*, 9(10):eadf7207, 2023.
- [4] The British Museum - Lycurgus Cup. https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1. Consulté le 20/08/2023.
- [5] Stefan A. MAIER : Localized Surface Plasmons. In Stefan A. MAIER, éditeur : *Plasmonics : Fundamentals and Applications*, pages 65–88. Springer US, New York, NY, 2007.
- [6] Amanda J. HAES, Douglas A. STUART, Shuming NIE et Richard P. VAN DUYNE : Using Solution-Phase Nanoparticles, Surface-Confined Nanoparticle Arrays and Single Nanoparticles as Biological Sensing Platforms. *Journal of Fluorescence*, 14(4):355–367, juillet 2004.
- [7] John PEURIFOY, Yichen SHEN, Li JING, Yi YANG, Fidel CANO-RENTERIA, Brendan G. DELACY, John D. JOANNOPOULOS, Max TEGMARK et Marin SOLJAČIĆ : Nanophotonic particle simulation and inverse design using artificial neural networks. *Science Advances*, 4(6):eaar4206, juin 2018.
- [8] J. A. ARZOLA-FLORES et A. L. GONZÁLEZ : Machine Learning for Predicting the Surface Plasmon Resonance of Perfect and Concave Gold Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(46):25447–25454, novembre 2020.
- [9] Joshua BAXTER, Antonino CALÀ LESINA, Jean-Michel GUAY, Arnaud WECK, Pierre BERINI et Lora RAMUNNO : Plasmonic colours predicted by deep learning. *Scientific Reports*, 9(1):8074, mai 2019.
- [10] Michael QUITEN : Beyond Mie’s Theory I – Nonspherical Particles. In *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, pages 245–316. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Section : 9 _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527633135.ch9>.
- [11] Craig F. BOHREN et Donald R. HUFFMAN : Absorption and Scattering by an Arbitrary Particle. In *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pages 57–81. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, décembre 2007.
- [12] Katherine A. WILLETS et Richard P. VAN DUYNE : Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):267–297, mai 2007.

- [13] Yi-Tao LONG et Chao JING : Electromagnetics of Metals and Theory Fundamentals. In Yi-Tao LONG et Chao JING, éditeurs : *Localized Surface Plasmon Resonance Based Nanobiosensors*, SpringerBriefs in Molecular Science, pages 11–20. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [14] P. B. JOHNSON et R. W. CHRISTY : Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, décembre 1972. Publisher : American Physical Society.
- [15] M. QUENTIN : Interaction of Light with Matter – The Optical Material Function. In *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, pages 37–53. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [16] Hui GAO, Kang LI, feng-ming KONG, Hao XIE et Jia ZHAO : Optimizing Nano-Optical Antenna for the Enhancement of Spontaneous Emission. *Progress In Electromagnetics Research*, 104:313–331, janvier 2010.
- [17] Mark D. THORESON, Zhengtong LIU, Uday K. CHETTIAR, Piotr NYGA, Alexander V. KILDISHEV, Vladimir P. DRACHEV, Michael V. PACK et Vladimir M. SHALAEV : Studies on metal-dielectric plasmonic structures. Rapport technique SAND2009-7034, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico and Livermore, California, January 2010. Prepared by Sandia National Laboratories for the United States Department of Energy’s National Nuclear Security Administration under Contract DE-AC04-94-AL85000. Approved for public release ; further dissemination unlimited.
- [18] Scott PRAHL : miepython, mai 2023.
- [19] Vincenzo AMENDOLA, Roberto PILOT, Marco FRASCONI, Onofrio M. MARAGÒ et Maria Antonia IATÌ : Surface plasmon resonance in gold nanoparticles : a review. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(20):203002, avril 2017. Publisher : IOP Publishing.
- [20] Craig F. BOHREN et Donald R. HUFFMAN : Absorption and Scattering by a Sphere. In *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pages 82–129. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, décembre 2007.
- [21] Christian DAHMEN, Benjamin SCHMIDT et Gero von PLESSEN : Radiation Damping in Metal Nanoparticle Pairs. *Nano Letters*, 7(2):318–322, février 2007. Publisher : American Chemical Society.
- [22] B. T. DRAINE et P. J. FLATAU : User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.3, mai 2013. arXiv :1305.6497 [astro-ph, physics :cond-mat, physics :physics].
- [23] Phillip MANLEY, Sven BURGER, Frank SCHMIDT et Martina SCHMID : Design Principles for Plasmonic Nanoparticle Devices. In Shuji SAKABE, Christoph LIENAU et Rüdiger GRUNWALD, éditeurs : *Progress in Nonlinear Nano-Optics*, Nano-Optics and Nanophotonics, pages 223–247. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [24] COMMISSION INTERNATIONALE DE L’ECLAIRAGE (CIE) : Commission internationale de l’éclairage proceedings, cambridge 1931. *Transactions of the Illuminating Engineering Society*, 2(3):11–17, 1931.
- [25] CIE TC 1-85 : CIE 015 :2018 Colorimetry, 4th Edition. Rapport technique, International Commission on Illumination (CIE). ISBN : 9783902842138.
- [26] COMMISSION INTERNATIONALE DE L’ECLAIRAGE (CIE) : Cie proceedings (1964) vienna session, 1963, vol. b, pp. 209-220 (committee report e-1.4.1). *Bureau Central de la CIE*, 1964.
- [27] R.W.G. HUNT : *The Reproduction of Colour*. Wiley, 1 édition, septembre 2004.

- [28] János SCHANDA : *Colorimetry : understanding the CIE system*. CIE/Commission internationale de l'éclairage ; Wiley-Interscience, [Vienna, Austria] : Hoboken, N.J, 2007. OCLC : ocm77256743.
- [29] Matthew ANDERSON, Ricardo MOTTA, Srinivasan CHANDRASEKAR et Michael STOKES : Proposal for a standard default color space for the internet—srgb. In *Color and imaging conference*, volume 1996, pages 238–245. Society for Imaging Science and Technology, 1996.
- [30] Thomas MANSENCAL, Michael MAUDERER, Michael PARSONS, Nick SHAW, Kevin WHEATLEY, Sean COOPER, Jean D. VANDENBERG, Luke CANAVAN, Katherine CROWSON, Ofek LEV, Katrin LEINWEBER, Shriramana SHARMA, Troy James SOBOTKA, Dominik MORITZ, Matt PPPP, Chinmay RANE, Pavithra ESWARAMOORTHY, John MERTIC, Ben PEARLSTINE, Manuel LEONHARDT, Olli NIEMITALO, Marek SZYMANSKI, Maximilian SCHAMBACH, Sianyi HUANG, Mike WEI, Nishant JOYWARDHAN, Omar WAGIH, Pawel REDMAN, Joseph GOLDSTONE, Stephen HILL, Jedediah SMITH, Frederic SAVOIR, Geetansh SAXENA, Saransh CHOPRA, Ilia SIBIRYAKOV, Tim GATES, Gajendra PAL, Nicolas TESSORE, Aurélien PIERRE, François-Xavier THOMAS, Sabarish SRINIVASAN et Tucker DOWNS : Colour 0.4.2, novembre 2022.
- [31] Gaurav SHARMA, Wencheng WU et Edul N. DALAL : The CIEDE2000 color-difference formula : Implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. *Color Research & Application*, 30(1):21–30, 2005. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/col.20070>.
- [32] ViewSonic delta E < 2 Color Accuracy. https://www.viewsonic.com/colorpro/articles/detail/deltae2color-accuracy_3. Consulté le : 14-07-2023.
- [33] Bao LY, Ethan DYER, Jessica FEIG, Anna CHIEN et Sandra BINO : Research Techniques Made Simple : Cutaneous Colorimetry : A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *The Journal of investigative dermatology*, 140:3–12.e1, janvier 2020.
- [34] Victor GOLD, éditeur. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology : The Gold Book*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 4 édition, 2019.
- [35] Emma G. WRIGGLESWORTH et James H. JOHNSTON : Mie theory and the dichroic effect for spherical gold nanoparticles : an experimental approach. *Nanoscale Advances*, 3(12):3530–3536, 2021.
- [36] Ian GOODFELLOW, Yoshua BENGIO et Aaron COURVILLE : *Deep Learning*. MIT Press, 2016. <http://www.deeplearningbook.org>.
- [37] Charu C. AGGARWAL : *Neural Networks and Deep Learning : A Textbook*. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [38] Stuart J. RUSSELL, Peter NORVIG et Ernest DAVIS : *Artificial intelligence : a modern approach*. Prentice Hall series in artificial intelligence. Prentice Hall, Upper Saddle River, 3rd ed édition, 2010.
- [39] Michael A. NIELSEN : *Neural Networks and Deep Learning*. 2015. Publisher : Determination Press.
- [40] Diederik P. KINGMA et Jimmy BA : Adam : A Method for Stochastic Optimization, janvier 2017. arXiv :1412.6980 [cs].
- [41] MATLAB & Simulink. <https://nl.mathworks.com/discovery/overfitting.html>.

- [42] Sebastian RASCHKA et Vahid MIRJALILI : *Python machine learning : machine learning and deep learning with Python, scikit-learn, and TensorFlow*. Expert insight. Packt Publishing, Birmingham Mumbai, second edition, fourth release,[fully revised and updated] édition.
- [43] F. PEDREGOSA, G. VAROQUAUX, A. GRAMFORT, V. MICHEL, B. THIRION, O. GRISSEL, M. BLONDEL, P. PRETTENHOFER, R. WEISS, V. DUBOURG, J. VANDERPLAS, A. PASSOS, D. COURNAPEAU, M. BRUCHER, M. PERROT et E. DUCHESNAY : Scikit-learn : Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, 12:2825–2830, 2011.
- [44] Jiaqi JIANG, Mingkun CHEN et Jonathan A. FAN : Deep neural networks for the evaluation and design of photonic devices. *Nature Reviews Materials*, 6(8):679–700, août 2021. Number : 8 Publisher : Nature Publishing Group.
- [45] J. J. GOODMAN, B. T. DRAINE et P. J. FLATAU : Application of fast-Fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Optics Letters*, 16(15):1198–1200, août 1991. Publisher : Optica Publishing Group.
- [46] Tao HUANG et Xiao-Hong NANCY XU : Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single- nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44):9867–9876, 2010. Publisher : Royal Society of Chemistry.
- [47] Martín ABADI, Ashish AGARWAL, Paul BARHAM, Eugene BREVDO, Zhifeng CHEN, Craig CITRO, Greg S. CORRADO, Andy DAVIS, Jeffrey DEAN, Matthieu DEVIN, Sanjay GHEMAWAT, Ian GOODFELLOW, Andrew HARP, Geoffrey IRVING, Michael ISARD, Yangqing JIA, Rafal JOZEFOWICZ, Lukasz KAISER, Manjunath KUDLUR, Josh LEVENBERG, Dandelion MANÉ, Rajat MONGA, Sherry MOORE, Derek MURRAY, Chris OLAH, Mike SCHUSTER, Jonathon SHLENS, Benoit STEINER, Ilya SUTSKEVER, Kunal TALWAR, Paul TUCKER, Vincent VANHOUCKE, Vijay VASUDEVAN, Fernanda VIÉGAS, Oriol VINYALS, Pete WARDEN, Martin WATTENBERG, Martin WICKE, Yuan YU et Xiaoqiang ZHENG : TensorFlow : Large-scale machine learning on heterogeneous systems, 2015. Software available from tensorflow.org.

Annexe

.1 Annexe A : Fonctions pertes

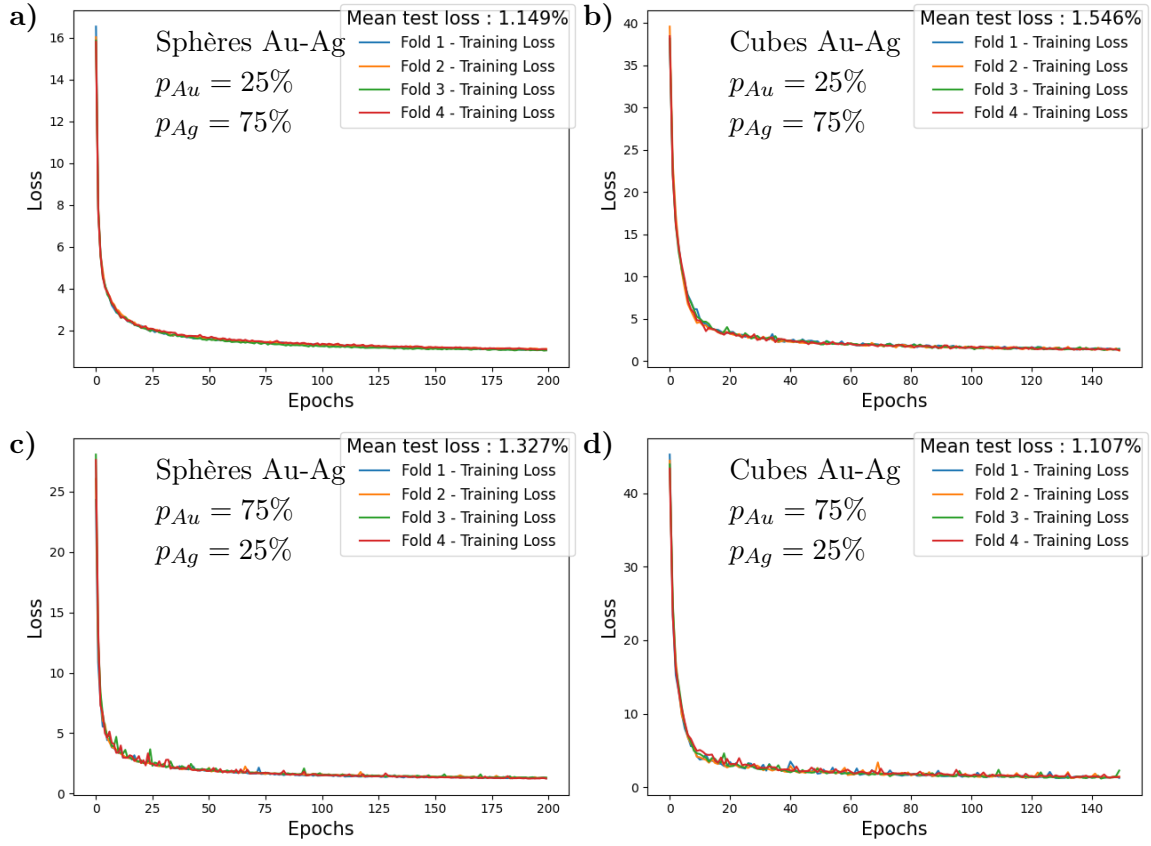


FIGURE .1.1 – Fonctions de perte pour l'ensemble d'entrainement pour chaque plis (*Fold*) pour des particules sphériques (a),c)) et cubiques (b),d)) avec une concentration d'or p_{Au} et d'argent p_{Ag} de 25 et 75%. "Mean test loss" est l'erreur moyenne sur l'ensemble de test pour tous les plis.

.2 Annexe B : ΔE_{2000} additionnels

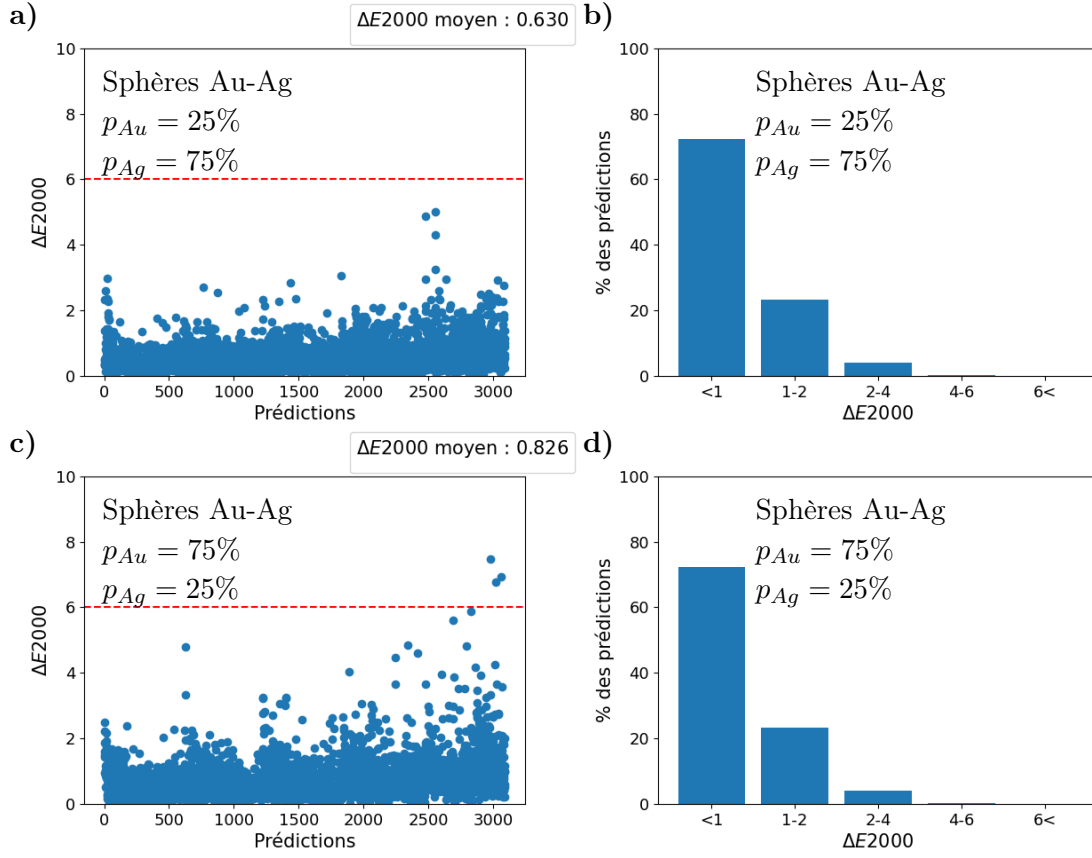


FIGURE .2.1 – (a),c)) Différence de couleur ΔE_{2000} entre les prédictions du réseau de neurones et les couleurs du dataset des particules sphériques, pour des concentrations en or p_{Au} et en argent p_{Ag} de 25 et 75%. (b),d)) Pourcentage de prédictions ayant une différence ΔE_{2000} inférieure à 1, comprise entre 1 et 2, 2 et 4, 4 et 6 et plus de 6.

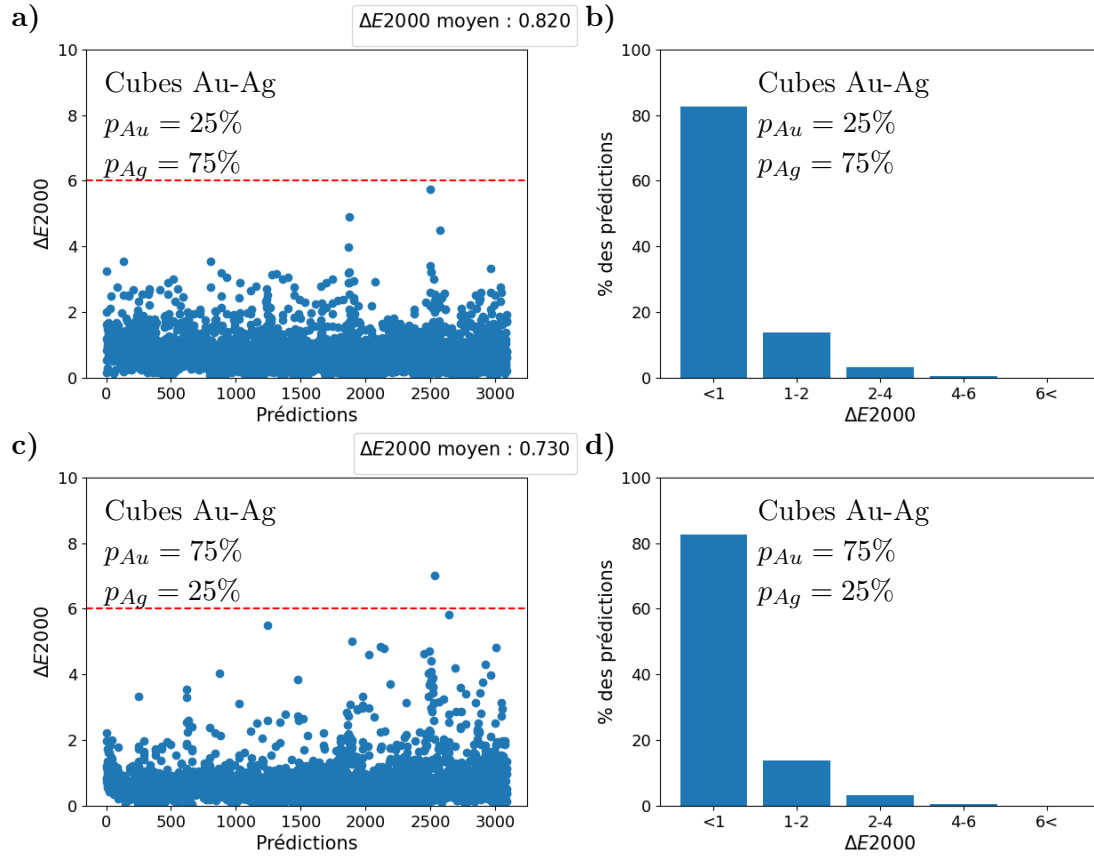


FIGURE 2.2 – (a,c)) Différence de couleur ΔE_{2000} entre les prédictions du réseau de neurones et les couleurs du dataset des particules cubiques, pour des concentrations en or p_{Au} et en argent p_{Ag} de 25 et 75%. (b,d)) Pourcentage de prédictions ayant une différence ΔE_{2000} inférieure à 1, comprise entre 1 et 2, 2 et 4, 4 et 6 et plus de 6.

.3 Annexe C : Codes

Les codes utilisés pour la génération des datasets et pour le machine learning sont disponibles ici :

<https://gitlab.unamur.be/devriesn/code-memoire-nathan-de-vries/-/tree/master/>