

# *Caractérisation physique et chimique des nanoparticules*



*J. Yon*

*CORIA (CNRS UMR 6614 – Université et INSA de Rouen),  
76801 BP-12, Saint Etienne du Rouvray, France*

**IRSN**

*F.-X. Ouf*

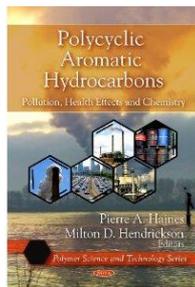
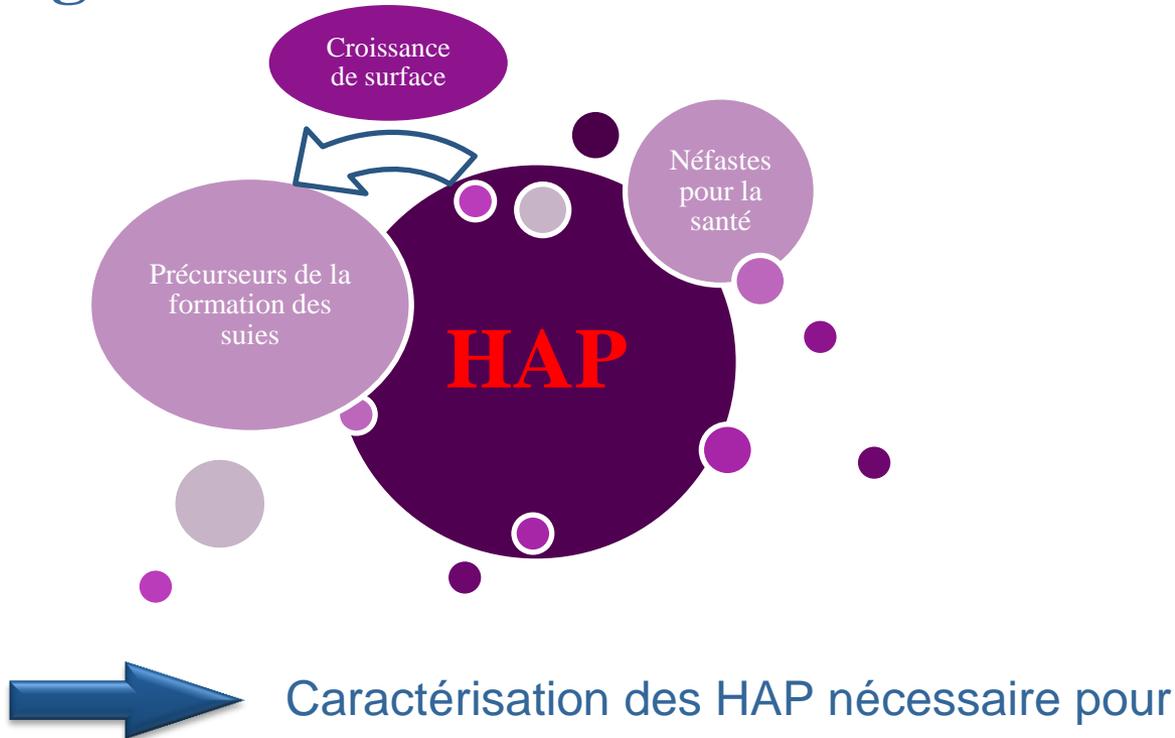
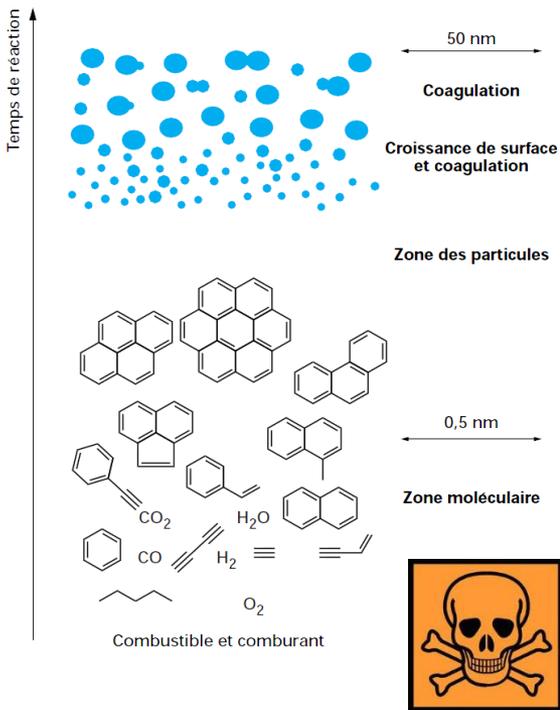
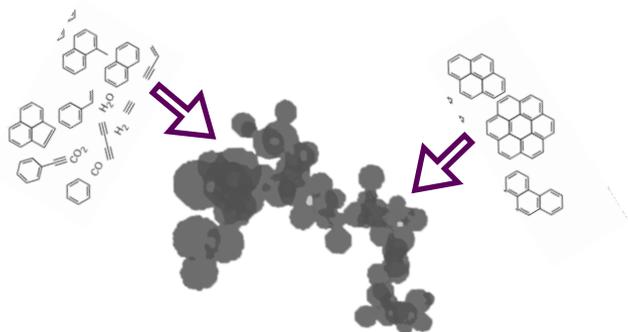
*Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire,  
B.P. 68 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

# *Seconde partie du cours : Caractérisation des suies*

# Plan de l'exposé

- **Formation des particules de suie**
- Impact de la morphologie fractale
- Morphologie fractale : Concept et définitions
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- Mesures en ligne : Densité effective
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- Exemple de caractérisation chimique
- Conclusion

# La formation des agrégats de suie

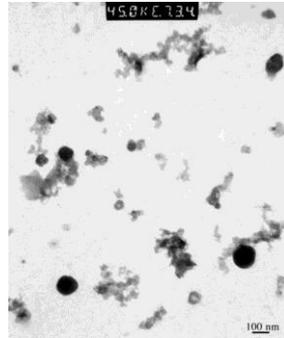


Comprendre les mécanismes de formation

« there is a scientific interest in characterizing and quantifying gaseous and adsorbed PAHs along the combustion process... » 2009

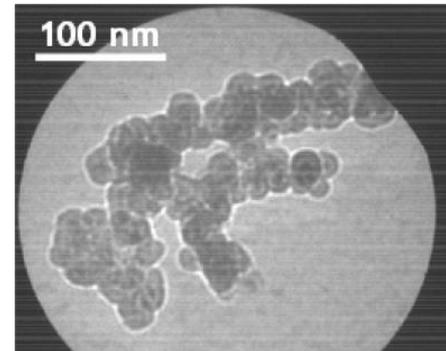
Contrôler leur présence à la source

# La formation des agrégats de suie



Miller, NIOSH, 2006

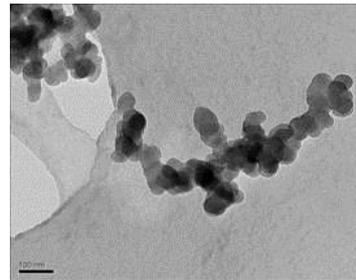
*transport* (D. Delhaye)



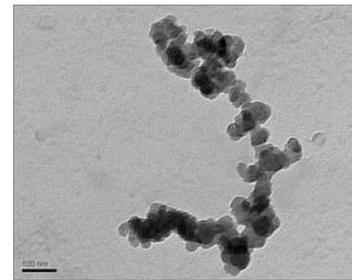
*combustion, ablation* (P. Dewalle)

Flammes  
laminaires  
à  $P_{atm}$

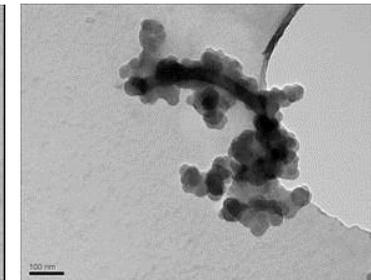
Divers



Ethylène



Kérosène

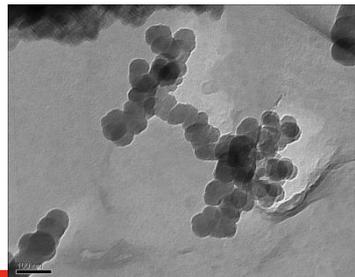


Diester

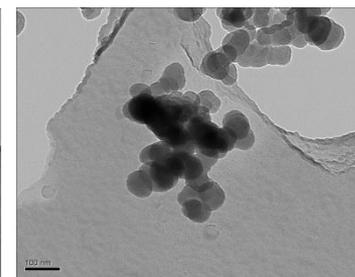
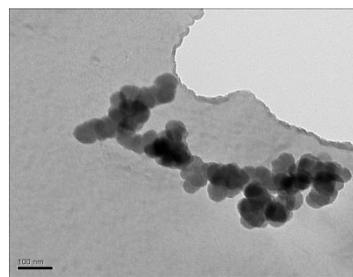
(M. Maugendre)

Flammes  
laminaires  
HP

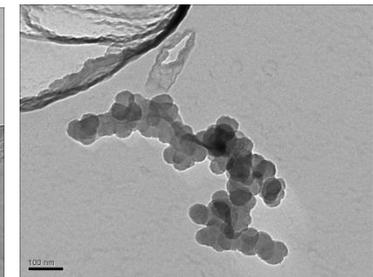
Ethylène



$P = 3 \text{ bar}$



$P = 5 \text{ bar}$



Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

# Plan de l'exposé

- Formation des particules de suie
- **Impact de la morphologie fractale**

## *Exemple de la force thermophorétique*

- Morphologie fractale : Concept et définitions
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- Mesures en ligne : Densité effective
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- Exemple de caractérisation chimique
- Conclusion

# Impact de la morphologie fractale

## Impact sur le bilan radiatif planétaire

(rôle joué par les suies sur l'albedo)

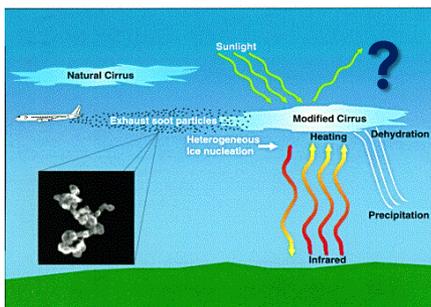
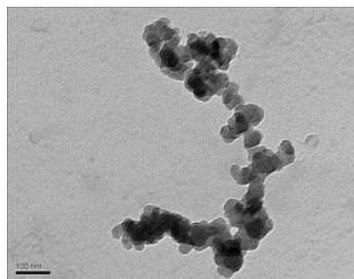
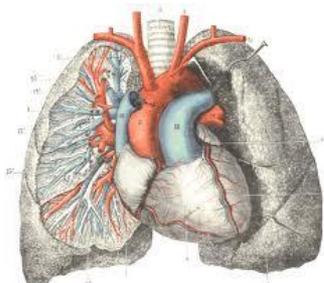


Figure 1: Ice cloud microphysical model



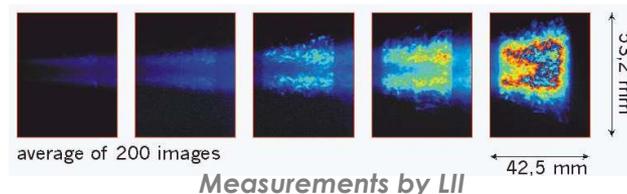
## Transport, dépôt et réactivité

(Les modèles sphériques s'appliquent-ils ?)



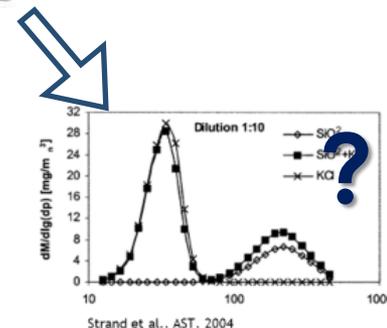
## Métérologie optique

(interaction lumière-particules)



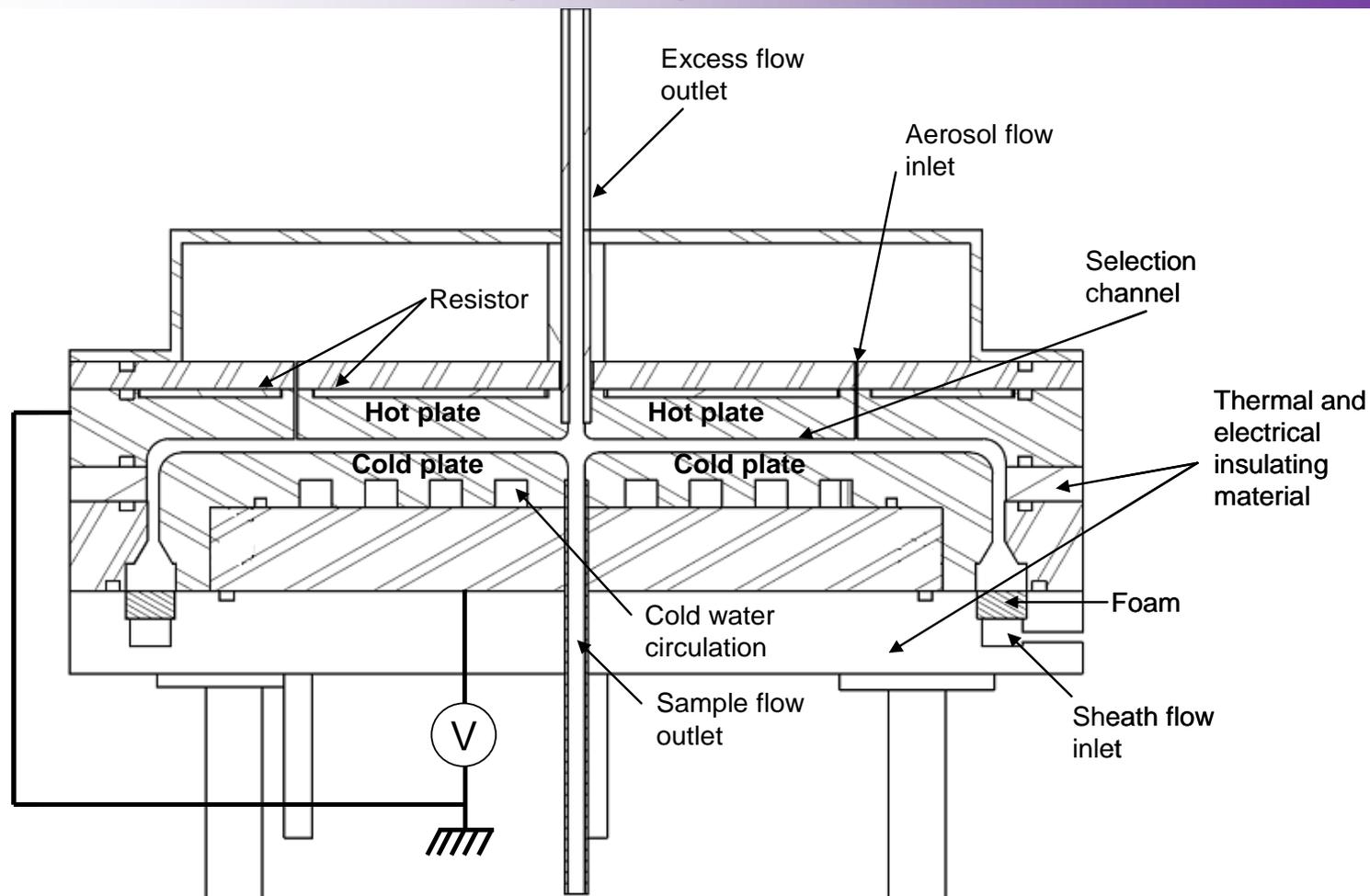
## Métérologie « conventionnelle »

(sens du diamètre équivalent sphérique ?)



# Impact de la morphologie fractale

## L'évaluation de la force thermophorétique

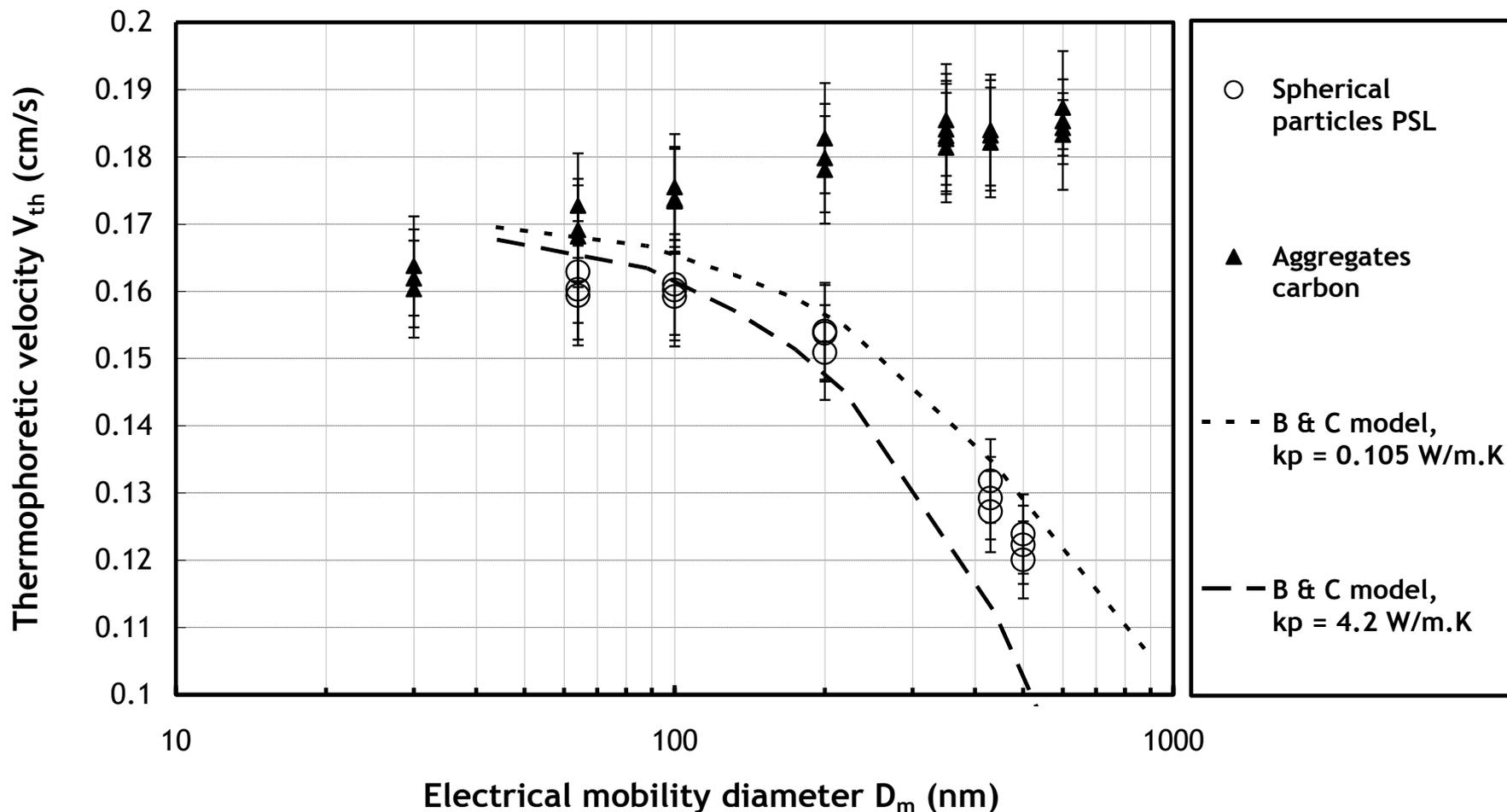


Thèse Edouard Brugière

Brugière, E., Gensdarmes, F., Ouf, F.-X., Yon, J., Coppalle, A., & Boulaud, D. (2013).  
*Journal of Aerosol Science*, 61, 1-12

# Impact de la morphologie fractale

## L'évaluation de la force thermophorétique

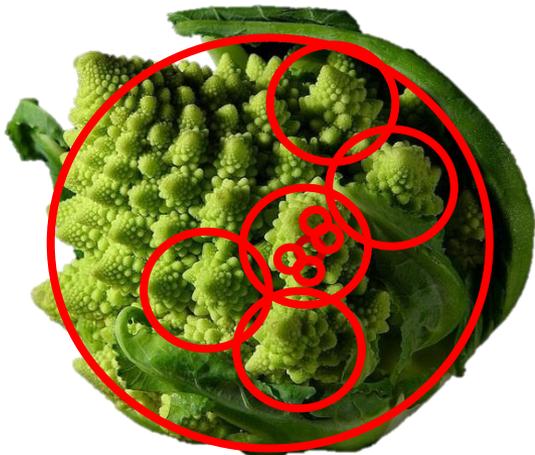


Thèse Edouard Brugière  
Soumis dans JAS

# Plan de l'exposé

- Formation des particules de suie
- Impact de la morphologie fractale
- **Morphologie fractale : Concept et définitions**
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- Mesures en ligne : Densité effective
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- Exemple de caractérisation chimique
- Conclusion

# Qu'est-ce qu'un objet fractal ?

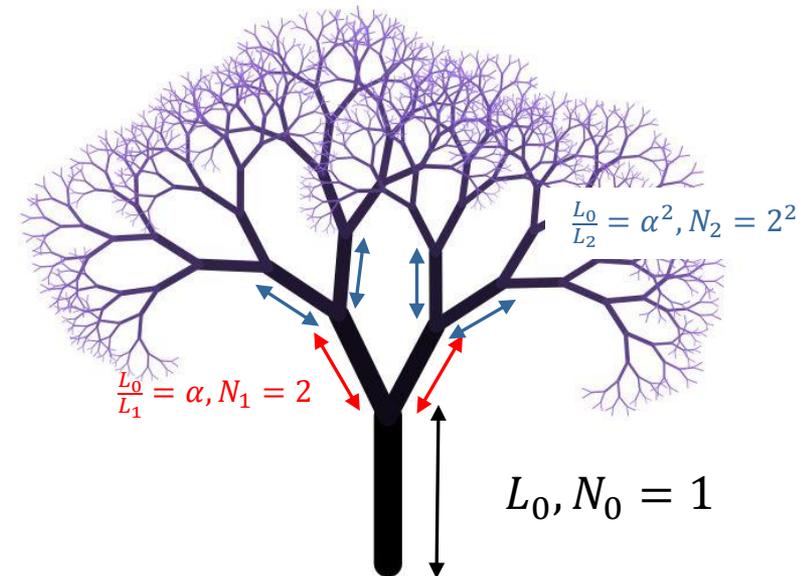
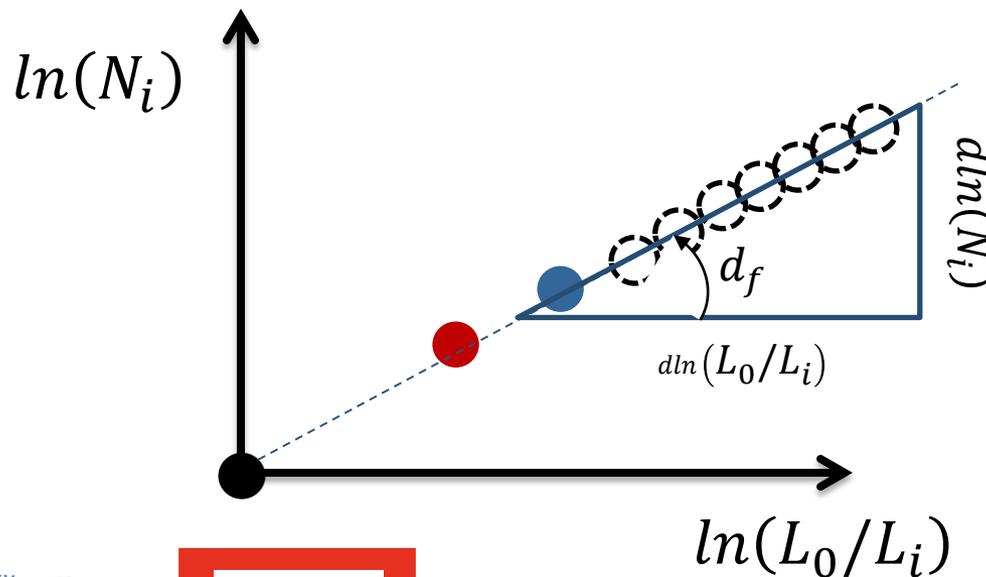


« théorie de la rugosité »

par Benoît Mandelbrot en 1974

Autosimilarité : invariance de la structure par changement d'échelle

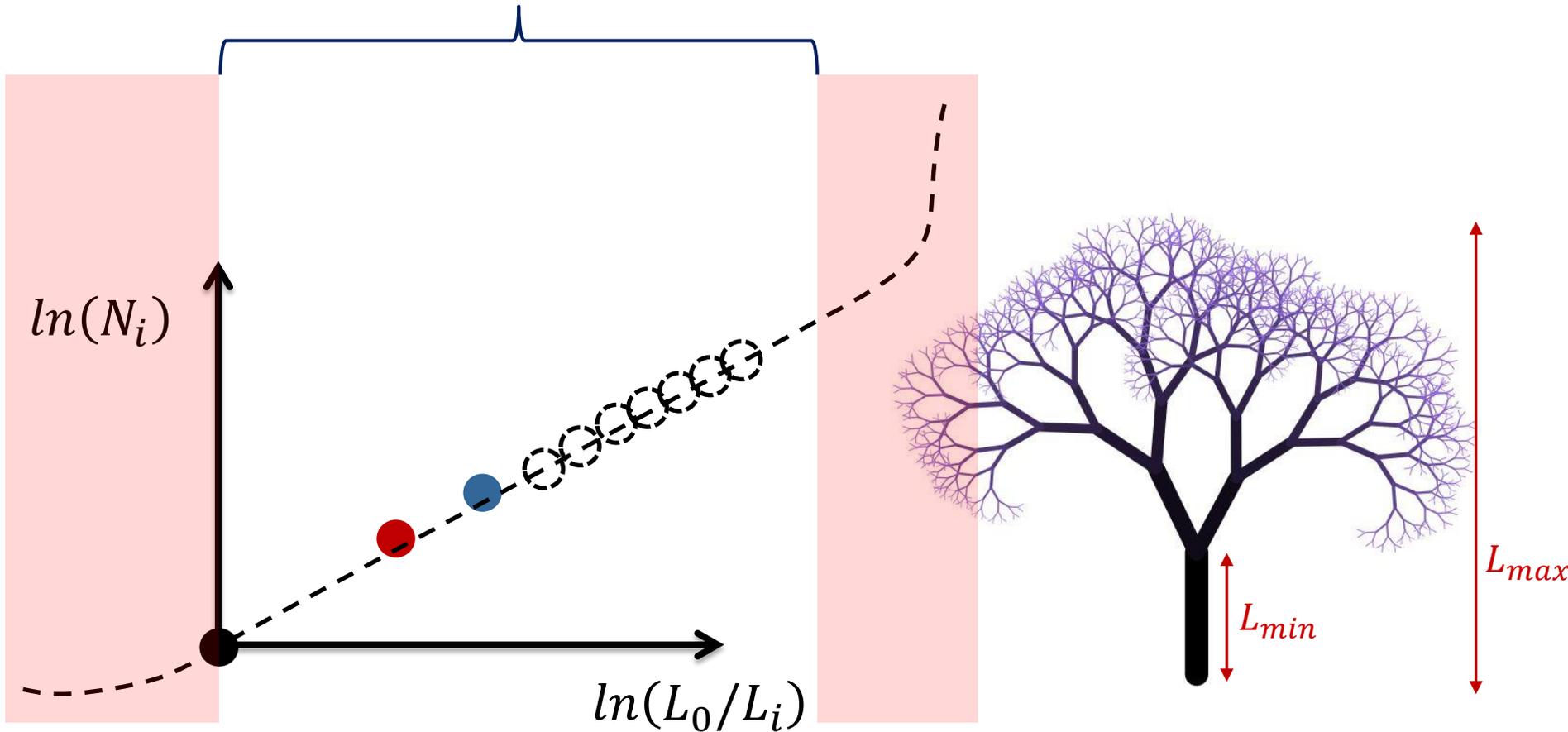
$$d_f = \frac{d \ln(N_i)}{d \ln(L_0/L_i)} \left( = \frac{\ln 2}{\ln \alpha} \right)$$



# Qu'est-ce qu'un objet fractal ?

Dans la nature, rien n'est jamais fractal sur une échelle infinie...

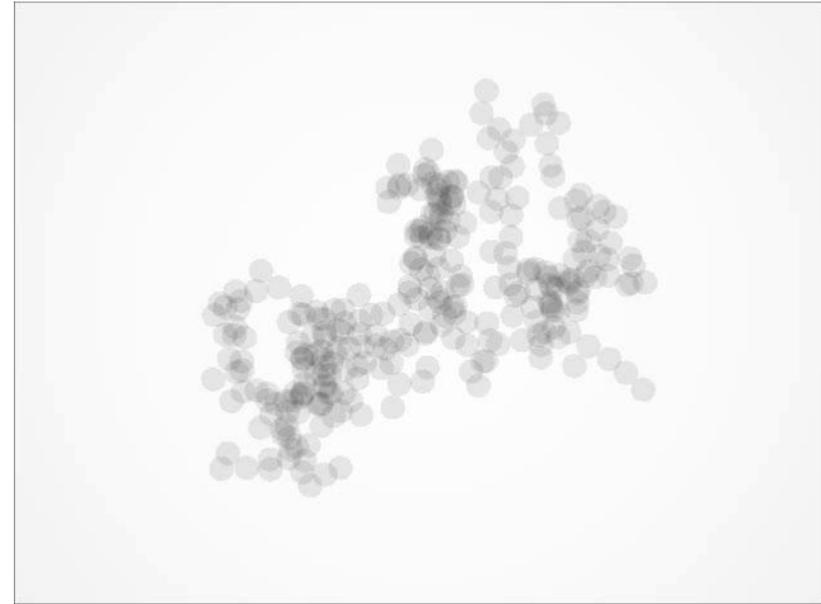
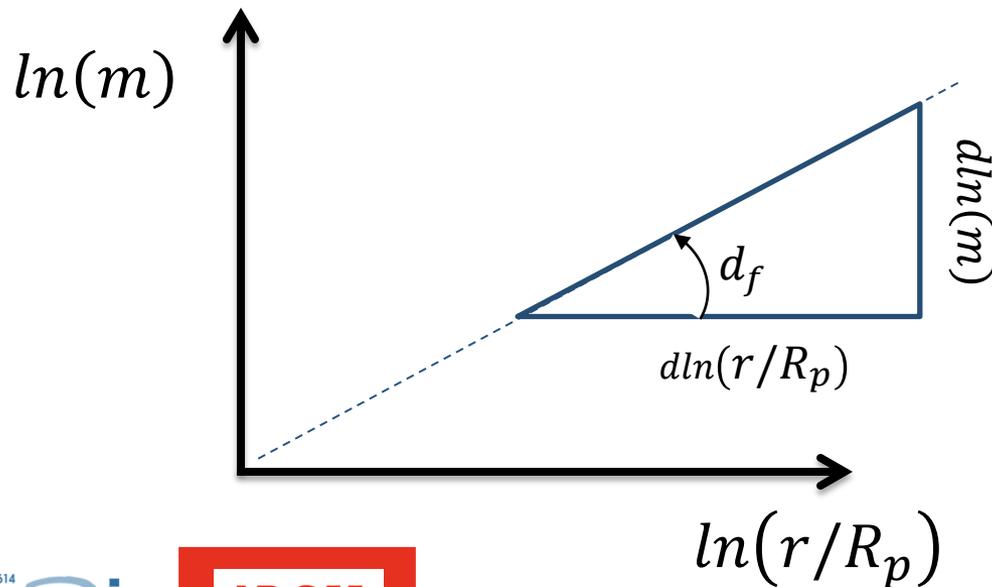
On parle d'objet « quasi-fractal » sur une échelle de taille bornée



# Qu'est-ce qu'un objet fractal ?

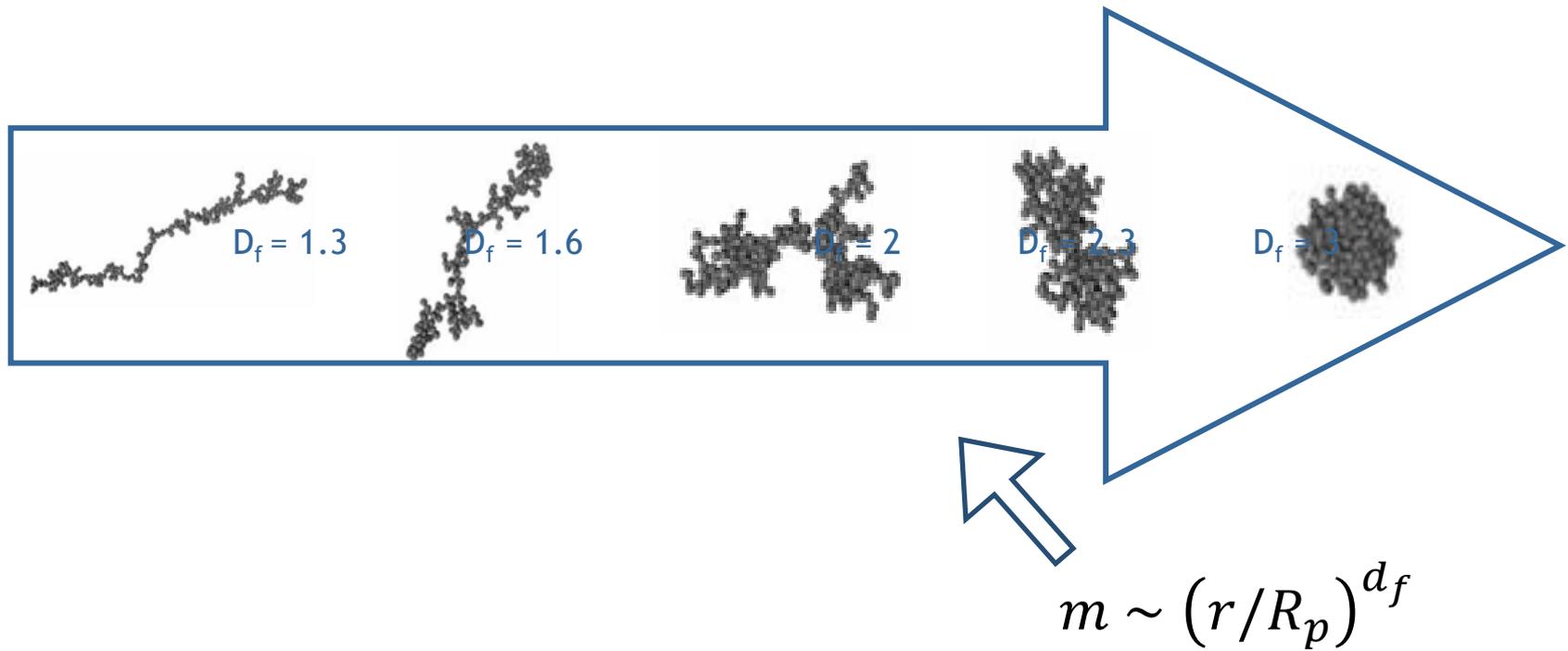
Un objet a une répartition spatiale fractale de sa masse si :

Le graph log-log représentant la masse  $m$  contenue dans une boule de rayon  $r$  en fonction de  $r$  présente une portion affine :



$$\Rightarrow m \sim (r/R_p)^{d_f}$$

# Qu'est-ce qu'un objet fractal ?



# Dimension fractale individuelle d'un agrégat

Fonction de corrélation de paire :

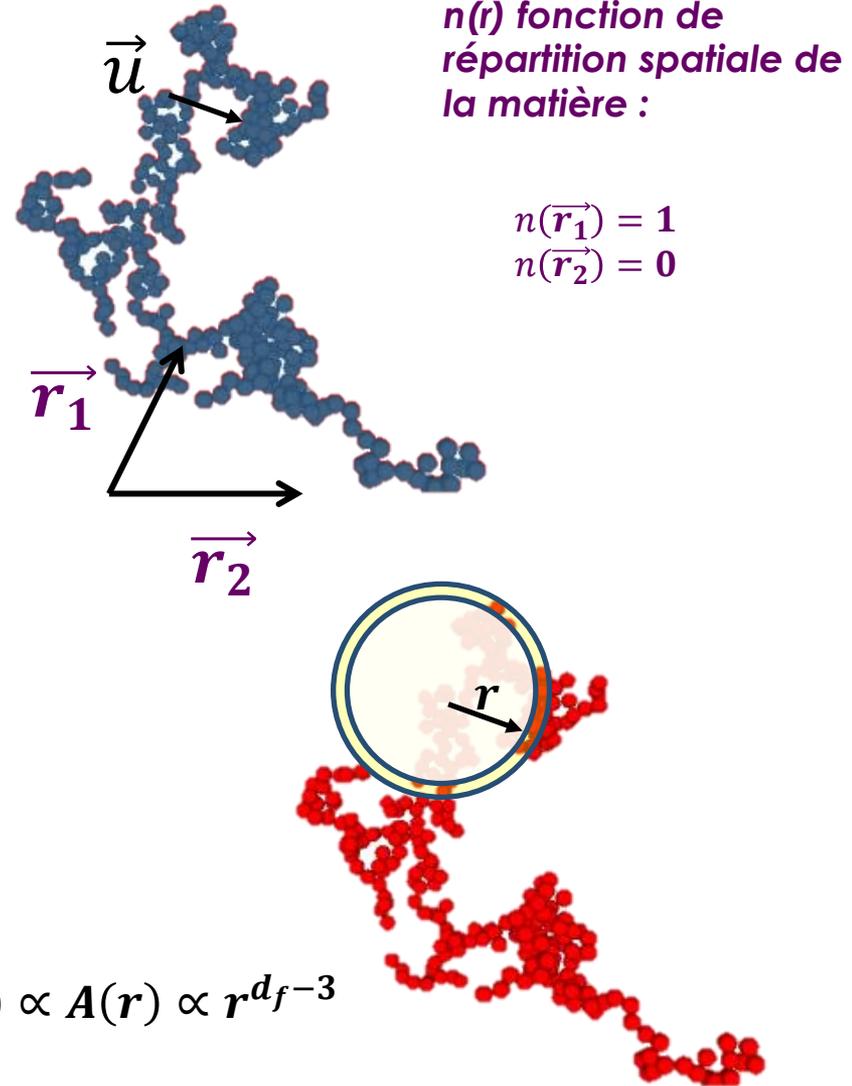
$$A(\vec{u}) = \iiint n(\vec{r})n(\vec{r} - \vec{u})d\vec{r}$$

« Elle représente la probabilité de trouver de la matière à une distance  $r$  d'une origine choisie au hasard, appartenant à l'agrégat »

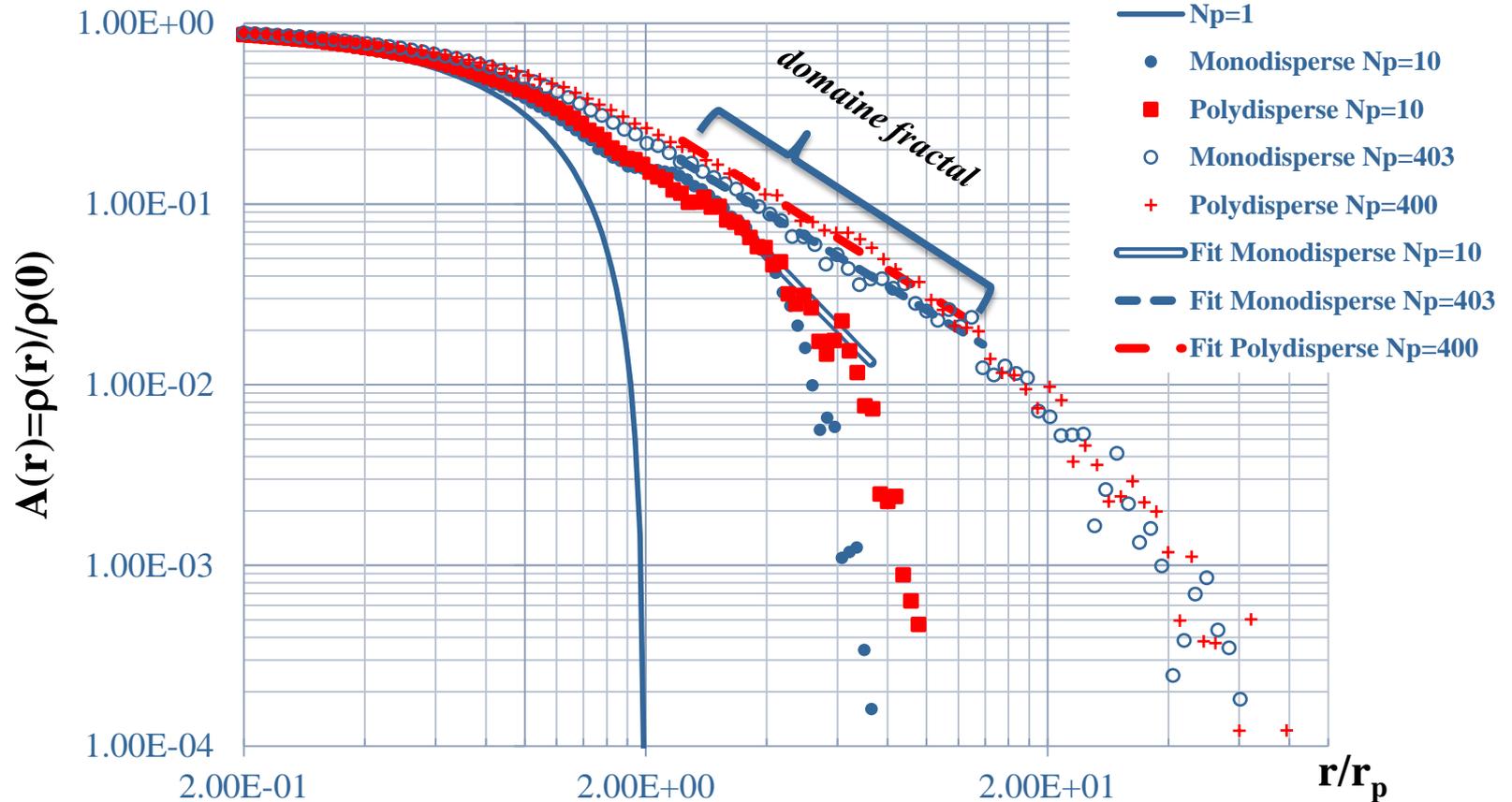
Ainsi,  $A(r)4\pi r^2 dr$  est proportionnel à la masse  $dm$  contenue dans la sphère creuse de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$ .

$$\rho = \frac{dm}{dV} \propto A(r) \Rightarrow \rho(r) \propto A(r) \propto r^{d_f-3}$$

$\swarrow$   $dm \sim r^{d_f-1}$        $\searrow$   $4\pi r^2 dr$



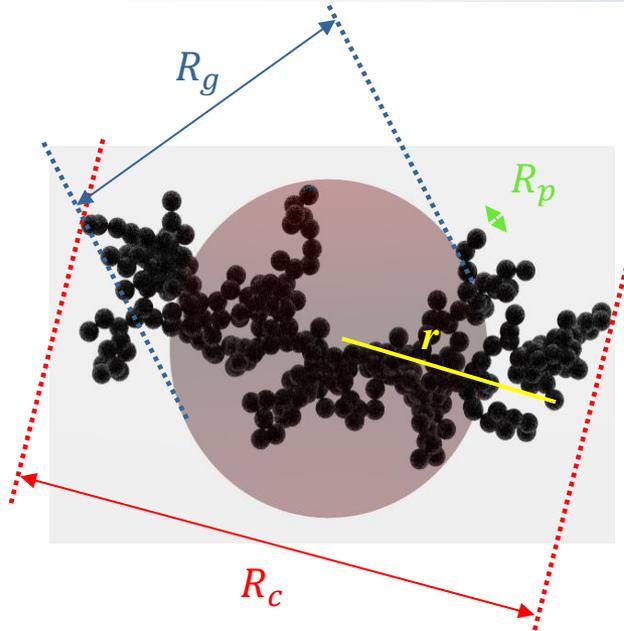
# Dimension fractale individuelle d'un agrégat



$$A(r) = \frac{\rho}{\rho_0} \sim \left( r/R_p \right)^{d_f - 3} \leftarrow \text{Dimension de l'espace Euclidien}$$

Dimension fractale de l'agrégat étudié

# Description morphologique d'une population d'agrégats



**Rayon des sphérules ( $R_p$ ) :**

Rayon de la sphérule primaire.

**Rayon de coupure ( $R_c$ ) :**

Rayon de la boule circonscrite à l'agrégat.

**Rayon de giration ( $R_g$ ) :**

Rayon caractéristique de la répartition spatiale de la masse (lié au moment d'inertie de l'agrégat) :

$$R_g^2 = \frac{\int_{r=0}^{R_c} r^2 \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int_{r=0}^{R_c} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}}$$

$\rho_0 (r/R_p)^{d_f-3}$

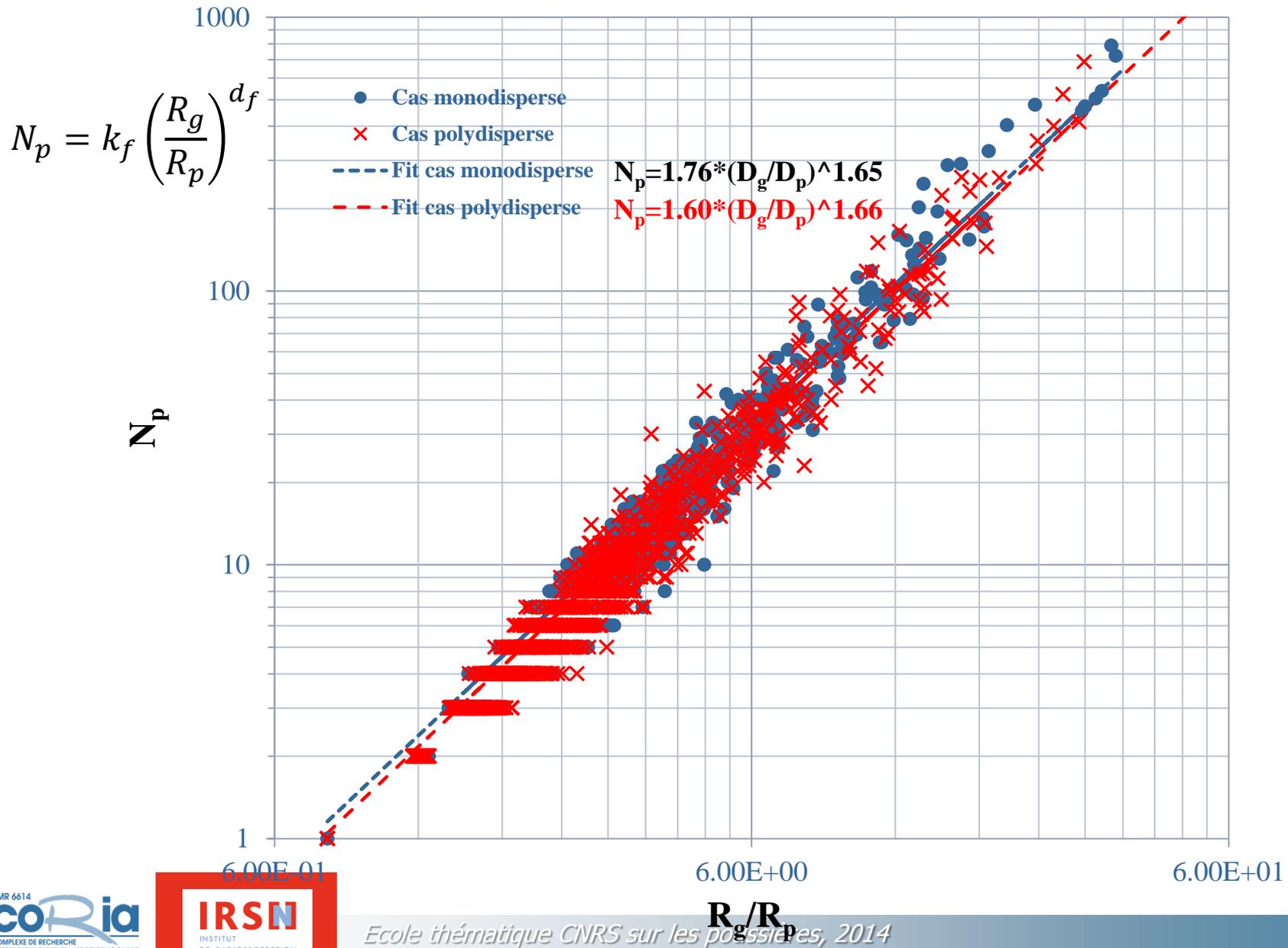
$$M = N_p \rho_0 \frac{4\pi}{3} R_p^3$$

$$\Rightarrow N_p = k_f \left( \frac{R_g}{R_p} \right)^{d_f}$$

**Dimension fractale**

**préfacteur fractal**

# Description morphologique d'une population d'agrégats



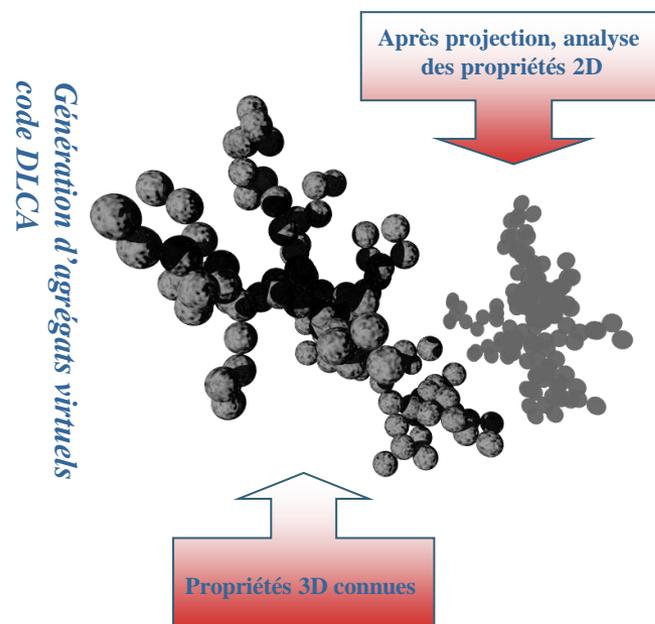
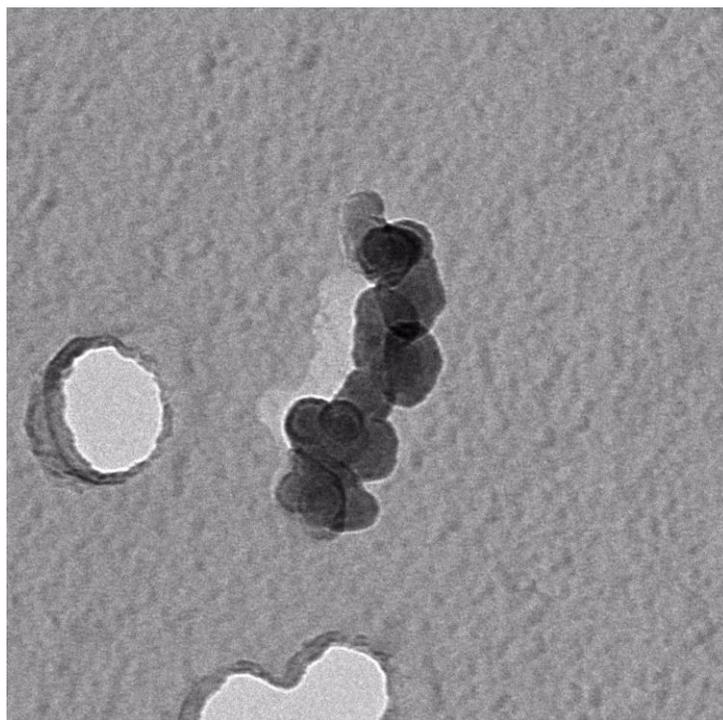
# Plan de l'exposé

- Formation des particules de suie
- Impact de la morphologie fractale
- Morphologie fractale : Concept et définitions
- **Mesures ex-situ : Microscopie électronique**  
*Sphérules primaires – dimension fractale*
- Mesures en ligne : Densité effective
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- Exemple de caractérisation chimique
- Conclusion

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

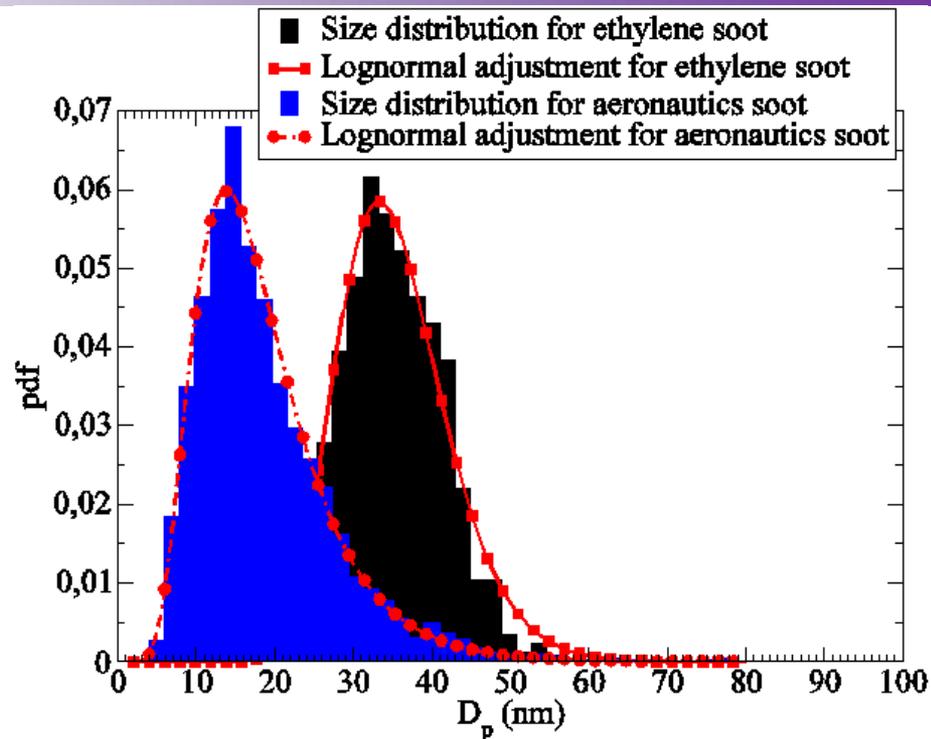
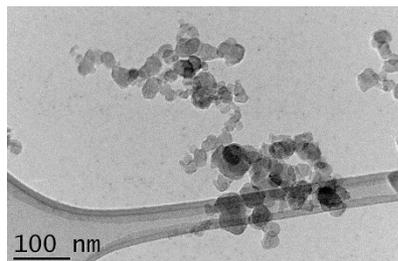
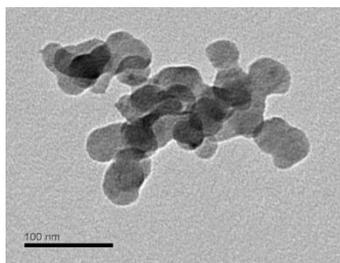
## Analyse de surfaces et contours projetés

Comment corriger l'effet de projection 3D→2D ?



# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Ethylène :

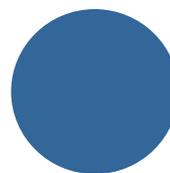
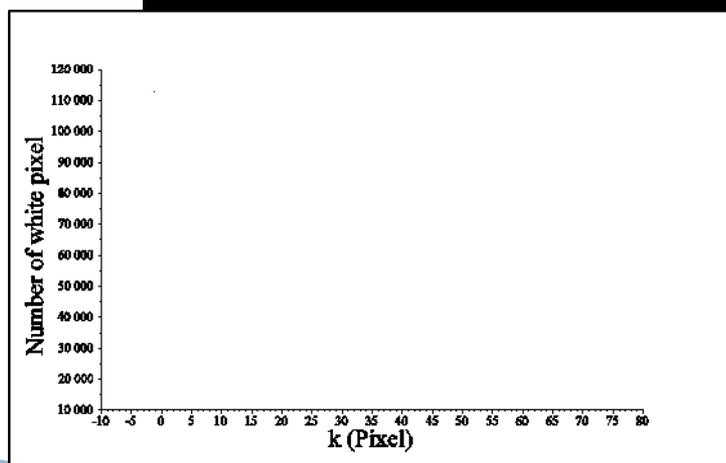
$$D_{p,geo} = 34.58 \text{ nm } \sigma_{p,geo} = 1.22$$

Aéronautique :

$$D_{p,geo} = 16.6 \text{ nm } \sigma_{p,geo} = 1.54$$

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

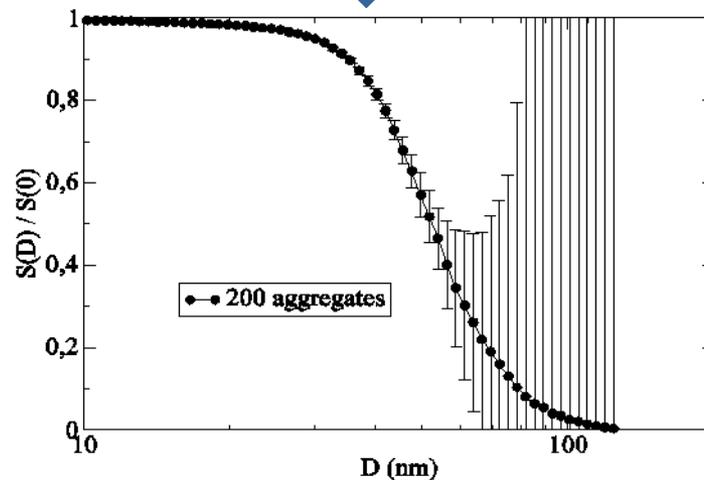
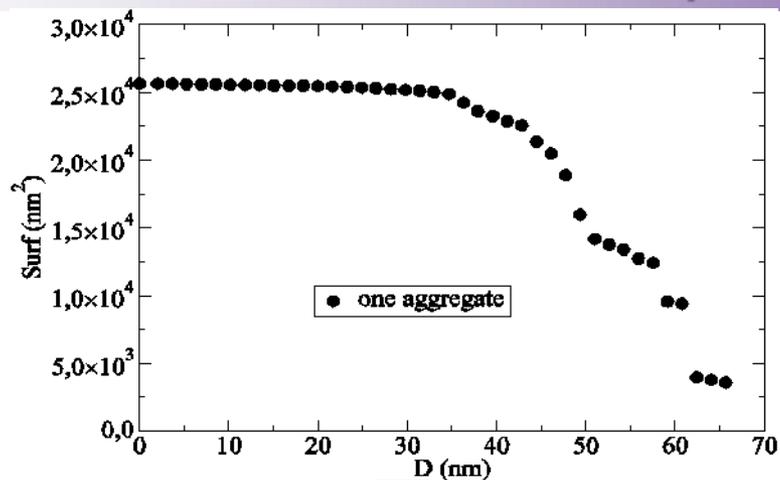
## Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Représentation de  
l'échelle d'analyse (k)

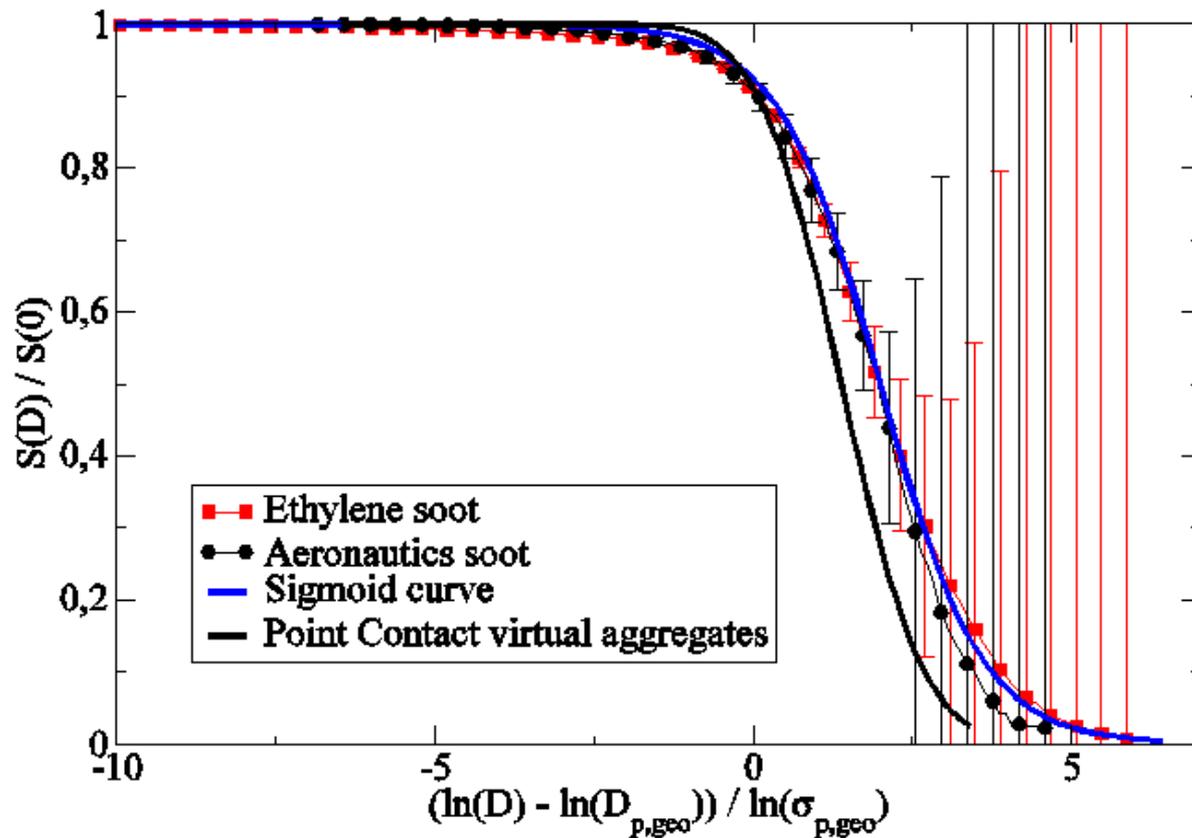
# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Ethylène :

$$D_{p,geo} = 34.58 \text{ nm } \sigma_{p,geo} = 1.22$$

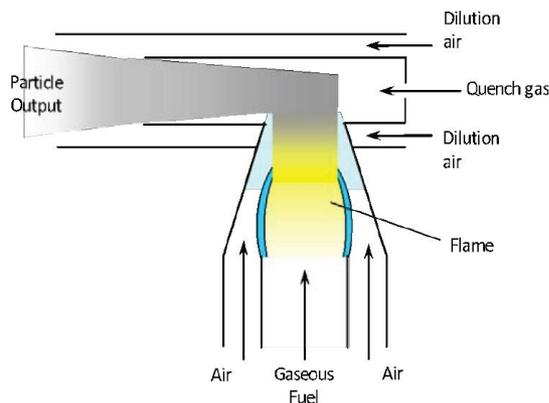
Aéronautique :

$$D_{p,geo} = 16.6 \text{ nm } \sigma_{p,geo} = 1.54$$

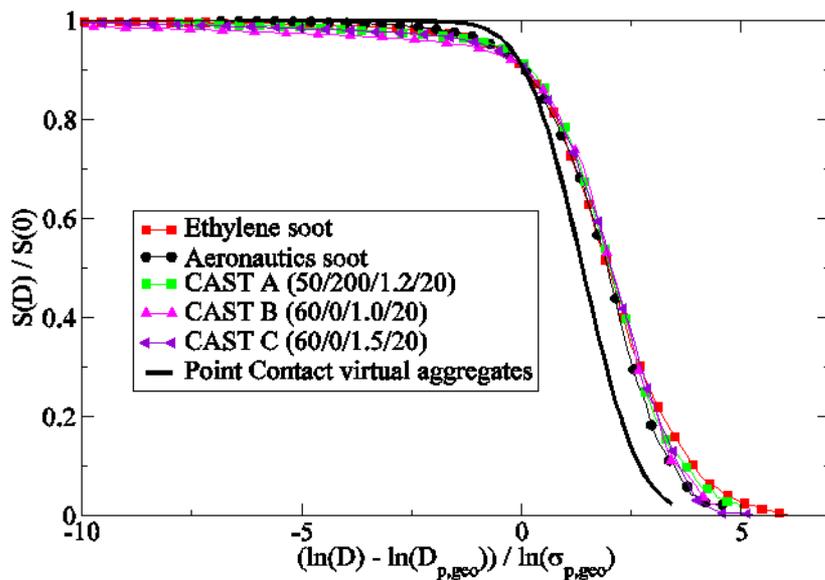
$$\frac{S(D)}{S(0)} = \left( 1 + \exp\left[ \frac{\ln(D) - \ln(D_{p,geo}) - 2}{\frac{\ln(\sigma_{p,geo})}{\Omega}} \right] \right)^{-1}$$
$$\Omega = 0.80 \pm 0.03$$

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Point de Fonctionnement	A	B	C
A/B/C/D	50/200/1.2/20	60/0/1.0/20	60/0/1.5/20
OC/TC (%)	22.0	87.0	4.1
N	62	119	207

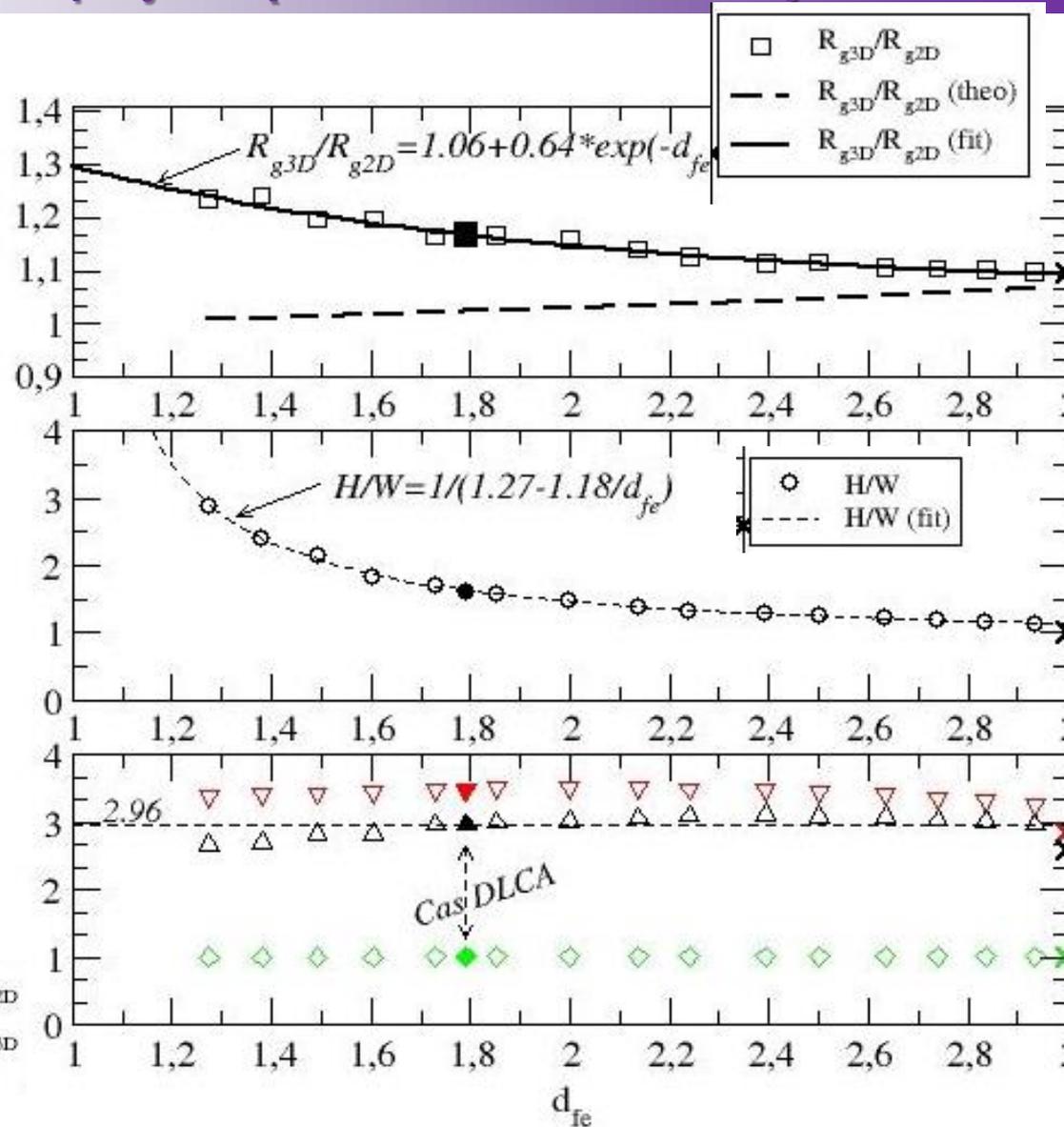
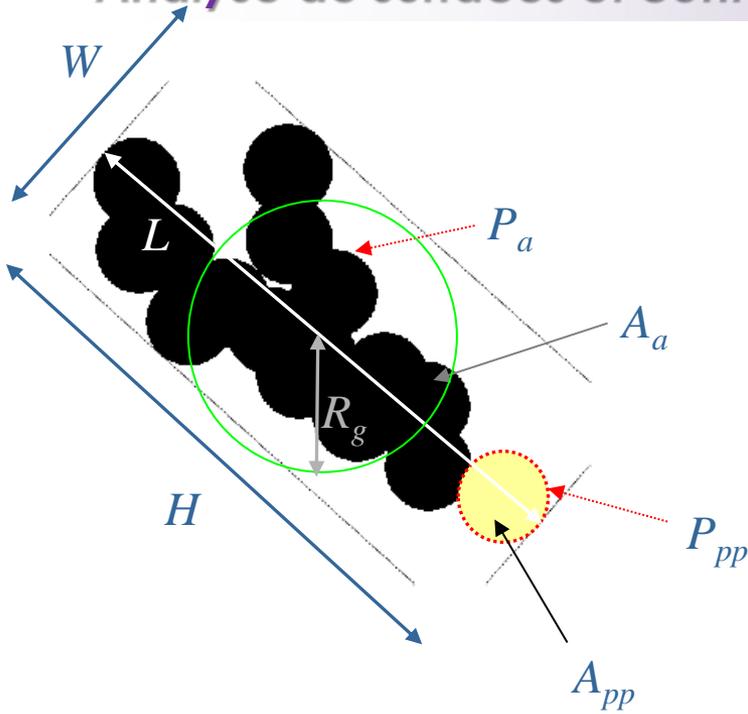


A/B/C/D	50/200/1.2/20		60/0/1.0/20		60/0/1.5/20	
Paramètres morphologiques	$D_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{p,geo}$	$D_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{p,geo}$	$D_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{p,geo}$
Détermination à partir de la fonction MS (Equation (3))	<b>17.2</b> ± 0.8	<b>1.43</b> ± 0.03	<b>30.7</b> ± 1.3	<b>1.26</b> ± 0.02	<b>24.1</b> ± 1.1	<b>1.34</b> ± 0.02

Thèse Alexandre Bescond  
soumis dans AST

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Analyse de surfaces et contours projetés (méthode de référence)

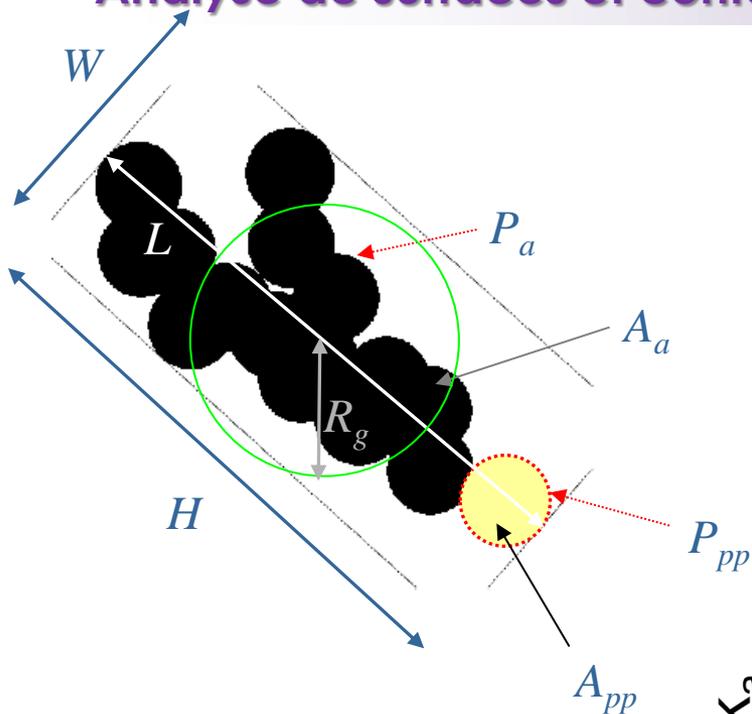


J. Yon  
Contrat pour l'IRSN

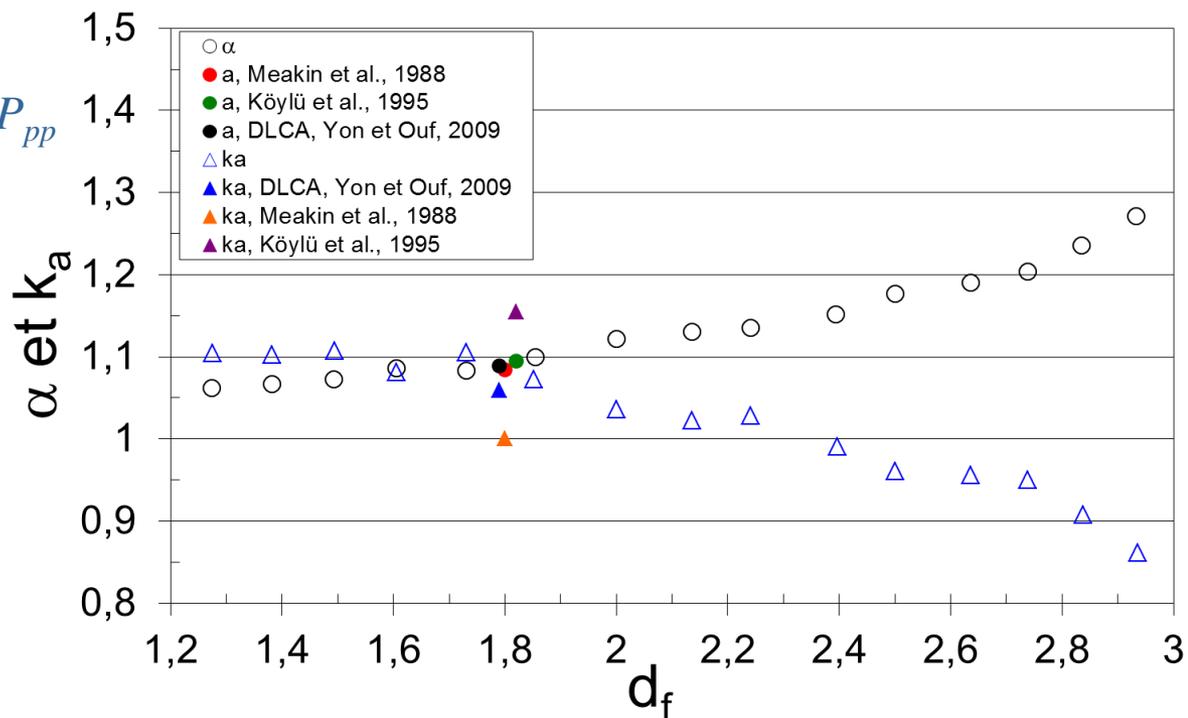
- $\nabla$   $L/R_{g2D}$
- $\triangle$   $L/R_{g3D}$
- $\diamond$   $L/H$

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Analyse de surfaces et contours projetés (méthode de référence)



$$N_p = k_a \left( \frac{A_a}{A_{pp}} \right)^\alpha$$



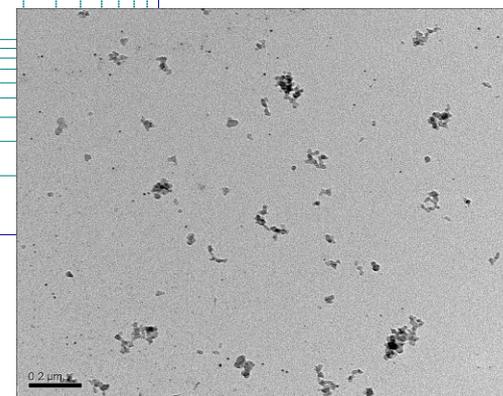
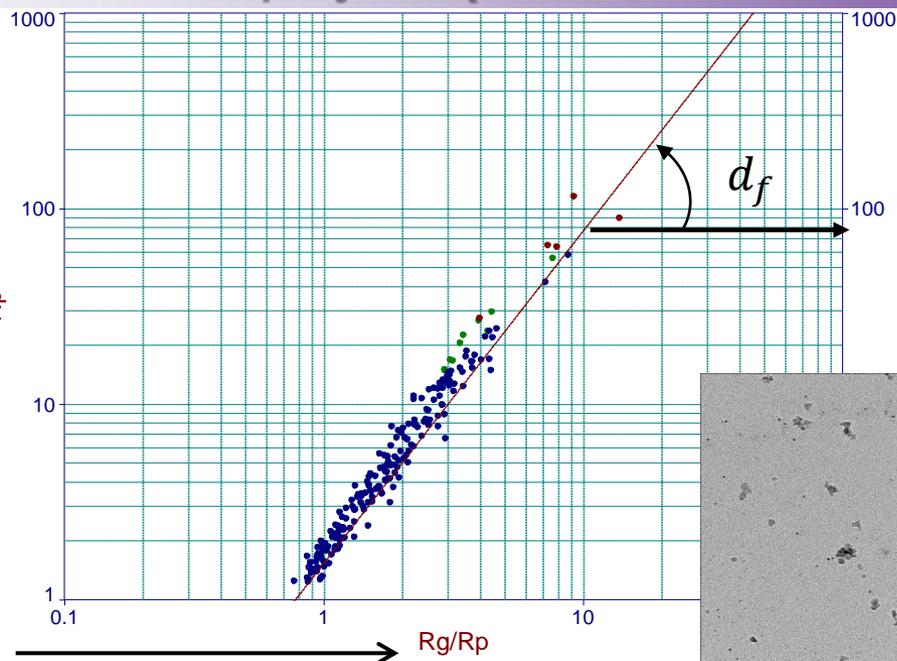
J. Yon  
Contrat pour l'IRSN

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Analyse de surfaces et contours projetés (méthode de référence)

$$k_a \left( \frac{A_a}{A_{pp}} \right)^\alpha = N_p \rightarrow N_p$$

$$R_g = \frac{L}{2.96}$$



<i>Combustible</i>	<i>Dp (nm)</i>	<i>df</i>
<i>Gazole</i>	16.31	1.75
<i>Diester</i>	17.16	1.70
<i>Kérosène</i>	18.04	1.95

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Analyse d'échelles au sein d'une image (Box-Counting) : Théorie

Même sur l'image projetée, la masse contenue dans une boule de rayon  $r$  est de la forme :

$$m \sim r^{d_f}$$

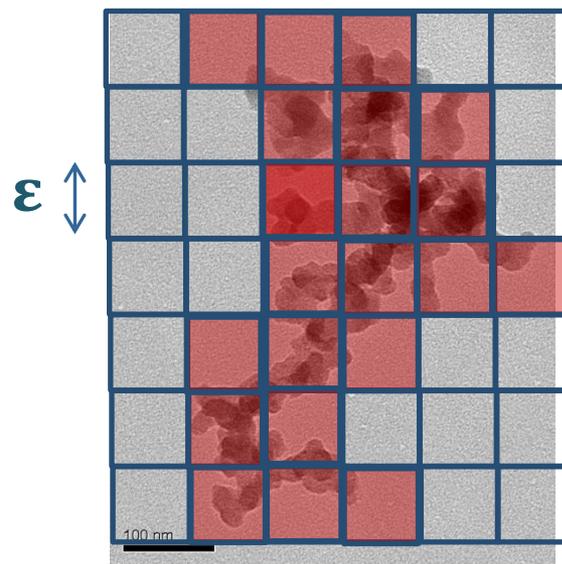
Ainsi, la masse d'agrégat contenue dans une boîte de côté  $\epsilon$  est  $m(\epsilon) \sim \epsilon^{d_f}$

S'il faut au total  $N(\epsilon)$  boîtes pour recouvrir l'agrégat, on en déduit une masse totale de la particule de :

Indépendant de  $\epsilon$  →  $M \sim N(\epsilon) \epsilon^{d_f}$

↓

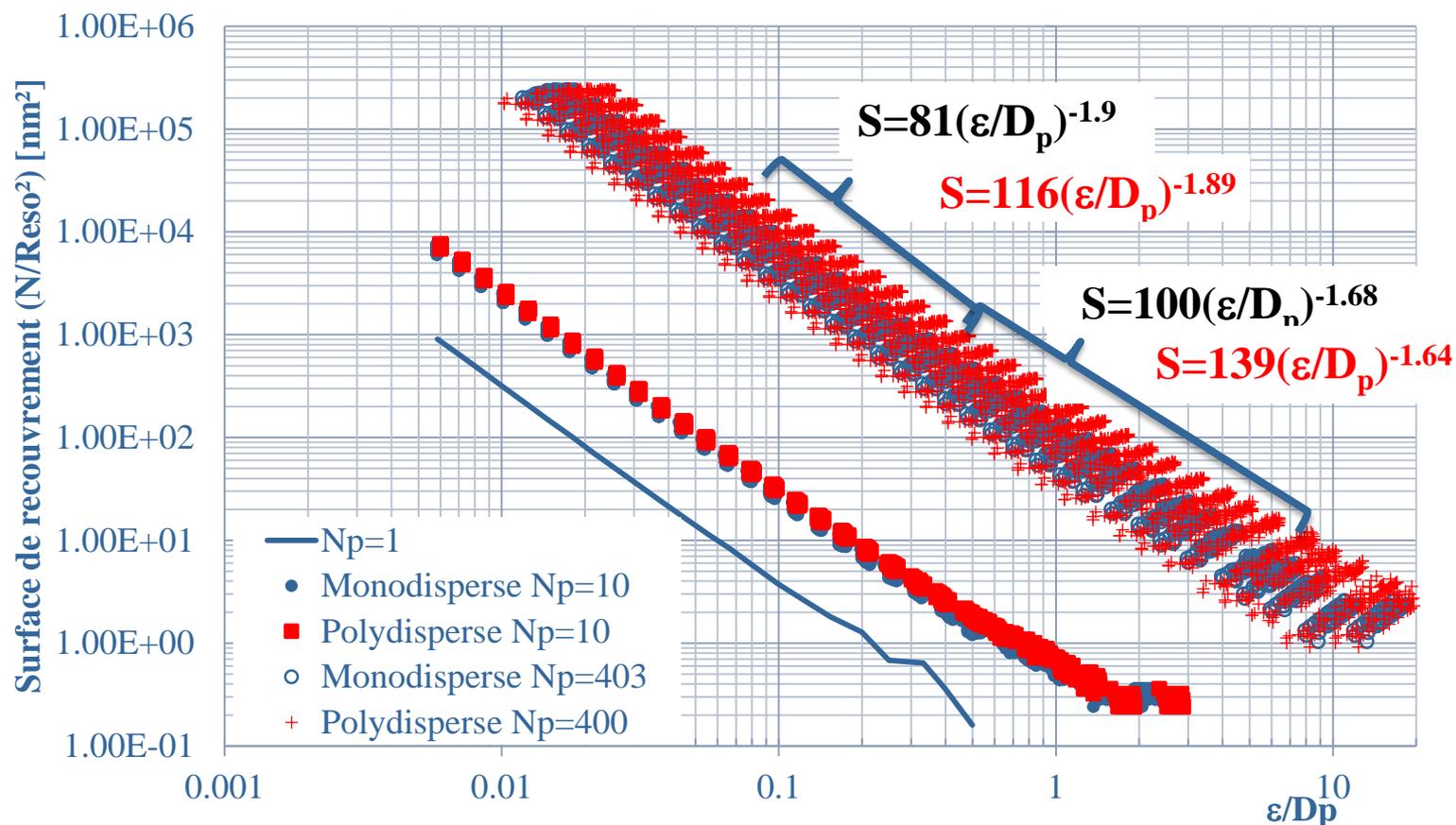
$$d_f = - \frac{d \ln(N(\epsilon))}{d \ln(\epsilon)}$$



Une représentation log-log de  $N(\epsilon)$  en fonction de  $\epsilon$  doit représenter une droite de pente  $d_f$  !

# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Analyse d'échelles au sein d'une image (Box-Counting) : DLCA



DLCA Méthode d'ensemble :  $d_f = 1,65$  (mono)

DLCA Méthode d'ensemble :  $d_f = 1,66$  (poly)

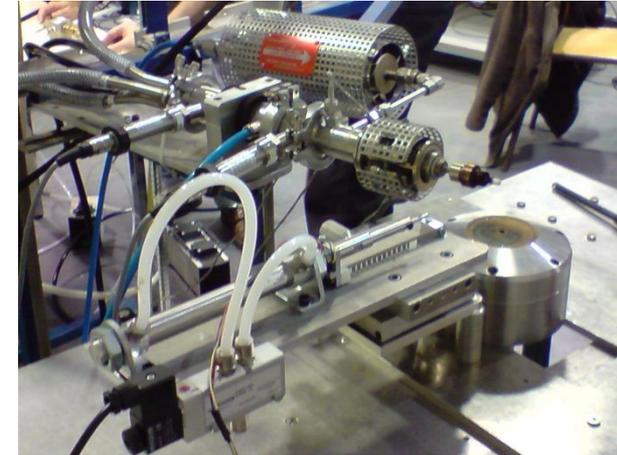
# L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

## Type de méthode

Ex-situ, post traitement (analyse effectuée à postériori sur échantillons prélevés).

## Intrusivité

Stabilité des particules sous le faisceau d'électrons, vieillissement des échantillons...



## Avantages

Accéder à d'autres informations (*microstructure, taille de la sphérule primaire, composition élémentaire*).

## Inconvénients

Méthode chronophage.

L'analyse statistique des grandeurs projetées (dimension fractale d'ensemble) nécessite des lois de transposition 2D-3D non validées.

**Box-counting** : dimension fractale d'un agrégat (pour  $df < 2$ ).

# Plan de l'exposé

- Formation des particules de suie
- Impact de la morphologie fractale
- Morphologie fractale : Concept et définitions
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- **Mesures en ligne : Densité effective**
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- Exemple de caractérisation chimique
- Conclusion

# Masse volumique effective (en ligne) : Théorie

Peut-on déduire la dimension fractale d'une mesure expérimentale de masse volumique ?

$$\rho = \frac{m}{\frac{4\pi r^3}{3}} \sim r^{d_f-3} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Dimension de} \\ \text{l'espace Euclidien} \end{array}$$

$\swarrow$   
Dimension fractale

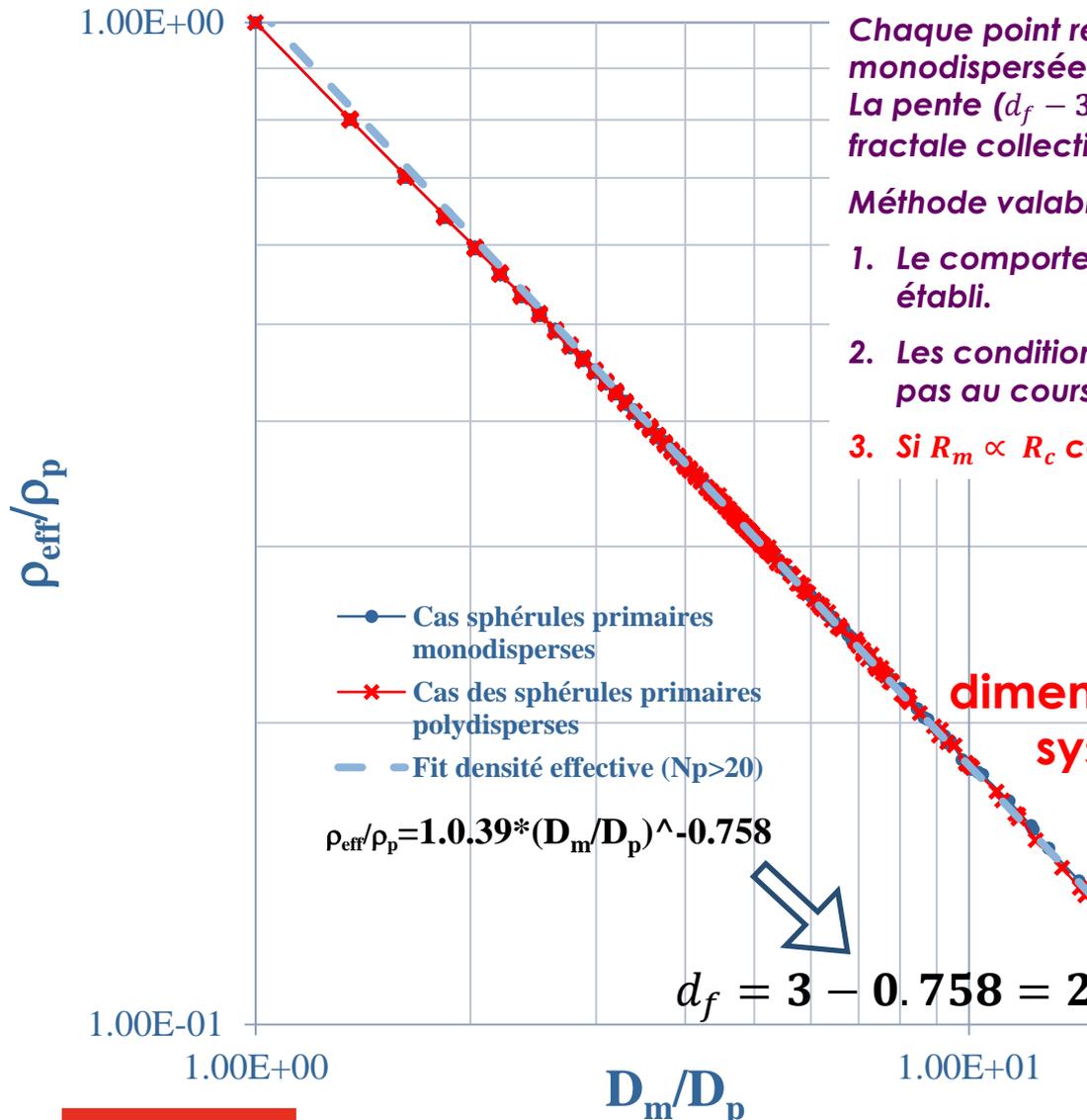
Oui, si l'on peut classifier en taille les agrégats et mesurer leur masse !

Le DMA (Differential Mobility Analysis) est un classificateur d'aérosol submicronique : classification par le rayon de mobilité de l'agrégat :  $R_m$

$$\rho_{eff} = \frac{m}{\frac{4\pi R_m^3}{3}} \sim R_m^{d_f-3}$$

Si  $R_m \propto R_g \Rightarrow \rho_{eff} = \rho \Rightarrow d_f$  est alors mesurable !

# Masse volumique effective (en ligne) : Théorie



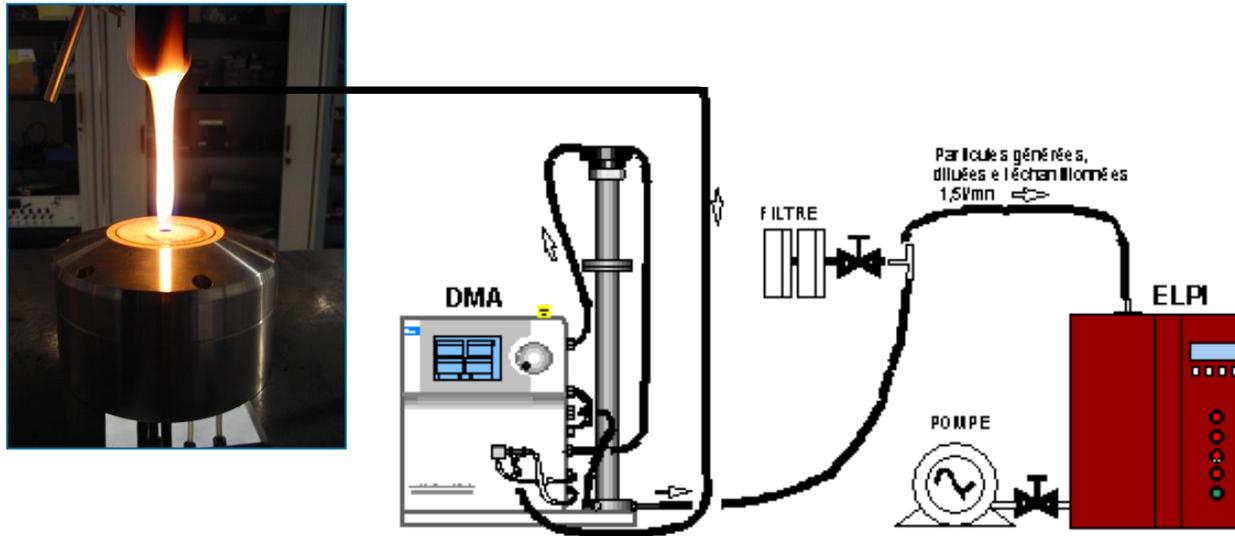
Chaque point représente une population monodispersée d'agrégat.  
La pente ( $d_f - 3$ ) est donc associée à une dimension fractale collective.

Méthode valable si :

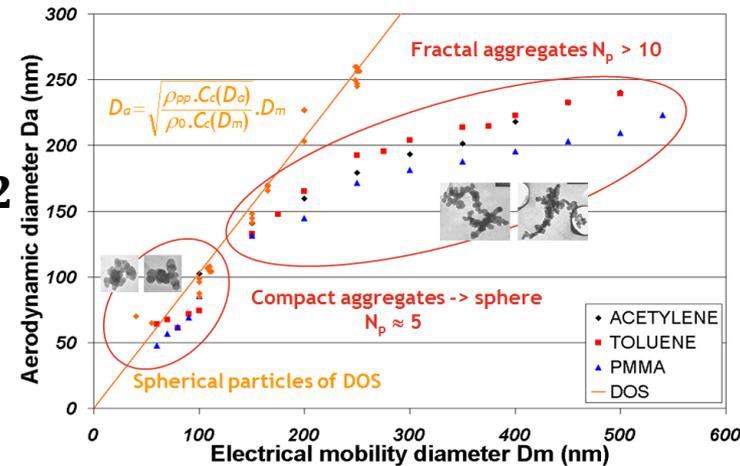
1. Le comportement fractal individuel est pleinement établi.
2. Les conditions physique d'agrégation n'évoluent pas au cours du temps de la mesure
3. Si  $R_m \propto R_c$  ce qui n'est pas toujours le cas

Méthode conduisant à une dimension fractale de population systématiquement supérieure aux autres méthodes.

# Masse volumique effective (en ligne) : Expérience

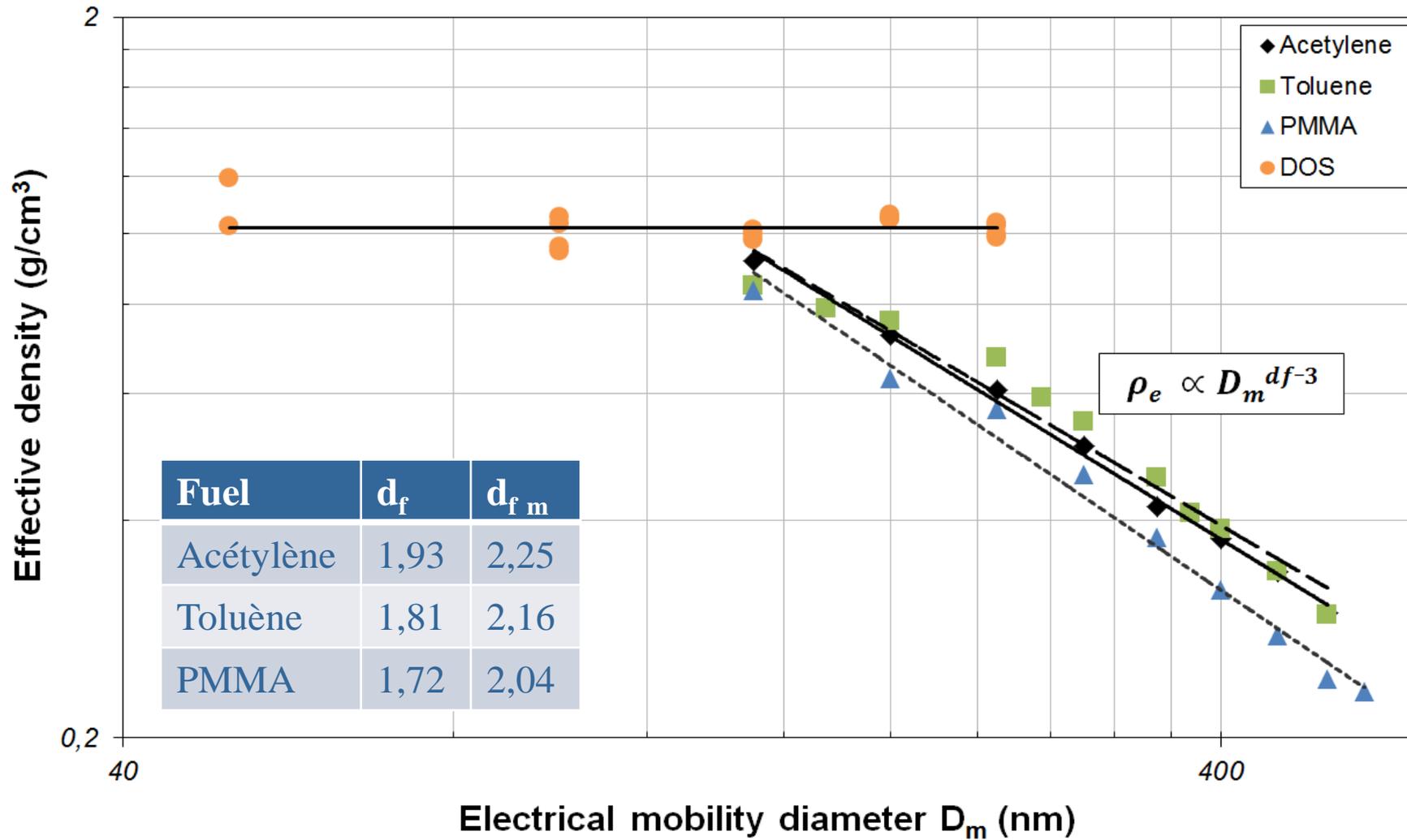


$$\rho_{eff} = \frac{m}{\frac{4\pi R_m^3}{3}} = \rho_0 \frac{C_c(R_a)}{C_c(R_m)} \left( \frac{R_a}{R_m} \right)^2$$



↳ Keskinen et al. (1998), Skillas et al. (1999), Matti Maricq and Xu (2004), Van Gulijk et al. (2004), Ouf et al. (2006), Dewalle et al. (2010)...

# Masse volumique effective (en ligne) : Expérience



# Masse volumique effective (en ligne) : Expérience

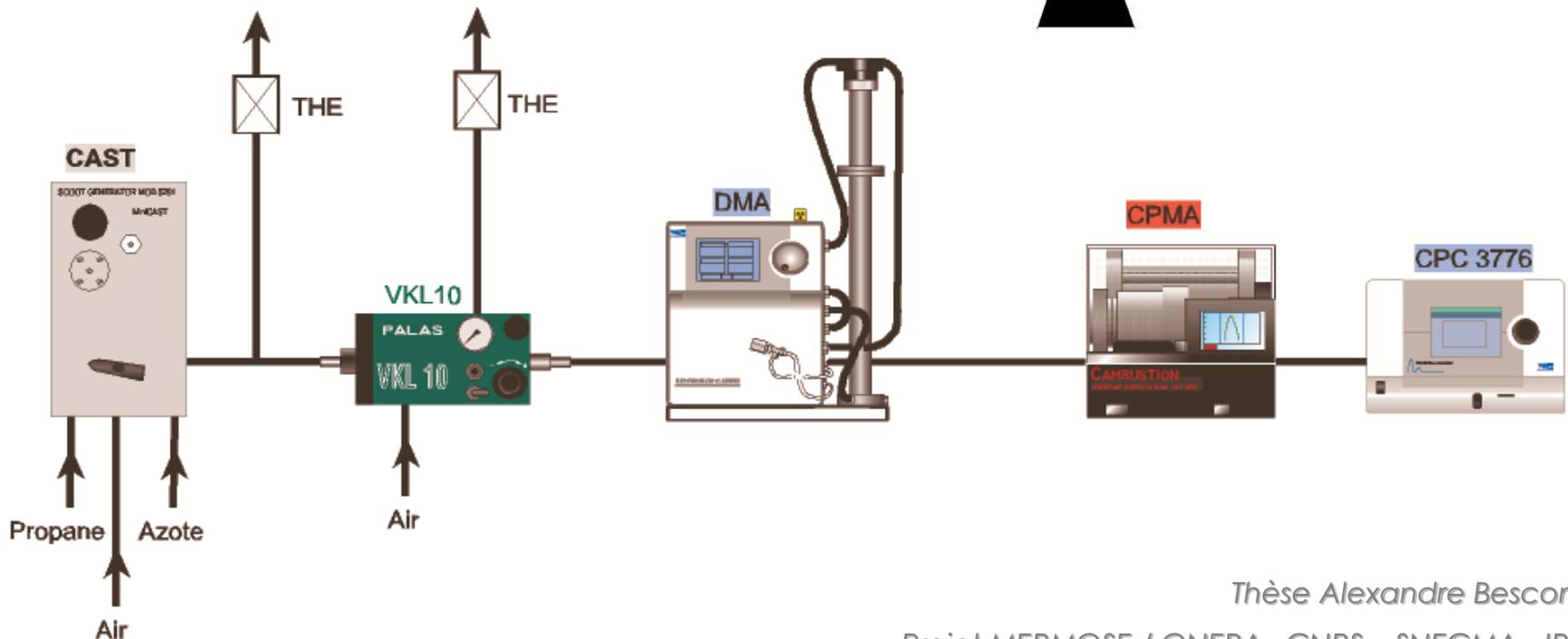
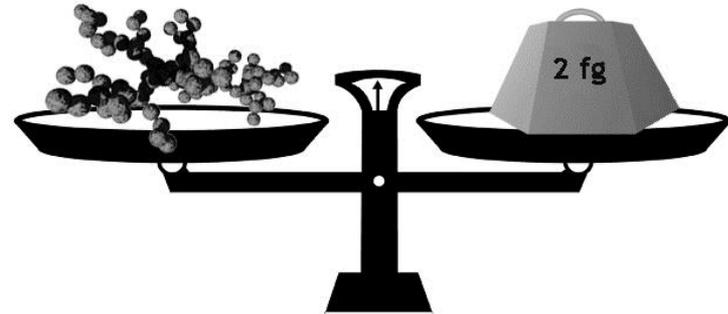
Et par une mesure directe de la masse ?

Agrégat  $N_{pp} = 100;$

$D_{pp} = 27 \text{ nm},$

$\rho_{pp} = 2,2 \text{ g/cm}^3$

2 fg!!

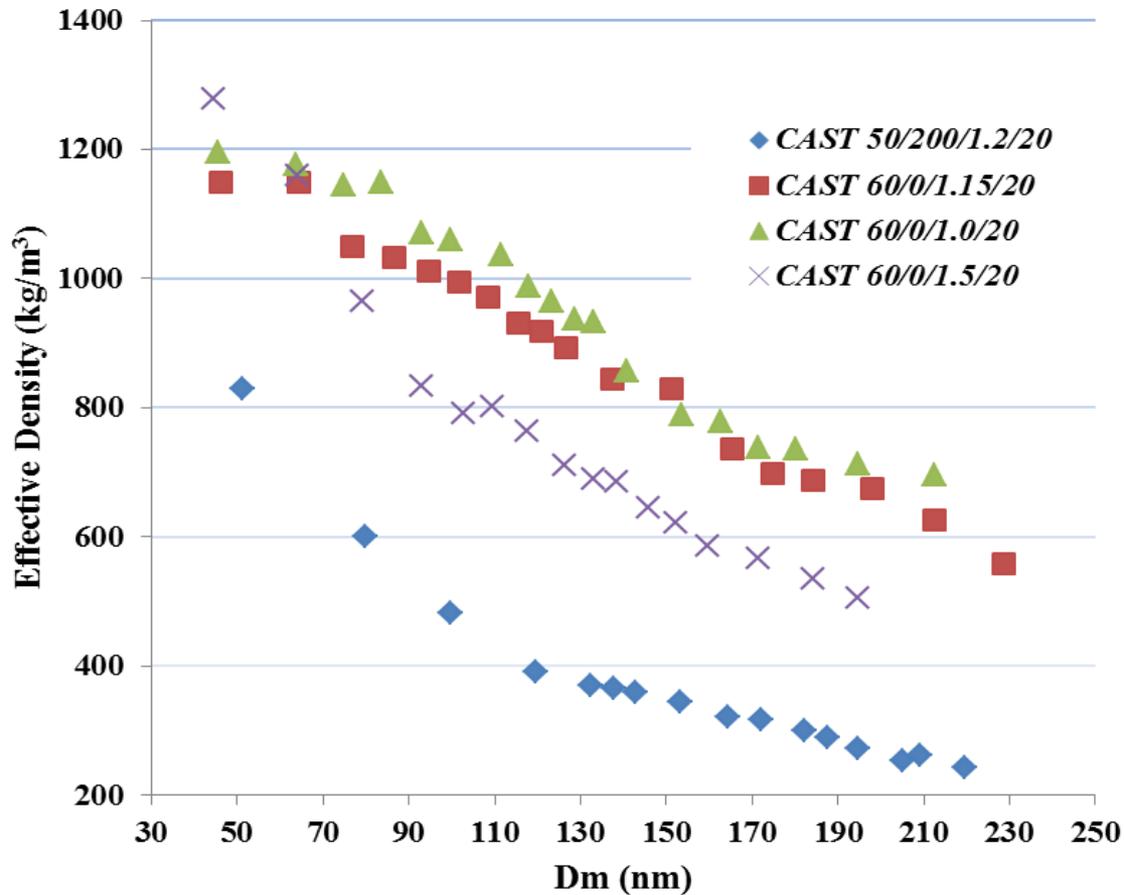


Thèse Alexandre Bescond,

Projet MERMOSE / ONERA - CNRS - SNECMA - IRSN

Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2014

# Masse volumique effective (en ligne) : Expérience



Thèse Alexandre Bescond,

Projet MERMOSE / ONERA - CNRS - SNECMA

## Type de méthode

Ex-situ, en ligne (analyse en quasi-temps réel les modifications morphologiques des particules prélevées).

## Intrusivité

Liée à la qualité du prélèvement.

## Avantages

Analyse rapide et tri-dimensionnelle, reposant sur dispositifs commerciaux de plus en plus accessibles (DMA, ELPI, APM/CPMA).

Permet le calcul de concentration massique à partir d'un SMPS

## Inconvénients

Mesure indirecte de la masse et de la masse volumique.

Repose sur l'hypothèse erronée que  $R_m \propto R_g$ , ce qui conduit à une surestimation de la dimension fractale (de 20 à 40%).

# Plan de l'exposé

- Formation des particules de suie
- Impact de la morphologie fractale
- Morphologie fractale : Concept et définitions
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- Mesures en ligne : Densité effective
- **Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats**
  - ***Dimension fractale – Taille – propriétés optiques***
- Exemple de caractérisation chimique
- Conclusion

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Absorption de la lumière par la particule de suie

- 1** On postule un effet cumulatif de l'absorption par chaque sphérule (pas d'effets couplés) :

$$K_{abs} = N^{agg} \times N_p \times C_{abs}^p$$

Concentration particulaire  
(part/m<sup>3</sup>)

Nb de sphérules

Section efficace  
d'absorption d'une  
sphérule



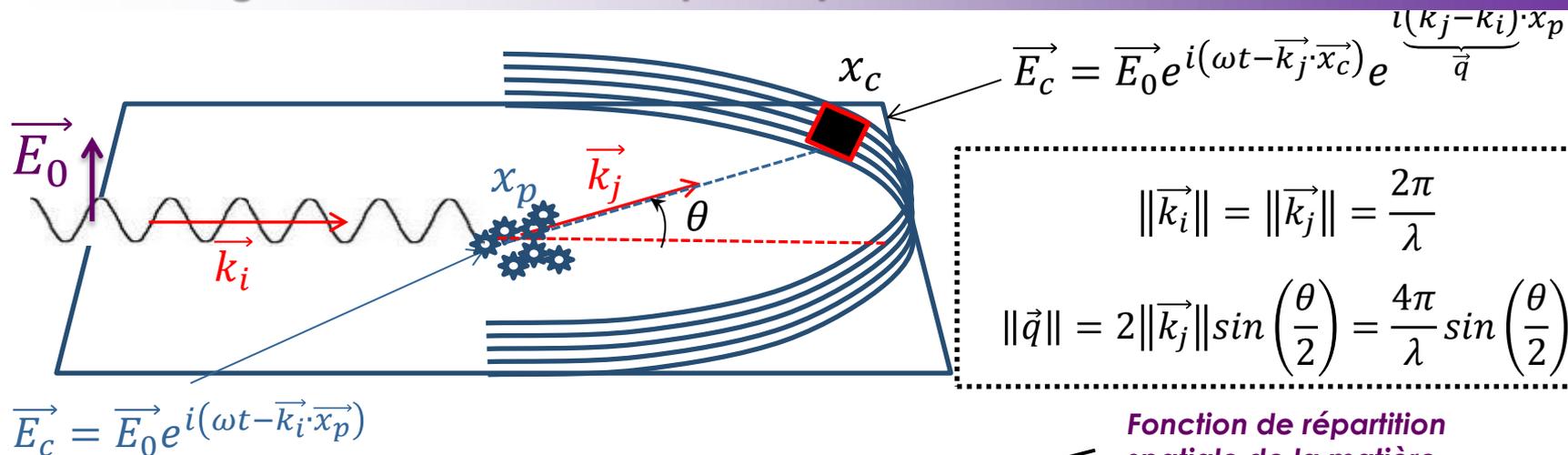
- 2** On postule que la sphérule est petite devant la longueur d'onde (théorie RDG) :

$$K_{abs} = N^{agg} \frac{\pi^2 D_p^3}{\lambda} E(m) \int N_p \times p(D_g) \times d(D_g)$$
$$C_{abs}^p = \frac{\pi^2 D_p^3}{\lambda} E(m)$$

$$K_{abs} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} \underbrace{\int N^{agg} \times \frac{\pi D_p^3}{6} \times N_p \times p(D_g) \times d(D_g)}_{f_v} = \frac{6\pi E(m)}{\lambda} f_v$$

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie



$$\vec{E}_c(\theta) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}_j \cdot \vec{x}_c)} \underbrace{\int_{\vec{x}_p} n(\vec{x}_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_p} d\vec{x}_p}_{T.F. de n}$$

$$I_c(\theta) \propto \vec{E}_c(\theta) * \vec{E}_c^*(\theta) = I_0 \left( \int_{\vec{x}_p} n(\vec{x}_p) e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_p} d\vec{x}_p \right)^2 \propto I_0 \underbrace{\int_{\vec{u}} A(\vec{u}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}} d\vec{u}}_{T.F. de A(\vec{u})}$$

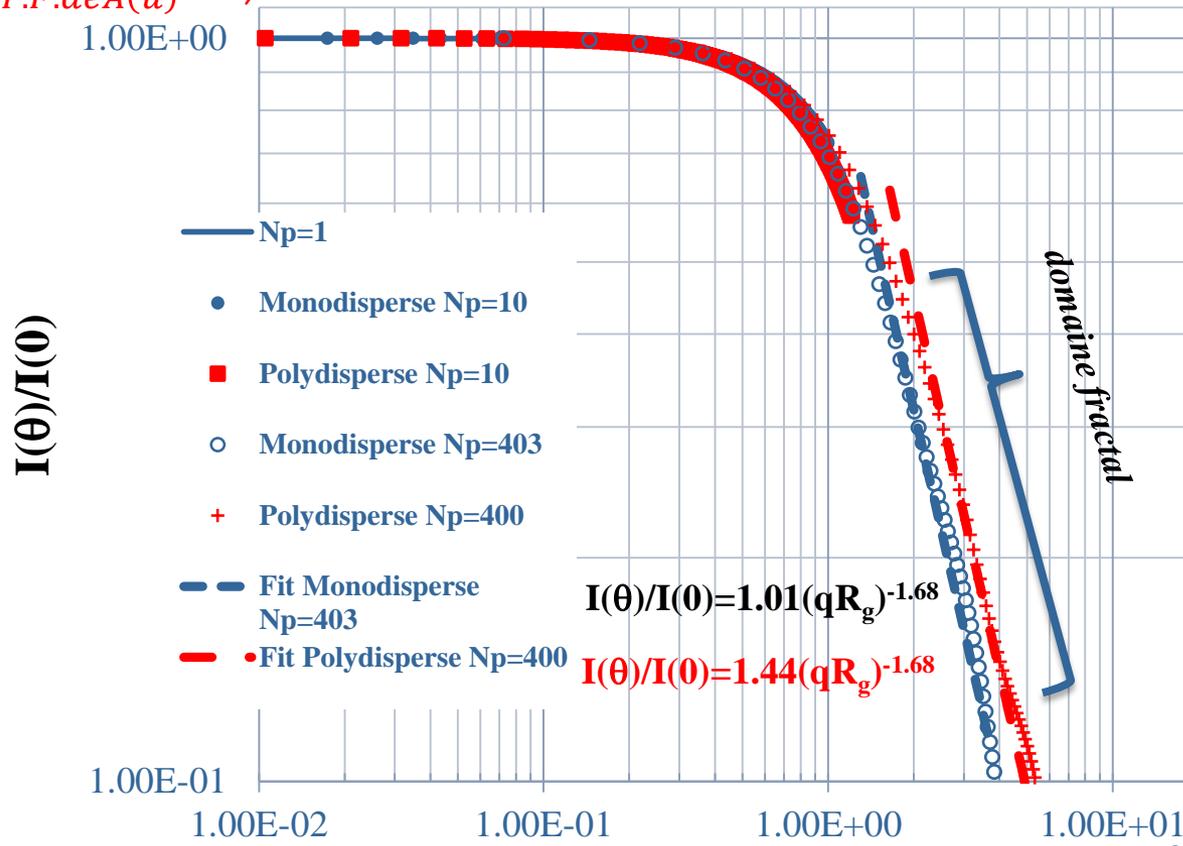
$$\text{avec } A(\vec{u}) = \iiint n(\vec{r}) n(\vec{r} - \vec{u}) d\vec{r}$$

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie

$$I_c(q) \propto I_0 \left( \underbrace{\int_{\vec{u}} A(\vec{u}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}} d\vec{u}}_{T.F.de A(\vec{u})} \right)^2$$

$$A(r) = \frac{\rho}{\rho_0} \sim (r/R_p)^{d_f-3}$$

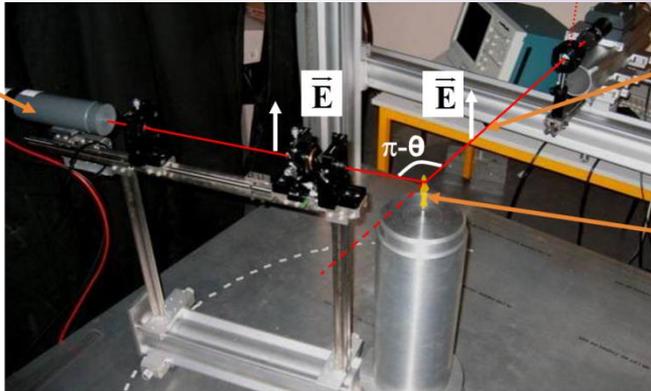


$$qR_g \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie

Capteur



Faisceau incident

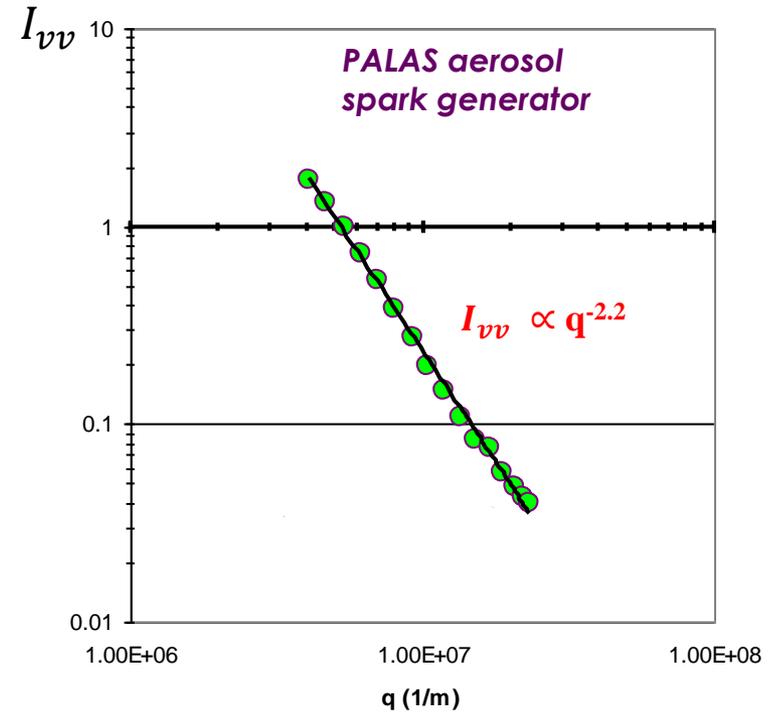
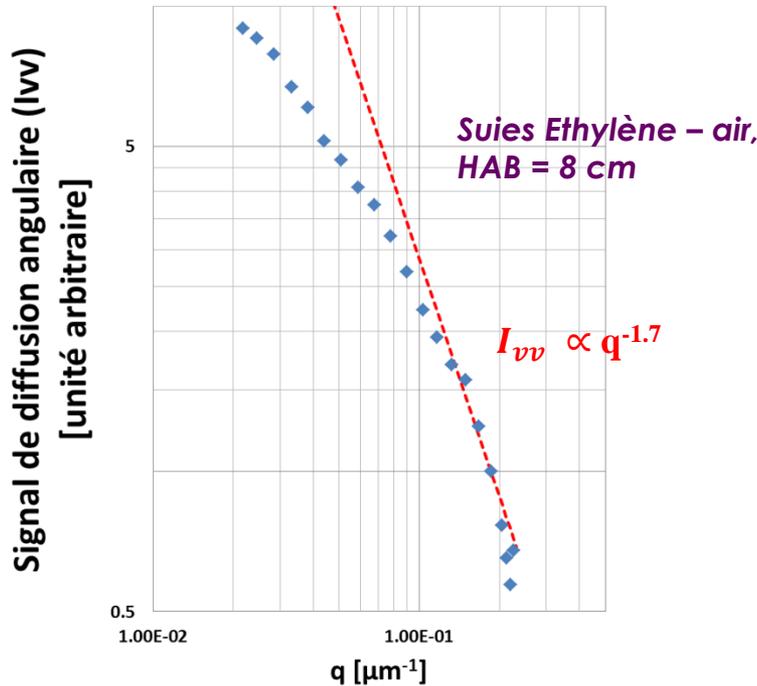
Particules

Dispositif de mesure du CORIA

$10^\circ < \theta < 167^\circ$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

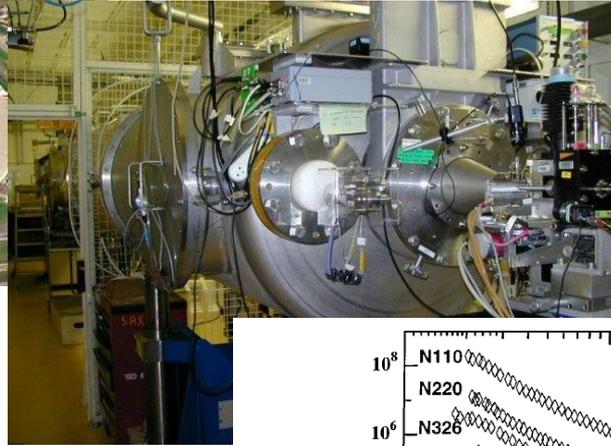
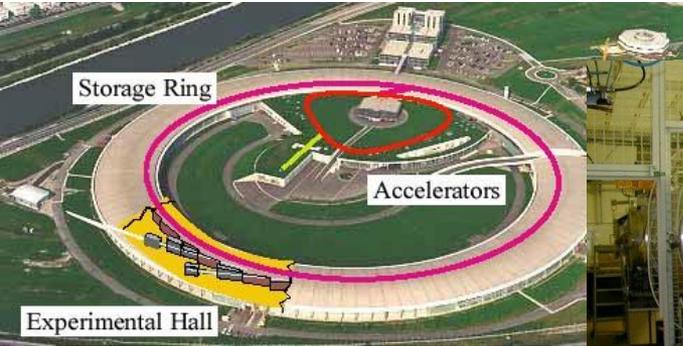
$\lambda = 532 \text{ nm (vert)}$



# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie

European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble)



$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$\theta < 2^\circ$

$\lambda \sim 10 \text{ \AA}$  (rayons X)

Langmuir 1999, 15, 914-917

Small-Angle X-ray Scattering from Carbon Blacks:  
Crossover between the Fractal and Porod Regimes

Thomas P. Rieker,<sup>\*,†</sup> Shinji Misono,<sup>‡</sup> and Françoise Ehrburger-Dolle<sup>§</sup>

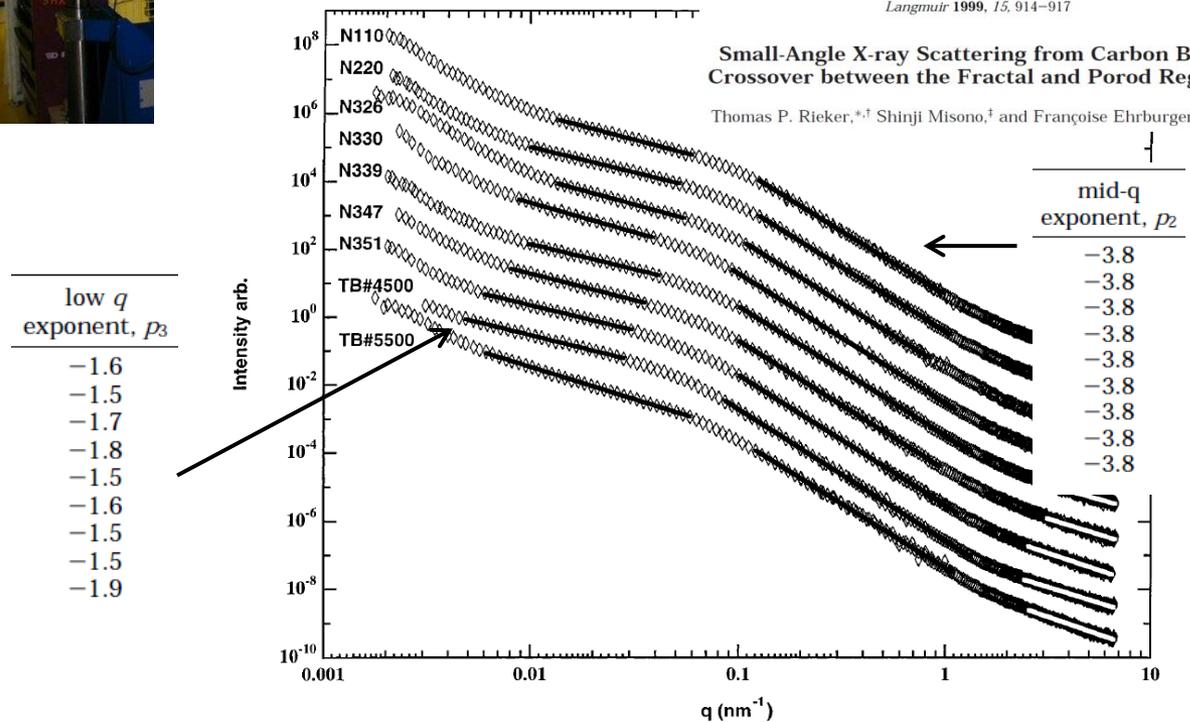
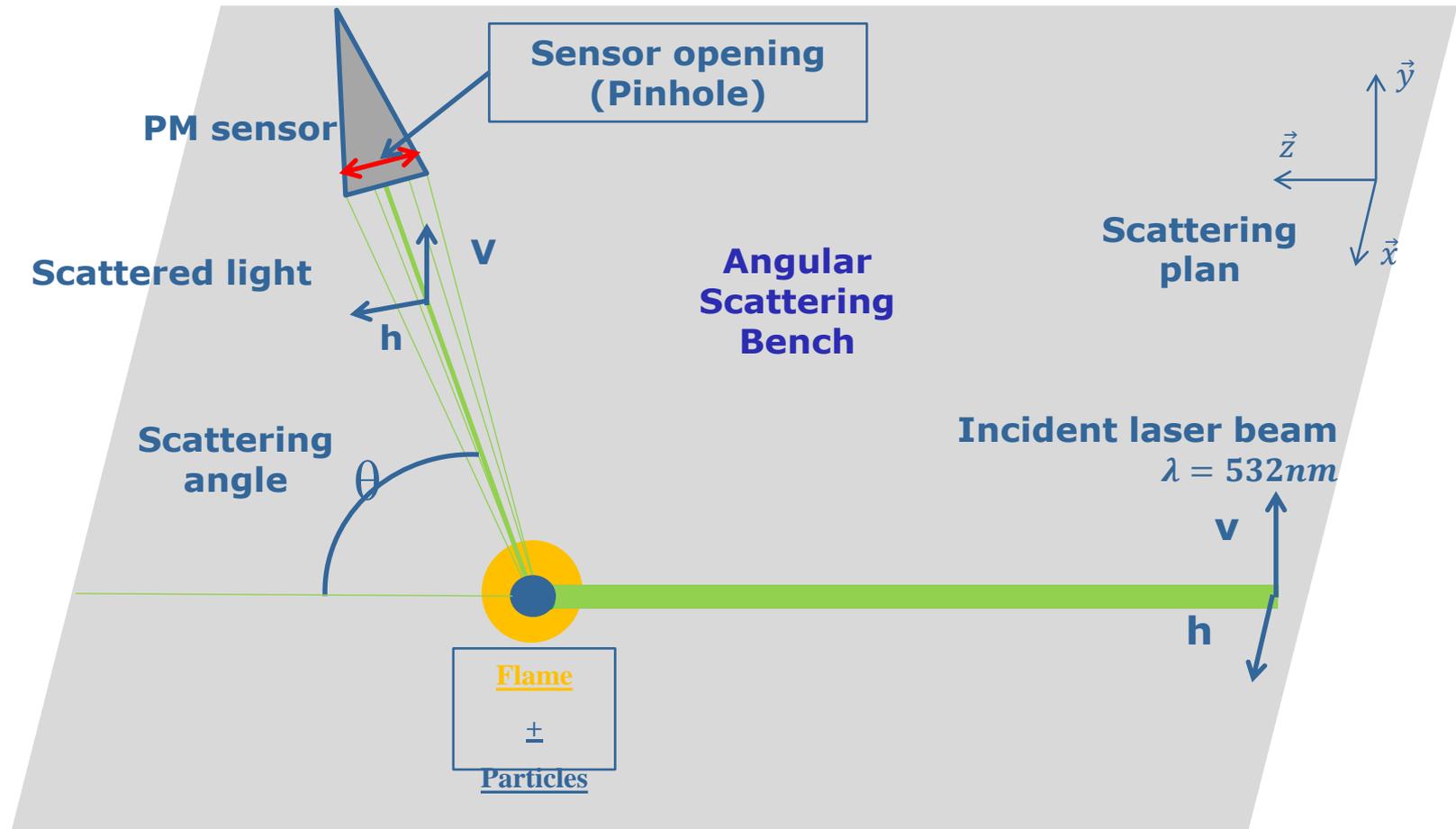


Figure 2. SAXS data for the nine carbon black samples plotted as  $I(q)$  vs  $q$  on log-log scales. For clarity the curves are offset by powers of 10 at  $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ . The solid lines are least-squares fits to a power law equation,  $I(q) \sim q^p$ . The power laws extracted from the fits are shown in Table 1.

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Dépolarisation de la lumière

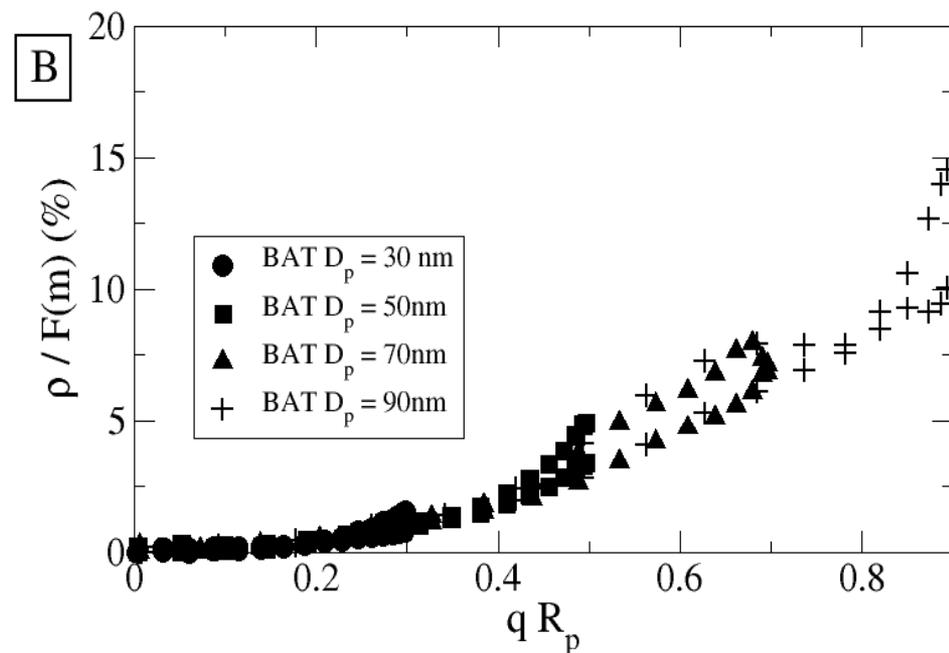
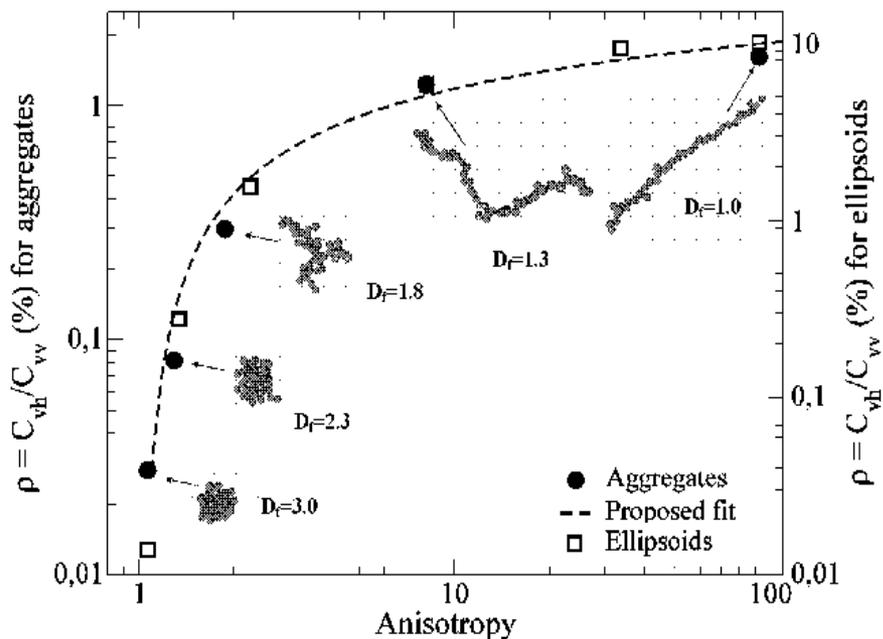


$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{scattering vector})$$

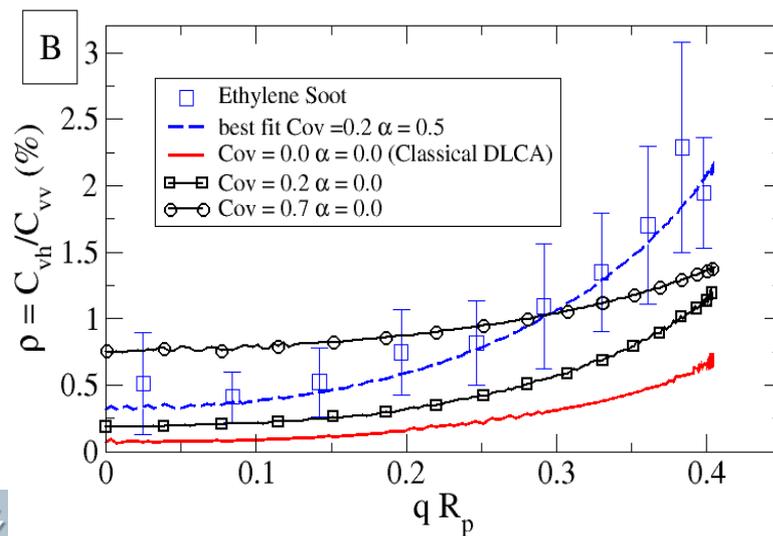
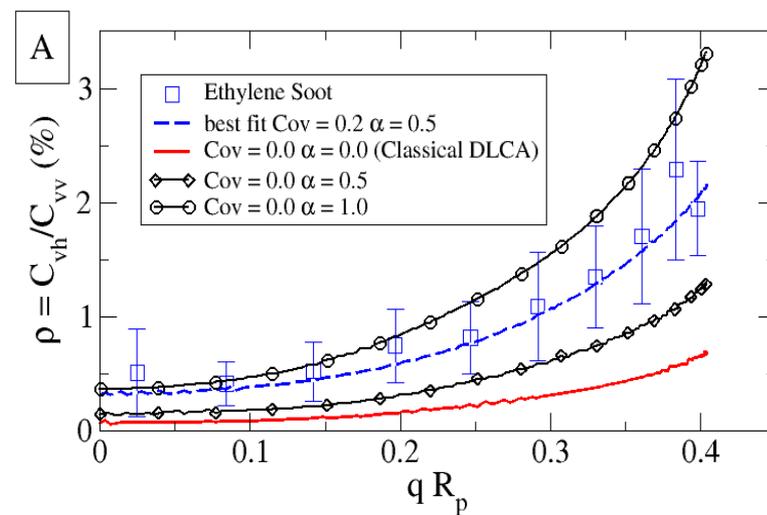
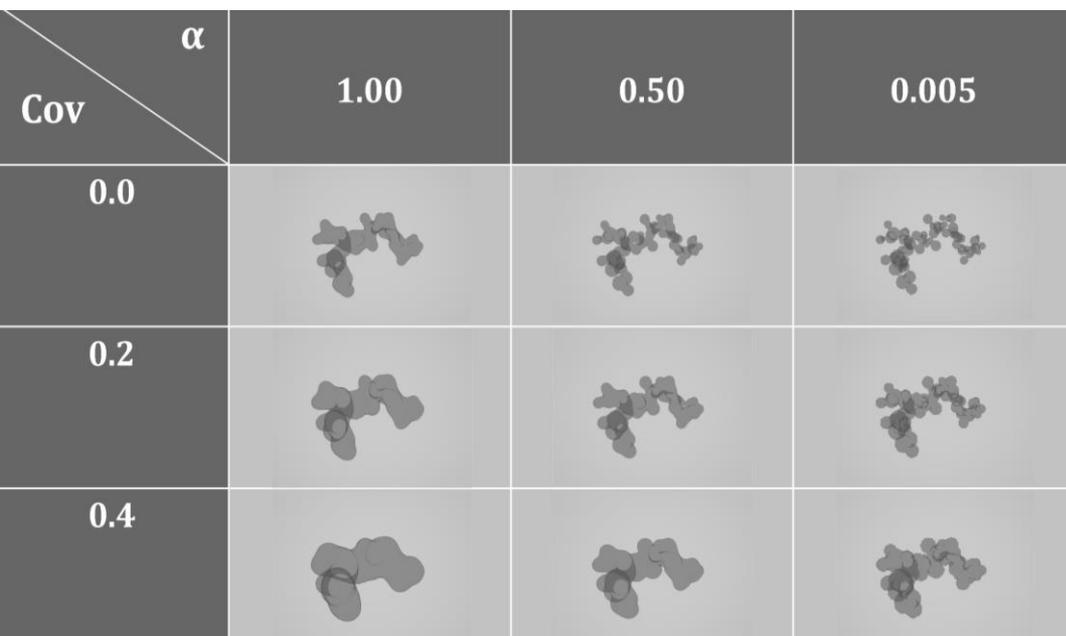
# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Dépolarisation de la lumière

La RDG-FA postule que  $I_{vh} = I_{hv} = 0$  mais la diffusion multiple cause une dépolarisation de la lumière par l'agrégat :  $\rho = \frac{I_{vh}}{I_{vv}}$



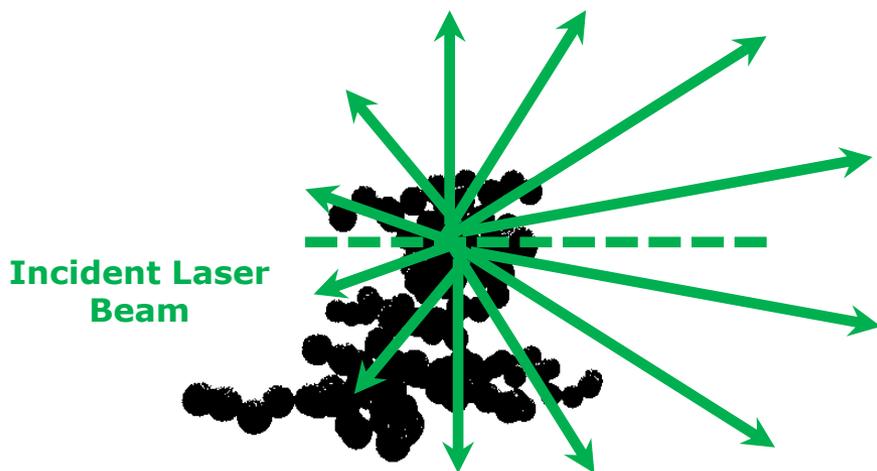
## Dépolarisation de la lumière



# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Diffusion totale de la lumière par la particule de suie

$$\frac{dK_{vv}}{d\Omega}(\theta) = N^{agg} \frac{\pi^4 D_p^6}{4\lambda^4} F(m) \int N_p^2 \times p(D_g) \times f(qR_g) \times dD_g$$



$$K_{sca} = \int_0^{4\pi} \frac{dC_{vv}^a(1 + \cos^2\theta)}{d\Omega} d\Omega$$

Fonction de correction

$$g = \left( 1 + \frac{4}{3D_f} (kR_g)^2 \right)^{-D_f/4}$$

$$K_{sca} = N^{agg} \frac{2\pi^5 D_p^6}{3\lambda^4} F(m) \int N_p^2 \times p(D_g) \times g(qR_g) \times dD_g$$

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure spectrale d'extinction de la lumière



La variation de la luminance dans la tranche  $dx$  est :

$$dL_{\lambda}(x) = \underbrace{-k_{ext,\lambda}(x) \cdot L_{\lambda}(x) dx}_{\text{Extinction de la tranche}} + \underbrace{k_{abs,\lambda}(x) \cdot L_{\lambda}^{\circ}(x) dx}_{\text{émission de la tranche}}$$

*Extinction de la tranche*

*émission de la tranche*

Car  $\varepsilon_{\lambda} = k_{abs,\lambda} dx$   
(Droper-Kirschhoff)

Dans un milieu d'épaisseur  $l$ , homogène, et de rapport  $k_{abs}/k_{ext} = C^{st}$  on obtient après intégration :

$$L_{\lambda}(l) = L_{\lambda}(0) \exp(-K_{ext,\lambda} l) + L_{\lambda,T}^{\circ} \underbrace{\frac{k_a}{k_{ext}} (1 - \exp(-K_{ext,\lambda} l))}_{\text{Emissivité spectrique globale sur la tranche } l}$$

*Emissivité spectrique globale  
sur la tranche  $l$*

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure spectrale d'extinction de la lumière

$$I_{\lambda}(l) = I_{\lambda}(0) \exp(-K_{ext,\lambda} l) + L_{\lambda,T} \frac{k_a}{k_{ext}} (1 - \exp(-K_{ext,\lambda} l))$$

*Si la mesure est effectuée hors  
flamme, à froid*

$$K_{ext}(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_{\lambda}(L)}{I_{\lambda}(0)} \right)$$

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure spectrale d'extinction de la lumière

$$K_{ext,theo}(\lambda) = \underbrace{C_a M_{abs} E(m)}_{K_{abs}} + \underbrace{C_b M_{sca} F(m)}_{K_{sca}}$$

$$C_a = \frac{\pi^2 D_p^3}{\lambda} \quad C_b = \frac{2\pi^5 D_p^6}{3\lambda^4}$$

$D_p$  déterminé à partir  
des clichés  
microscopiques

$$M_{abs} = N^{agg} \int_{D_g} N_p \cdot p(D_g) dD_g$$

$$M_{sca} = N^{agg} \int_{D_g} N_p^2 \cdot g(R_g, \lambda, d_f) \cdot p(D_g) dD_g$$

Moments évalués à  
partir d'une mesure  
granulométrique

$$E(m) = -\text{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

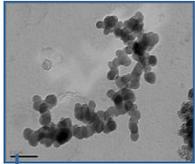
$$m = n(\lambda) - ik(\lambda)$$

Dépendance spectrale  
de l'indice complexe  
de réfraction (E et F  
sont reliés à l'aide de  
modèles de dispersion)

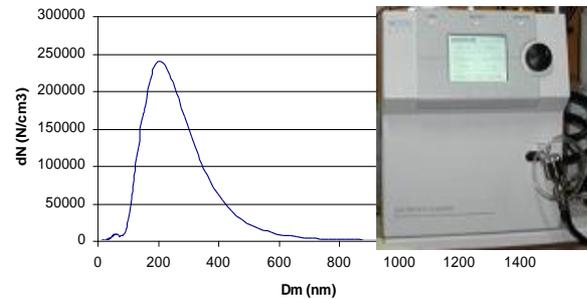
# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure spectrale d'extinction de la lumière

Prélèvement thermophorétique,  
Analyse morphologique (MET)

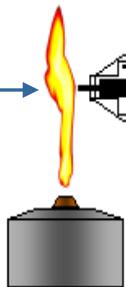


Distribution de taille (SMPS)

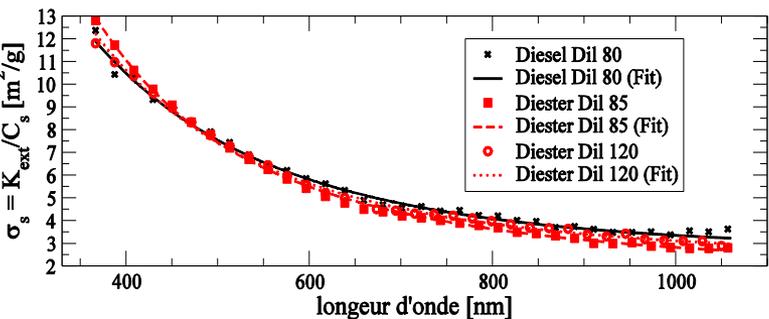


Mesure gravimétrique  
(TEOM)

Flamme de diffusion  
Diester / Diesel

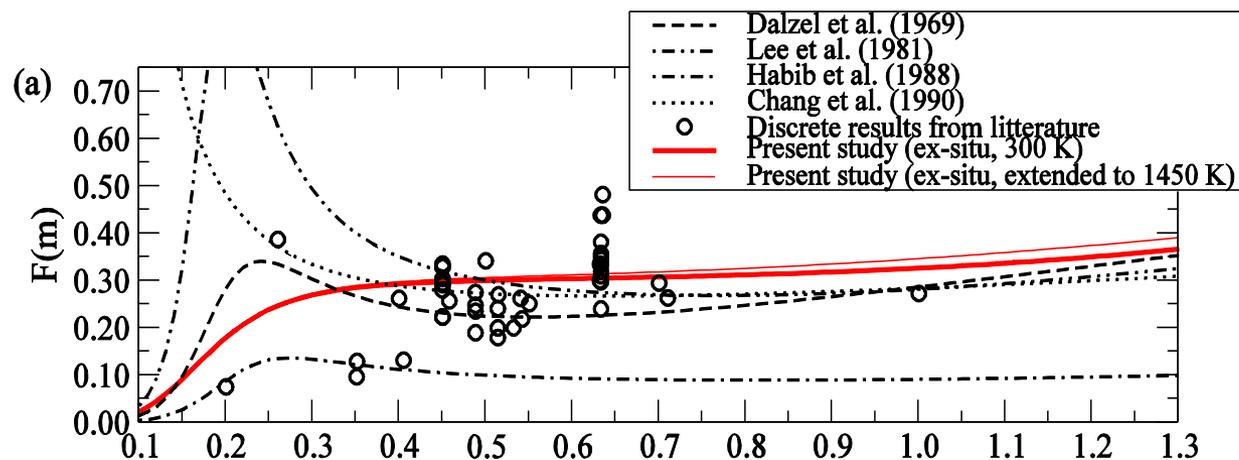
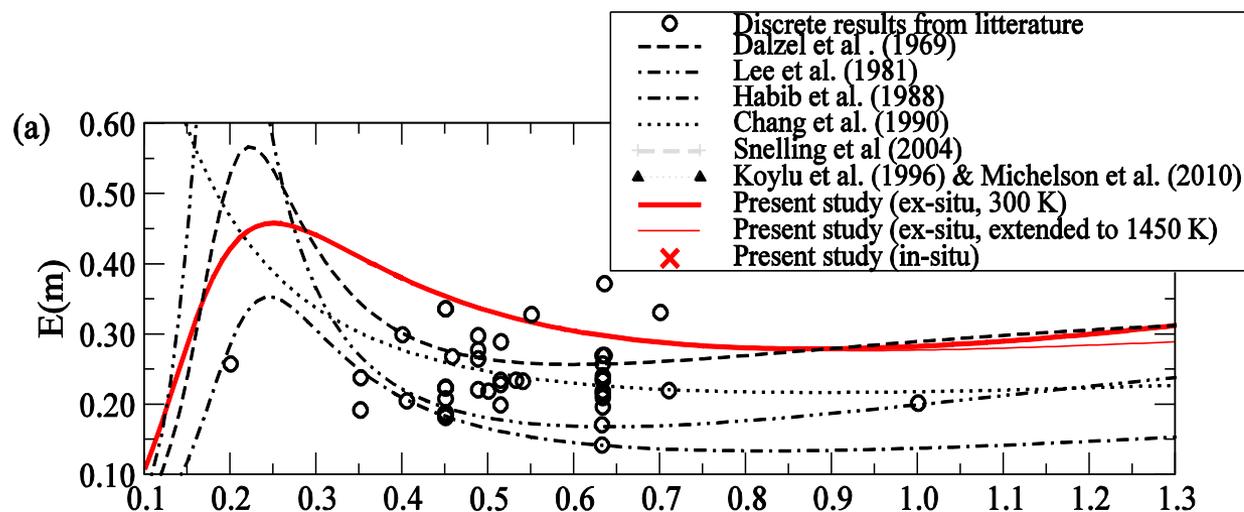


Diluteur - Ejecteur (FPS)



# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure spectrale d'extinction de la lumière



Yon, J., Lemaire, R., Therssen, E., Desgroux, P., Coppalle, A., & Ren, K. (2011).  
*Appl. Phys. B*, 104, 253-271.

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure de diffusion angulaire

$$K_{vv}(\theta) = C_{vv} M_{vv}(\theta) F(m)$$

$$C_{vv} = \frac{\pi^6 D_p^6}{4\lambda^4} \quad M_{vv}(\theta) = N^{agg} \int_{D_g} N_p^2 \cdot f(\theta, R_g, \lambda, d_f) \cdot p(D_g) dD_g \quad F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

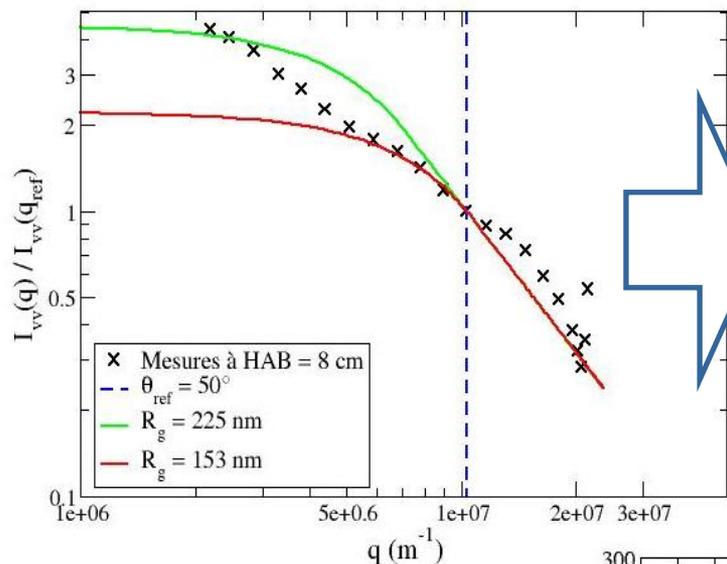
$$\frac{I(\theta)}{I(\theta_{ref})} = \frac{\cancel{I_0} \cancel{C_{vv}} M_{vv}(\theta) \cancel{F(m)}}{\cancel{I_0} \cancel{C_{vv}} M_{vv}(\theta_{ref}) \cancel{F(m)}} = \frac{\int_0^\infty R_g^{2D} f f(qR_g, D_f) dp(D_g)}{\int_0^\infty R_g^{2D} f f(q_{ref}R_g, D_f) dp(D_g)}$$

Dans le cas monodisperse :

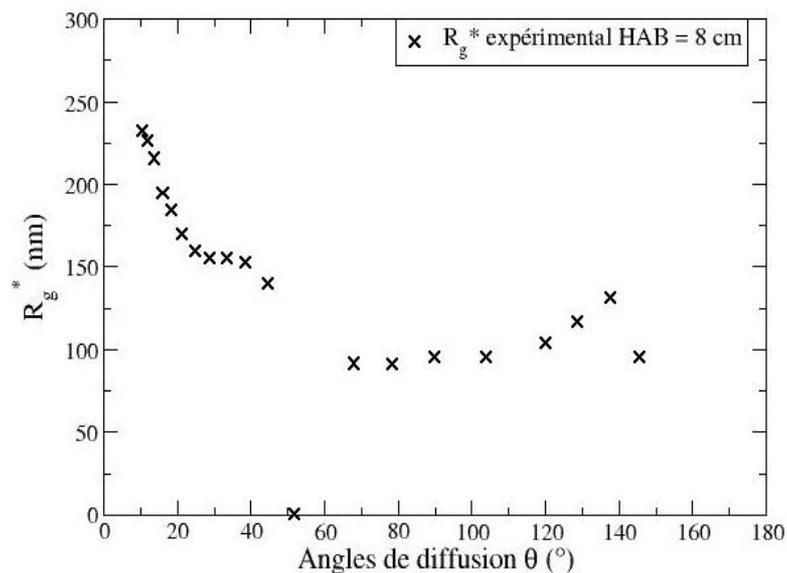
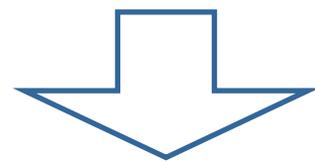
$$= \frac{f(qR_g^*, D_f)}{f(q_{ref}R_g^*, D_f)}$$

# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure de diffusion angulaire

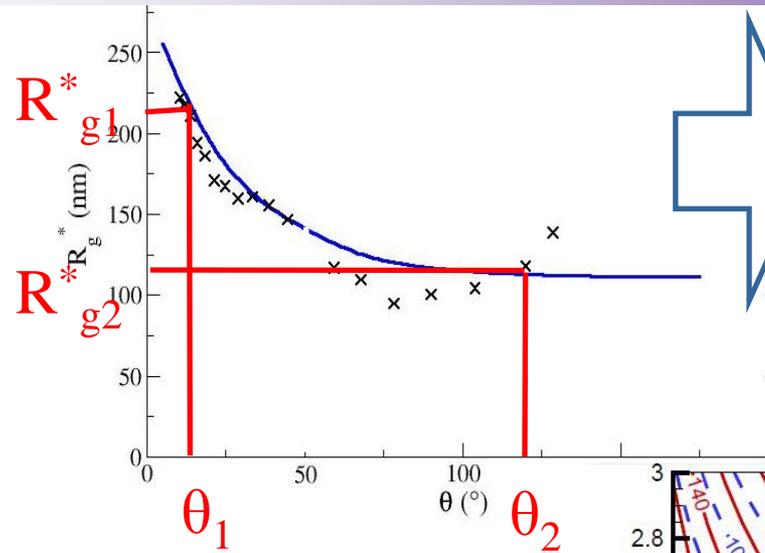


$$\frac{I(\theta)}{I(\theta_{\text{ref}})} = \frac{f(qR_g^*, D_f)}{f(q_{\text{ref}}R_g^*, D_f)}$$



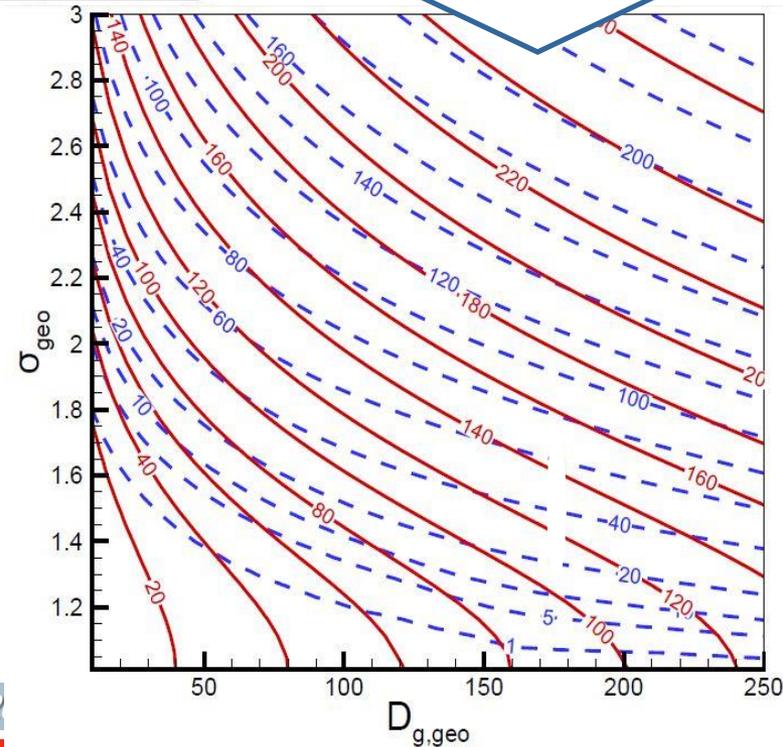
# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure de diffusion angulaire



$$\alpha = R_{g1}^* - R_{g2}^*$$

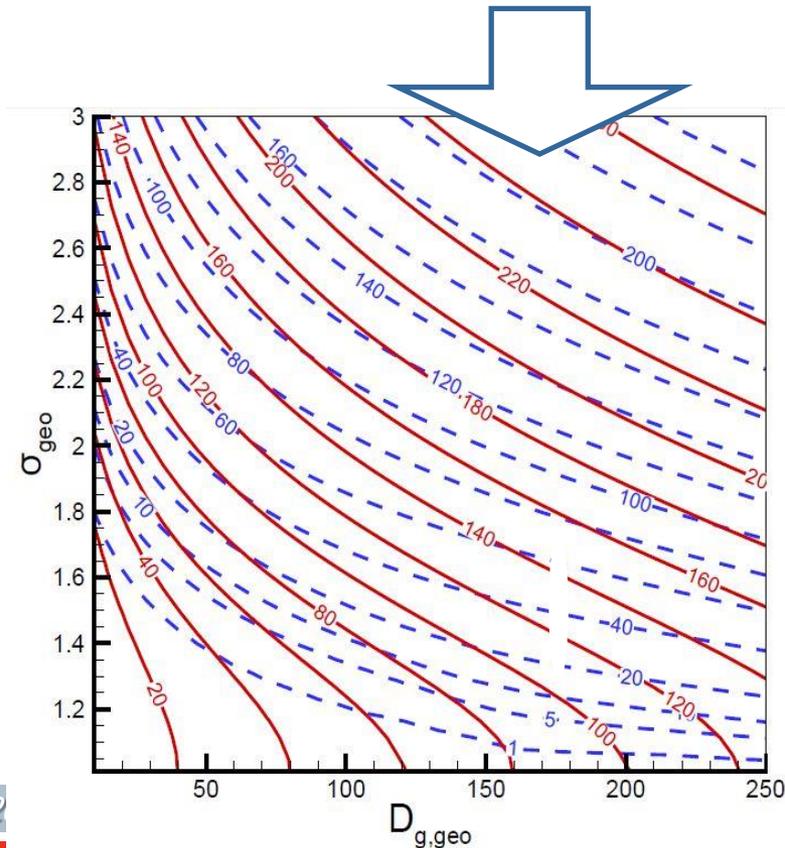
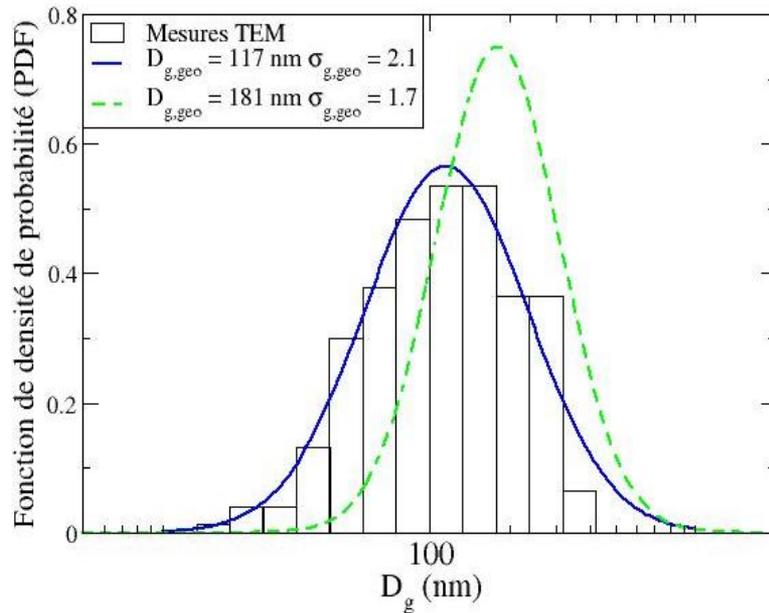
$$\beta = \frac{R_{g1}^* - R_{g2}^*}{2}$$



# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Exploitation de la mesure de diffusion angulaire

Caumont-Prim, C., Yon, J., Coppalle, A., Ouf, F.-X., & Fang Ren, K. (2013).  
JQSRT, 126, 140-149.



# Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

## Type de méthode

In-situ.

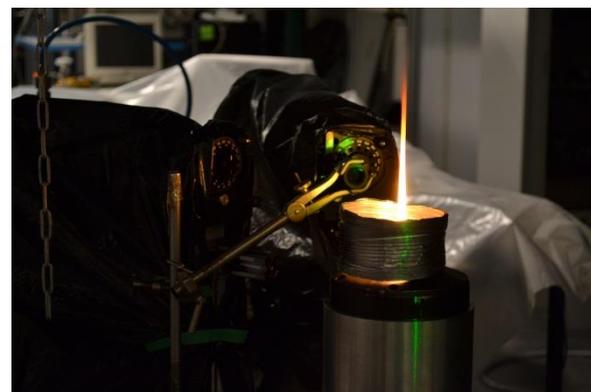
## Intrusivité

Non intrusif.

## Avantages

Analyse tri-dimensionnelle de la dimension fractale.

Peut apporter des informations complémentaires (distribution de taille (SLS), taille des sphérules primaires (SAXS)).



## Inconvénients

Nécessite une stabilité et une stationnarité du milieu étudié.

Alignement optique délicat.

Dispositifs difficilement déplaçables (SLS, SAXS).

Dimension fractale intermédiaire (*spectre piloté par la fonction de corrélation de paire de chaque agrégat – moyenné sur l'ensemble de la population...*)

# Plan de l'exposé

- Formation des particules de suie
- Impact de la morphologie fractale
- Morphologie fractale : Concept et définitions
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- Mesures en ligne : Densité effective
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- **Exemple de caractérisation chimique**  
*Problématique de l'adsorption des HAP*
- Conclusion

# Composition

## désorption / ionisation / spectrométrie

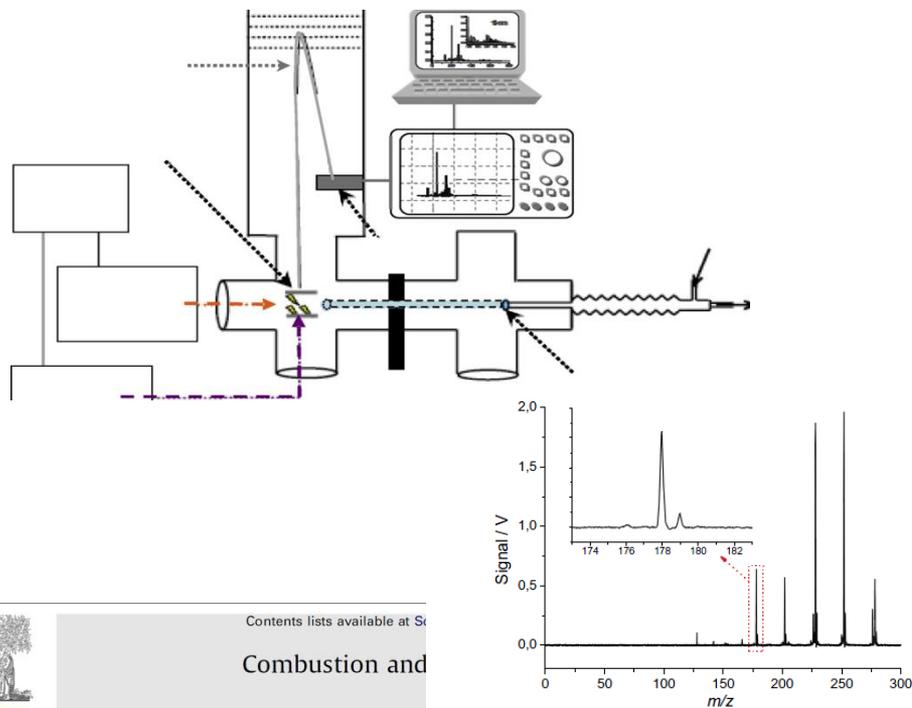


Fig. 2. Mass spectrum obtained from the 16 PAH synthetic soot. In the insert, the zoom on the m/z region 174-182 is reported.

## Analyse chimique

“Extraction for 24 h with 150 mL of *redistilled dichloromethane (DCM)*. The extract was concentrated to approximately 15 mL *under reduced pressure in a 30°C water-bath* using a rotary evaporator. An additional 15 mL *n-hexane* was added to the flask and the contents *evaporated* again to ~1 mL. The concentrated extract was transferred to the top of a *glass column (30 cm × 10 mm i.d.)* slurry packed with 10.0 g of silica gel (*MACHERY-NAGEL, 70-230 mesh, activated at 130°C for at least 16 h*). Compounds retained on the silica gel columns were *eluted sequentially with 25 mL of hexane* and then 50 mL of *hexane-DCM (6:4)* to obtain fractions enriched in *n-alkanes and PAHs, respectively*. Both fractions were further *concentrated by nitrogen blow down* to a volume of 200 µL, and kept in a *Teflon-lined vial insert* for gas *chromatographic-mass spectrometric (GC-MS) analysis*.”

Wu et al., *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 9, No. 1, pp. 120-138, 2009



High-sensitivity detection of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed onto soot particles using laser desorption/laser ionization/time-of-flight mass spectrometry: An approach to studying the soot inception process in low-pressure flames

Alessandro Faccineto<sup>a,b</sup>, Pascale Desgroux<sup>a,\*</sup>, Michael Ziskind<sup>b</sup>, Eric Therssen<sup>a</sup>, Cristian Focsa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), UMR CNRS 8523, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

# Composition

## Laser Induced Incandescence (LII)

-> Présence de la suie

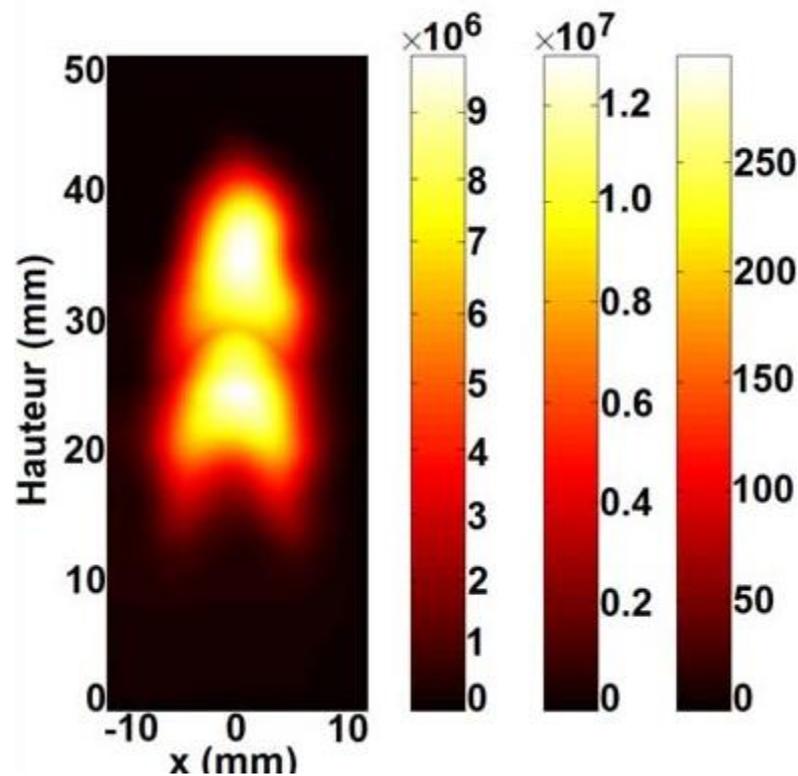
## Laser Induced Fluorescence (LIF)

-> Présence des HAP

Ne permet pas de savoir :

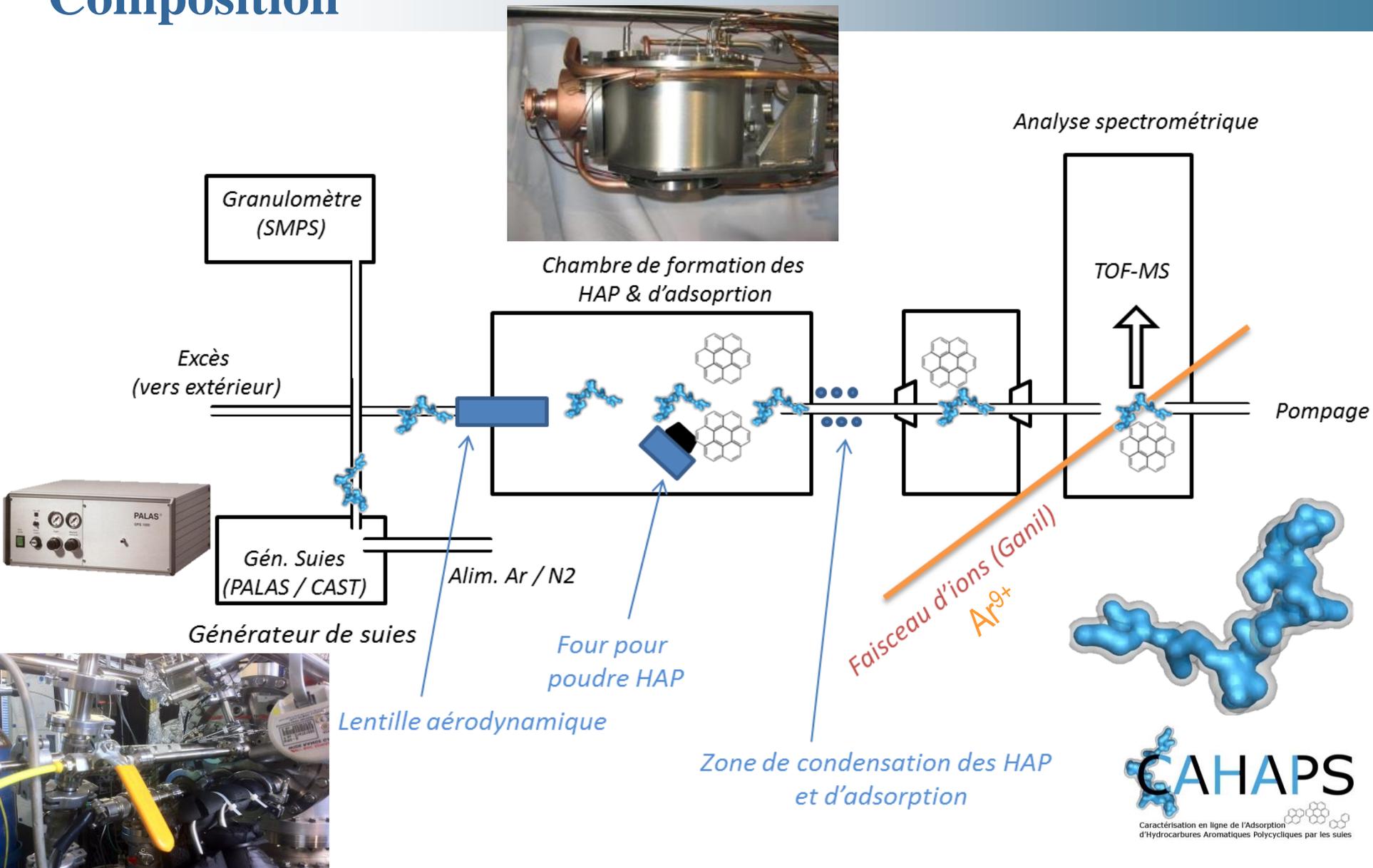
-> Quel types de HAPs adsorbés par la suie?

-> Quel est le taux d'adsorption?

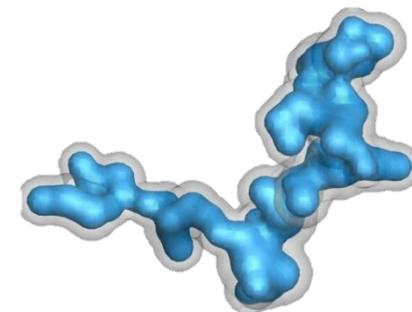
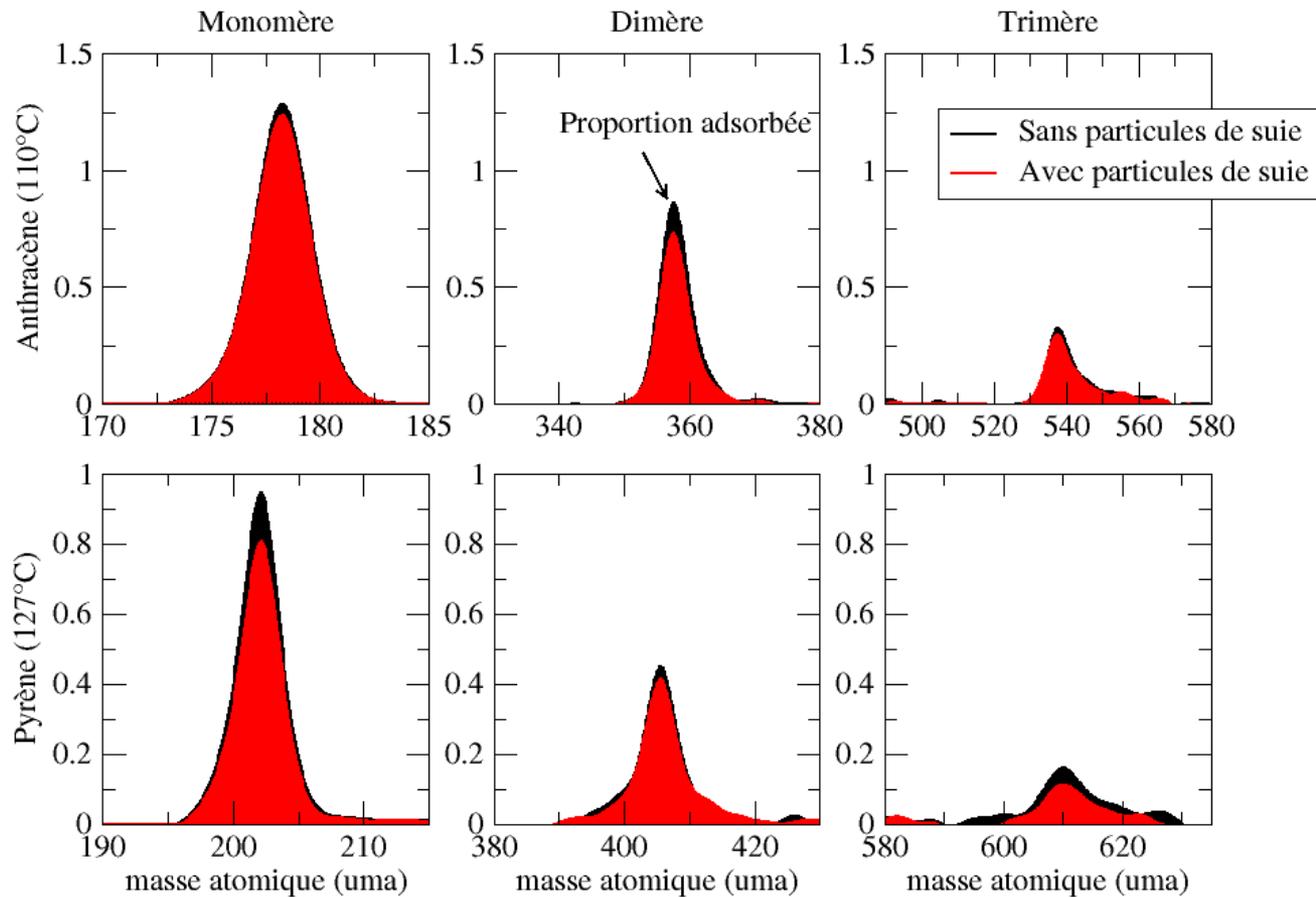


Flamme de méthane, thèse R. Lemaire, PC2A

# Composition



# Composition



**CAHAPS**  
Caractérisation en ligne de l'Adsorption  
d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par les suies

# Plan de l'exposé

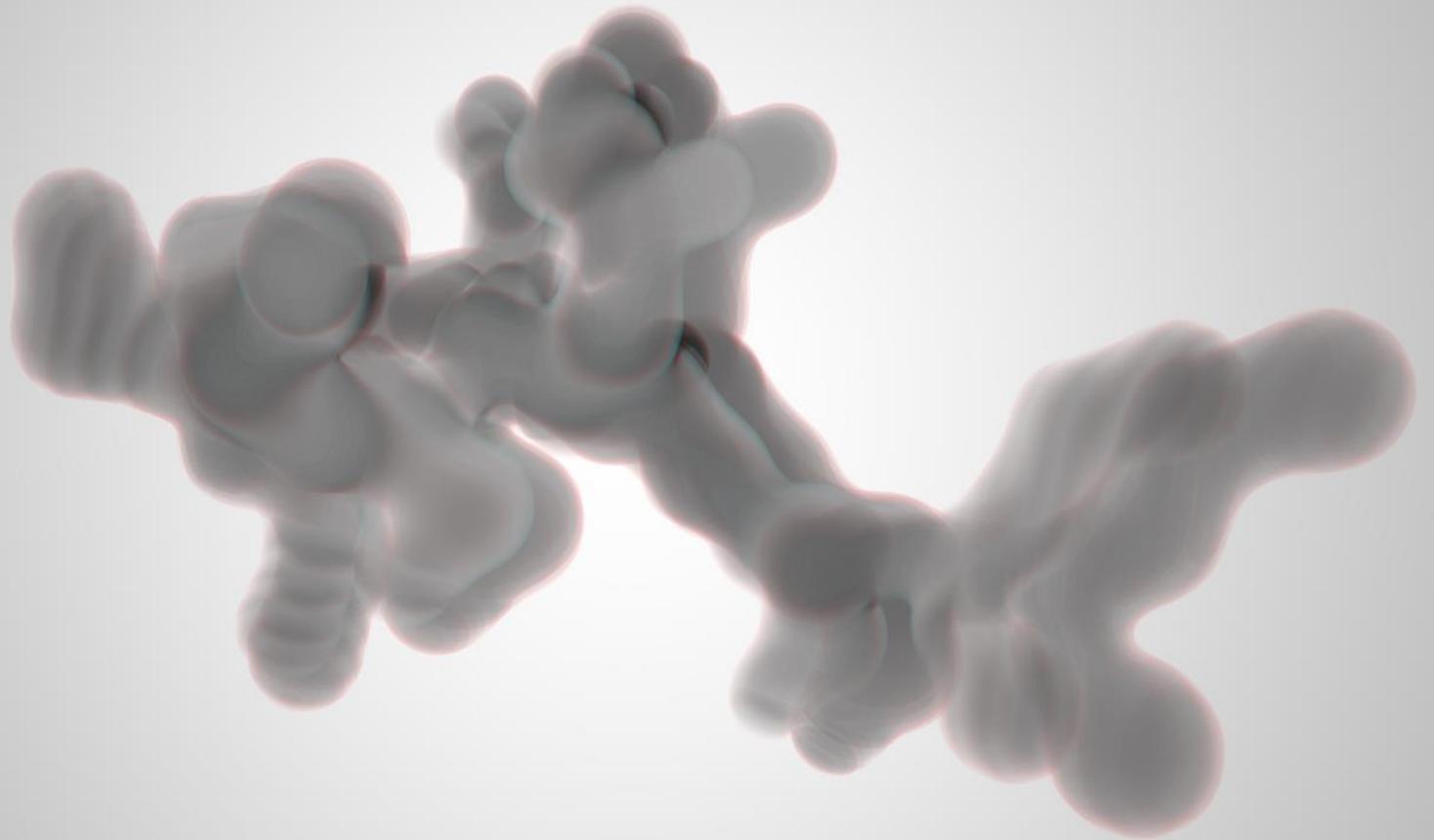
- Formation des particules de suie
- Impact de la morphologie fractale
- Morphologie fractale : Concept et définitions
- Mesures ex-situ : Microscopie électronique
- Mesures en ligne : Densité effective
- Mesure in-situ : Interaction lumière-agrégats
- Exemple de caractérisation chimique
- **Conclusion**

***Bilan et Axes de développements***

# Conclusion sur la caractérisation des suies

- ❑ La caractérisation de la morphologie de ces particules est fondamentale afin d'appréhender leur comportement physique.
  - ✓ Transport et dépôt des agrégats de nanoparticules.
  - ✓ Interprétation de la réponse des outils métrologiques.
  
- ❑ A ce jour la microscopie électronique reste une méthode de référence cependant des moyens en-ligne et quasi en temps réel sont en développement et en cours de validation.
  
- ❑ Le diagnostic optique permet d'accéder de façon in-situ à la taille, morphologie et aux propriétés optiques.
  
- ❑ Une manque latent de moyens de caractérisation chimique in-situ est cependant à noter et les développements actuels sur la LIBS, ATOFMS au bien encore FTIR et RAMAN sont très prometteurs.

***Merci pour votre attention***

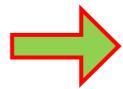


# Composition

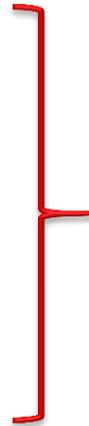
## Texte

Cas d'une flamme ( $T = 1500 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ ) constituée de 10 000 sphérules de 20 nm dans un volume virtuel cubique de  $27 \mu\text{m}^3$  ( $f_v = 0.0016$ ).

## Illustrations



*Remarque, conclusion*



*Informe de la morphologie*



**Sanitaire** : ingestion respiratoire (particules fines, amiante...), cutanée (TiO<sub>2</sub> dans les cosmétiques et crèmes solaires ...).  
Quel impact sur la santé ?  
Nano-traceurs (lute contre le cancer...)

(Diffusion Limited Cluster Aggregation, Yon et al., 2010)

☺ **Adapté pour  $D > 300 \text{ nm}$  à  $P_a$  ambiante.**

☹ **Peut conduire à la formation de couches**