

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*



F.-X. Ouf

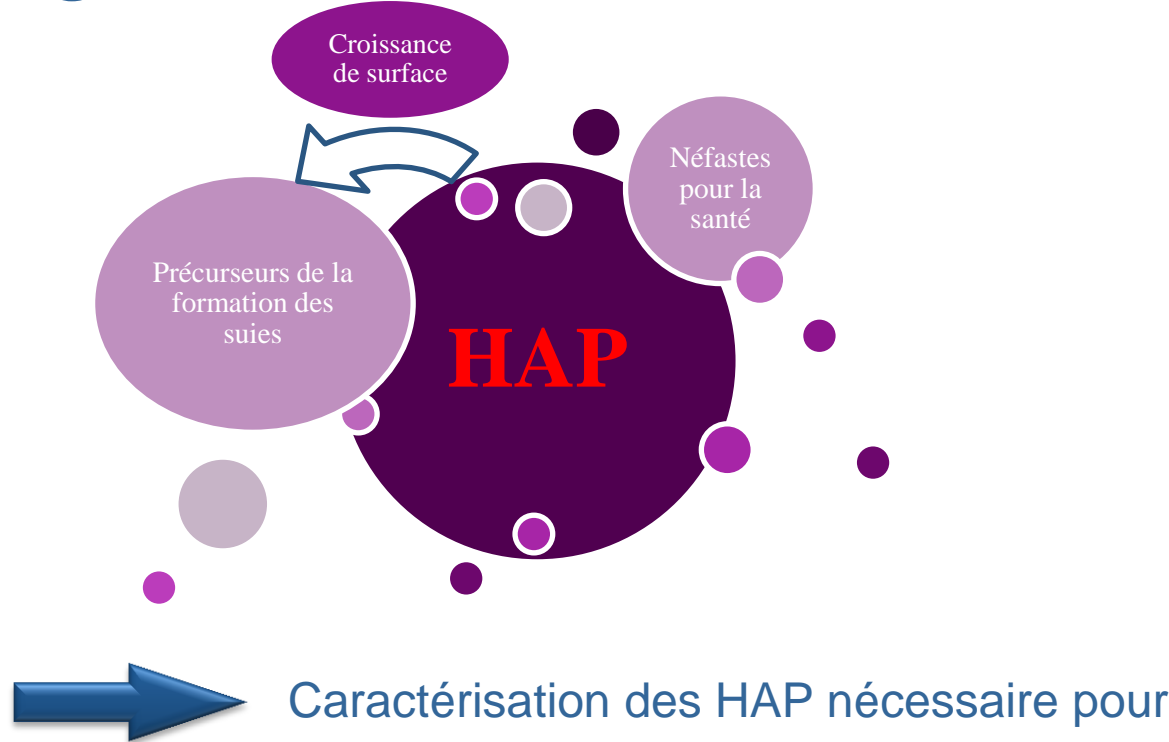
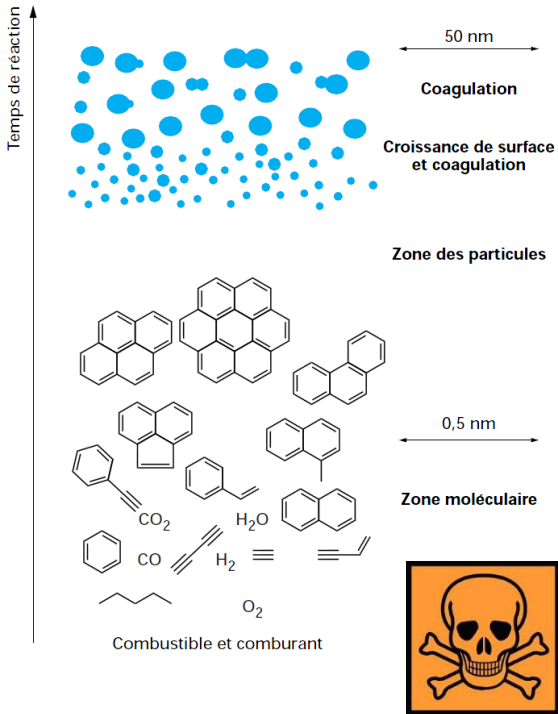
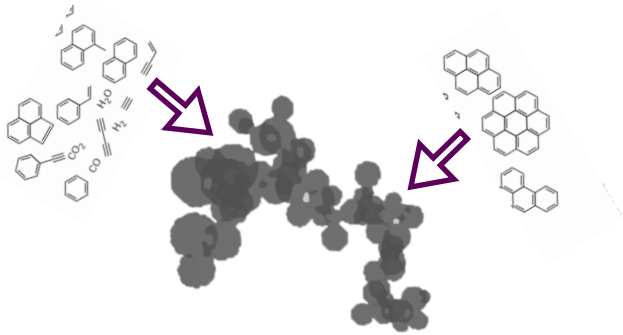
*Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire,
B.P. 68 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Seconde partie du cours : Caractérisation des suies

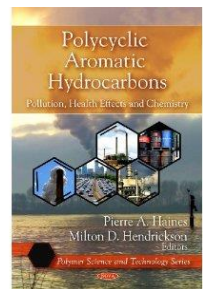
Plan de l'exposé

- **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



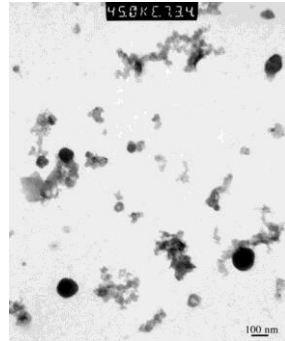
Caractérisation des HAP nécessaire pour



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

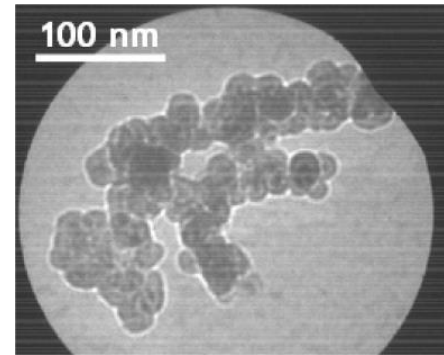
Contrôler leur présence à la source

La formation des agrégats de suie



Miller, NIOSH, 2006

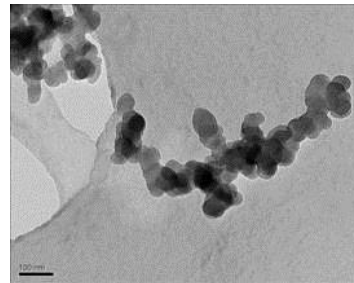
transport (D. Delhaye)



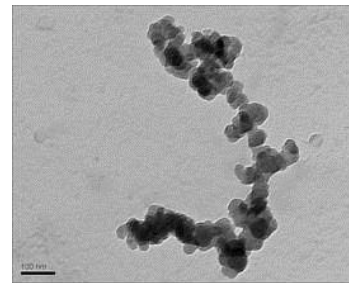
combustion, ablation (P. Dewalle)

Flammes
laminaires
à P_{atm}

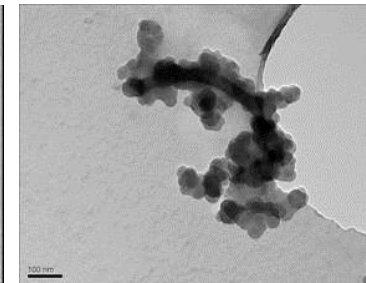
Divers



Ethylène



Kérosène

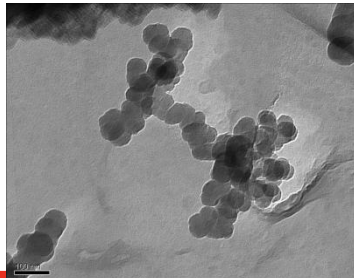


Diester

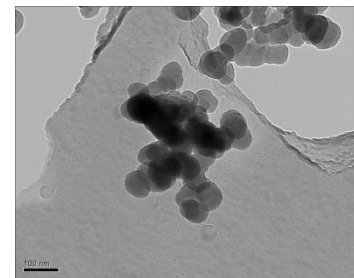
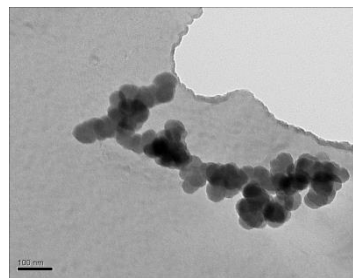
(M. Maugendre)

Flammes
laminaires
HP

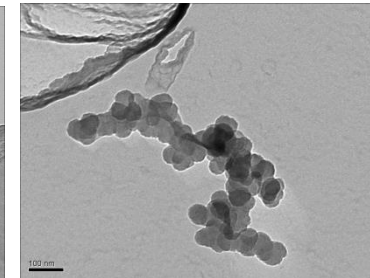
Ethylène



$P = 3 \text{ bar}$



$P = 5 \text{ bar}$



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)

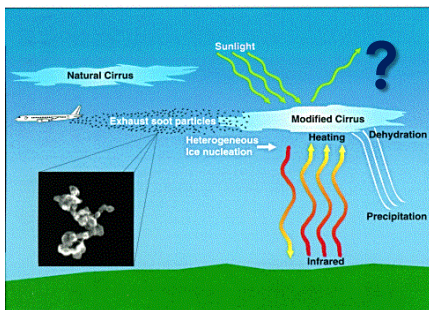
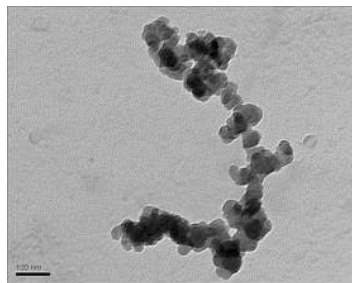
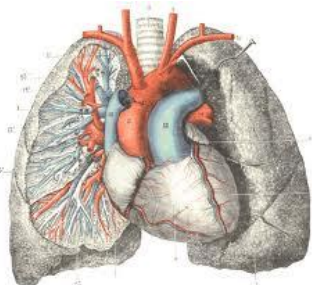


Figure 1: Ice cloud microphysical model



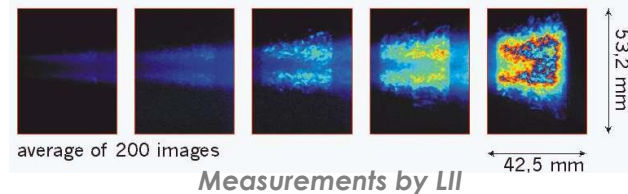
Transport, dépôt et réactivité

(Les modèles sphériques s'appliquent-ils ?)



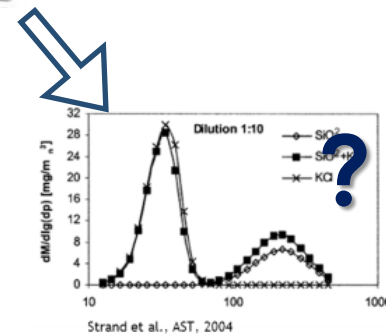
Métérologie optique

(interaction lumière-particules)



Métérologie « conventionnelle »

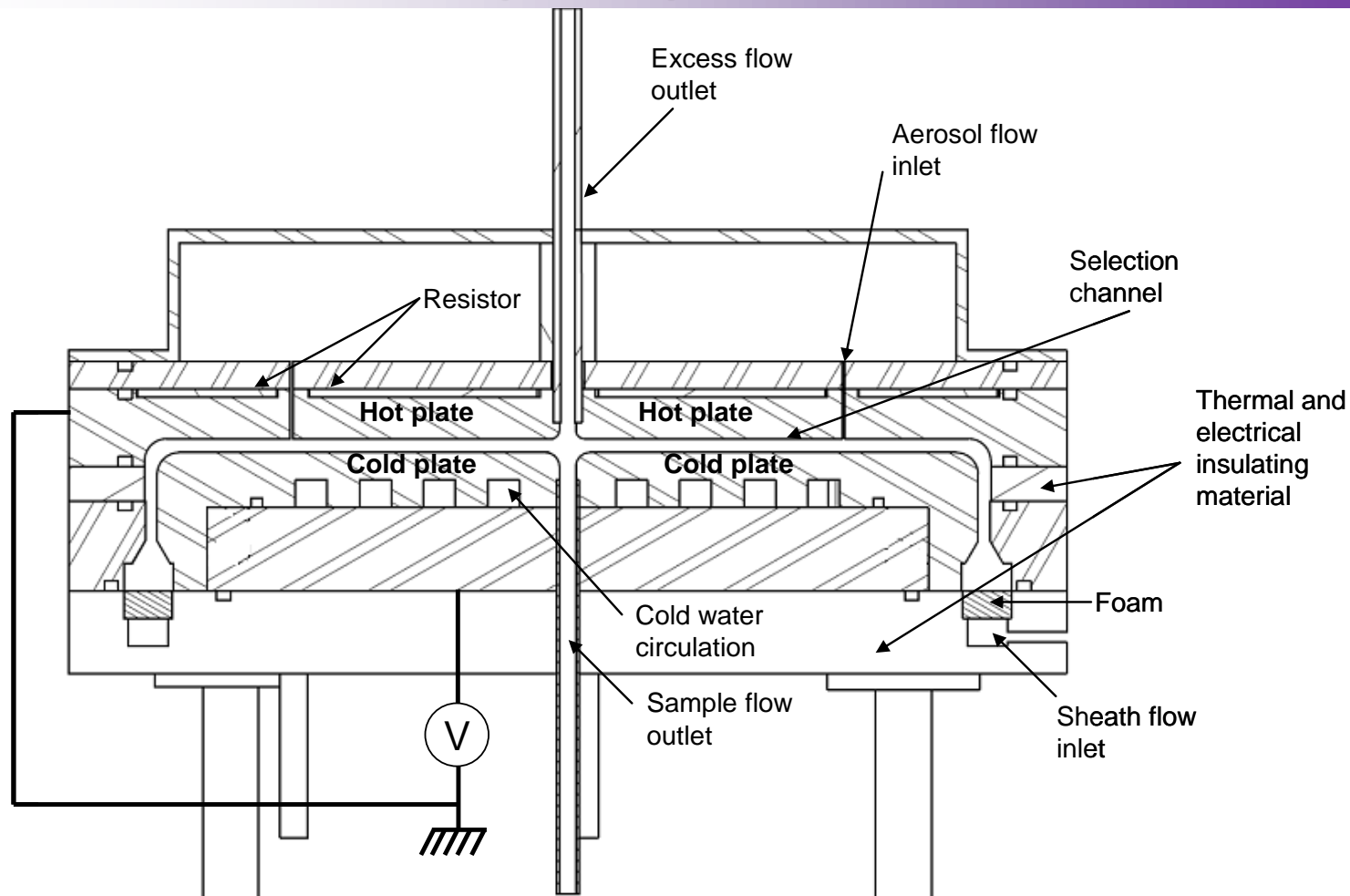
(sens du diamètre équivalent sphérique ?)



Strand et al., AST, 2004

Impact de la morphologie fractale

L'évaluation de la force thermophorétique

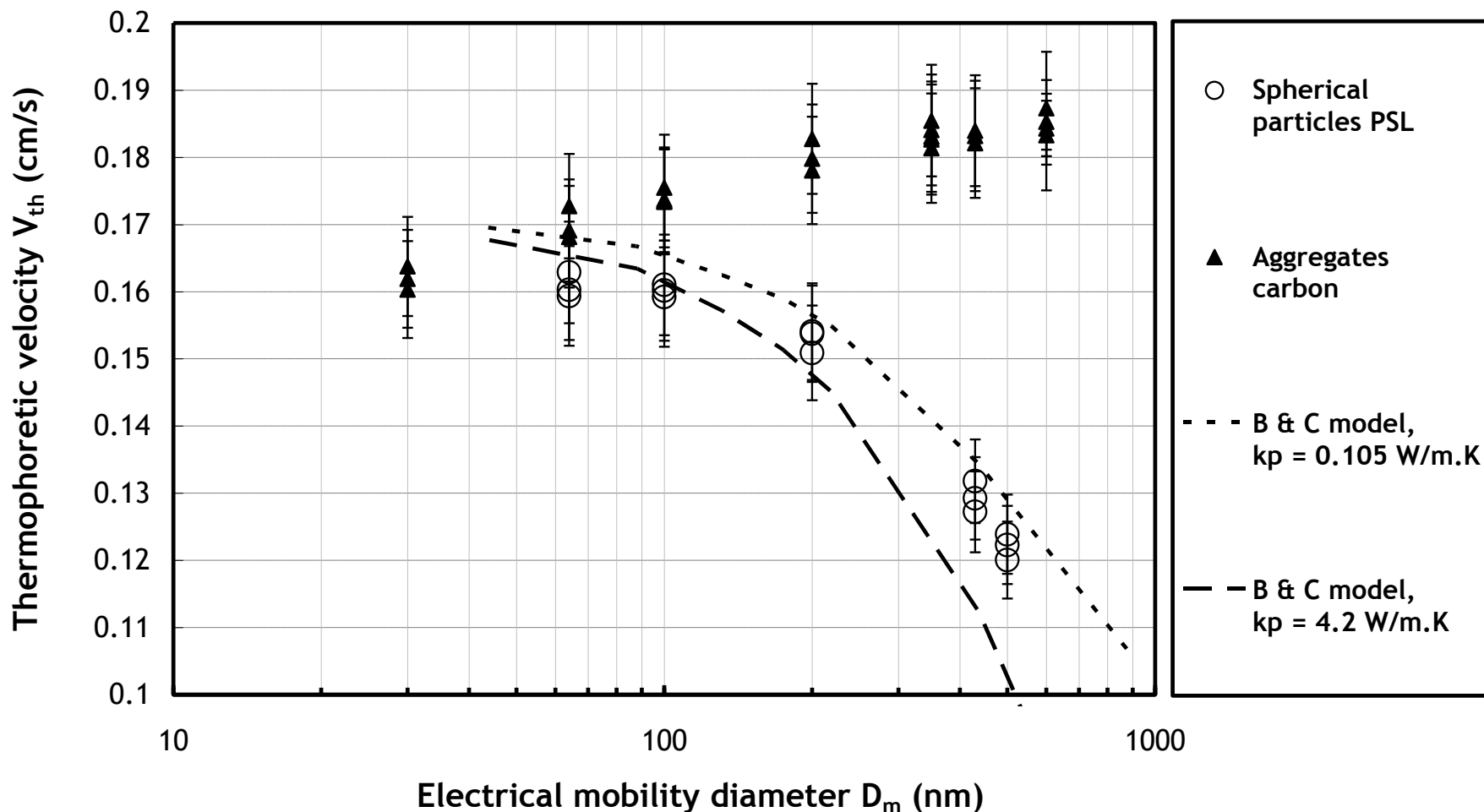


Thèse Edouard Brugière

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

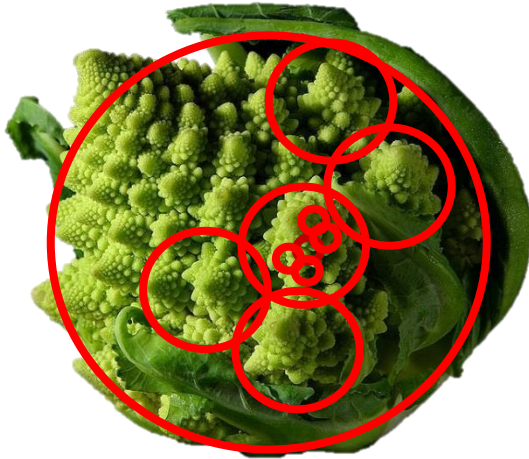


Thèse Edouard Brugière
Soumis dans JAS

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

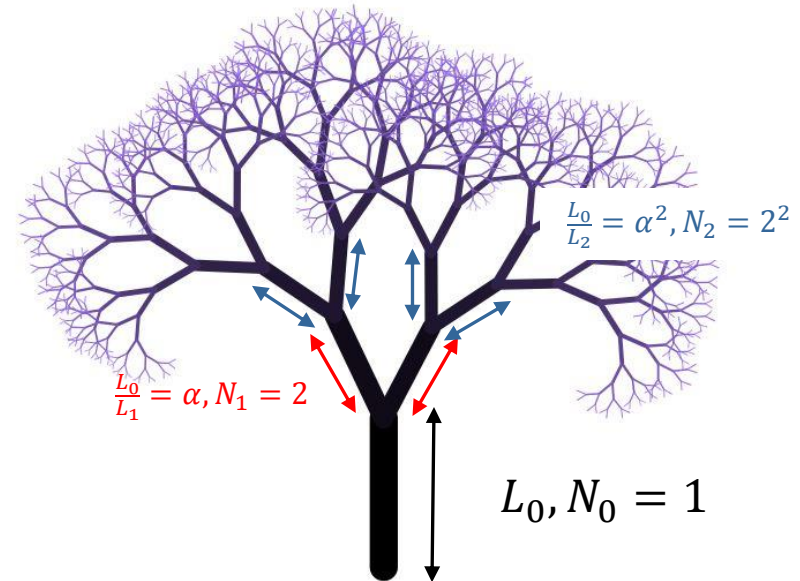
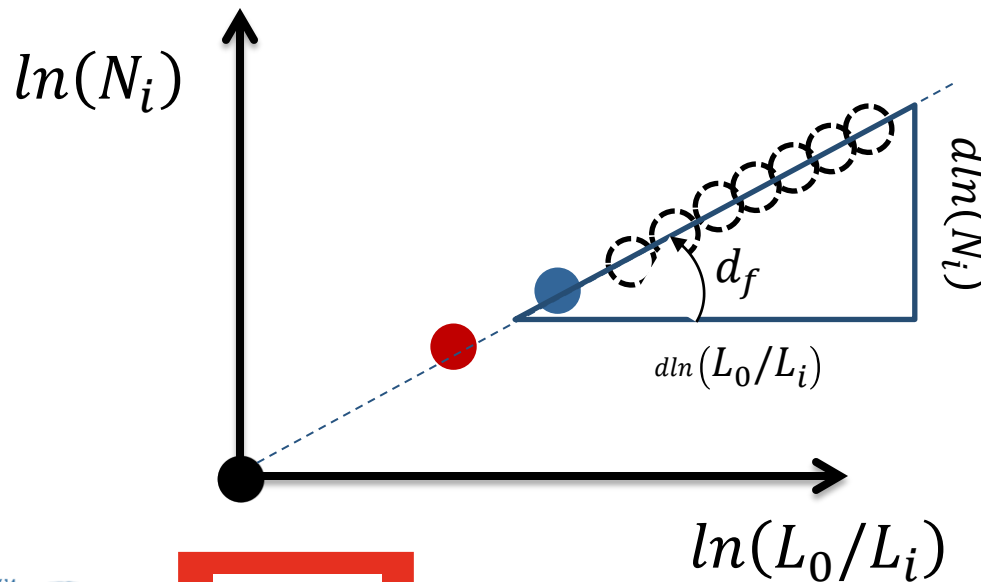
Qu'est-ce qu'un objet fractal ?



« théorie de la rugosité »
par Benoît Mandelbrot en 1974

Autosimilarité : invariance de la structure
par changement d'échelle

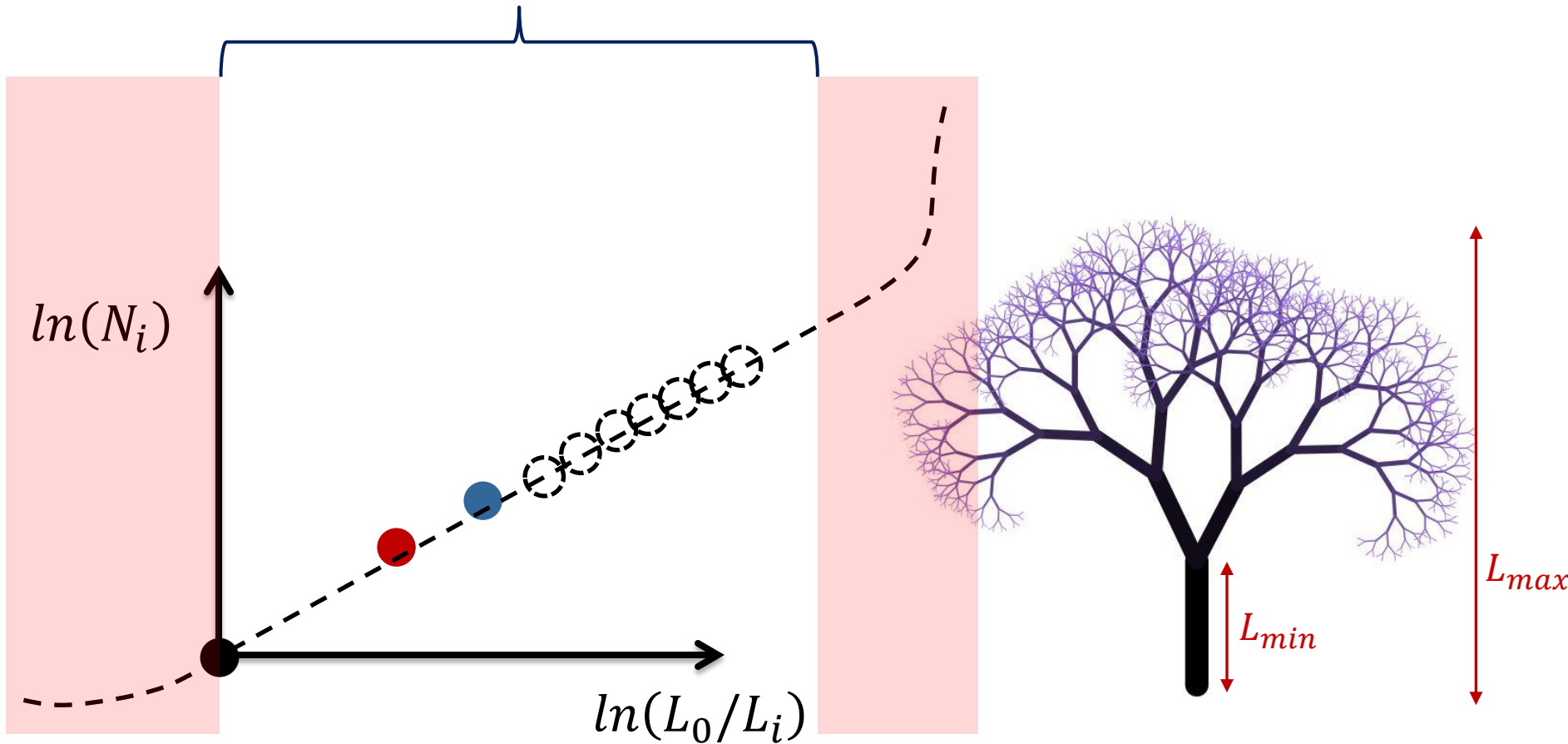
$$d_f = \frac{d \ln(N_i)}{d \ln(L_0/L_i)} \left(= \frac{\ln 2}{\ln \alpha} \right)$$



Qu'est-ce qu'un objet fractal ?

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

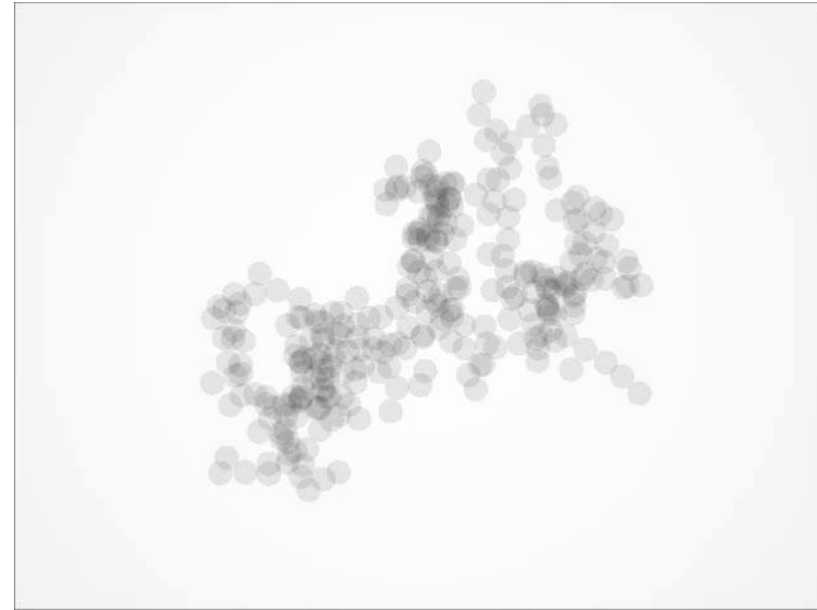
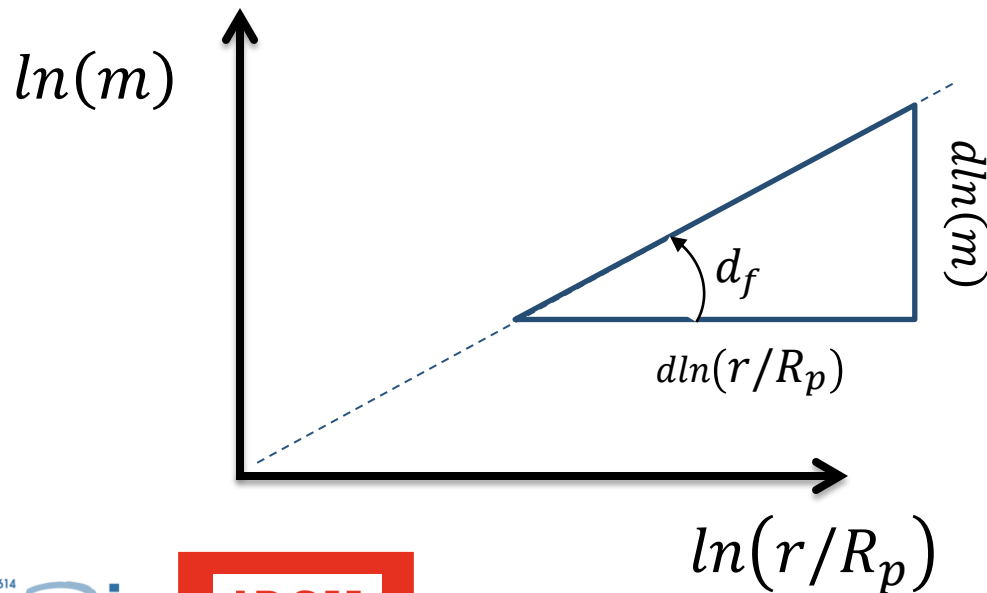
On parle d'objet « quasi-fractal » sur une échelle de taille bornée



Qu'est-ce qu'un objet fractal ?

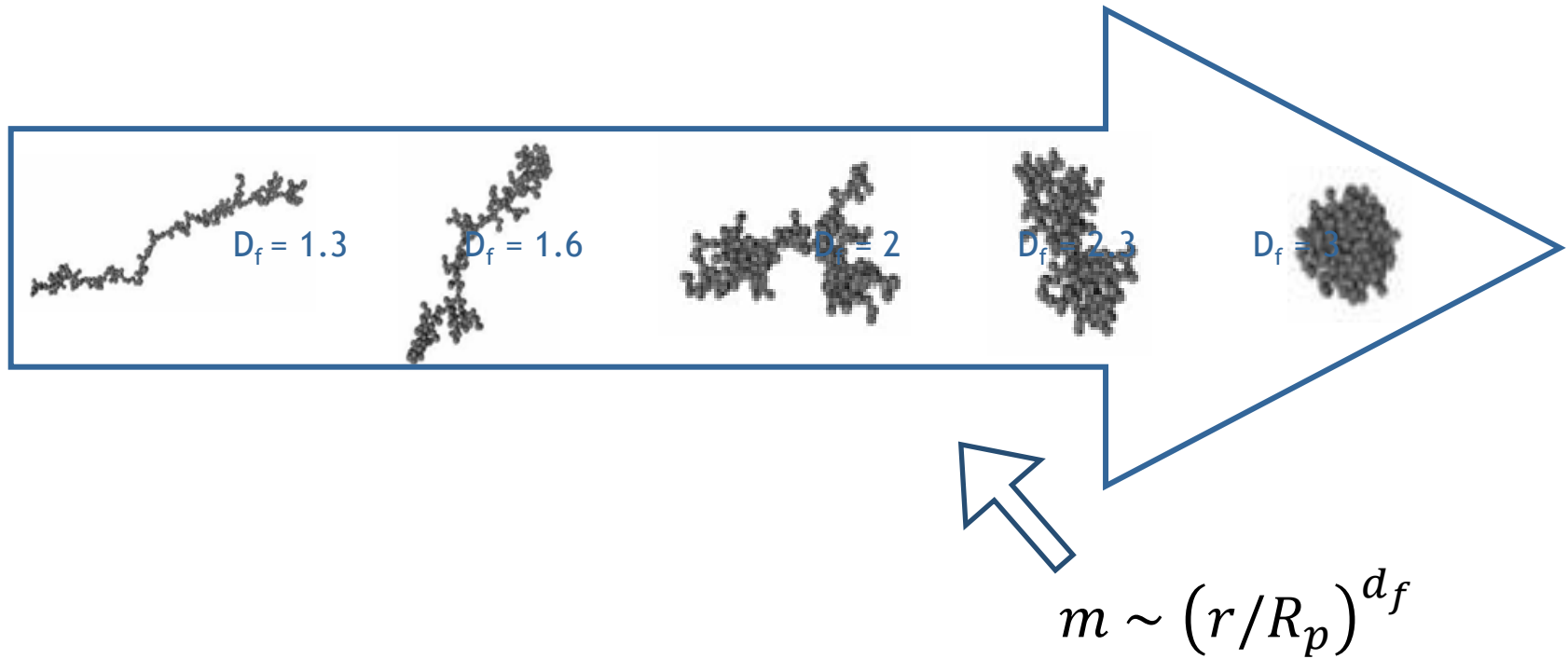
Un objet a une répartition spatiale fractale de sa masse si :

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 :

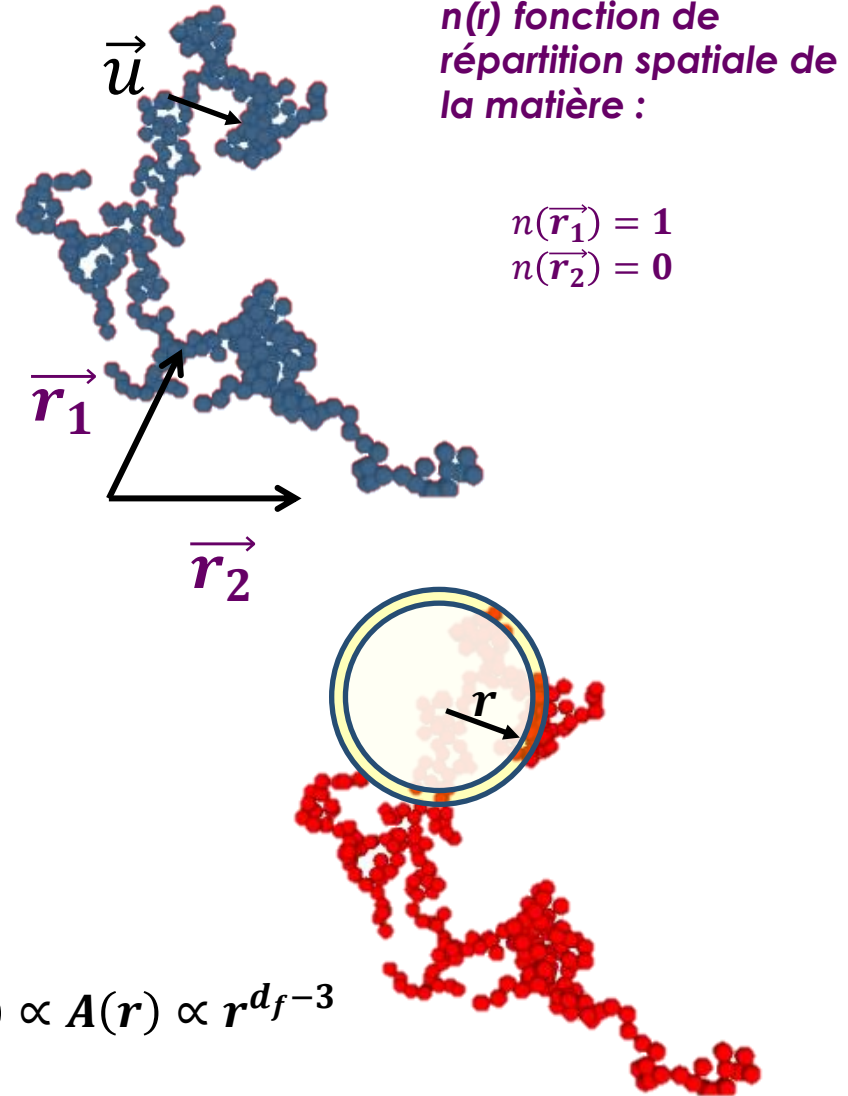
$$A(\vec{u}) = \iiint n(\vec{r})n(\vec{r} - \vec{u})d\vec{r}$$

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

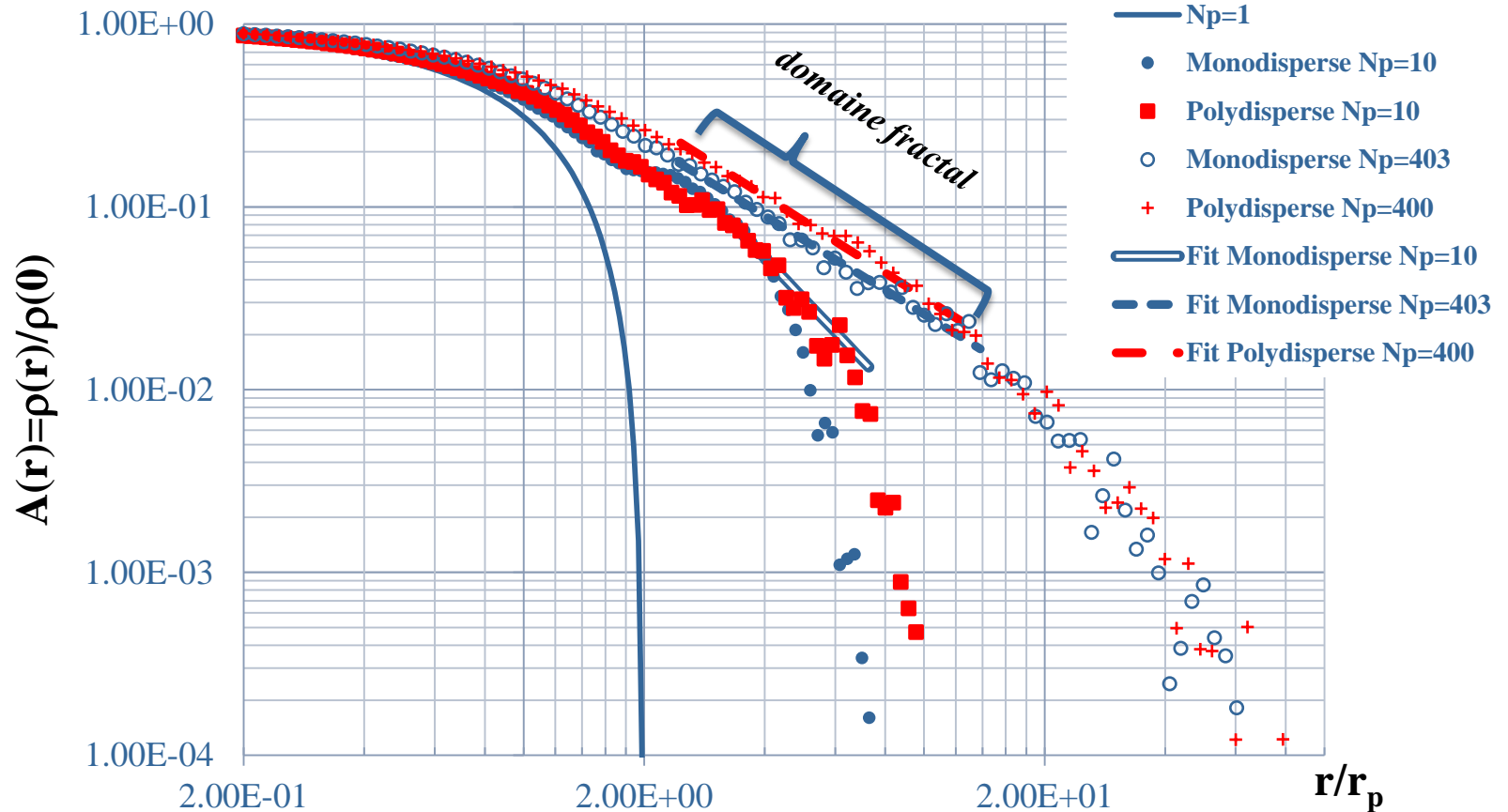
Ainsi, $A(r)4\pi r^2 dr$ est proportionnel à la masse dm contenue dans la sphère creuse de rayon r et d'épaisseur dr .

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

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



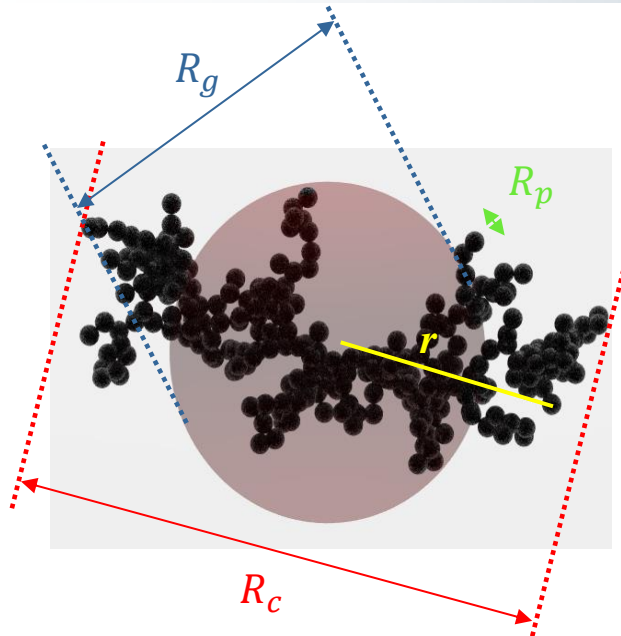
Dimension fractale individuelle d'un agrégat



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

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) :

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

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

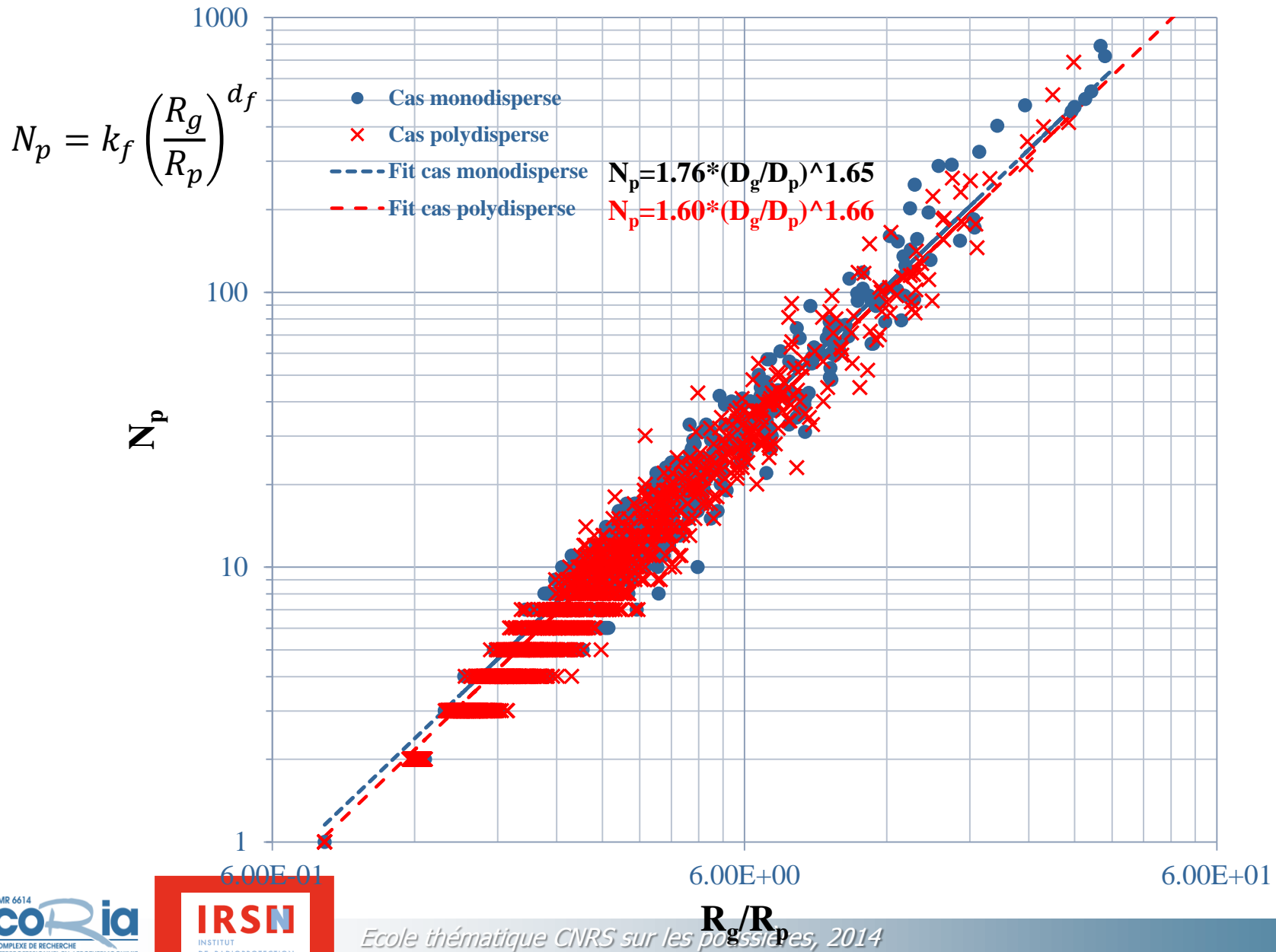
$$M = N_p \rho_0 \frac{4\pi}{3} R_p^3$$

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

Dimension fractale

préfacteur fractal

Description morphologique d'une population d'agrégats



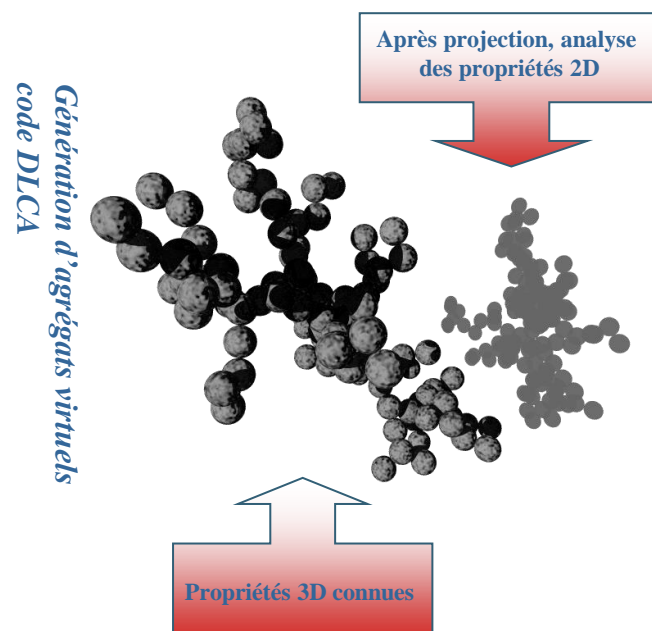
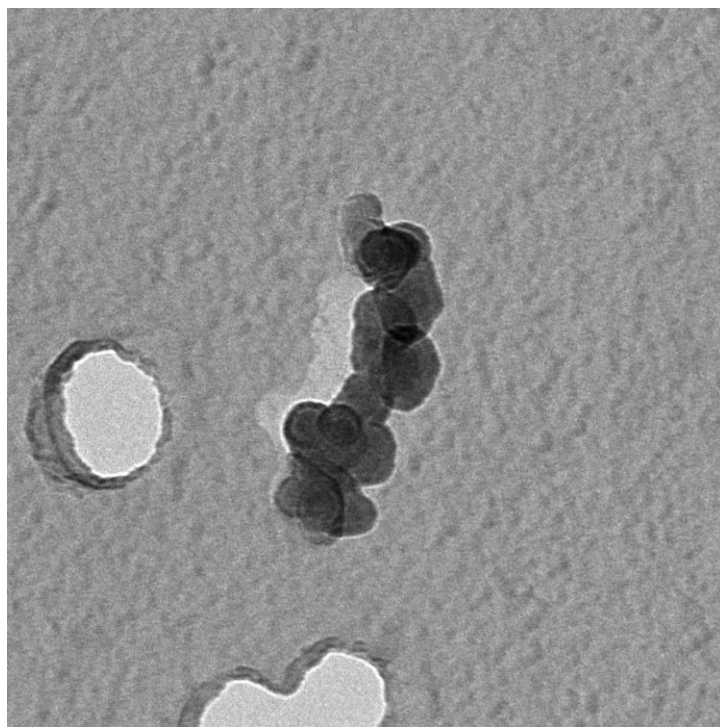
Plan de l'exposé

- 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)

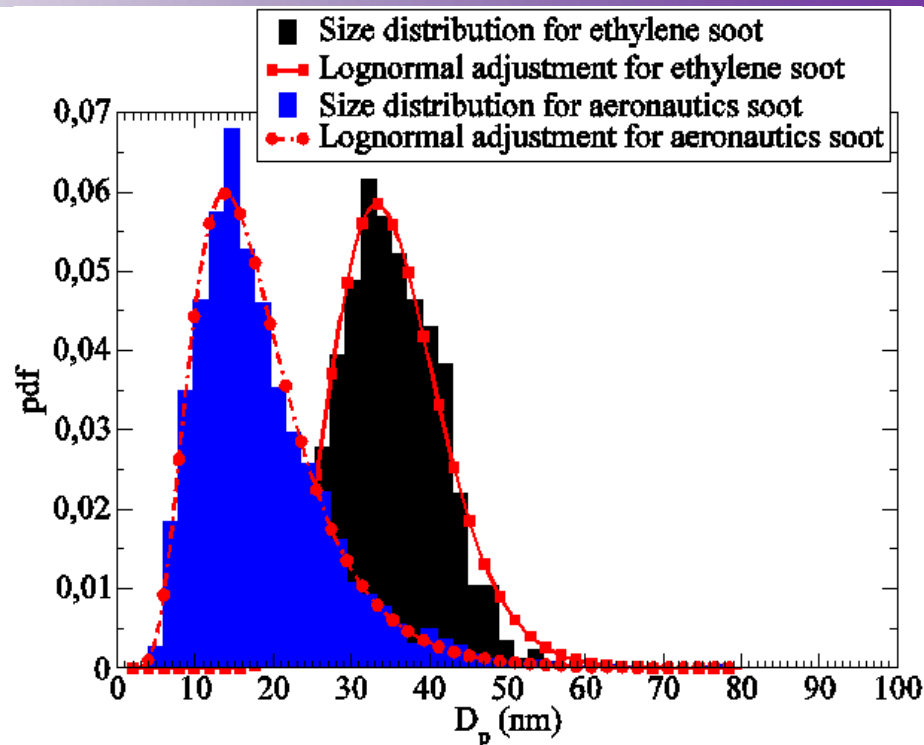
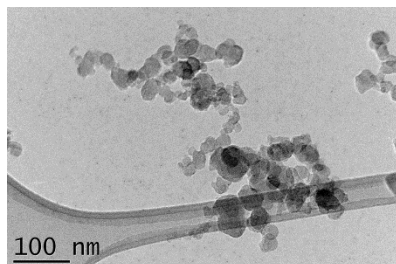
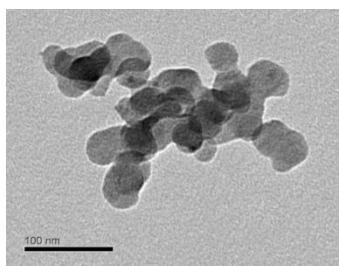
Analyse de surfaces et contours projetés

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



L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Ethylène :

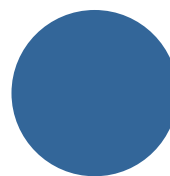
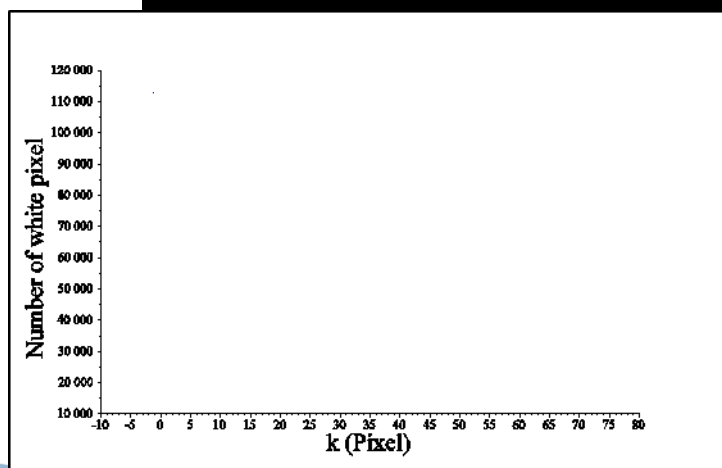
$$D_{p,geo} = 34.58 \text{ nm } \sigma_{p,geo} = 1.22$$

Aéronautique :

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

L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

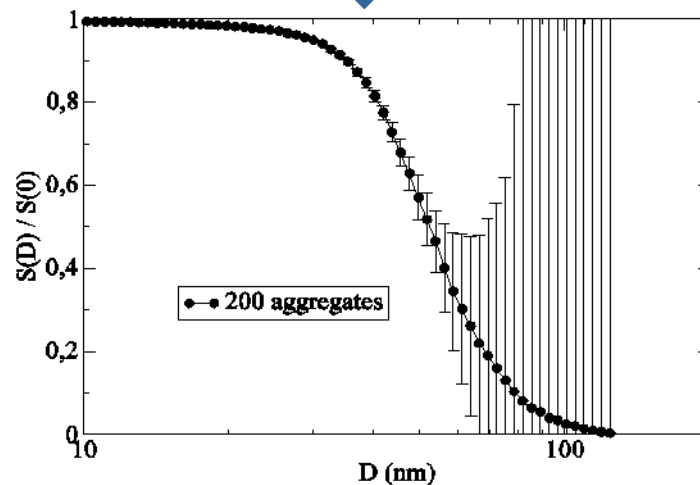
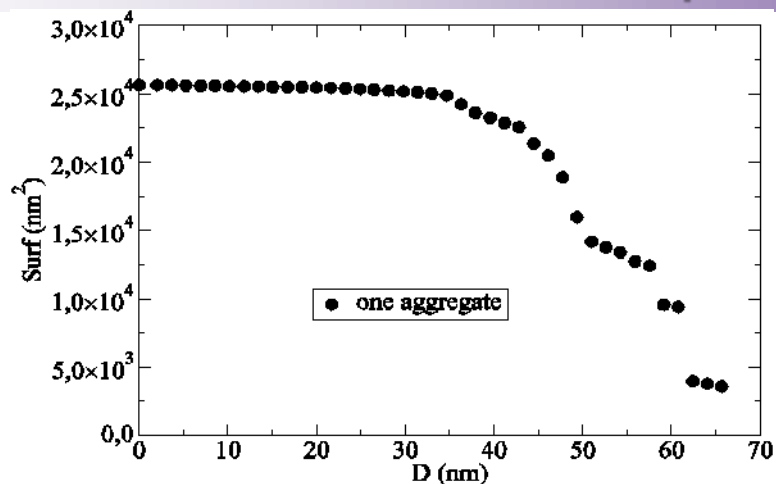
Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Représentation de
l'échelle d'analyse (k)

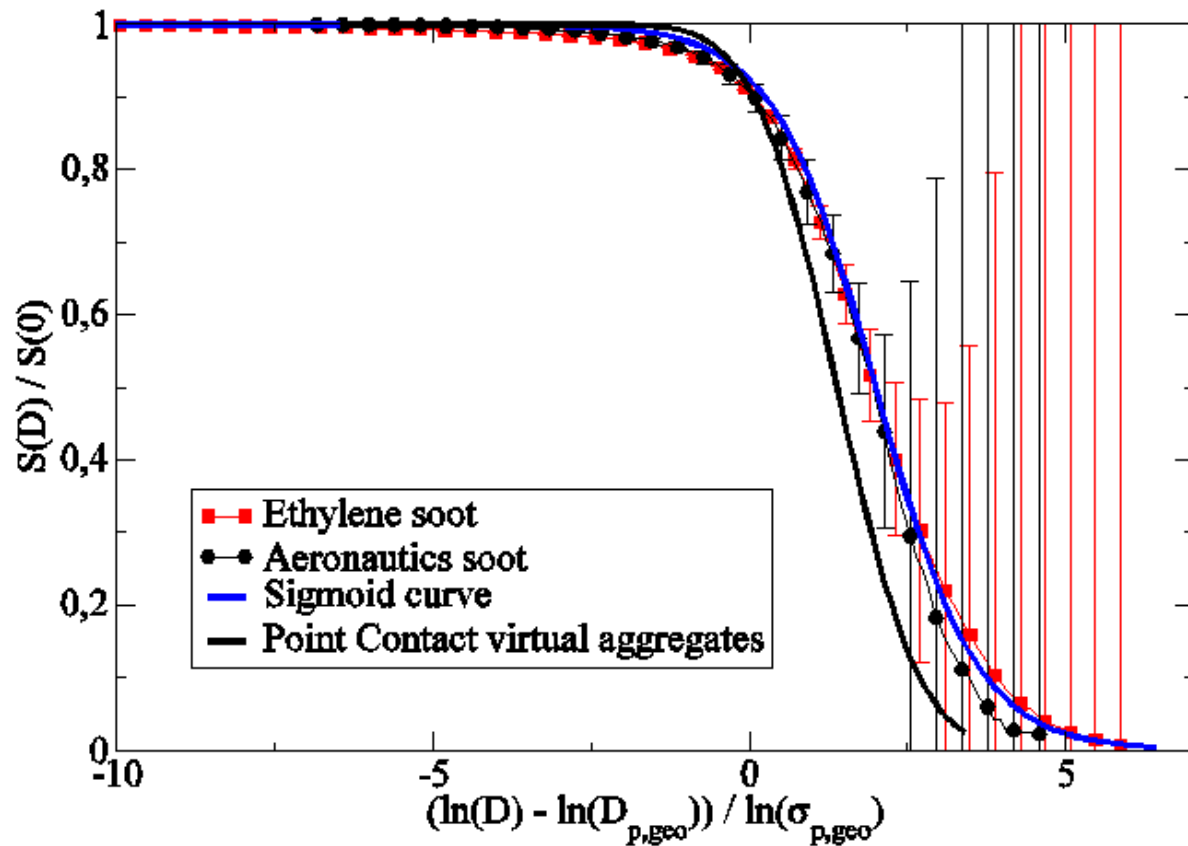
L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

Détermination expérimentale du diamètre des sphérules primaires



Ethylène :

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

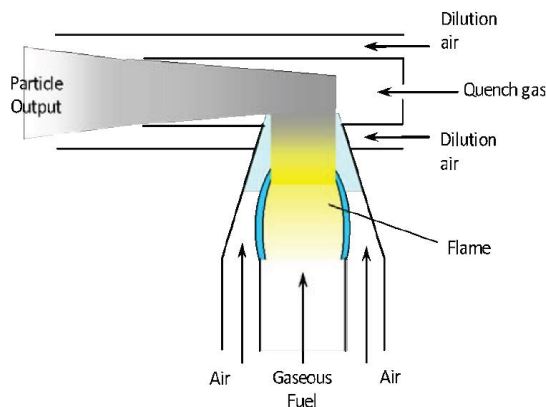
Aéronautique :

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

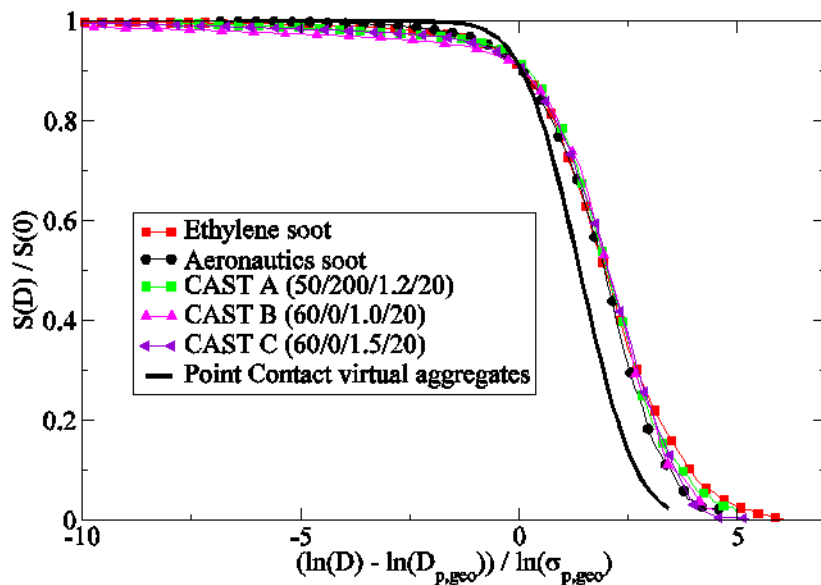
$$\frac{S(D)}{S(0)} = \left(1 + \exp\left[\frac{\ln(D) - \ln(D_{p,geo})}{\ln(\sigma_{p,geo})} - 2 \right] \right)^{-1}$$
$$\Omega = 0.80 \pm 0.03$$

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

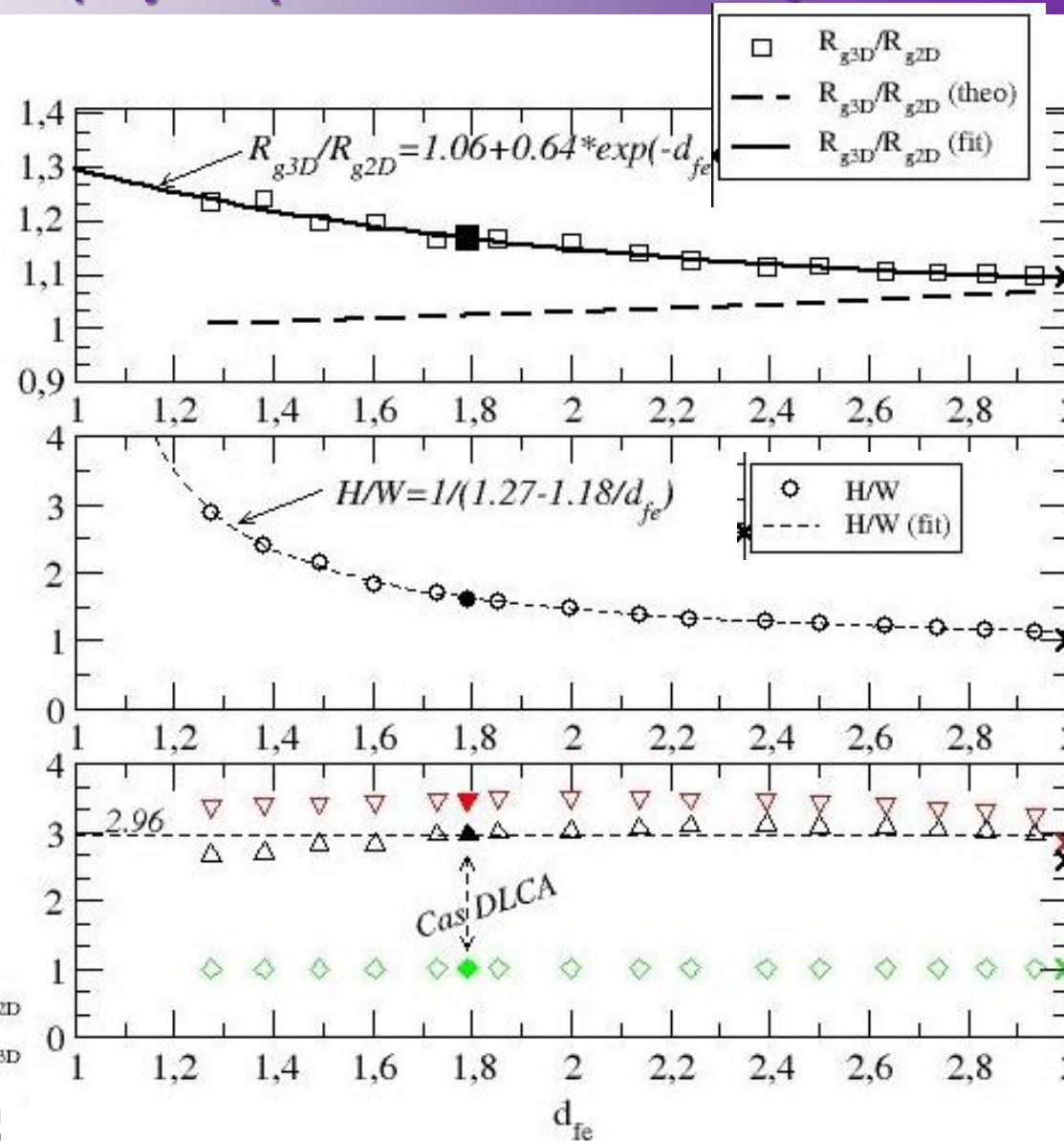
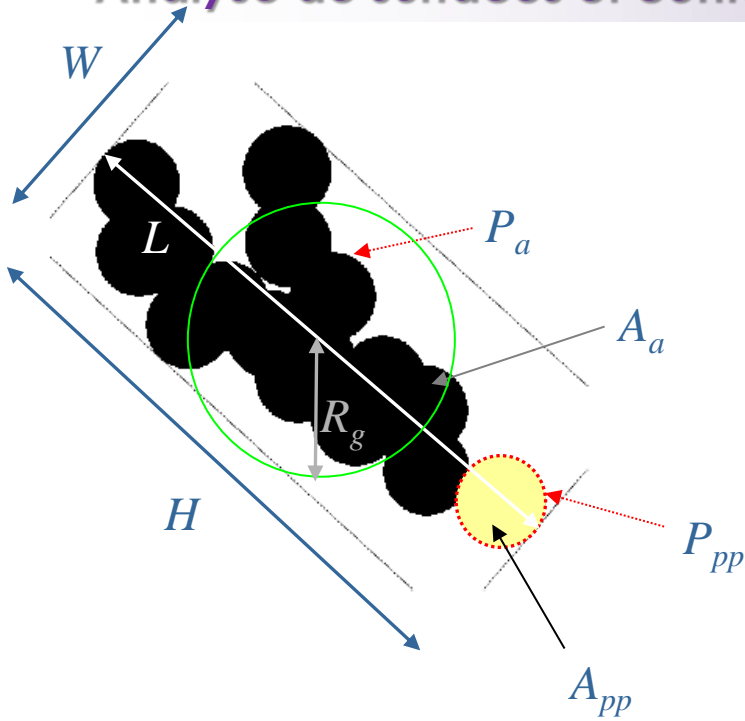


A/B/C/D	50/200/1.2/20		60/0/1.0/20		60/0/1.5/20	
Paramètres morphologiques	$D_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{p,geo}$	$D_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{p,geo}$	$D_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{p,geo}$
Détermination à partir de la fonction MS (Equation (3))	17.2 ± 0.8	1.43 ± 0.03	30.7 ± 1.3	1.26 ± 0.02	24.1 ± 1.1	1.34 ± 0.02

Thèse Alexandre Bescond
soumis dans AST

L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

Analyse de surfaces et contours projetés (méthode de référence)

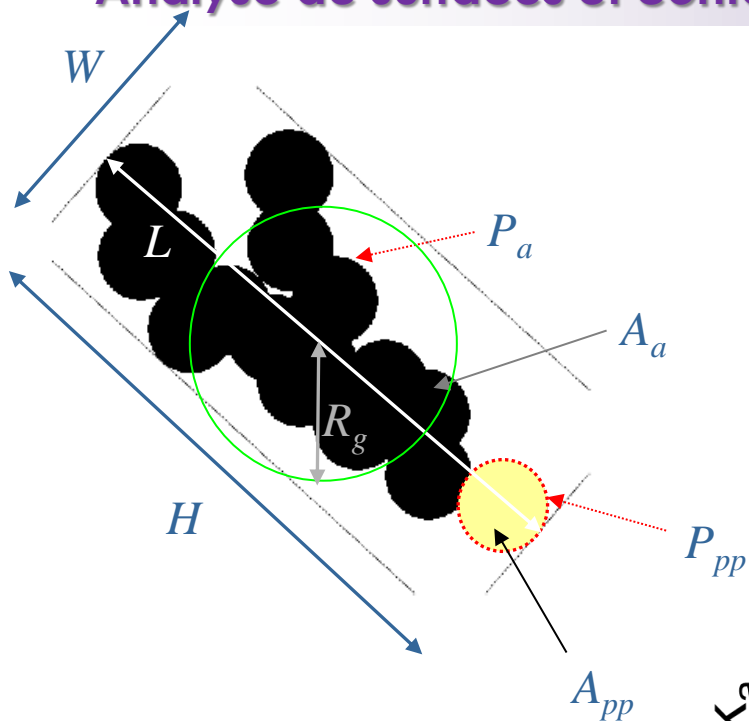


J. Yon
Contrat pour l'IRSN

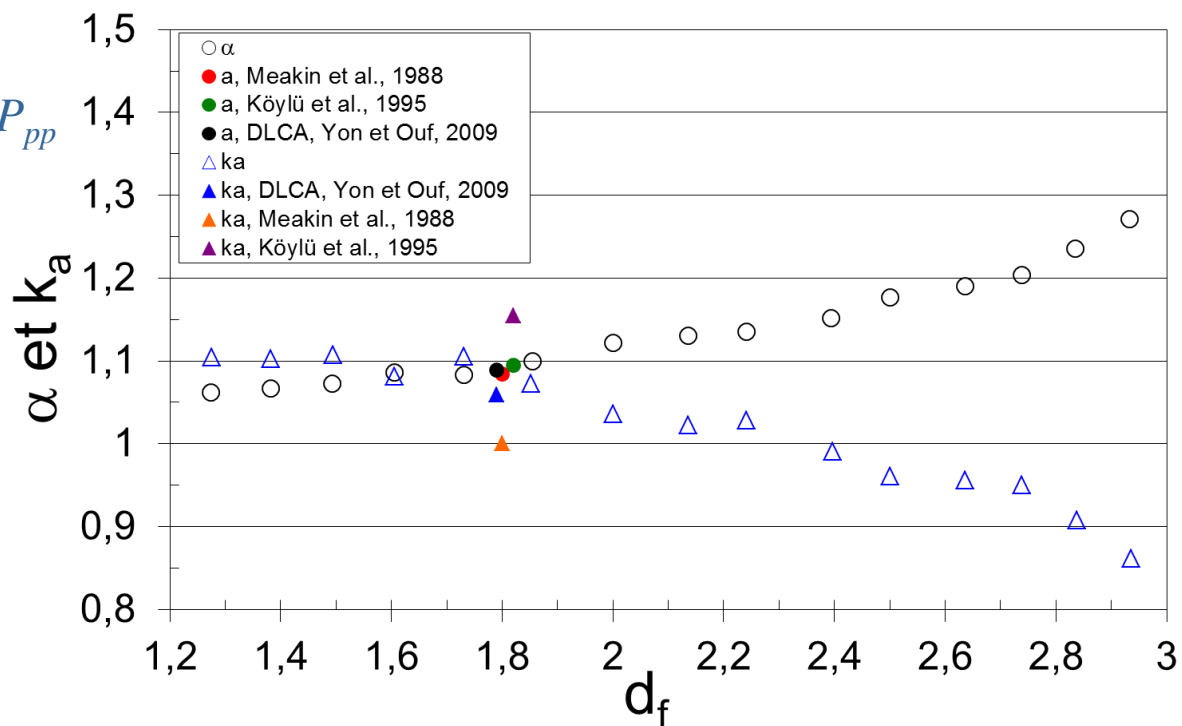
- ∇ L/R_{g2D}
- Δ L/R_{g3D}
- \diamond L/H

L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

Analyse de surfaces et contours projetés (méthode de référence)



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



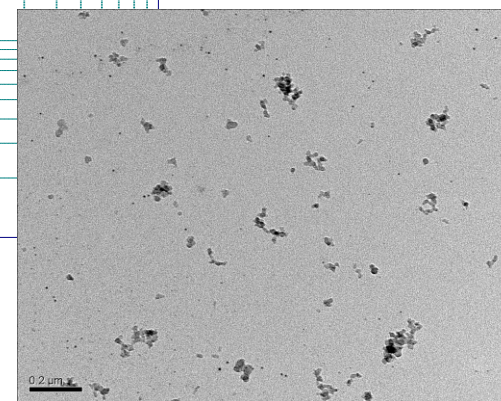
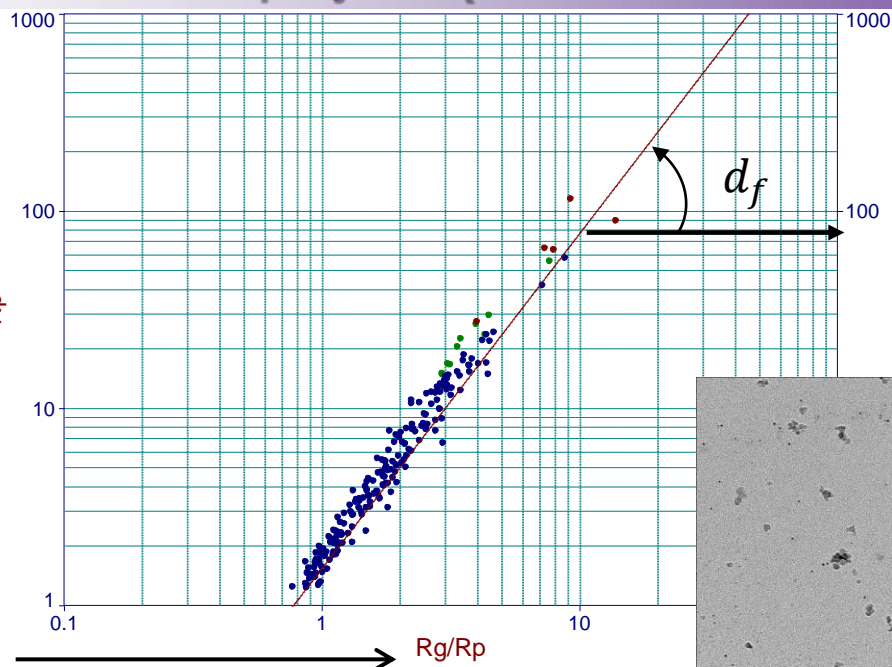
J. Yon
Contrat pour l'IRSN

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 :

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

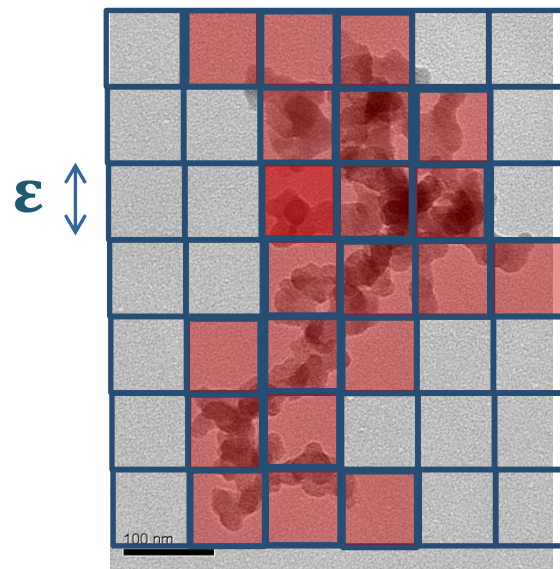
Ainsi, la masse d'agrégat contenue dans une boîte de côté ϵ est $m(\epsilon) \sim \epsilon^{d_f}$

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

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

↓

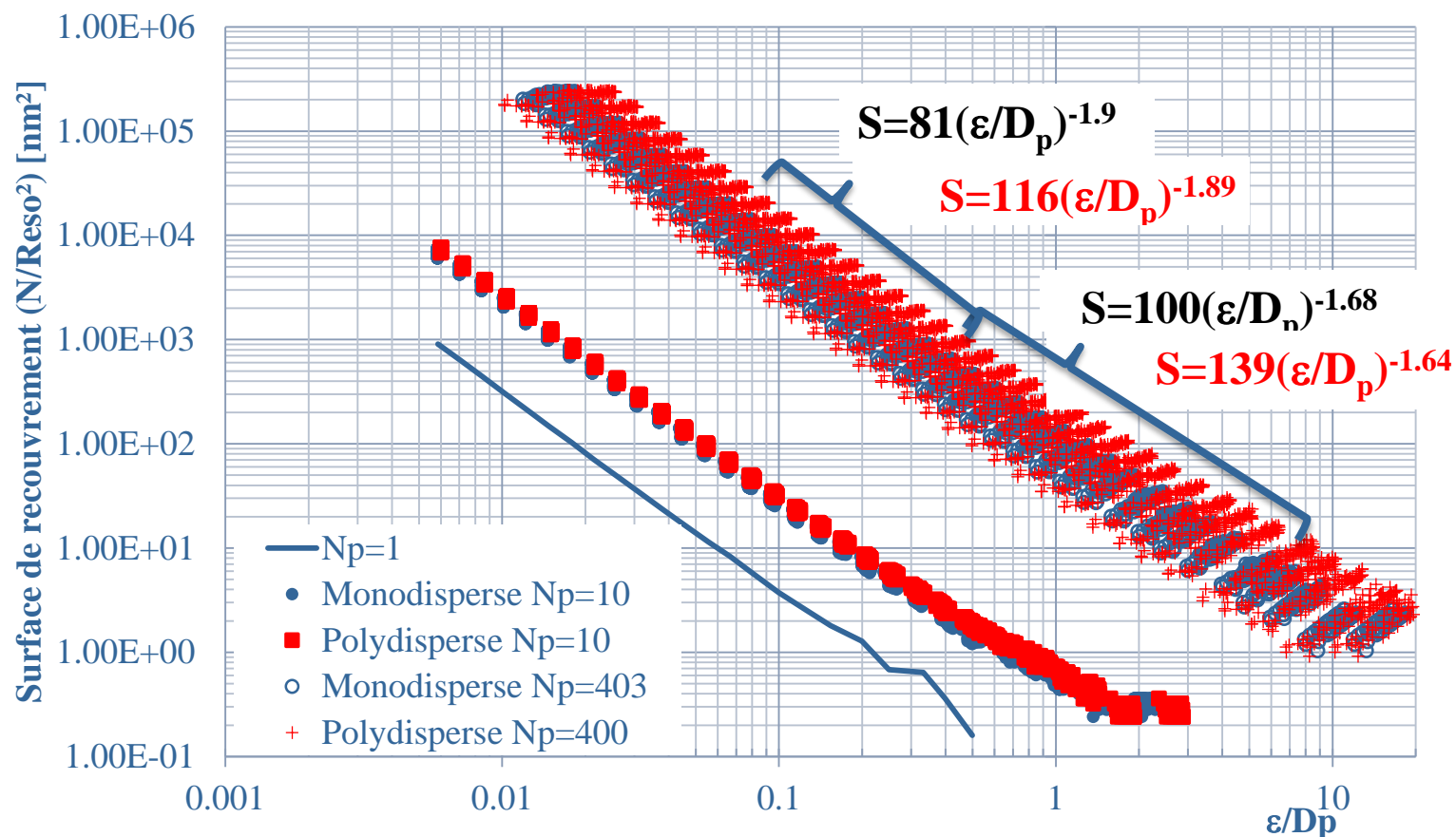
$$d_f = - \frac{d \ln(N(\epsilon))}{d \ln(\epsilon)}$$



Une représentation log-log de $N(\epsilon)$ en fonction de ϵ 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)

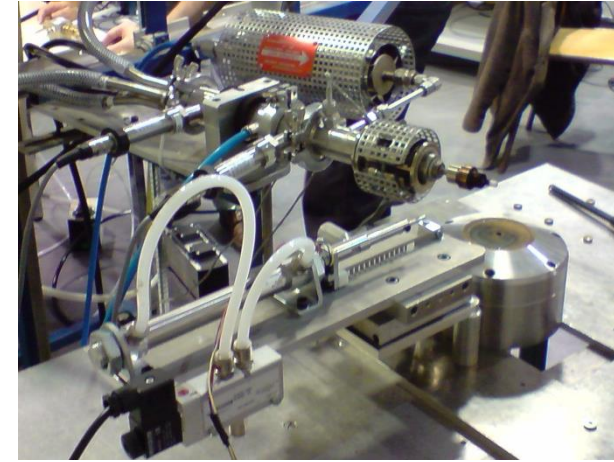
L'analyse par microscopie électronique (ex situ)

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 ?

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

\nearrow Dimension fractale

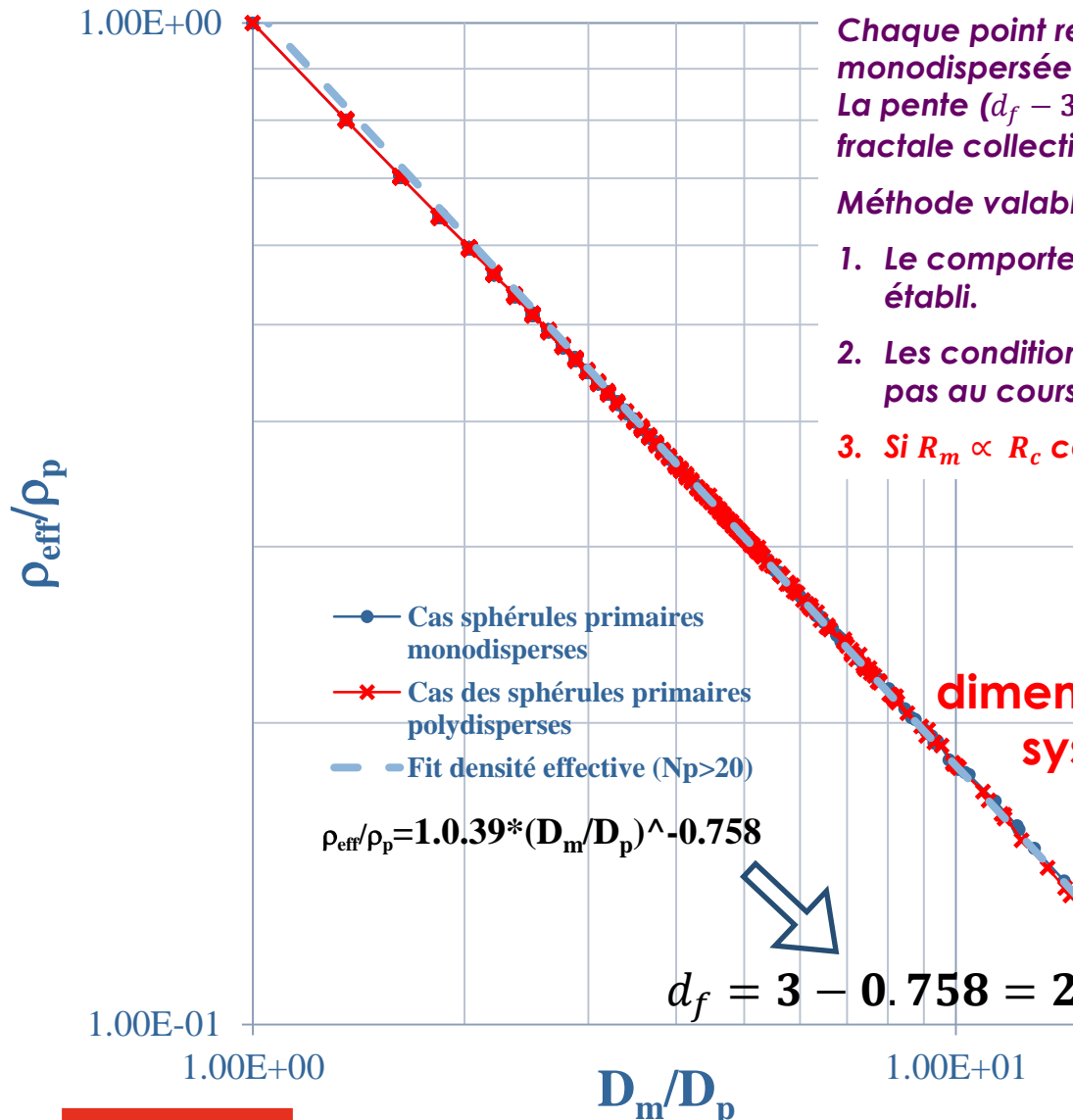
Oui, si l'on peut classifier en taille les agrégats et mesurer leur masse !

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



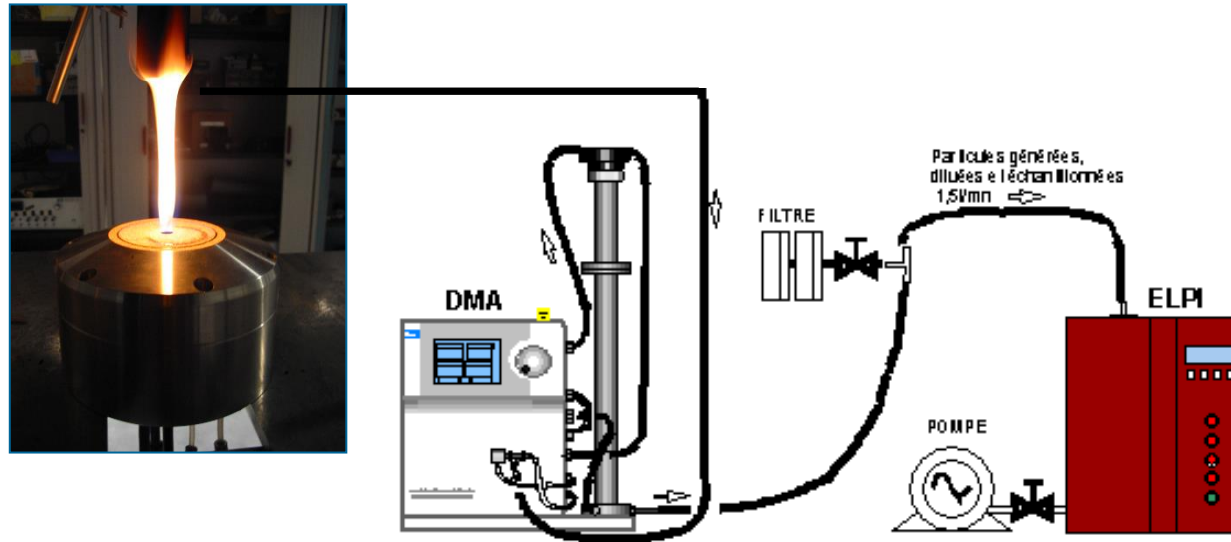
Chaque point représente une population monodispersée d'agrégat.
 La pente ($d_f - 3$) est donc associée à une dimension fractale collective.

Méthode valable si :

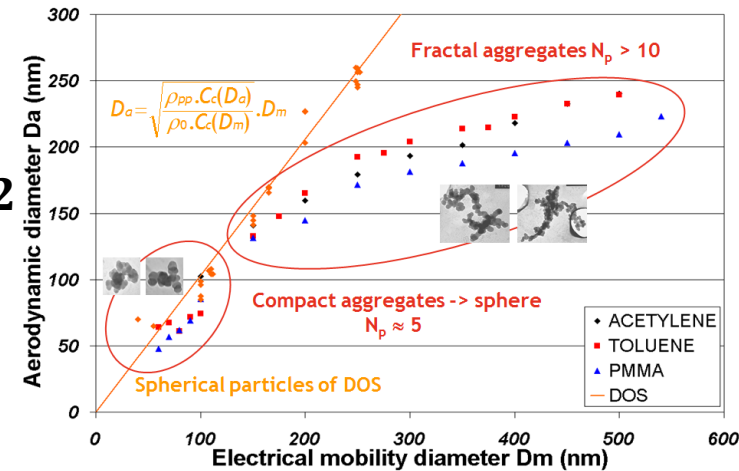
1. Le comportement fractal individuel est pleinement établi.
2. Les conditions physique d'agrégation n'évoluent pas au cours du temps de la mesure
3. Si $R_m \propto R_c$ ce qui n'est pas toujours le cas

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

Masse volumique effective (en ligne) : Expérience

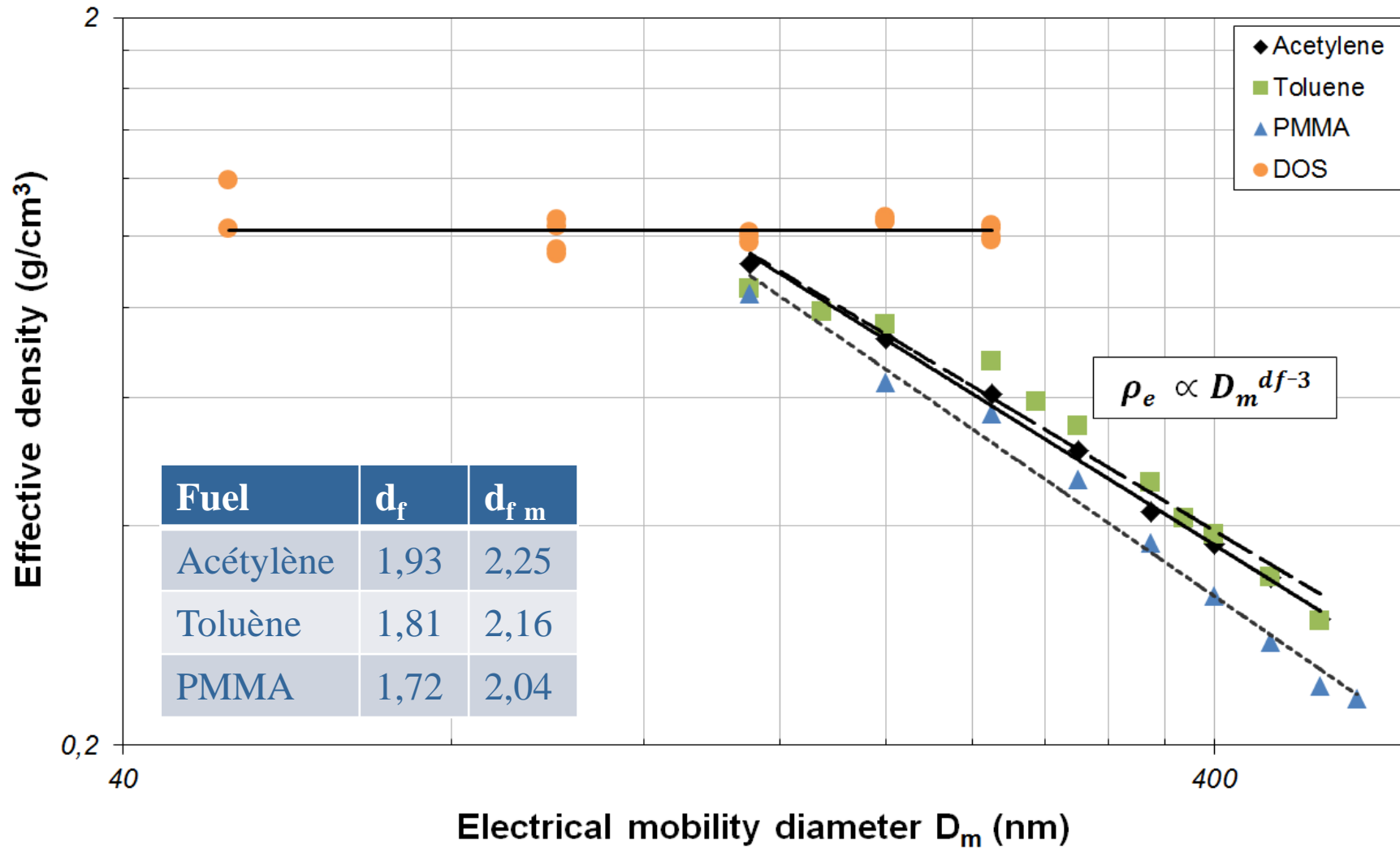


$$\rho_{eff} = \frac{m}{\frac{4\pi R_m^3}{3}} = \rho_0 \frac{C_c(R_a)}{C_c(R_m)} \left(\frac{R_a}{R_m} \right)^2$$



↳ 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

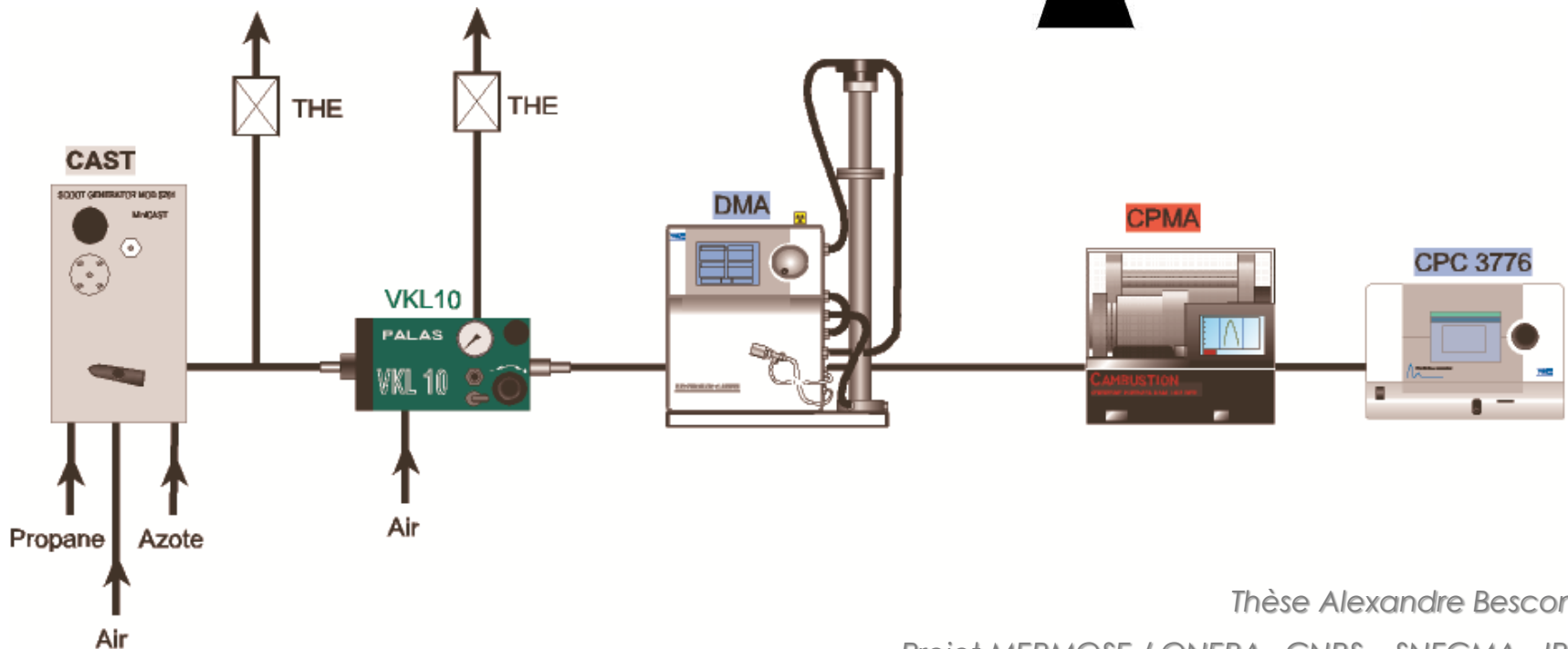
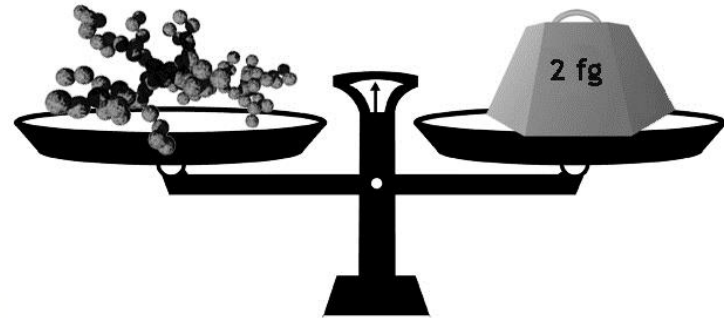
Et par une mesure directe de la masse ?

Agrégat $N_{pp} = 100;$

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

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

2 fg!!

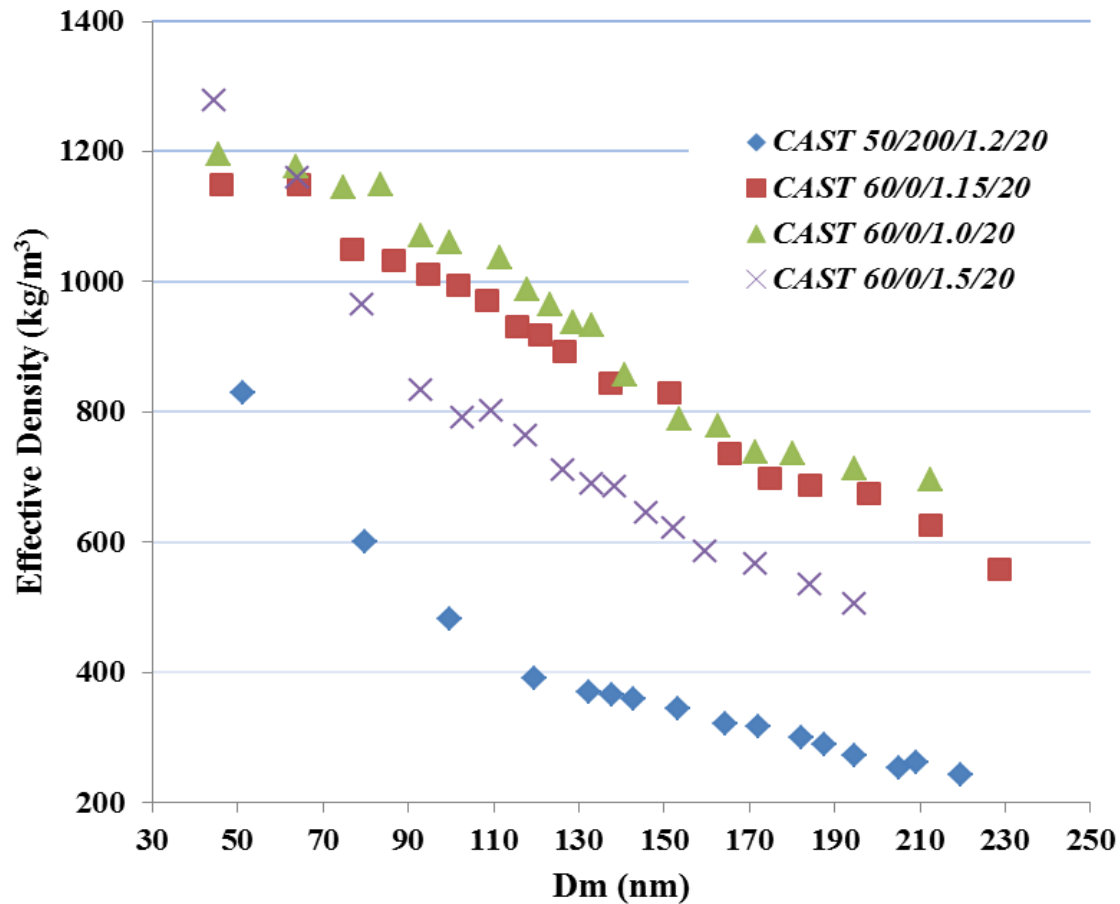


Thèse Alexandre Bescond,

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/m³)

Nb de sphérules

Section efficace
d'absorption d'une
sphérule



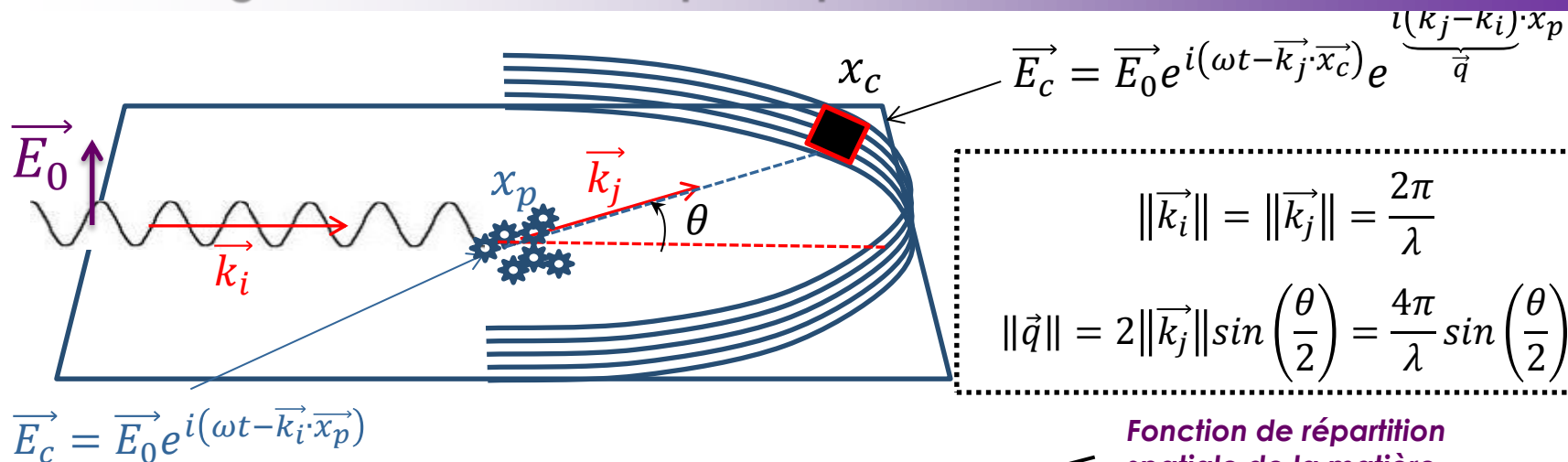
- 2** On postule que la sphérule est petite devant la longueur d'onde (théorie RDG) :

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

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

Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie



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

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

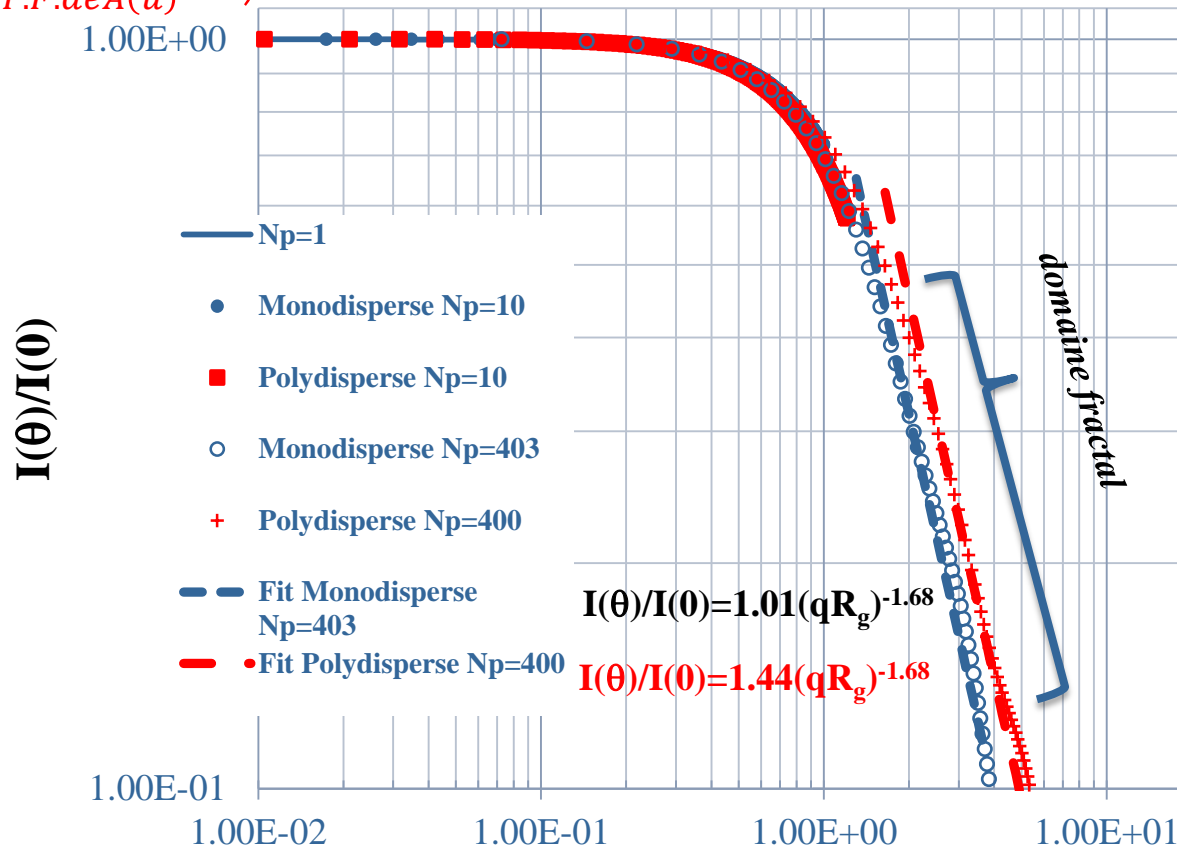
$$\text{avec } A(\vec{u}) = \iiint n(\vec{r}) n(\vec{r} - \vec{u}) d\vec{r}$$

Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie

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

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

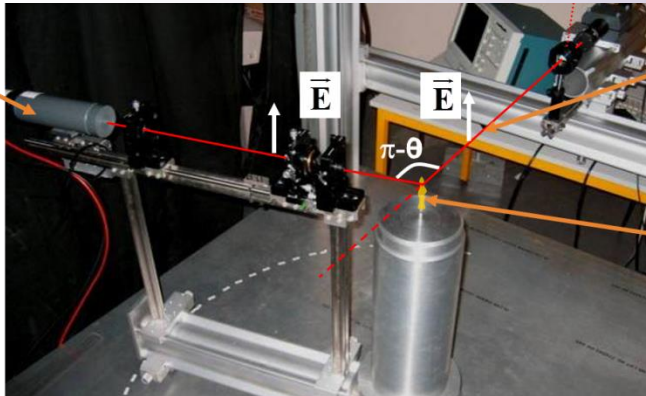


$$qR_g \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Diffusion angulaire de la lumière par la particule de suie

Capteur



Faisceau incident

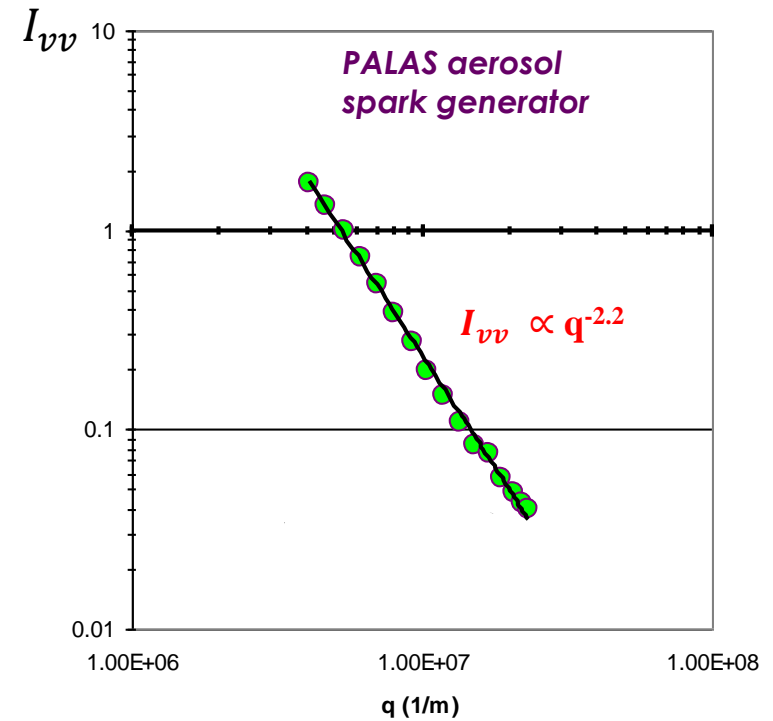
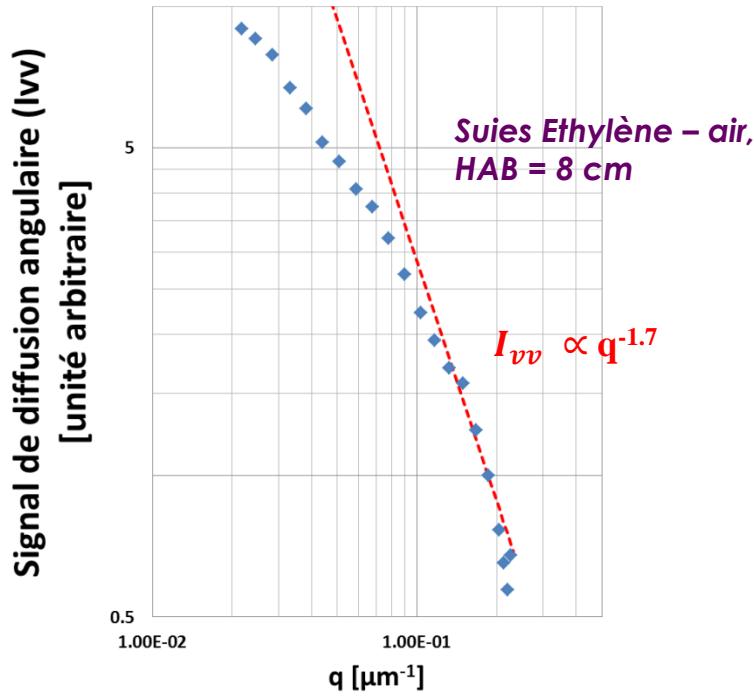
Particules

Dispositif de mesure du CORIA

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

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

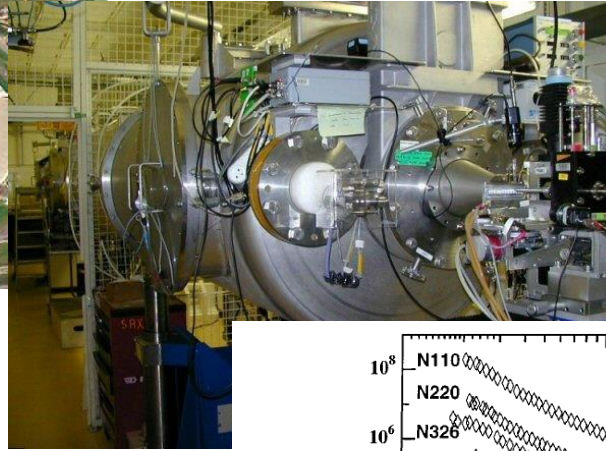
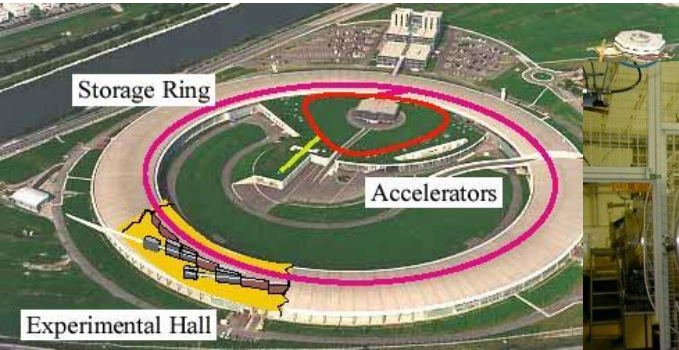
$\lambda = 532 \text{ nm (vert)}$



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,^{*,†} Shinji Misono,[‡] and Françoise Ehrburger-Dolle[§]

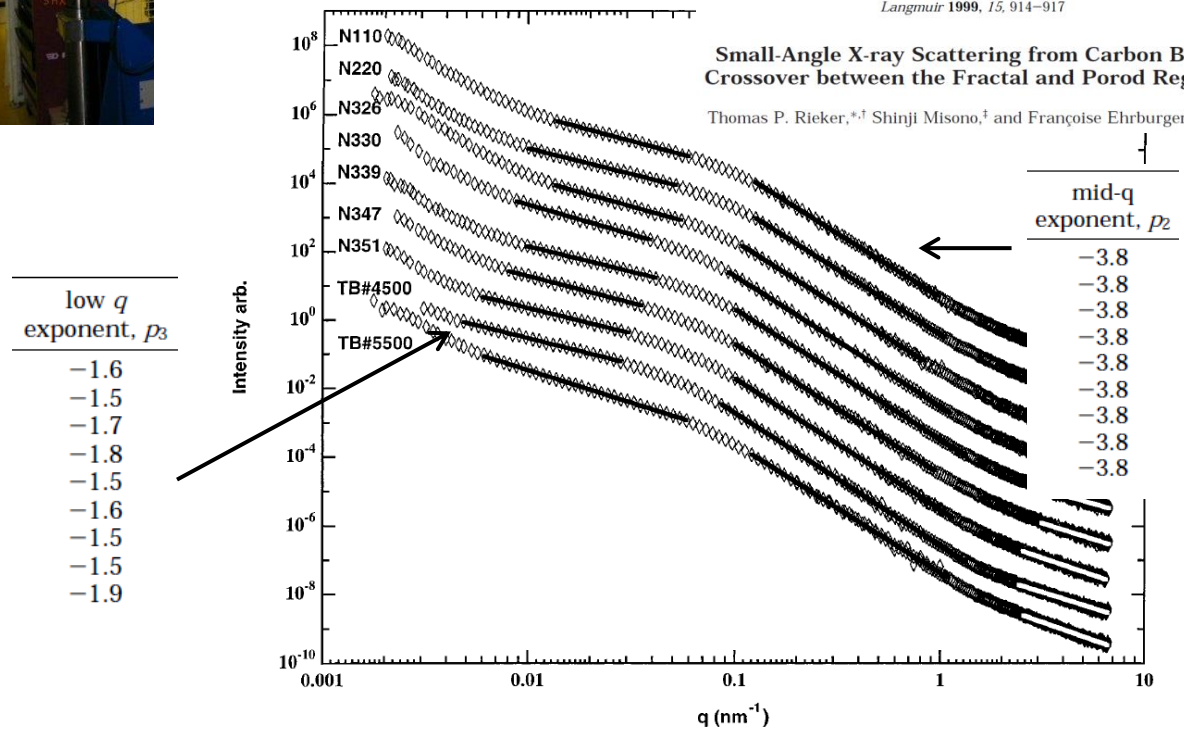
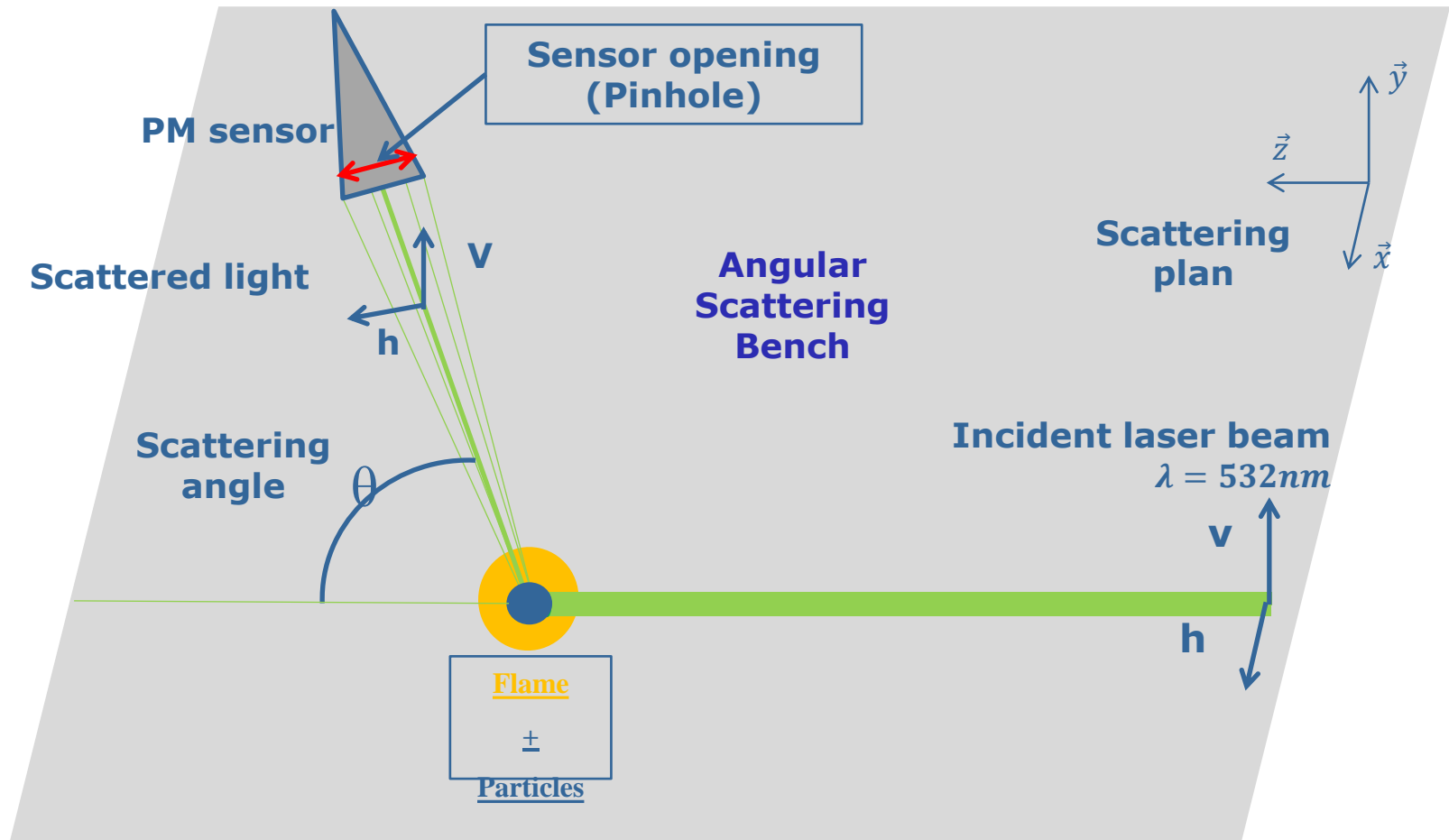


Figure 2. SAXS data for the nine carbon black samples plotted as $I(q)$ vs q on log-log scales. For clarity the curves are offset by powers of 10 at $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$. The solid lines are least-squares fits to a power law equation, $I(q) \sim q^p$. The power laws extracted from the fits are shown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

Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Dépolarisation de la lumière

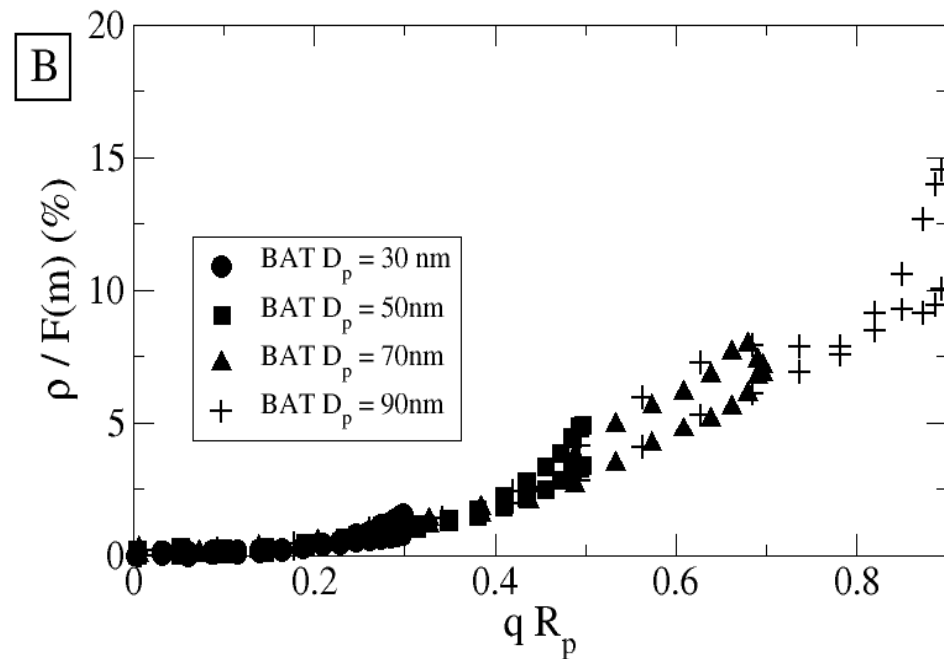
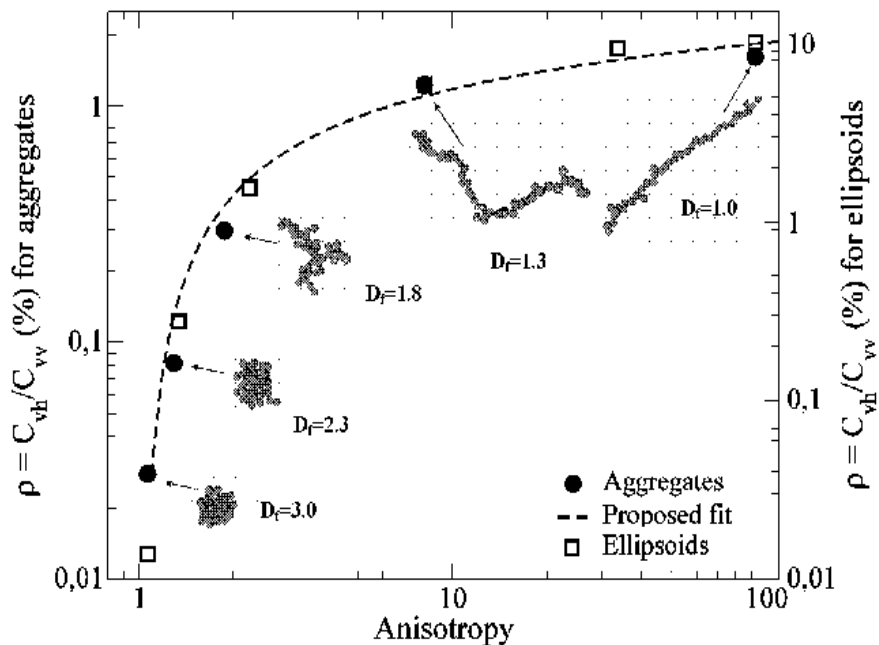


$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{scattering vector})$$

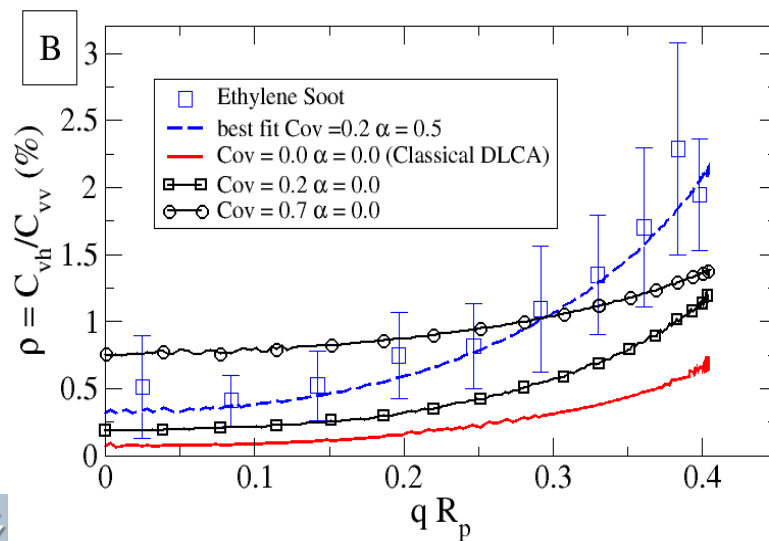
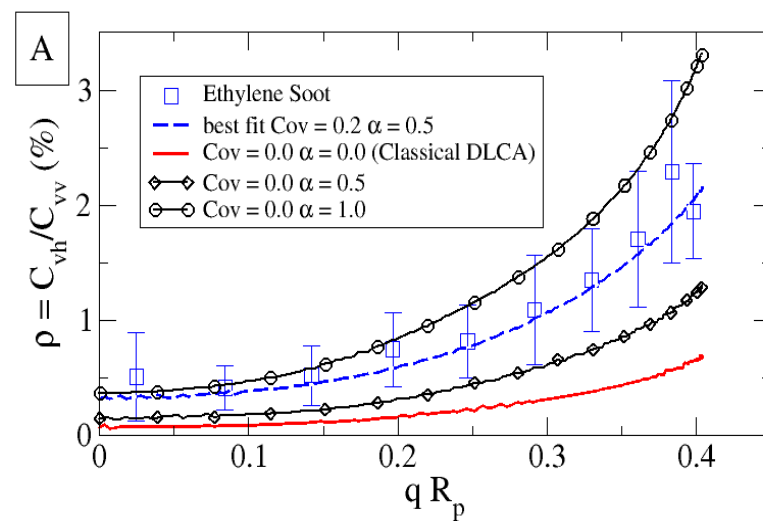
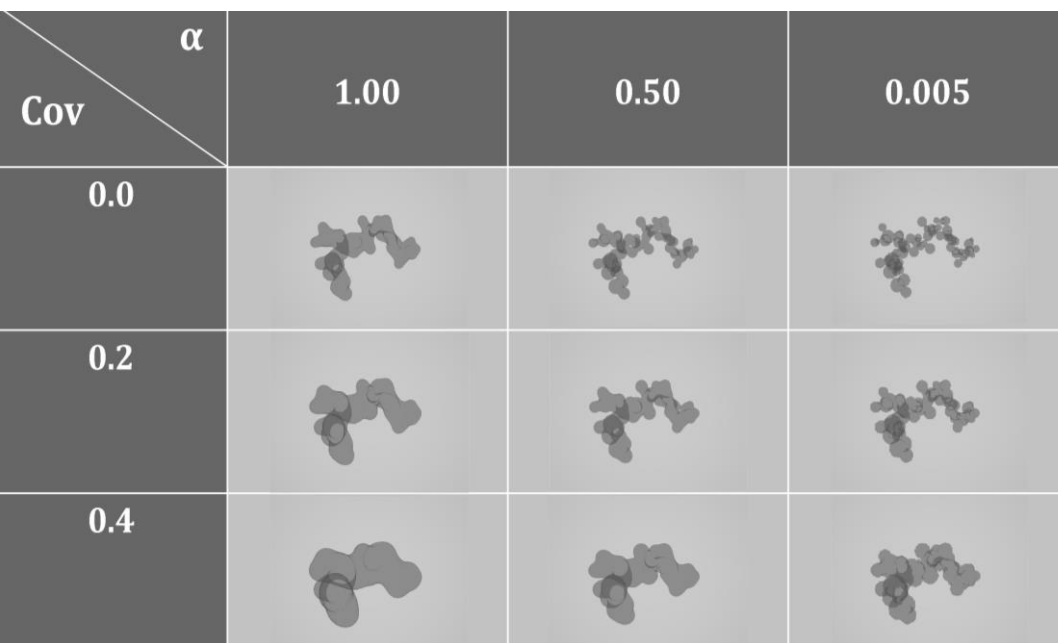
Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

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 : $\rho = \frac{I_{vh}}{I_{vv}}$



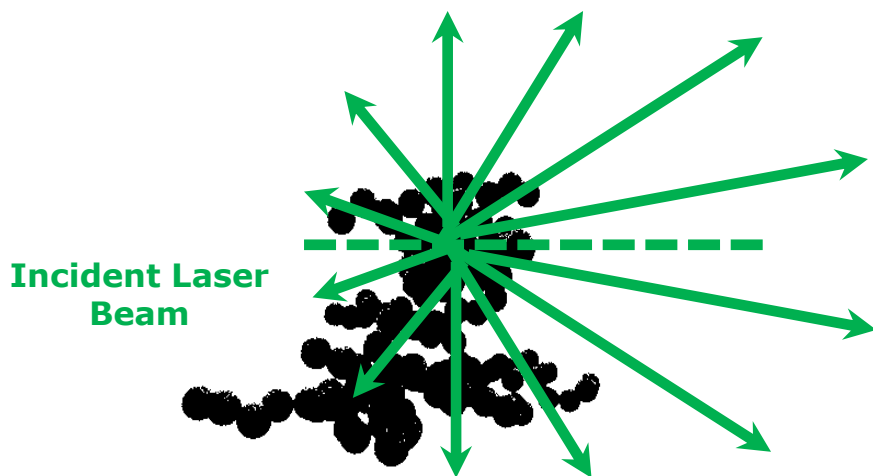
Dépolarisation de la lumière



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

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

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



Dp 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

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

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

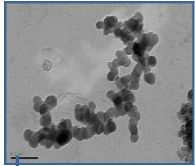


Dépendance spectrale
de l'indice complexe
de réfraction (E et F
sont reliés à l'aide de
modèles de dispersion)

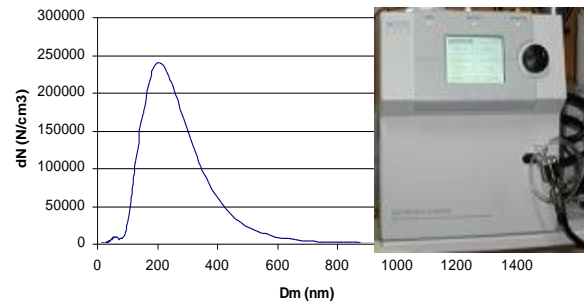
Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Exploitation de la mesure spectrale d'extinction de la lumière

Prélèvement thermophorétique,
Analyse morphologique (MET)

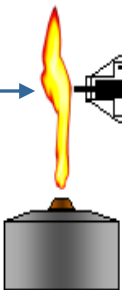


Distribution de taille (SMPS)

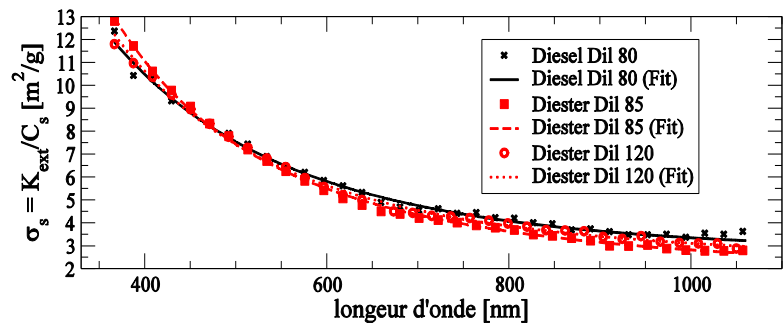
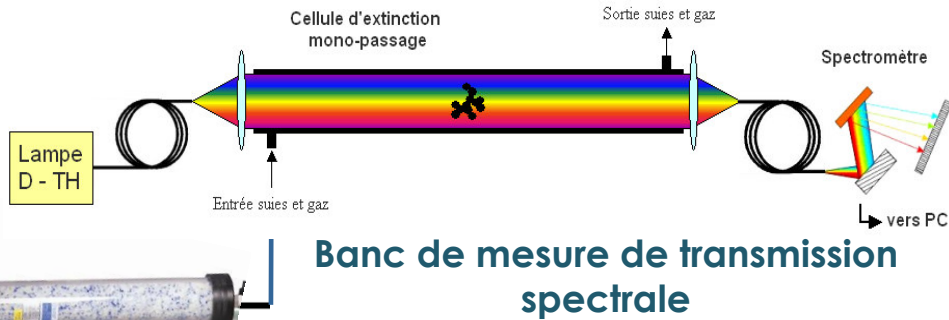


Mesure gravimétrique
(TEOM)

Flamme de diffusion
Diester / Diesel

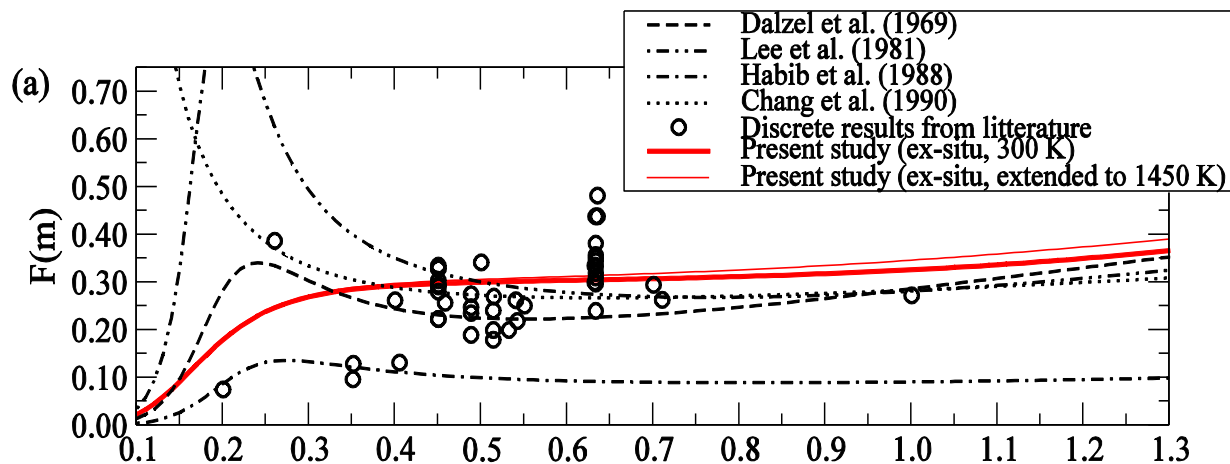
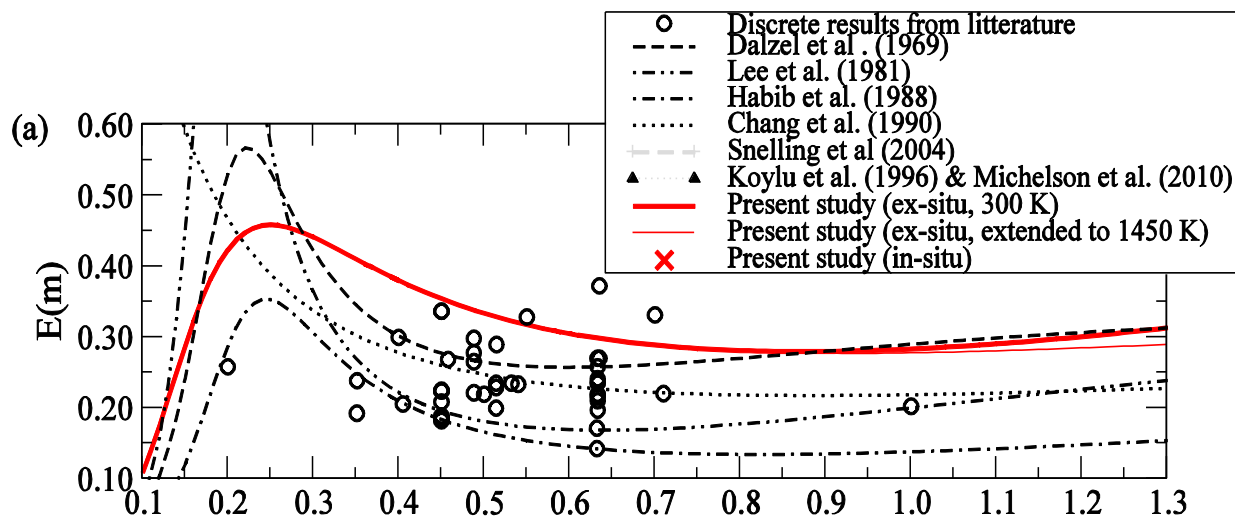


Diluteur - Ejecteur (FPS)



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

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

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

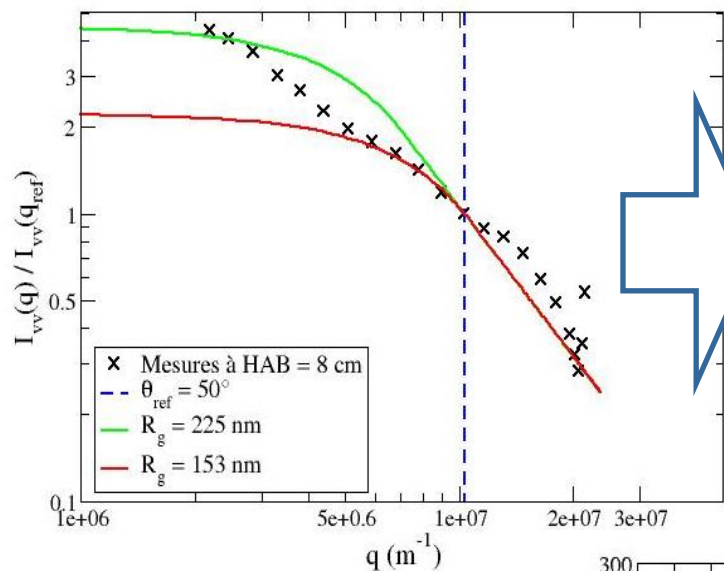
$$\frac{I(\theta)}{I(\theta_{ref})} = \frac{\cancel{I_0} \cancel{C_{vv}} M_{vv}(\theta) \cancel{F(m)}}{\cancel{I_0} \cancel{C_{vv}} M_{vv}(\theta_{ref}) \cancel{F(m)}} = \frac{\int_0^\infty R_g^{2D} f f(qR_g, D_f) dp(D_g)}{\int_0^\infty R_g^{2D} f f(q_{ref}R_g, D_f) dp(D_g)}$$

Dans le cas monodisperse :

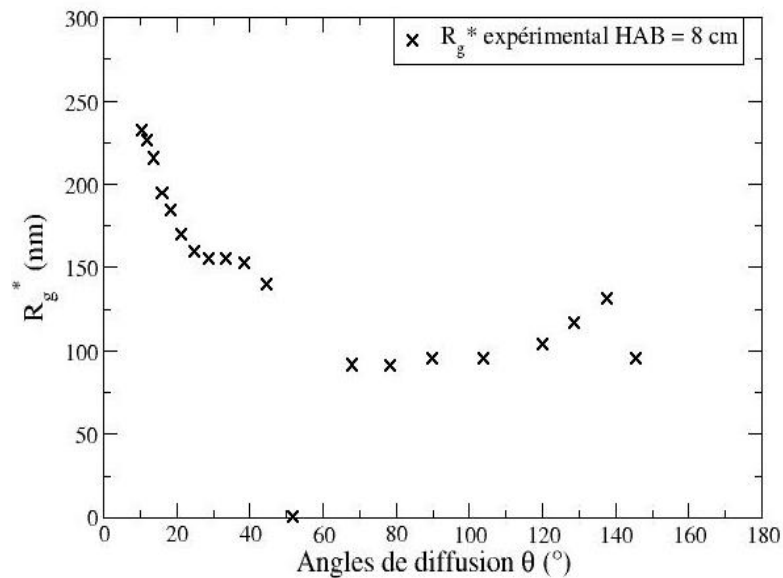
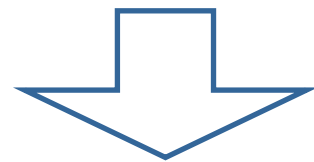
$$= \frac{f(qR_g^*, D_f)}{f(q_{ref}R_g^*, D_f)}$$

Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Exploitation de la mesure de diffusion angulaire

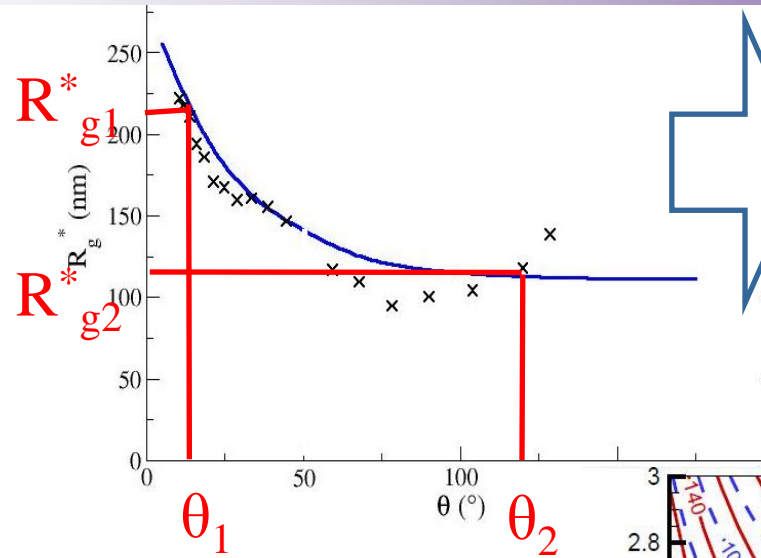


$$\frac{I(\theta)}{I(\theta_{\text{ref}})} = \frac{f(qR_g^*, D_f)}{f(q_{\text{ref}}R_g^*, D_f)}$$



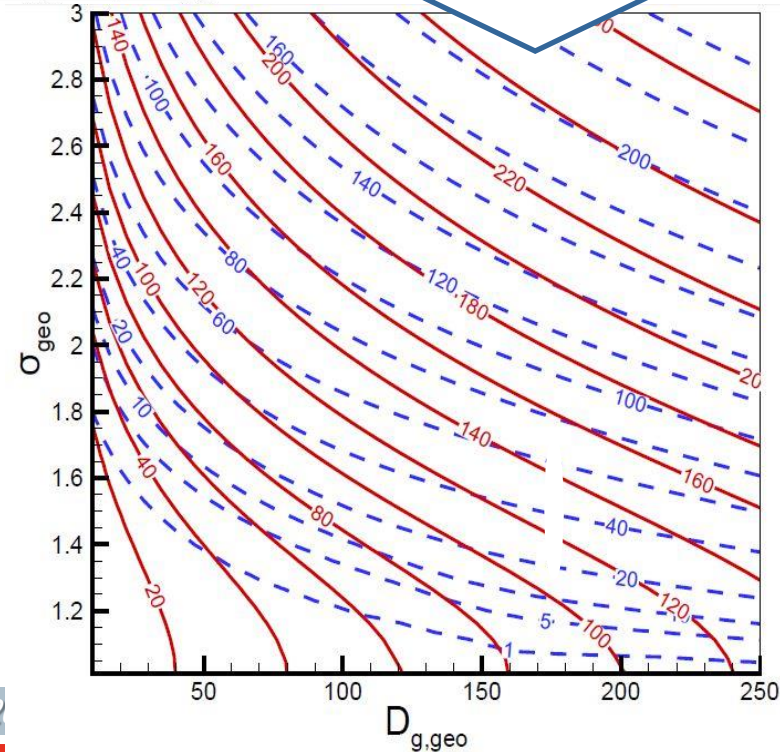
Exploitation de l'interaction élastique lumière-suie

Exploitation de la mesure de diffusion angulaire



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

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

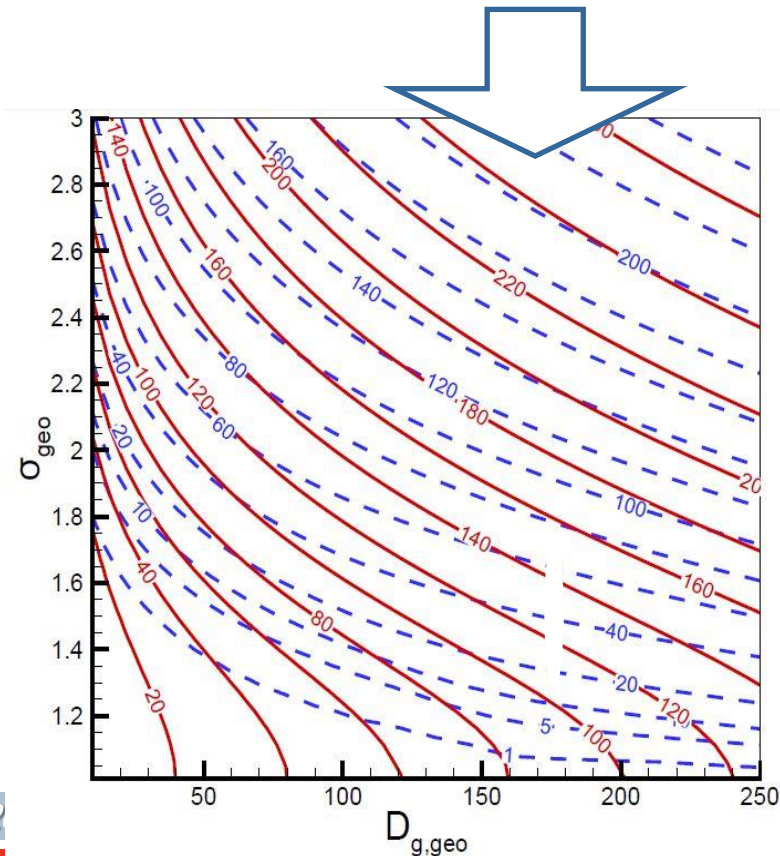
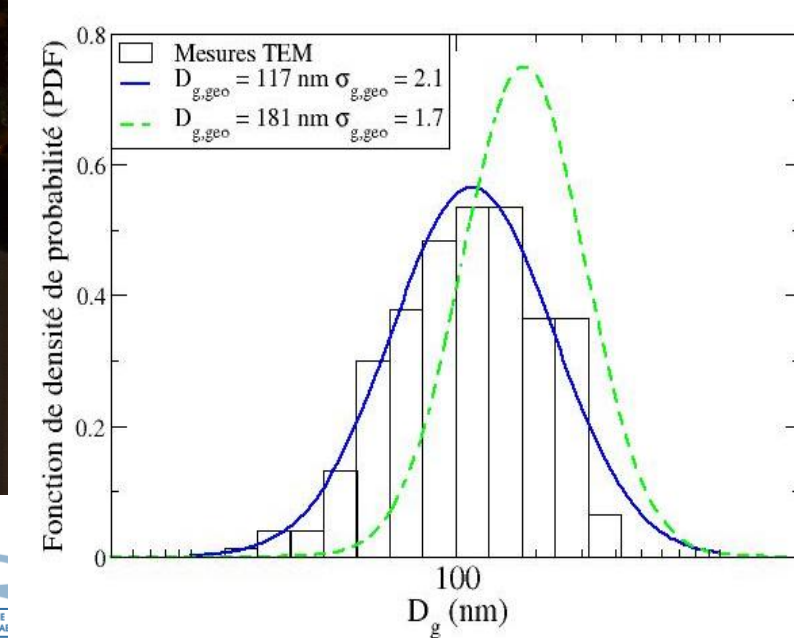


Ecole thématique CNRS sur les poussières, 2

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.

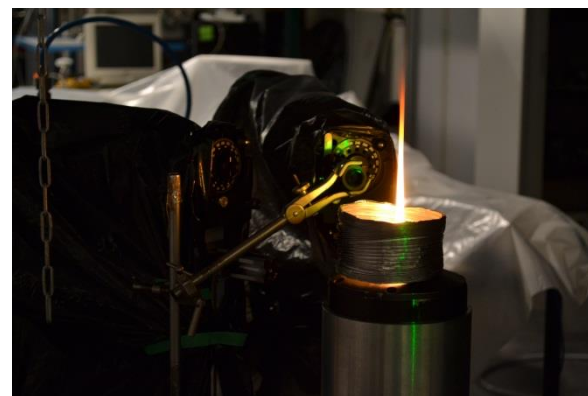
Intrusivité

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

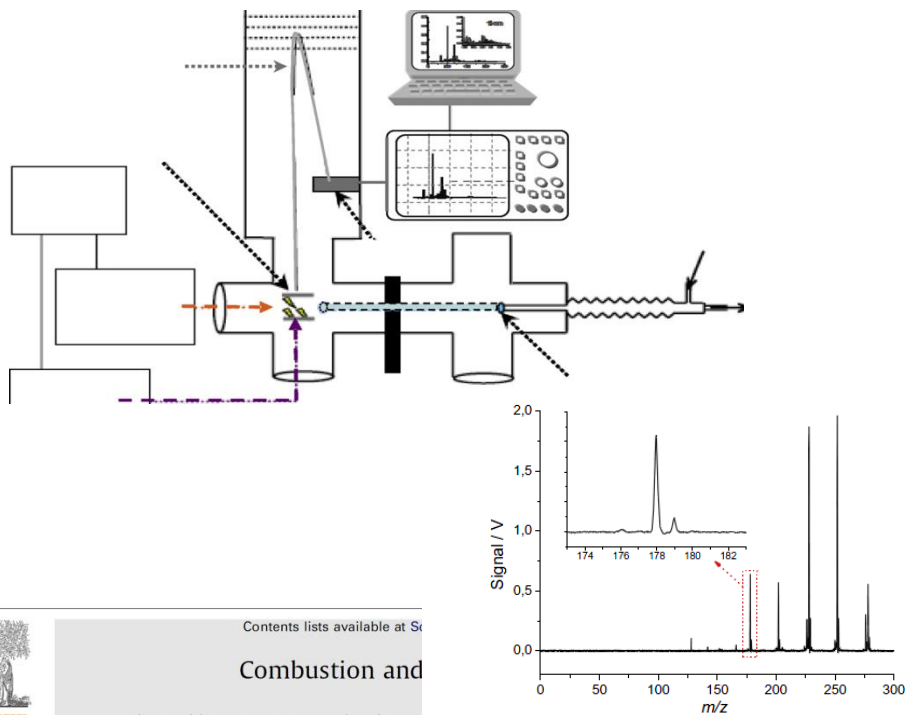


Fig. 2. Mass spectrum obtained from the 16 PAH synthetic soot. In the insert, the zoom on the m/z region 174-182 is reported.

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 (MACHEREY-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^{a,b}, Pascale Desgroux^{a,*}, Michael Ziskind^b, Eric Therssen^a, Cristian Focsa^b

^aLaboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522, France

^bLaboratoire 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

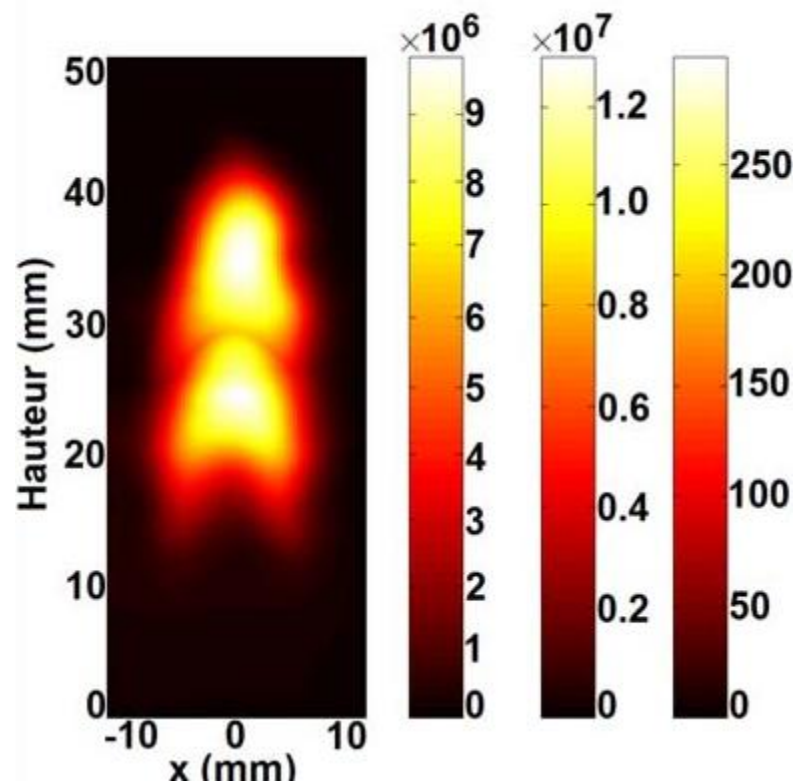
Laser Induced Fluorescence (LIF)

-> Présence des HAP

Ne permet pas de savoir :

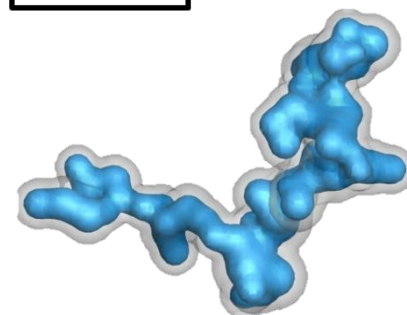
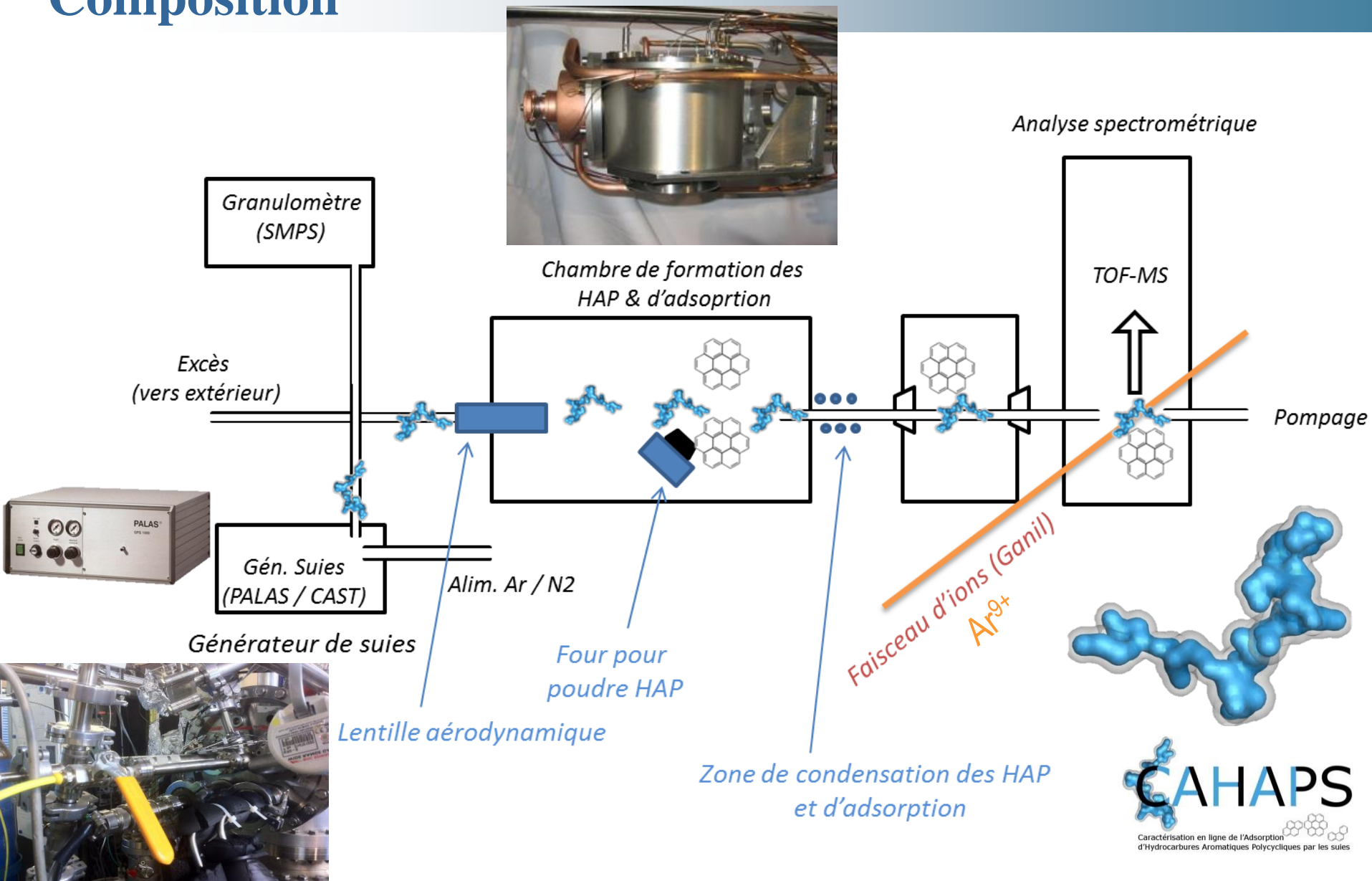
-> Quel types de HAPs adsorbés par la suie?

-> Quel est le taux d'adsorption?

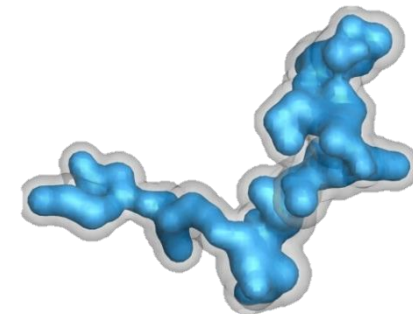
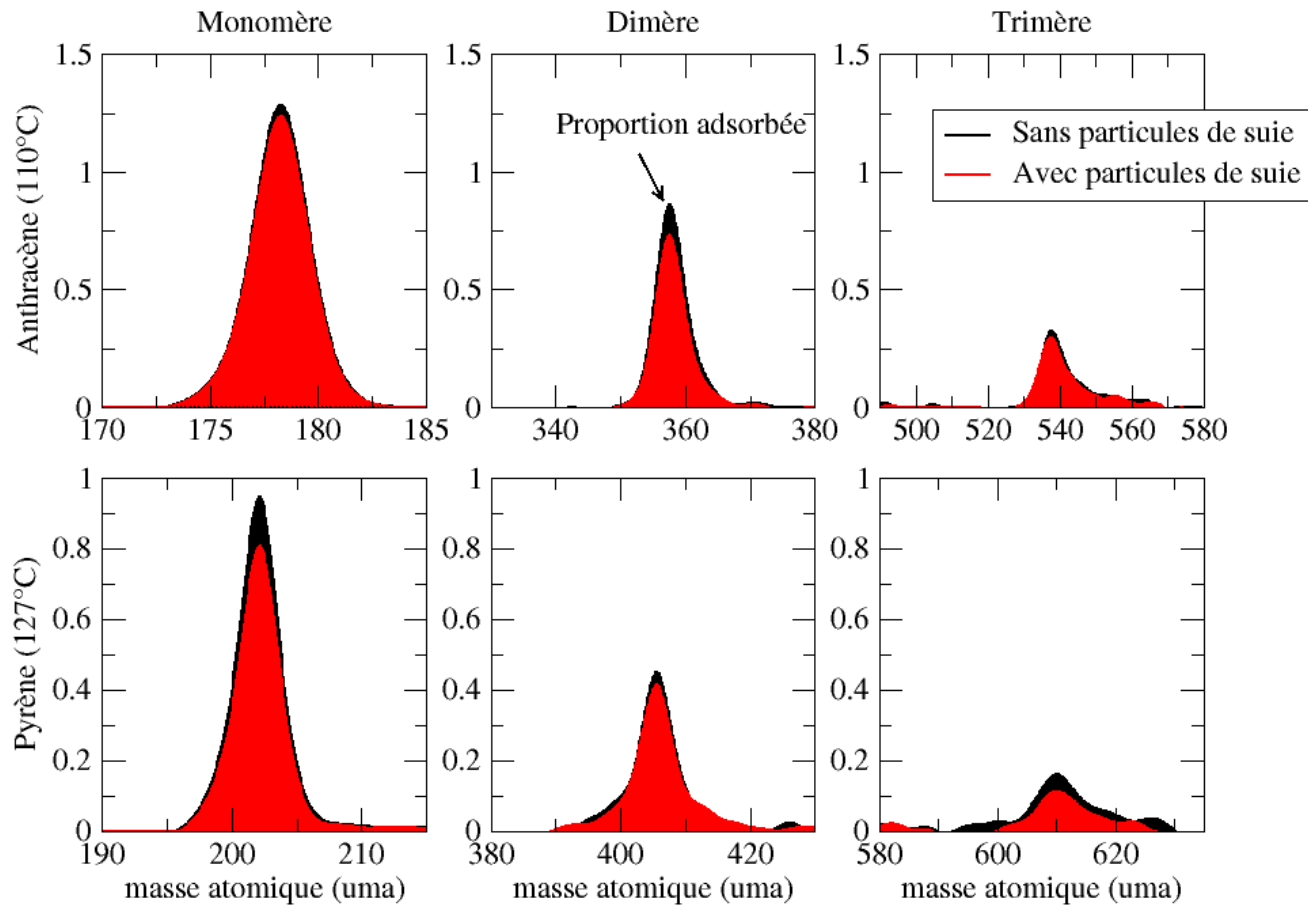


Flamme de méthane, thèse R. Lemaire, PC2A

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

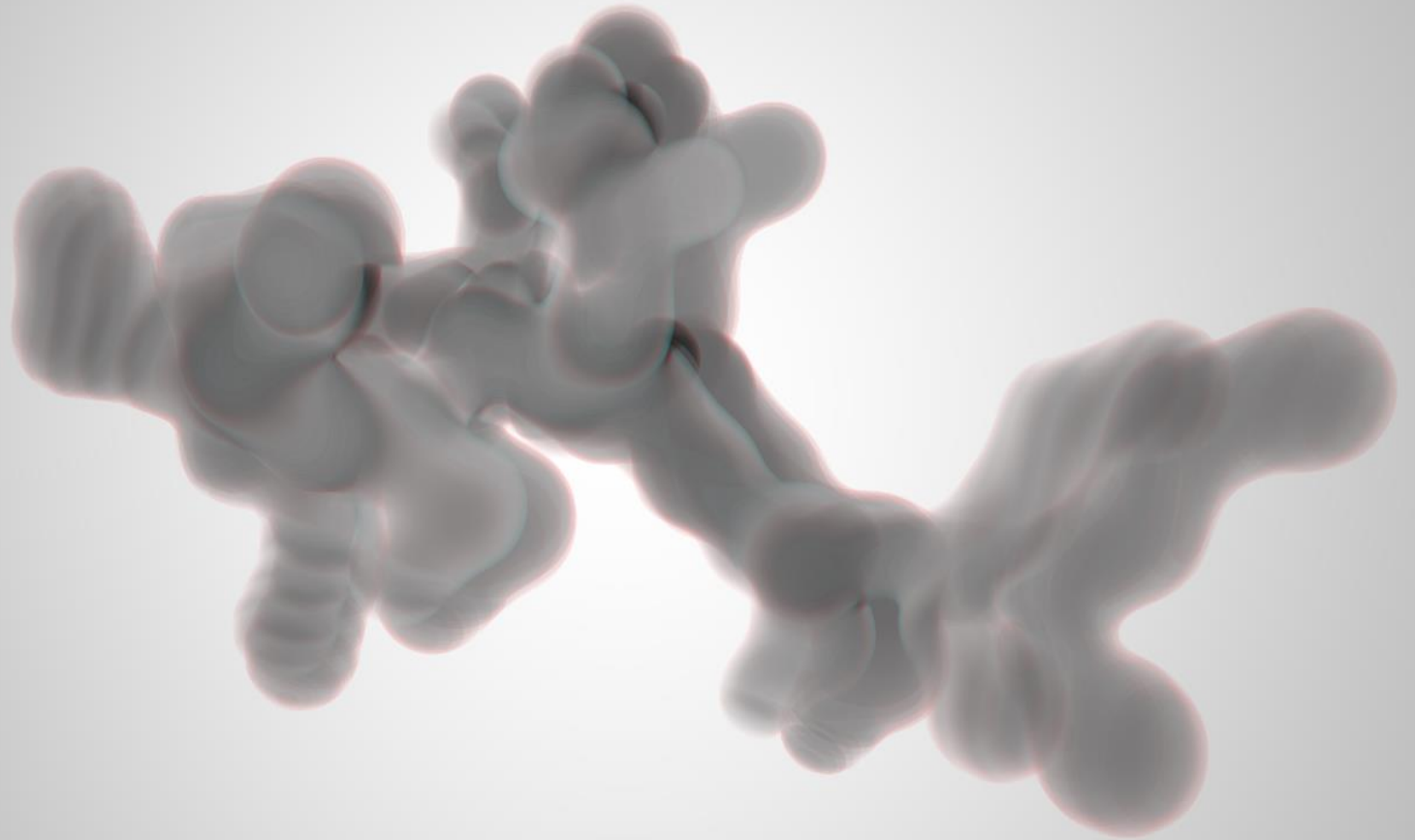
- ❑ La caractérisation de la morphologie de ces particules est fondamentale afin d'appréhender leur comportement physique.
 - ✓ Transport et dépôt des agrégats de nanoparticules.
 - ✓ Interprétation de la réponse des outils métrologiques.

- ❑ 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

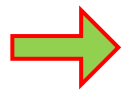


Composition

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 (TiO₂ 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**